

TÜRKİYE KÖKENLİ TALL-YAĞI İLE İNDEN-KUMARON'UN ÖZEL BİR DEĞERLENDİRİLME TEKNOLOJİSİ ÜZERİNDE

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Güldem ÜSTÜN

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih: 31 Ocak 1984

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Mayıs 1984

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi: Prof. Dr. Halidun CİVELEKOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Raşit TOLUN

Prof. Dr. Mualla TUĞTEPE

İTÜ KİMYA - METALURJİ FAKÜLTESİ OFSET ATÖLYESİ

MAYIS, 1984

**T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sayfa No.
ÖZET	V
SUMMARY	VIII
1. TEORİK BÖLÜM	1
1.1 Giriş	1
1.2 Tall yağı, eldesi, bileşimi ve özellikleri hakkında kısa bilgi	1
1.2.1 Tall yağının yağ ve reçine asitleri kaynağı olarak önemi	1
1.2.2 Sülfat prosesine göre selüloz üretiminde tall yağı eldesinin ana hatları	4
1.2.3 Tall yağının bileşimi ve başlıca karakteristikleri	10
1.2.3.1 Tall yağı yağ asitlerinin bileşimi.	11
1.2.3.2 Tall yağı reçine asitlerinin bileşimi	12
1.2.3.3 Tall yağı nötral bileşikleri	15
1.3 İnden-kumaronun eldesi, bileşimi ve özellikleri üzerinde kısa bilgi	16
1.4 Her iki ilkel maddenin kopolimerizasyonu üzerinde yapılmış çalışmalara ilişkin literatür	18
1.4.1 Tall yağlarının kopolimerizasyonu üzerinde bugüne kadar yapılan çalışmalar	18
1.4.2 İnden-kumaronun kopolimerizasyonu üzerinde bugüne kadar yapılan çalışmalar	19

II

	Sayfa No.
2. DENEYSEL BÖLÜM	22
2.1 Çalışma planı	22
2.2 Kullanılan ilkel maddelerin analizi, rafinasyonu ve reaksiyon için hazır hale getirilmeleri	23
2.2.1 Dalaman ve Çaycuma ham tall yağlarının karakteristik değerlerinin ve bileşimlerinin tespiti	23
2.2.2 Dalaman ve Çaycuma rafine tall yağlarının hazırlanması	29
2.2.3 Karbol yağının rafinasyonu ile nötr yağ fraksiyonunun kazanılması	30
2.2.4 Nötr yağdan inden-kumaronca zengin fraksiyonun eldesi	32
2.3 Dalaman ve Çaycuma tall yağları ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonunun optimum koşullarının saptanması	34
2.3.1 Reaksiyonun yürütülmesi için geliştirilen deney düzeni ve reaktan oranının tespiti	34
2.3.2 Deneysel çalışma ve değerlendirme yöntemi	36
2.3.3 Bir çalışma örneği üzerinde deney ve hesaplama ayrıntıları	39
2.3.4 Dalaman ve Çaycuma tall yağı örnekleri ile inden-kumaron arasındaki reaksiyonun yürüyüşüne temperaturün etkisi	42
2.3.5 Dalaman ve Çaycuma tall yağları ile inden-kumaron arasındaki reaksiyonun yürüyüşüne ısıtma süresinin etkisi	51

III

	Sayfa No.
2.3.6 Dalaman ve Çaycuma tall yağları örnekleri ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonunun optimum koşullarının belirlenmesi	61
2.3.7 Tall yağı : inden-kumaron oranının kopolimerizasyon reaksiyonuna etkisinin incelenmesi ve nihai koşulun belirlenmesi	65
2.4 Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının Optimum reaksiyon koşullarında elde edilen inden-kumaron kopolimerizatlarının çeşitli esterleri ile üretanlarının hazırlanması	75
2.4.1 Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının inden-kumaron kopolimerizatu etilen-glikol esterinin eldesi	75
2.4.2 Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının inden-kumaron kopolimerizatu gliserol esterinin eldesi	79
2.4.3 Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının inden-kumaron kopolimerizatu pentaeritritol esterlerinin eldesi	80
2.4.4 Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatları pentaeritritol esterlerinin izosiyanatlanması	81
2.5 Mukayese örneklerinin hazırlanması	84
2.5.1 Dalaman ve Çaycuma tall yağları pentaeritritol esterlerinin eldesi	84
2.5.2 Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının pentaeritritol esteri izosiyanatlarının eldesi	85
2.5.3 Pişmiş kuruyan yağların eldesi	85
2.5.4 %65 keten yağı ile modifiye (uzun yağlı) alkid reçinesinin hazırlanması	85

IV

	Sayfa No
2.5.5 Keten ve ayçiçeği yağı inden-kumaron kopolimerizatlarının eldesi	86
2.6 Elde edilen yeni ürünlerin başlıca film özelliklerinin diğer yağlı yüzey kaplayıcıların film özellikleri ile karşılaştırılması üzerine yapılan deneyler	87
2.6.1 Elde edilen çeşitli ürünlerin başlıca film özelliklerinin belirlenmesi	87
2.6.2 Elde edilen yeni ürünler ile mukayese ürünlerinin su absorpsiyon eğrileri	92
2.6.3 Film özelliklerine inden-kumaron oranındaki artışın etkisi	94
3. DENEYSEL SONUÇLARIN GENEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ	99
EK - TÜRKİYE'NİN TALL-YAĞI VE İNDEN-KUMARON ÜRETİM POTANSİYELİ	104
REFERANSLAR	106
TEŞEKKÜR	116
ÖZGEÇMİŞ	117

Ö Z E T

Bu çalışmada, yurdumuzun Selüloz ve Kağıt Fabrikaları ile Demir-Çelik İşletmelerinin Kok Fabrikaları gibi iki büyük sanayi branşının yan ürünlerini değerlendirmek amacı güdülmüştür. Bu amaçla, SEKA Dalaman ve Çaycuma Selüloz ve Kağıt Fabrikaları yan ürünü olan Tall-Yağı ile Karabük ve Ereğli Demir-Çelik İşletmeleri Kok Fabrikaları yan ürünü Karbol Yağının bir fraksiyonu olan İnden-Kumaron'un reaksiyonundan oluşan ve organik yüzey kaplayıcı alanında kullanılabilecek yeni bir ürün elde edilmiştir ve teknolojik özellikleri incelenmiştir.

İlk önce, kağıt fabrikalarımızdan Çaycuma İşletmesinden "ham tall yağı" ve Dalaman İşletmesinden ise "sülfat sabunu" halinde temin edilmiş olan bu ilkel maddelerin komple analizi, gaz kromatografisi vasıtasıyla yağ ve reçine asitleri içeriklerinin bileşimleri tespit edilmiştir. Daha sonra, bu ilkel maddelerin rafinasyonu ile Dalaman ve Çaycuma "rafine tall yağları" ayrı ayrı preparatif olarak elde edilmiştir.

Yine, Karabük Demir-Çelik İşletmeleri Kok Fabrikaları Katran Tesislerinden getirtilmiş olan karbol yağı fraksiyonundan önce naftalin, fenoller ve piridin bazlarının giderilmesi yapılarak elde edilen nötr yağ fraksiyonundan, en yüksek

VI

teknik saflıktaki inden-kumaronu çekmek için bir seri distilasyon deneyleri yürütülmüştür. Sonuç olarak, nötr yağın 15 mm Hg basıncında 37-79 °C lar arası kaynayan kısmı çekilmiştir ve yaklaşık %80'i polimerleşebilen madde olan bu fraksiyon bu çalışmada "teknik inden-kumaron" olarak kullanılmıştır.

Daha sonra, Dalaman ve Çaycuma tall yağı örnekleri ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonuna temperatur ve ısıtma süresi etkisinin incelendiği deney serilerine ait neticelerin topluca değerlendirilmesiyle, optimum reaksiyon temperaturu ve süresi için sırası ile 240 °C ve 16 saat değerlerinin en uygun olacağı tespit edilmiştir. Böylece Dalaman ve Çaycuma tall yağları ile inden-kumaron, sırası ile 73:27 ve 74:26 reaktan oranlarında ve belirlenen optimum koşullarda üretilen kopolimerizatların etilenglikol, gliserol ve pentaeritritol esterleri ile pentaeritritol esterlerinin izosiyanatları laboratuvar ölçüsünde hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu yeni ürünlerin organik yüzey kaplayıcısı olarak film özelliklerini karşılaştırmak amacıyla, pişmiş keten yağı, pişmiş keten yağı:çin odun yağı (90:10) karışımı, keten yağı ile modifiye uzun yağlı alkid reçinesi, keten ve ayçiçeği yağlarının inden-kumaron kopolimerizatları, Dalaman ve Çaycuma rafine tall yağlarının pentaeritritol esterleri ile pentaeritritol esterlerinin izosiyanatları da hazırlanmıştır.

Çalışmanın en sonunda ise, elde edilen tüm yeni ürünler ile yukarda açıklanan mukayese ürünlerinin başlıca

VII

film özellikleri tespit edilerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarından elde edilen ürünlerin film özellikleri, bu yeni ürünlerin organik yüzey kaplayıcısı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Tall yağı ile inden-kumaronun milli sanayimizin birer yan ürünü olduğu düşünülürse, bu çalışma ile, sözü edilen ilkel madde kaynaklarına yeni bir kullanım alanı ortaya konmuştur.

VIII

S U M M A R Y

The aim of this study is to find out a more efficient field of utilization concerning the two by-products from two potential Turkish industry branches such as pulp and paper-, and by-product coal cooking plants. For this purpose, the tall oil samples from SEKA Dalaman and Çaycuma Pulp and Paper Mills and indene-coumarone from Karabük Iron-Steel and Coal Coking Plants were obtained and new products were developed through copolymerization of tall oil samples with indene-coumarone. Finally the film properties of these end-products thus obtained were investigated. The experimental results showed that these new products could be used successfully in the field of organic surface coating.

At first, general characteristics and composition of crude tall oil samples were determined. Results thus obtained showed that Dalaman and Çaycuma tall oils contain about 73% and 55% resin acids, about 20% and 30% fatty acids and 7% and 13% unsaponifiable matter, respectively. Tall oils of turkish origine are comparatively richer in resin acids and poorer in fatty acids than the other tall oils originating from some other countries listed in Table 1.5 (p. 11).

The identification of the fatty and resin acids of both tall oil samples were carried out mainly by the

aid of a Varian 2100 type gas chromatographic set. Quantitative gas chromatographic evaluations of the fatty and resin acids contents are summarised in Tables 2.3 and 2.4 (p.27 and 28, respectively). As seen from Table 2.5 (p.28), the fatty acid composition of Dalaman and Çaycuma tall oils are respectively as follows: 17,07% and 6,4% saturated; 56,3% and 46,9% monounsaturated; 25% and 39,9% diunsaturated and 1,7% and 7,2% triunsaturated. These fractions contain also 7,7% and 16,1% conjugated fatty acids, respectively.

In order to obtain a light-colored and odorless refined tall oil, acid refining process was directly applied for Çaycuma crude tall oil. On the other hand, the similar raw material, which was obtained from Dalaman Pulp and Paper Plant as a sulphate soap, has been refined first and after subsequent acidulation the final raffinate has been thus obtained.

For the preparation of indene-coumarone of technical purity, a definite refining process also was applied to the tar-oil fraction (b.p. 150-230 °C) which was obtained from Karabük coal-tar distillation stills. The tar-oil distillate showing a boiling range of 150-230 °C, was washed first with caustic soda to remove the tar acids (phenols) and then with dilute sulphuric acid to remove tar bases such as pyridine etc. This fraction was purified in a further stage by cooling and crystallisation in order to remove the dissolved naphthalene and the refined oil named as "neutral oil" was thus obtained.

In order to prepare indene-coumarone of technical purity in a high yield, several distillation treatments on this neutral oil were carried out at 15 mm Hg and atmospheric pressure under different conditions. As a result of these experiments, optimal distillation pressure and temperature range were found to be 15 mm Hg and 37-79 °C. This fraction of technically pure neutral oil quality consisted of approximately 80% polymerizable monomers of indene-coumarone and was used in all experiments of this investigation.

Kaufmann and Brünnig (85) have already shown that a copolymerization reaction takes place at 280 °C between indene and some vegetable oils such as linseed, cottonseed and soybean oils. They have also proven that first an isomerization of the triglycerides' double bonds occurred at high temperature, then an addition proceeded between indene and these conjugated double bonds in accordance with the Diels-Alder reaction scheme.

In this investigation it is shown that, the copolymerization reaction between tall oil and indene-coumarone could begin readily at a lower temperatures than 280 °C. This can be just explained with the in some degree conjugated nature of tall oil. Taking in consideration this fact, experiments on the copolymerization of the above cited materials were conducted at large intervals of temperatures and heating periods. According to the experimental results, 240 °C and 16 hours were determined as an optimal temperature and heating time. In view of investigating the effect of the components' ratio

(tall oil to indene-coumarone) on the composition of the resulting copolymerisate, another set of experiments were conducted at these optimal conditions. Consequently the appropriate ratio of tall oil to indene-coumarone was found to be 73:27 for Dalaman and 74:26 for Çaycuma samples respectively.

Indene-coumarone copolymerisates of both tall oil samples preparatively obtained by applying the optimal conditions and the ratio of components mentioned above; and esters of these copolymerisates with ethyleneglycol, glycerol and pentaerythritol were subsequently prepared. Finally, in order to obtain the corresponding urethanes these pentaerythritol esters were also reacted with TDI (toluen diisocyanate consisting of 80% of 2,4-, and 20% of 2,6- isomers).

In order to compare the final polymers mentioned above with some standard formulation of organic surface coatings, the following tall oil and vegetable oil based vehicles have been prepared: boiled linseed oil, boiled linseed: tung oil (90:10) mixture, linseed oil modified long oil alkyd resin, the indene-coumarone copolymerisates of both linseed and sunflower oils, the pentaerythritol esters of both tall oil samples and their corresponding urethanes.

At the last stage of this study, film properties of all the final samples were investigated.

XII

Evaluation of data concerning the film properties indicated that all the copolymerisate based products showed superior alkali-, and water resistance and excellent water absorbency in comparison with the oil based products. But their adhesion and bending properties were to a minor extent not as good as the oil based products.

Some further attempts were made for preventing the bending brittleness of these new products and a great improvement in the adhesion and bending ability of the final product was experimentally observed when the indene-coumarone content of the copolymerisate was increased.

As a conclusion, the film properties of copolymerisate based products showed that these could be used successfully in the field of organic surface coating.

There is a steadily increasing need for such low-cost and durable organic surface coating based on industrial by-products, particularly in Turkey, and it is believed that surface coatings formulated with indene-coumarone copolymerisates of tall oil will satisfactorily fill this need to some extent. This investigation and tests on these new products may much contribute toward justifying this thesis.

1, TEORİK BÖLÜM

1,1 GİRİŞ

Bu çalışmada, yurdumuzun Selüloz ve Kağıt Fabrikaları ile Demir-Çelik İşletmelerinin Kok Fabrikaları gibi iki önemli sanayi branşının yan ürünlerini değerlendirmek amacı güdülmüştür. Bu amaçla, SEKA Dalaman ve Çaycuma Selüloz ve Kağıt Fabrikaları yan ürünü olan Tall Yağı ile Karabük ve Ereğli Demir-Çelik İşletmeleri Kok Fabrikaları yan ürünü Karbol Yağının bir fraksiyonu olan İnden-Kumaron'un reaksiyonundan oluşan organik kaplayıcılar alanında kullanılabilecek yeni bir ürün modeli elde edilmiştir ve teknolojik özellikleri incelenmiştir.

Tall yağı ile inden-kumaronun memleketimiz sanayinin değerli birer yan ürünü olduğu düşünülürse, bu hammadde kaynaklarına yeni kullanım alanları bulmak amacıyla yapılacak bir çalışmanın önemi kendiliğinden ortaya çıkar.

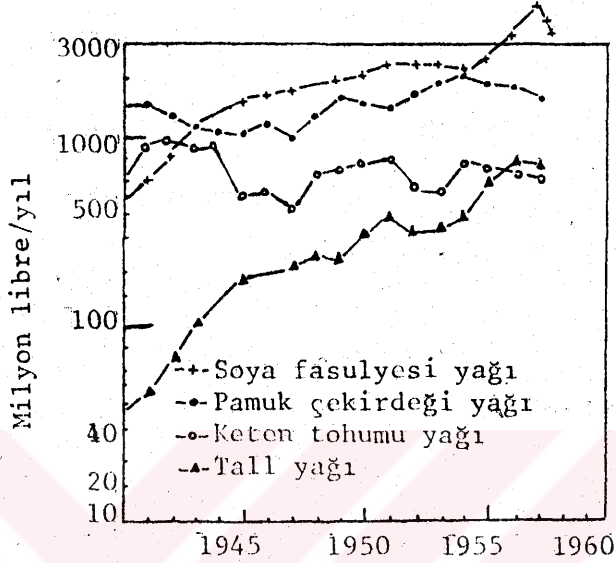
1.2- TALL YAĞI, ELDESİ, BİLEŞİMİ VE ÖZELLİKLERİ HAKKINDA KISA BİLGİ

1.2.1-TALL YAĞININ YAĞ VE REÇİNE ASİTLERİ KAYNAĞI OLARAK ÖNEMİ

20. yüzyıl başlarında sülfat prosesi ile selüloz ve kağıt hamuru üretiminin bütün dünyada hızla gelişmesi ve aynı zamanda bitkisel yağlara olan ihtiyacın artması sülfat prosesinin yan ürünü olan tall yağının (tall oil) değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmaların hızlanmasına neden olmuştur. Bu yan ürün 1940 yılına kadar gereken ilgiyi pratik olarak görmemiştir, fakat II. Dünya savaşı esnasında ciddi bir bitkisel yağ bunalımının ortaya çıkmasıyla tall yağı aranan bir sanayi hammaddesi haline gelmiştir.

Tall yağı, yağ ve reçine asitleri ile sabunlaşmayan bazı maddelerden ibaret bir bileşime sahip olması sebebiyle çok daha pahalı olan bitkisel yağların yerine birçok uygulama alanlarında kullanılabilmektedir (1).

Şekil 1.1 de, soya fasulyesi, pamuk çekirdeği ve keten tohumu yağları ile mukayeseli olarak tall yağı üretiminin ABD'de hızla artışı senelere bağlı olarak gösterilmiştir.



ŞEKİL 1.1 ABD'de tall yağı üretiminin senelere bağlı olarak artışı (2)

1974 yılında bütün dünyada tall yağı üretim miktarı takriben 1,4 milyon ton iken (4), 1975-1976 mahsul yılında üretilmiş olan bazı bitkisel yağ çeşitlerinin miktarları Cetvel 1.1 de açıklanmıştır.

CETVEL 1.1 Dünyada, 1975-1976 mahsul yılı için bazı bitkisel yağ çeşitlerinin üretim miktarları (3)

Pamuk çekirdeği yağı	2,8 milyon ton		
Soya fasulyesi yağı	10,2	"	"
Ayçiçeği yağı	3,6	"	"
Rapiska yağı	2,9	"	"
Zeytin yağı	1,8	"	"
Keten tohumu yağı	0,9	"	"

Aslında tall yağının bitkisel yağlar ile direkt mukayesesi hatalıdır. Çünkü bu yağlar trigliserid yapısındadır ve çok büyük bir kısmı daha ziyade besin olarak değerlendirilmektedir. Tall yağı ise ancak endüstriyel amaçlarla kullanılabilecek serbest yağ asitleri ile reçine asitleri karışımı olarak düşünülmelidir.

Cetvel 1,2 de, ABD'de tall yağı yağ asitleri ile diğer doymamış yağ asitlerinin bazı senelere göre üretim değerleri gösterilmiştir (4).

CETVEL 1,2 ABD'de doymamış yağ asitleri üretim değerleri (x1000 ton)(4)

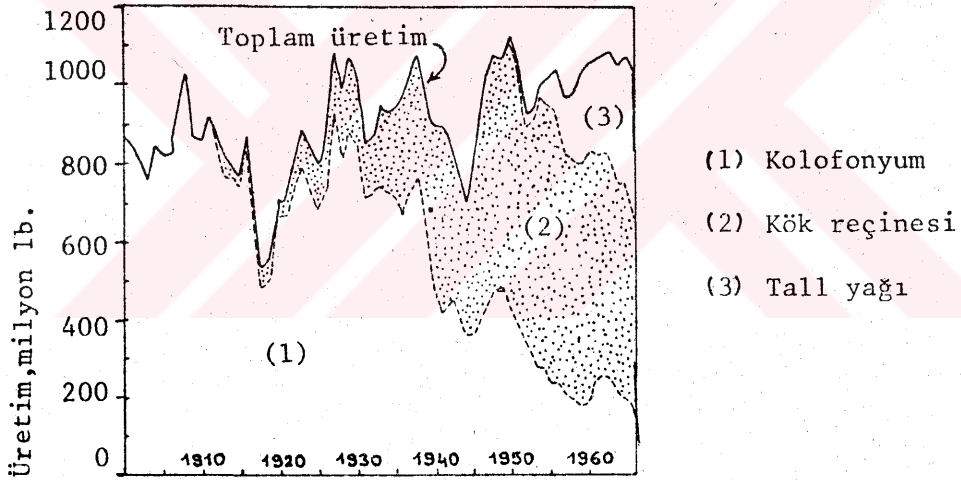
Doymamış yağ asitleri	1965	1975	1976
Oleik asit	51,4	53,6	70,1
Hayvansal yağ asitleri(iyot değeri 36-80)	18,8	51,4	61,6
Bitkisel yağ asitleri (" " <115)	4,4	0,2	4,3
" " " (" " 116-130)	7,3	8,8	7,9
" " " (" " >130)	5,2	5,5	9,7
Tall yağı yağ asitleri	135,3	133,0	169,6

Amerika Birleşik Devletlerinde 1976 ve 1977 yılları için tall yağı yağ asitlerinin, diğer yağ asitleriyle fiyat mukayesesi Cetvel 1.3 de açıklanmıştır (4). Tall yağı üretiminin zirai koşullara bağlı olmaması ve birim fiyatının oldukça düşük olması, tall yağının önemini gittikçe arttırmaktadır.

CETVEL 1,3 ABD'de bazı endüstriyel yağ asitlerinin birim fiyatları(dolar/kg)(4)

Yağ asitleri	1976	1977
Pamuk çekirdeği yağı yağ asitleri	0,617	0,715
Keten tohumu yağı " "	1,08	1,06
Soya fasulyesi yağı " "		
" " distile	0,926	0,948
" " ,çift distile	0,728	0,970
Oleik asit, distile	0,617	0,860
" " , çift distile	0,705	0,948
Hint yağı yağ asitleri	1,43-1,1	1,85
Mısır yağı yağ asitleri	0,661	0,882
Tall yağı yağ asitleri,		
" " " ,%2 ve daha fazla reçine asidi		
" " " içerikli	0,485	0,485
" " " ,%2 den az reçine asidi içerikli	0,529	0,529

Yalnız yağ asitleri alanında değil aynı zamanda potansiyelli bir reçine asitleri kaynağı olması açısından da tall yağı önem kazanmaktadır. Kağıt hamurunun tutkallanmasında (sizing), sentetik kauçuk emülgatörü olarak, boya ve lak sanayiinde sentetik reçine yapımında kullanılan reçine asitleri gereksinimi önceleri sadece kolofonyumla giderilmekteydi. Fakat üretim maliyetinin gittikçe yükselmesi, kolofonyum üretimini düşürmüştür. Kolofonyum yerine kök reçinesinin kullanımı da, çam ağacı köklerinin tesislere taşınma ücretlerinin artışı nedeniyle azalmaktadır. Bugün tall yağı reçine asitleri en ekonomik kolofonyum kaynağı olarak mütalaa edilmektedir. Şekil 1.2 de, ABD'de çeşitli kaynaklardan reçine çeşitlerinin üretim miktarları mukayeseli olarak açıklanmıştır. Tall yağı reçinesi, ilk olarak 1949 da ortaya çıkmış olmasına rağmen, 1967 senesinde ABD'de toplam reçine üretimindeki payı %36'ya ulaşmıştır (5).



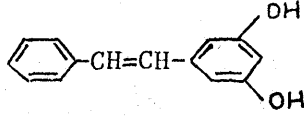
ŞEKİL 1.2 ABD'de çeşitli kaynaklardan reçine üretimi (5)

1.2.2- SÜLFAT PROSESİNE GÖRE SELÜLOZ ÜRETİMİNDE TALL YAĞI ELDESİNİN ANA HATLARI

Tall yağı, sülfat prosesi ile ibre yapraklı ağaçlardan (çam türü) kraft selülozu üretimi esnasında sodyum sabunu halinde yan ürün olarak ele geçmektedir.

İbre yapraklı ağaçlardan sülfat prosesi ile selüloz üretimi pratik olarak mümkün değildir. Çünkü bu çam türü

ağaçların yapısında bulunan ve aşağıda yapısı açıklanan pino-silvin bileşiğinin fenol grupları, lignin ile kondensasyona girerek ligninin bisülfite ile reaksiyonunu engeller.



Pinosilvin

1882 senesinde ilk kez Dahl kendi geliştirdiği kalevi yöntemle (kraft veya sülfat prosesi adı ile bilinen) çam türü ağaçlardan yüksek verimle ve daha iyi kalitede selüloz elde etmeyi başardıktan sonra, Lönneberg procesten çıkan kara çözeltiden (black liquor) 1890 senesinde "Tallolja" diye adlandırdığı bu yan ürünü ayırmaya muvaffak olmuştur(6). İsveç dilinde "tall" çam ve "olja" yağ anlamına gelmektedir. Kimyasal bileşimi α -terpineol olan adi çam yağı (pine oil) ile karışıklığa sebebiyet vermemesi için bu yeni madde "tall oil" yani tall yağı olarak isimlendirilmiştir.

Bu yepyeni yan ürünü daha iyi açıklamak için Şekil 1,3 de sülfat prosesiyle selüloz üretiminin akım diyagramı özetlenerek gösterilmiştir. Bu proceste (7), önce 12x 25x3 mm boyutlarında ufak parçacıklara bölünmüş odun, pişirme kazanlarında 180 °C da 8-10 Atü'lük basınç altında ve 3-8 saat süre ile aşağıda bileşimi verilen beyaz çözelti (white liquor), yani sud kostikli çözelti ile pişirilir.

NaOH	%8-9
Na ₂ S	%2
Na ₂ SO ₄	%1
Na ₂ CO ₃	%1

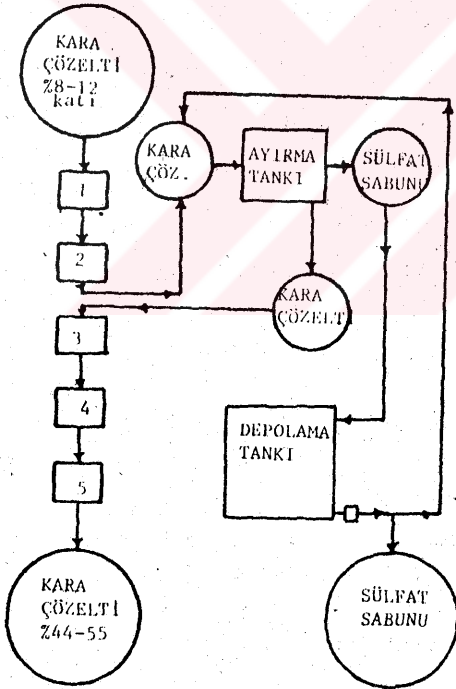
Bu esnada, sıcak ve kuvvetli kalevi çözelti lignin-selüloz bağlarını kopartarak ligninin sodyum tuzları halinde alkali çözeltiye geçmesini ve selüloz liflerinin serbest kalmasını sağlar. Aynı zamanda odunun yapısında bulunan yağ ve reçine asitleri de sodyum sabunları haline geçerler. Organik asit sabunları, çözünür haldeki lignin, steroller ve birçok diğer pişirme prosesi ürünleri kara çözelti (black liquor) olarak adlandırılan kalevi çözeltide birikirken, uçucu terpen bileşikleri ise "sülfat petrolü" olarak pişirme kazanı başlığından çekilir.

Daha sonra, selüloz ve kara çözelti difüzörlere beslenir ve burada selüloz liflerinin tamamen kara çözelti den temizlenmesi sağlanır.

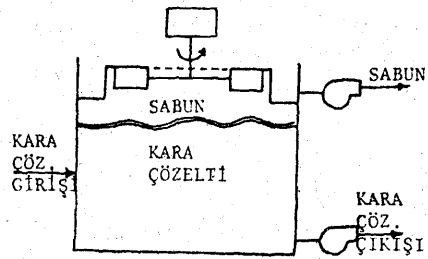
ŞEKİL 1.3 Sulfat prosesine göre selüloz üretiminin komple teknolojik akım diyagramı

Ekonomik nedenlerle inorganik tuzların geri kazanılması için kara çözelti, çok kademeli evaporatörlerde konsantre edildikten sonra geri kazanma ocağına verilerek burada yakılır. Böylece, tekrar beyaz çözeltide kullanılacak olan aktif inorganik kimyasal maddeler geri kazanılır.

Evaporatörlerde, kara çözeltinin konsantre edilmesi esnasında, evaporasyon ilerledikçe organik sabunların çözünürlüğünün azalması sonucu sabunlar yüzeyde köpük halinde toplanmaya başlar. Bu köpük sorununu ortadan kaldırmak için; kara çözelti, katı madde konsantrasyonu %25-28'e geldiğinde (genellikle 2. evaporatörden) ağzı açık sabun ayırma tanklarına alınır. Burada, köpük halindeki sabun yüzeyden toplanır. Şekil 1.4 de, sülfat sabununun ayrılması şematik olarak gösterilmiştir (8). Şekil 1.5 de ise, sabun ayrımı yapılan tankların çalışma düzeni görülmektedir (9).



ŞEKİL 1.4 Kara çözeltiden sülfat sabununun ayrılması (8)



ŞEKİL 1.5 Sabun ayırma tanklarının çalışma düzeni (9)

Kara çözültiden ayrılan sülfat sabunu, viskoz, jelatimsi yapıda, rengi koyu yeşil ile siyah arasında ve kötü kokuludur. Tipik birkaç sülfat sabunu örneklerinin bileşimi Cetvel 1.4 de ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir (7).

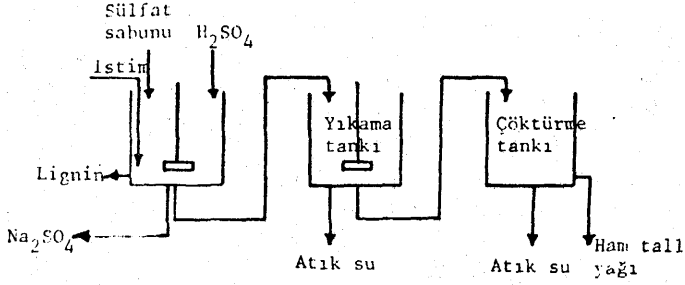
CETVEL 1.4 Sülfat sabununun ortalama bileşimi (7)

Su	Alkali	Lignin	Reçine Yağ asiti	Sabunlaş- asiti mayanlar	Sterol- ler	Oksi- asit
32,3	4,8(Na)	4,3	27,0	26,8	1,8	3,5
30-35	6(Na ₂ O)	5-10	←-----50-55-----→			
35,4	5,4(Na ₂ O)	1,97	←---47,1---→ 7,7			

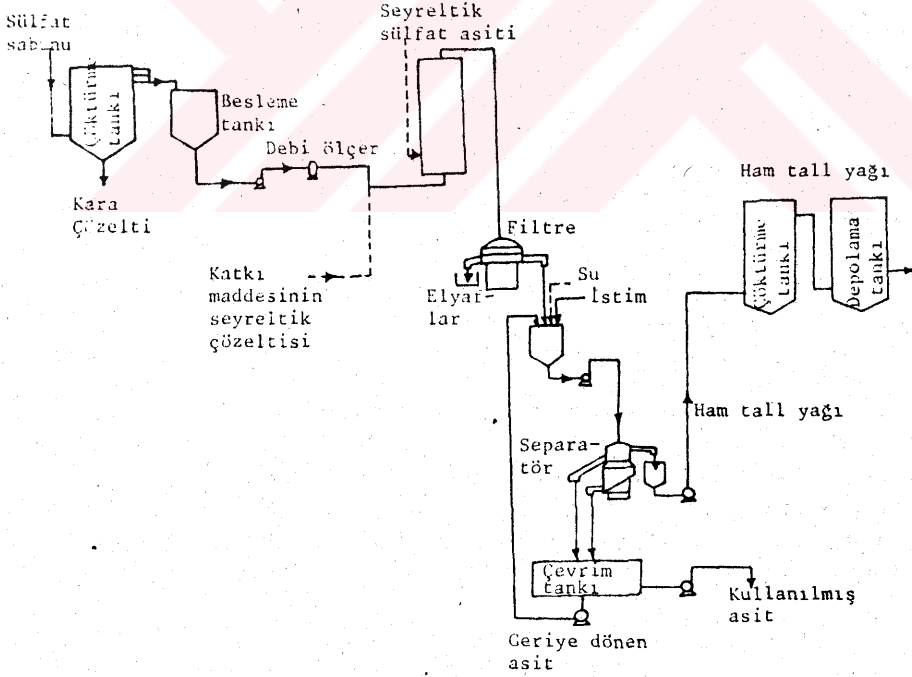
Bundan sonra ham tall yağı, sülfat sabununun asitlendirilmesiyle elde edilir. Asitlendirme prosesleri iki şekilde uygulanabilir, birinde asitlendirme ile açığa çıkan ham tall yağının lignin ve tuzlu çözeltiden ayrılması gravite yolu ile, diğesinde ise santrifüjleme ile gerçekleştirilmektedir.

Gravite yolu ile tall yağı ayırma proseslerinde (Şekil 1.6), sülfat sabunu asitlendirme işlemi aside dayanıklı tuğla ile kaplı, ısıtmalı, türbin tipi karıştırıcısı olan tanklarda yapılır. Sülfat sabununun ayrıştırmak için gerekli olan sülfat asiti miktarı, ortamın pH'ı 4,0 olacak şekilde hesaplanır ve pratikte genellikle bunun %5 fazlası katılır. Proseste önce, tanka 60 Bé lik H₂SO₄ beslemesi yapılır. Isıtma ve karıştırma işleminin başlatılmasıyla sülfat sabununun ilavesi yapılır. Temperaturün 93-95 °C a erişmesiyle yüzeyde ham tall yağının toplanması başlar. Ayrışmanın tamamlandığına emin olmak için karıştırma ve ısıtma işlemine 15-20 dak. daha devam edilir. Daha sonra karışım dinlenme tanklarına alınır. Burada yüzeyde toplanan ham tall yağı gravitasyonla lignin ve tuzlu çözeltiden ayrılır (10).

Santrifüjleme yolu ile tall yağı ayırma proseslerine örnek olarak Wetherhorn'un (11) geliştirdiği sülfat sabunundan sürekli olarak ham tall yağının eldesini gösteren akım diyagramı Şekil 1.7 de verilmiştir.



ŞEKİL 1.6 Sulfat sabunundan gravite yolu ile tall yağı ayırma prosesi akım diyagramı (10)



ŞEKİL 1.7 Sulfat sabunundan santrifüjleme yolu ile tall yağı ayırma prosesi akım diyagramı (11)

Şekil 1,7 de, sülfat sabunu önce, sabunun viskozitesini düşürmek ve aynı zamanda asitleme tankında tabakaların iyice ayrılmasını kolaylaştırmak amacıyla yüzey aktif madde içeren çözelti ile seyreltilir. Daha sonra bu karışım asitleme tankında seyreltik H_2SO_4 ile muamele edilir. Açığa çıkan tall yağı, asitli çözelti ve lignin karışımı dansite kontrol tankında, 70-90 °C da sıcak su ilavesiyle istenen dansiteye ayarlandıktan sonra santrifüje yollanır. Santrifüjlü separatörden hafif faz olarak ham tall yağı, ağır faz olarak asitli çözelti ve lignin alınır.

Tall yağı üretim verimi, yalnız kullanılan çamın cinsine, ağacın kesim zamanına ve depolama şartlarına (7) bağlı olmayıp üretimde kullanılan yöntem, cihazlara ve tesise de çok bağlıdır (12, 13).

Tall yağı veriminin bu kadar çok faktöre bağımlı olması sonucu, üretim verimi hakkında kesin rakamlar vermek imkansızdır. Kuzey Amerika'da selülozun tonu başına 22,5-40 kg tall yağı üretilirken, Finlandiya'da bu değer 45 kg'a, İsveç'te ise 90 kg'a kadar çıkmaktadır (7). Ortalama olarak üretilen kraft selülozunun tonu başına 35 kg tall yağının üretilebileceği ve senelik kraft selülozu üretim miktarı dikkate alınırsa; buradan bir memleketin tall yağı üretim potansiyeli rahatlıkla ortaya çıkar.

Türkiye'nin tall yağı potansiyeli üzerinde Ek-1 (sayfa 104) de bilgi verilmiştir.

1.2.3 TALL YAĞININ BİLEŞİMİ VE BAŞLICA KARAKTERİSTİKLERİ

Tall yağının bileşimi çok geniş sınırlar arasında değişim göstermektedir. Üretimde kullanılan ağacın cinsi, yetiştiği bölgenin iklimi, kesim zamanı, depolanma şartları, üretim yöntemlerinin farklılığı v.s. gibi çok çeşitli faktörler tall yağının bileşimini ve karakteristik değerlerini etkileyebilmektedir (14, 15, 16).

Tall yağları bileşimlerinin iklimle olan bağlantısı enteresandır. Sander mann'ın İsveç ve Almanya'da, Jennings'ın Kuzey Amerika'da yürüttüğü çalışmalar sonucu, tall yağı bileşimi ile iklim arasında bir bağıntı olduğu ve yer küresinin kuzeyinden güneyine inildikçe yağ asitleri içeriğinin azaldığı buna karşılık reçine asitleri içeriğinin arttığı ortaya çıkmıştır (16).

Sarkanen ve Kahila ise bir iklim kuşağından diğere geçilmesiyle yağ asitlerinin bileşimlerinde de değişmeler olduğunu ispatlamıştır. İskandinav ülkelerindeki tall yağları yağ asitleri daha fazla doymamış yağ asitleri içermesine karşılık güney memleketlerindeki tall yağları yağ asitlerindeki doymuş yağ asitleri miktarı artmaktadır (16).

Cetvel 1,5 de, çeşitli ülkelerde üretilen tall yağlarının bileşimleri ve karakteristik değerleri mukayeseli olarak verilmiştir. Bu çalışmanın deneysel kısmında Türkiye menşeli Tall yağlarının bileşimi üzerinde bilgi verilmiştir.

CETVEL 1,5 Çeşitli ülkelerde üretilen tall yağlarının bileşimleri ve bazı karakteristik değerleri

Ülke	Asit değ.	Sabunlaş- ma değ.	Reçine asitle- ri (%)	Yağ asitle- ri (%)	Sabunlaş- mayanlar (%)	Lit. Ref. No.
Amerika	153-170	167-178	41-59	35-50	6-9	16
Kanada	115	142	46	28	25	"
İsveç	-	-	40-55	35-50	8-15	"
Finlandiya	145-167	-	37-58	37-40	6,2-9,8	"
Almanya	133	145	35,5	55,5	8,6	"
Rusya	-	-	41	45	14	"
Danimarka	158-166	173-176	33	45-55	6-7	17
Norveç	-	-	35	55	10	18
Yeni Zelanda	-	-	56,6	41,5	1,9	19
Bulgaristan	160,6	169,3	38,9	49,3	8,9	20
Avusturya	163-164	154-179	30-45	45-60	7-12	21
Japonya	-	-	48	40	12	22
Fransa	-	-	47	40	5,3	23
İtalya	145	165	57	33	10	24

1.2.3.1 TALL YAĞI YAĞ ASİTLERİNİN BİLEŞİMİ

Tall yağı yağ asitlerinin bileşimleri, daha önce izah edildiği gibi iklim koşullarına çok bağlıdır (16). Ayrıca odunun otooksidasyonu ve kuvvetli kalevi ortamda pişirilmesi esnasında sıcaklığın etkisiyle yağ asitlerinin yapılarında büyük değişiklikler meydana gelir. Doymamış yağ asitlerinde konjugasyon ve çift bağ kayması sonucu konjüge 18:2 ve 18:3^x

x- Holman (27) notasyonuna göre yazılmıştır. Örneğin, 18:2-5,9 yazıldığında bu yağ asitinin 18 karbonlu, iki çift bağlı bir asit olduğu ve çift bağların da 5-6 ve 9-10 no lu karbon atomları aralarında bulunduğu anlaşılmaktadır.

yağ asitleri ile çeşitli izomer yağ asitleri oluşur. Yine, aynı koşullarda oluşan geometrik izomerler de göz önüne alınır-
sa, tall yağları yağ asitlerinin çok karışık bir yapıya sahip
olduğu ortaya çıkar (25, 26).

I- Doymuş yağ asitleri: Genellikle, tall yağı yağ
asitlerinde, miristik (14:0),
palmitik (16:0), stearik (18:0), arakidik (20:0), behenik (22:0),
lignoserik (24:0) gibi olağan doymuş yağ asitleri ile beraber
eser miktarda 13, 15, 25 ve 26 karbon atomlu doymuş yağ asit-
leri de bulunur (28).

II- Dallanmış yağ asitleri: Tall yağları yağ asit-
lerinde %1-2 oranında
14-metilhekzadekanoik aside rastlanır. Bu asit muhtemelen sülfat
prosesine göre odunun pişirilmesi esnasında palmitik asit-
ten oluşmaktadır (29).

III- Doymamış yağ asitleri: Tall yağlarında doyma-
mış yağ asitleri ola-
rak oleik (18:1-9), linoleik (18:2-9,12) ve az miktarda bazen
eser miktarda linolenik (18:3-9,12,15) asitleri yanında ve
daha önce izah edildiği üzere konjügasyon ve çift bağ kayması
sonucu oluşan aşağıdaki asitler de teşhis edilmiştir:

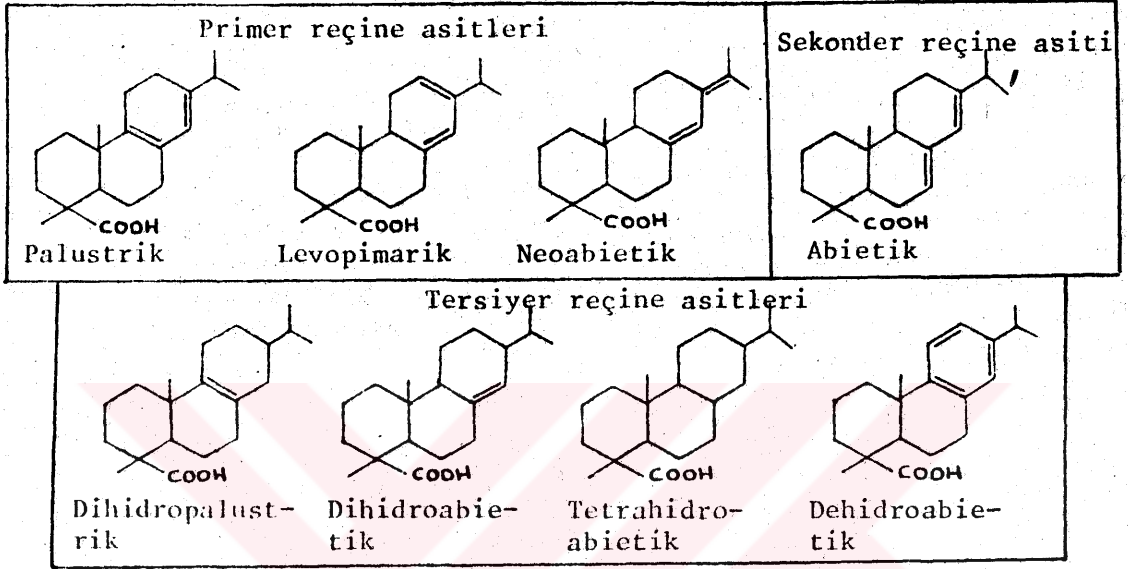
Tek çift bağlı asitler olarak 15, 16, 17, 18, 19
ve 20 karbon atomlu asitler; iki çift bağlı asitler olarak
18:2-5,9 ve 20:2-11,14 asitleri; üç çift bağlı asitler olarak
ise pinolenik 18:3-5,9,12 ile 20:3-5,11,14 asitleri ve çok
sayıda konjüge 18:2 ve 18:3 asitleri (bak.Lit.: 28, 30, 31, 32).

IV- Bisiklik yağ asitleri: Normal olarak çam ağaç-
larında ve ham tall
yağlarında bisiklik yağ asitleri bulunmaz. Ancak distilasyonla
elde edilmiş yağ asitlerinde, distilasyon koşullarında pinole-
nik asitten oluşan siklopinolenik asit olarak adlandırılan
bisiklik yağ asitleri teşhis edilmiştir (33).

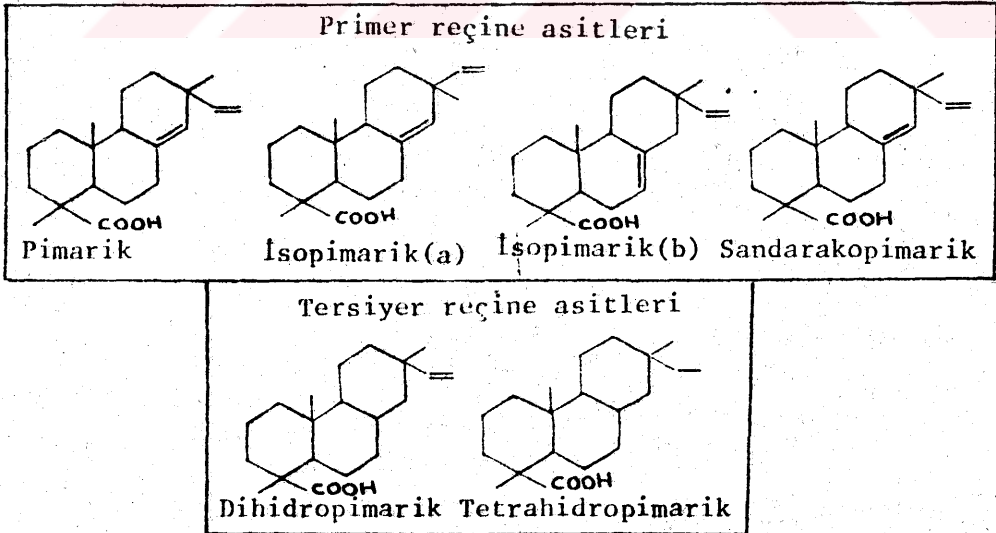
1.2.3.2 TALL YAĞI REÇİNE ASİTLERİNİN BİLEŞİMİ

Tall yağı reçine asitleri, genel olarak $C_{19n}H_{COOH}$
formülü ile gösterilen alkillenmiş hidrofenantren yapısında
mono karboksilli asitlerdir; burada $n = 27+0, +2, +4$ veya $+6$
değerlerini alabilir. Genellikle, kimyasal yapılarına (karbok-
sil ve alkil gruplarının stereokimyasına) göre reçine asitleri

abietik ve pimarik sınıfı olmak üzere iki ana sınıf altında toplanır. Abietik sınıfı reçine asitlerinde (bak. Şekil 1.8) izopropil grubu 7.karbon atomuna, pimarik sınıfı reçine asitlerinde ise (bak. Şekil 1.9) aynı karbon atomuna metil ve vinil grupları bağlıdır.



ŞEKİL 1.8 Abietik sınıfı reçine asitleri (34)

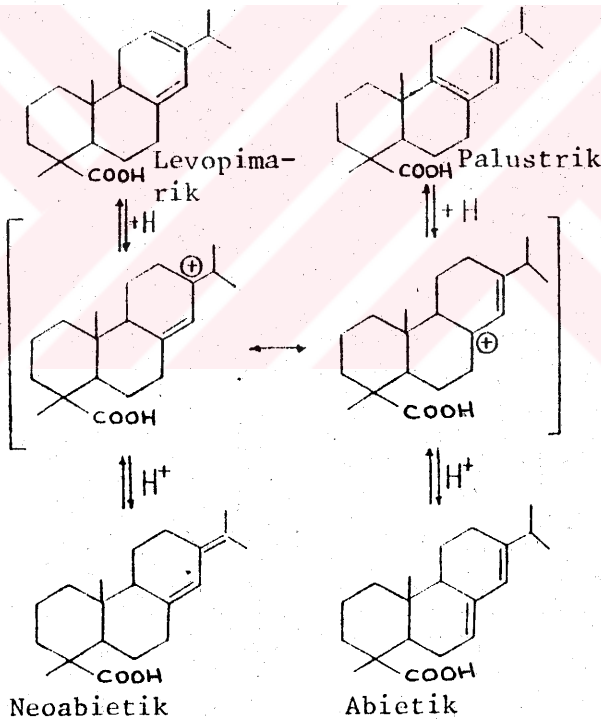


ŞEKİL 1.9 Pimarik sınıfı reçine asitleri (34)

Kajanne ve Honkanen (35) ise reçine asitlerini oluşumlarına göre primer, sekonder ve tersiyer olarak üç sınıfa ayırmıştır.

Primer reçine asitleri, odunun bünyesinde doğal olarak bulunan asitlerdir. Örneğin pimarik, izopimarik, levopimarik, neoabietik ve palustrik asitler gibi. Bu asitler ve çeşitli türevlerinin kimyasal konstitüsyon yönünden birbiri ile ilişkileri Şekil 1.8 ve 1.9 da açıklanmıştır.

Sekonder reçine asitleri, primer asitlerden izomerizasyon sonucu türeyen asitlerdir. Tall yağında mevcut bulunan abietik asit büyük bir olasılıkla bu şekilde levopimarik, palustrik veya neoabietik asitten meydana gelir. Şekil 1.10 yukarıda açıklanan dönüşümleri teorik olarak temsil etmektedir (36):



ŞEKİL 1.10 Primer reçine asitlerinin izomerizasyonu ile abietik asitin oluşumu (36)

Tersiyer reçine asitleri ise dehidrojenasyon ve hidrojenasyon sonucu sekonder reçine asitlerinden oluşan asitlerdir. Örneğin abietik asitten oluşan dihidroabietik, tetrahidroabietik ve dehidroabietik asitler gibi.

Tall yağı reçine asitlerinde, çok genel olarak %40-60 abietik asit, %20-30 dehidro, dihidro ve tetrahidroabietik asitleri karışımı, %10-15 pimarik, izopimarik ve sandarakopimarik asitleri ve az miktarda (bazen eser miktarda) levo-pimarik, palustrik ve neoabietik asitler bulunur (37, 38).

Distilasyonla elde edilen tall yağı reçine asitlerinde ise, distilasyon koşullarında abietik, dihidroabietik ve pimarik asitin izomerizasyonu ile oluşan 8 reçine asiti daha teşhis edilmiştir (39).

1.2.3.3 TALL YAĞI NÖTRAL BİLEŞİKLERİ

Tall yağının nötr karakterdeki bileşikleri üzerinde yürütülmüş çalışmalar sonucu, tall yağının 80 civarında nötral bileşikler içerdiği tespit edilmiştir (40, 41, 42, 43). Cetvel 1.6 da, tall yağı nötr fraksiyonunu teşkil eden bileşiklerin listesi görülmektedir.

CETVEL 1.6 Tall yağının içerdiği nötr komponentler

1- Hidrokarbonlar

Alifatik	: $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$
Monoterpen	: α -pinen, karen
Seskiterpen	: kadinen
Diterpen	: pimartren sınıfı: pimardien, izopimardien, sandarakopimardien reten sınıfı : abietadien, neoabietadien, dehidroabietan
Triterpen	: squalen

2- Alkoller

Alifatik	: setil alkol, stearil alkol, arakidil alkol, behenil alkol, lignoseril alkol, seril alkol
Monoterpen	: α -terpineol
Diterpen	: pimarol, izopimarol, sandarakopimarol, abietol, dehidroabietol, neoabietol

3- Aldehitler

Diterpen	: pimaral, sandarakopimaral, izopimaral, abietal, palustral, levopimaral, neoabietal, dehidroabietal
----------	--

4- Steroller	: sitosterol, stigmasterol, kampestanol, sikloartenol
--------------	--

- 5- Esterler
 Diterpen : metil pimarat, metil sandarakopimarat,
 metil izopimarat, metil abietat, metil
 dehidroabietat
- 6- Stilbenler : t-pinosilvin dimetil eter, c-pinosilvin
 dimetil eter
- 7- Fenoller : fenol, guajakol, eugenol, i-eugenol,
 asetovanillon
- 8- Diğerleri : nötral ketonlar, fenol ketonlar, sülfürler
 ve merkaptanlar
-

1.3 İNDEN-KUMARONUN ELDESİ, BİLEŞİMİ VE ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE KISA BİLGİ

İlk kez, 1890 senesinde Krämer ve Spilker taşkömürü distilatlarının rafinasyonunda yan ürün olarak inden-kumaron reçinelerini elde etmiştir (44). Literatürde, inden-kumaron reçinesi olarak adlandırılan bu yan ürün aslında inden, kumaron, metil indenler, metil kumaronlar gibi polimerleşebilen maddeler karışımının polimerizasyonu sonucu oluşur.

Sertlik, çözünürlük, parlaklık ve yapışma kabiliyeti gibi özellikleri yanında elektriği yalıtması, suya ve kimyasal maddelere de dayanıklı oluşu inden-kumaron reçinelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Örneğin, 1964 senesinde İngiltere, Almanya, Hollanda ve Japonya'da toplam 20 000 ton inden-kumaron reçinesi üretilmiştir (45).

İnden-kumaron (inden, kumaron ve bunların türevleri) taşkömürünün karbonizasyonu esnasında, kömürün uçucu bileşiklerinin aromatzasyonu ve dehidrojenasyonu sonucu oluşur. Bu sebeple, yüksek temperatur karbonizasyon ürünleri alçak temperaturdekilerine nazaran daha fazla inden-kumaron içerir.

İnden-kumaron, kok fırını gazlarından elde edilen hafif yağın (ham benzol) 150-180 °C lar arası kaynayan ham solvent nafta fraksiyonunda ve katran distilasyonunda 150-230 °C arasında geçen karbol yağı fraksiyonunda bulunur (44, 46, 47). Gerek inden-kumaronca zengin teknik karışımın eldesinde gerekse inden-kumaron reçinesinin üretiminde, ham solvent

nafta ve karbol yağının, içerdikleri fenoller ve piridin bazlarından arındırılması gerekir. Bu amaçla, bu fraksiyonlar, %10 luk sulu NaOH ile yıkanarak fenollerinden, %30 luk sulu H_2SO_4 ile de piridin bazlarından kurtarılır (46). Böylece inden-kumaronca zengin bir sıvı elde edilir.

İnden, C_9H_8 kapalı formülünde, molekül ağırlığı 116 olan renksiz bir sıvıdır. Havadan süratle oksijen kapar ve karanlıkta bile polimerleşir, Polimerleşmesi, asitlerle, B, Al, Ti, Sn, P, Sb gibi elementlerin halojenürlerinin ve peroksitlerin katalitik etkisiyle hızlandırılabilir.

Saf inden, polimethin ve siyanin boyar maddelerinin üretiminde, çeşitli diğer maddelerle yaptığı kopolimerleri ise birçok alanlarda kullanılır (48).

Kumaron ise C_8H_6O kapalı formülünde, molekül ağırlığı 118,1 olan, renksiz, aromatik kokulu bir sıvıdır. Sulu, kalevi çözeltilere ve amonyaga karşı dayanıklıdır. Oda temperaturünde uzun süre bekletildiğinde polimerleşir. Isı ve katalizör etkisiyle polimerleşme hızlandırılabilir. Saf kumaronun bugüne kadar pratik bir kullanım alanına rastlanmamıştır (49).

İnden, kumaron ve türevlerinin bazı fiziksel özellikleri Cetvel 1.7 de verilmiştir.

CETVEL 1.7 Taşkömüründen elde edilen polimerleşebilen bazı monomerlerin fiziksel özellikleri (50)

Monomerler	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluk (g/ml) (20°C)	Refraksiyon değeri (n_D^{20})	Donma noktası (°C)
siklopentadien	41-42	0,8041	1,4461	- 85,0
disiklopentadien	170	0,9888	1,5120	+ 32,9
stiren	145,2	0,9059	1,5467	- 30,6
o-metil stiren	169,8	0,9036	1,5465	- 68,6
m-metil stiren	171,6	0,9113	1,5439	- 86,3
p-metil stiren	172,8	0,9106	1,5450	- 34,2
kumaron	171,4	1,0948	1,5663	- 28,9
2-metil kumaron	197	1,0534	1,5584	-
inden	182,6	0,9960	1,5766	- 1,64
2-metil inden	206	0,9947	1,5723	-
3-metil inden	187	0,9941	1,5571	-
dimetil inden	212-214	-	-	-

1.4 HER İKİ İLKEL MADDENİN KOPOLİMERİZASYONU ÜZERİNDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALARA İLİŞKİN LİTERATÜR

1.4.1 TALL YAĞLARININ KOPOLİMERİZASYONU ÜZERİNDE BUGÜNE KADAR YAPILAN ÇALIŞMALAR

İlk kez Kronstein tarafından stirenin kuruyan yağlar ile kopolimerizasyonunun gerçekleştirilmesinden sonra, kuruyan yağlar ile aktif etilen grubu taşıyan ve $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ formülü ile temsil edilebilen (α -metil stiren, vinil toluen, vinil klorür, vinil eter, vinil keton, butadien, izobutilen, disiklopentadien, maleik anhidrit v.s. gibi) bileşikler arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonu üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (51, 52).

Tall yağının stiren ile kopolimerizasyon koşullarının tespit edilmesine yönelik çalışmalar Arvin ve Gitchell tarafından başlatılmıştır (53). Daha sonra, Bosch ve Drubel (54) ile Beduneau (55) tall yağının 280-285 °C da, benzoil peroksitli ortamda stiren ve α -metil stiren karışımıyla reaksiyonu sonucu elde ettikleri kopolimerizatın polialkol (gliserol, pentaeritritol) esterinin organik kaplayıcılar alanında kullanılabilecek çok iyi vasıflara sahip olduğunu göstermiştir.

Haines (56) tall yağının, stiren, divinil benzen ve etil benzen karışımı ile reaksiyonu; Dunlap ve Reiff (57) ise maleik asit ile modifiye edilmiş tall yağının pentaeritritol esterinin stirenlenmesi üzerinde çalışmıştır.

Stirenleme reaksiyonlarında Marling (58) tall yağı vinil alkol esterini, Chernobai ve arkadaşları (59) ise tall yağı benzil alkol esterini dien komponenti olarak kullanmıştır.

Literatürde, stiren yerine diğer aktif etilen grubu taşıyan monomerler ile tall yağının kopolimerizasyonu üzerinde aşağıdaki çalışmalara rastlanmıştır:

Peters (60), Subbotin (61) ve Priester (62) tall yağının siklopentadien ile reaksiyonunu incelemiş ve elde ettikleri kopolimerizatlar ile modifiye lakların teknik vasıflarını tespit etmiştir.

Subbotin (63) ve Archer-Daniels-Midland Co. araştırmacıları (64) disiklopentadienle tall yağının reaksiyon ürününün mükemmel film özelliklerine sahip olduğunu; Bernard ve Hemmer (65) ise tall yağı yağ asitlerinin disiklopentadien

kopolimerizatının bitümler için iyi bir anyonik emülsifiyan olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Ayrıca, Dow Chemical Co. araştırmacıları (66) tall yağının vinil tolüen ile; Kaufmann ve Brünning (67) yine tall yağının vinilsikloheksen ile; Mac Arthur ise (68) tall yağı reçine asitlerinin pentaeritritol esterinin maleik anhidrit ile kopolimerizasyonunu gerçekleştirmeye muvaffak olmuştur.

1.4.2 İNDEN-KUMARONUN KOPOLİMERİZASYONU ÜZERİNDE BUGÜNE KADAR YAPILAN ÇALIŞMALAR

İnden ve kumaronun kimyasal yapılarından açıkça görüldüğü üzere, her ikisi de aktif etilen grubu taşımaktadır. Bu duruma göre bu maddeler stiren ve benzeri monomerler gibi kopolimerizasyon reaksiyonları vermelidir. Gerçekten, literatürde inden-kumaronun çeşitli maddelerle kopolimerizasyonu üzerine bir miktar çalışmaya rastlanmıştır.

Hotzel ve arkadaşları (69) α -metil stiren ile indenin katyonik kopolimerizasyonunun kinetiği üzerine, Holland ve Borrowes (70) ise söz konusu reaksiyon ürününün endüstriyel uygulaması üzerinde araştırma yürütmüştür.

Nikolaev (71) indenin katalizörlü ortamda siklopentadienle reaksiyonu üzerinde; Tsuchiya ve arkadaşlarının (72) ise yine indenin disiklopentadienle kopolimerizasyonu hakkında etraflıca çalışmaları bulunmaktadır.

Maleik anhidrit ile inden kopolimerizasyonu üzerinde literatürde birkaç çalışma yer almıştır:

Kim ve arkadaşları (73) ile Doiuchi ve Minoura (74) reaksiyonun kinetiği ve mekanizmasını araştırmıştır. Henglein ve Stolzenbach (75) söz konusu kopolimerizasyon reaksiyonunu benzenli ve benzoil peroksitli ortamda 70 °C da, Henglein (76) ise sadece benzoil peroksit yardımıyla 100 °C da gerçekleştirmeye muvaffak olmuştur. Brandt ve Kölling (77) çalışmalarını inden-maleik anhidrit kopolimerizatının lak sanayiinde kullanılabiliirliği üzerine yönlendirmiştir.

Sigwalt (78) bir çalışmasında, indenin vinil izobutil eter, stiren, izopren ve α -metil stiren ile kopolimerizasyonunun hangi koşullarda gerçekleşebileceğini belirtmiştir.

Brodkorb ve Ritter (79) ile Sonntag (80) önce inden ile siklopentadieni kopolimerize etmiş, daha sonra elde ettikleri kopolimerizatı keten yağı ile 230 °C da 20 saat reaksiyona sokmuştur. Ve elde ettikleri keten yağı ile modifiye edilmiş bu kopolimerizatın özellikle paslanmaya karşı koruyucu bir film verdiğini tespit etmiştir.

Brodkorb (81, 82) bu sahadaki daha sonraki çalışmalarında, ilk etap olarak inden ile disiklopentadieni 150-300 °C ve 4-10 atm. de kopolimerize etmiş, ikinci etapta bu kopolimerizatın kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlarla termal polimerizasyonunu incelemiş ve nihai ürünlerin endüstriyel kullanılabilirliğini araştırmıştır.

Inden ve kumaronun izomerize ayçiçeği ve aspir yağı yağ asitleri ve metil esterleri ile ko-oligomerizasyonu üzerinde iki çalışmaya rastlanmıştır. Hamburger Fettchemie araştırmacıları (83) söz konusu ilkel maddelerin aktif kömür katalizörlüğünde; Baltes ve Weghorst (84) ise Friedel-Craft katalizörleri kullanarak ko-oligomerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

Inden-kumaronun doğrudan doğruya yarı kuruyan ve kuruyan bitkisel yağlar ile kopolimerizasyonu üzerine literatürde yalnızca tek bir çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmada Kaufmann ve Brünnig (85), keten yağı, pamuk çekirdeği yağı ve soya yağının teknik inden ile kopolimerizasyonunu incelemiştir. Araştırmacılar, bu yağlar ile indeni aynı sıraya göre 67:33 ve 75:25 reaktan oranlarında, 280 °C da, basınç altında ve 8 saatlik bir sürede reaksiyona sokmuştur. Elde edilen sonuçlara göre bu olayda önce yağlar 280 °C da temperaturün etkisiyle izomerizasyona girip konjüge yapı kazanmakta ve daha sonra oluşan bu konjüge yağlara dienofilik ortak olarak inden dien katılması yapılmaktadır.

Literatürde, tall yağları ile inden-kumaronun kopolimerizasyonu üzerine yapılmış herhangi bir çalışma dahi bulunmamaktadır.

Dalaman ve Çaycuma tall yağları da bütün tall yağlarında olduğu gibi (86, 87) konjüge çift bağlı bileşikleri içermektedir. Bu çalışmanın deneysel kısmında Türkiye menşeli tall yağlarının bileşimi üzerinde bilgi verilmiştir (bak.s.28)ve

cetvel 2.5 de görüldüğü üzere Dalaman ve Çaycuma tall yağları, yağ asitleri fraksiyonunda sırasıyla %7,71 ve %16,12 oranında konjüğe yağ asitleri içerdiği gibi yine Cetvel 2.4 den, aynı ilkel maddelerin reçine asitleri fraksiyonunda sırasıyla %73,43 ve %64,96 oranında konjüğe yapılı reçine asitleri bulunmaktadır.

Bu çalışmanın esas amacı, tall yağlarının konjüğe yapıda yağ ve reçine asitlerini içermesinden dolayı, daha önce yapılmış olan Kaufmann ve Brüning'in (85) çalışmasından farklı olarak 280 °C gibi yüksek temperature gerek kalmadan, tall yağı ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonunun daha düşük temperaturelerde gerçekleştirilebileceği görüşüne dayanarak, Türkiye menşeli tall yağı örnekleri ile keza Türkiye menşeli inden-kumaron arasındaki reaksiyon koşullarının ve elde edilen ürünün özelliklerinin tespiti olmuştur.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 ÇALIŞMA PLANI

a) Bu çalışmada, ilk önce kağıt fabrikalarımızdan Çaycuma İşletmesinden "ham tall yağı" ve Dalaman İşletmesinden ise "sülfat sabunu" halinde temin edilmiş olan bu ilkel maddelerin rafinasyonu ile Dalaman ve Çaycuma "rafine tall yağları" preparatif olarak ve ayrı ayrı elde edilmiştir.

b) Yine, Karabük Demir-Çelik İşletmeleri Kok Fabrikaları Katran Tesislerinden getirtilmiş olan karbol yağı fraksiyonundan önce naftalin, fenoller ve piridin bazlarının giderilmesi yapılarak elde edilen nötr yağdan, en yüksek saf-
lıktaki teknik inden-kumaron çekmek için bir seri distilasyon deneyleri yürütülmüştür.

c) Daha sonra, Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının inden-kumaron ile kopolimerizasyon reaksiyonunun optimum reaksiyon koşulları deneysel olarak belirlenmiştir. Böylece Dalaman ve Çaycuma tall yağları ile inden-kumaron'dan belirlenen optimum koşullarda preparatif olarak üretilen kopolimerizatların etilenglikol, gliserol ve pentaeritritol esterleri ile pentaeritritol esterlerinin üretanları laboratuvar ölçüsünde hazırlanmıştır.

d) Hazırlanan bu yeni ürünlerin organik yüzey kaplayıcısı olarak film özelliklerini karşılaştırmak amacıyla, pişmiş keten yağı, pişmiş keten yağı:çın odun yağı (90:10) karışımı, keten yağı ile modifiye uzun yağlı alkid reçinesi, keten ve ayçiçeği yağlarının inden-kumaron kopolimerizatları, Dalaman ve Çaycuma rafine tall yağlarının pentaeritritol esterleri ve pentaeritritol esterlerinin izosiyanatları da hazırlanmıştır.

e) Çalışmanın en sonunda ise, elde edilen tüm yeni ürünler ile mukayese ürünlerinin başlıca film özellikleri tespit edilerek sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

2.2 KULLANILAN İLKELE MADDELERİN ANALİZİ, RAFİNASYONU VE REAKSİYON İÇİN HAZİR HALE GETİRİLMELERİ

2.2.1 DALAMAN VE ÇAYCUMA HAM TALL YAĞLARININ KARAKTERİSTİK DEĞERLERİNİN VE BİLEŞİMLE- RİNİN TESPİTİ

Çaycuma ham tall yağının ve diğer taraftan sülfat sabununun %30 luk sülfat asidi ile ayrıştırılmasıyla elde edilmiş olan Dalaman ham tall yağının karakteristik özellikleri ASTM D 803-61 standart yöntemi uygulanarak tespit edilmiştir. Neticeler Cetvel 2.1 de verilmiştir.

CETVEL 2.1 Dalaman ve Çaycuma ham tall yağlarının karakteristik özellikleri

	Dalaman ham tall yağı	Çaycuma ham tall yağı
Asit değeri	169,3	140,7
Sabunlaşma değeri	173,3	160,0
İyot değeri (Kaufmann)	179,1	175,8
Sabunlaşmayanlar (%)	6,8	13,2
Yağ asitleri (%)	20,2	31,4
Reçine asitleri (%)	73,0	55,4
Kül (%)	0,14	0,23
Nem (%)	0,81	0,31

Ham tall yağı örneklerinin bileşenlerini belirleyen çeşitli fraksiyonlarına ayrımı Kahila (88) tarafından önerilen yöntemle göre yapılmıştır. Sonuçlar Cetvel 2.2 de toplanmıştır.

Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının, yağ ve reçine asitlerinin bileşimleri gaz kromatografisi ile tespit edilmiştir. Bu amaçla N-nitroso metil üre'den taze olarak hazırlanmış diazometanla (89) örneklerin içerdiği yağ ve reçine asitleri metil esterleri haline getirildikten sonra gaz kromatografisi cihazına beslenmiştir.

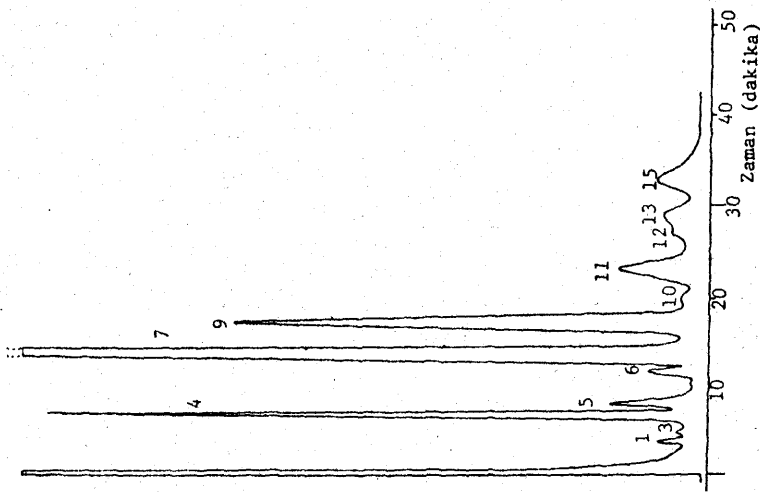
CETVEL 2.2 Dalaman ve Çaycuma ham tall yağı örneklerinin bileşimi

		Dalaman ham tall yağı	Çaycuma ham tall yağı
Petrol eterinde çözünenler (%)		93,3	93,8
Petrol eterinde çözünmeyenler (%)		6,7	6,2
A- Petrol eterinde çözünenlerin fraksiyonları:			
Yağ asitleri (%)		20,4	22,6
Reçine asitleri (%)		66,1	54,8
Sabunlaşmayanlar (%)		5,7	12,5
Esterler (%)		0,4	3,8
B- Petrol eterinde çözünmeyenlerin fraksiyonları:			
Yağ asitleri (%)		1,1	1,9
Reçine asitleri (%)		5,0	3,5
Nötral bileşikler (%)		0,6	0,7
Toplam (%)		99,3	99,8

Uygulanan kromatografik analiz yönteminin özel ayrıntısı aşağıda açıklanmıştır:

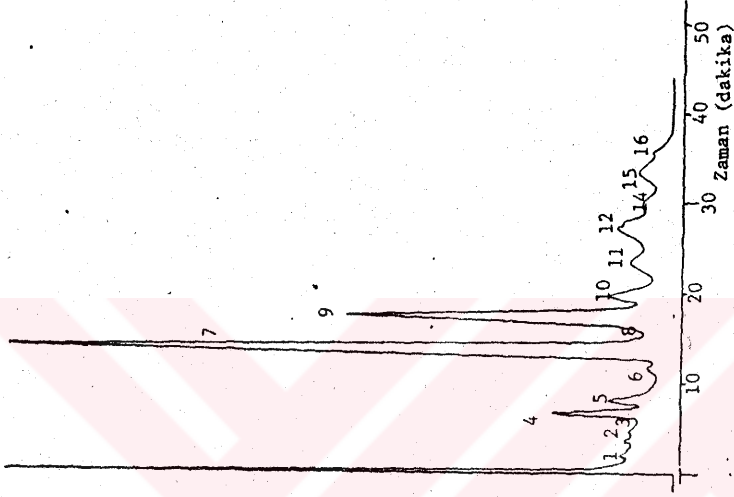
Aletin tipi	Varian 2100
Detektör tipi	FID
Enjektör temperaturü	230 °C
Detektör "	230 "
Kolon "	220 "
Taşıyıcı gaz (N ₂) hızı	65 ml/dak.
Hidrojen gazı hızı	35 "
Hava hızı	70 "
Kağıt hızı	20 cm/saat
Range	10 ⁻¹¹ amper/mV
Atenuation	4
Kolon boyutu	180x0,2 cm
Kolon dolgusu	100-120 mesh'lik Chrom.G
Stasyonier faz	%10 DEGS (dietilen glikol süksinat)

Elde edilen kromatogramlar Şekil 2.1-2.4 de görülmektedir.



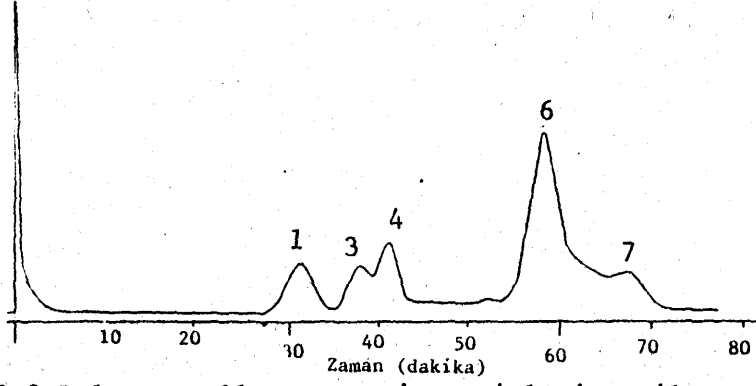
ŞEKİL 2.1

Dalaman tall yağı yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisi yardımı ile tespiti

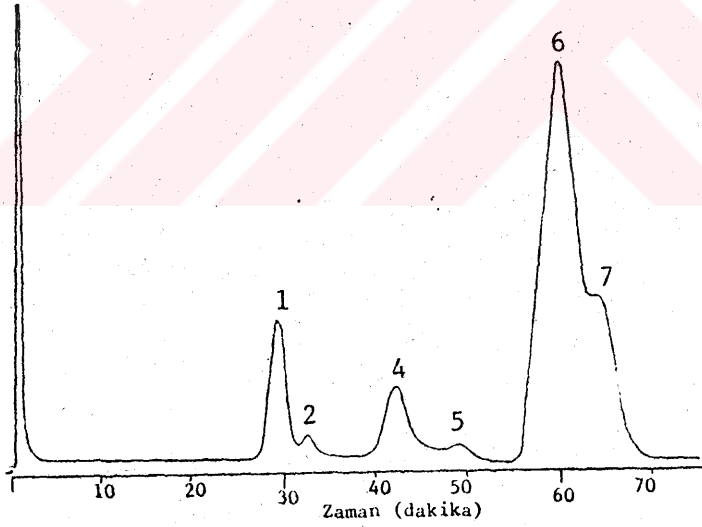


ŞEKİL 2.2

Çaycuma tall yağı yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisi yardımı ile tespiti



ŞEKİL 2.3 Dalaman tall yağı reçine asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisi yardımı ile tespiti



ŞEKİL 2.4 Çaycuma tall yağı reçine asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisi yardımı ile tespiti

Kromatogramlarda numaralanmış piklere ait nisbi retensiyon zamanları literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak Dalaman ve Çaycuma tall yağları yağ ve reçine asitlerinin tanımlanması yapılmıştır (19, 28, 90).

Yine, kromatogramlardan her iki tall yağı örneğinin yağ ve reçine asitlerinin yüzde bileşimleri hesaplanmış ve Cetvel 2.3 ve 2.4 de verilmiştir.

CETVEL 2.3 Dalaman ve Çaycuma tall yağı yağ asitlerinin bileşimi (bak. Şekil 2.1 ve 2.2)

Pik Nisbi No. reten- siyon zamanı	Yağ asitleri		Dalaman tall yağı yağ asit- leri (%)	Çaycuma tall yağı yağ asit- leri (%)
	Adı	Kısaltılmış yazılışı ^x		
1 0,28	Miristik	14:0 n	0,22	0,19
2 0,31	-	14:1-9	-	0,22
3 0,35	-	15:0 n	0,16	0,35
4 0,49	Palmitik	16:0 n	13,94	3,43
5 0,60	-	17:0 ai	1,83	2,06
6 0,86	Stearik	18:0 n	0,92	0,37
7 1,00	Oleik	18:1-9	56,30	46,64
8 1,10	-	18:2-5,9	-	0,58
9 1,25	Linoleik	18:2-9,12	18,58	25,87
10 1,43	Pinolenik ^{xx}	18:3-5,9,12	0,33	4,56
11 1,70	-	18:2 konj	3,99	3,32
12 1,98	-	18:2 konj	0,55	5,30
13 2,13	-	18:3 konj	1,34	-
14 2,18	-	18:3 konj	-	2,12
15 2,43	-	18:2 konj	1,83	4,82
16 2,60	-	18:3 konj	-	0,56

x- Holman notasyonu (27) kullanılmıştır:

n- doymuş yağ asitlerini,

ai- dallanmış yağ asitlerini,

konj- konjüge yağ asitlerini belirtmektedir.

xx- Ref. 39

CETVEL 2.4 Dalaman ve Çaycuma tall yağı örnekleri reçine asitlerinin bileşimi (bak. Şekil 2.3 ve 2.4)

Pik Nisbi No. retensiyon zamanı ^x	Reçine asitleri		Dalaman tall yağı reçine asitleri (%)	Çaycuma tall yağı reçine asitleri (%)
	Adı	Kısaltılmış yazılışı ^{xx}		
1 3,25	Pimarik	P	8,98	9,99
2 3,35	Sandarakopimarik ^{xxx}	Sa	—	1,38
3 3,65	Dihidroabietik	DiAb	7,09	—
4 4,39	Levopimarik+			
	Palustrik	Levo+ Pal	12,01	7,29
5 4,76	İzopimarik	IP	—	1,06
6 7,02	Abietik	Ab	61,42	57,67
7 7,72	Dehidroabietik	DeAb	10,51	22,60

x- Nisbi retensiyon zamanları oleik asit üzerinden verilmiştir.

xx- Ref. 39

xxx- Ref. 91

Mukayese için Dalaman ve Çaycuma tall yağları yağ asitlerinin bileşimleri çift bağ sayısı esas alınarak düzenlenip Cetvel 2.5 de tekrar sunulmuştur.

CETVEL 2.5 Dalaman ve Çaycuma tall yağları yağ asitlerinin incelenmesi

Yağ asitleri	Dalaman tall yağı yağ asitleri (%)	Çaycuma tall yağı yağ asitleri (%)
a) Doymuş asitler	17,07	6,40
Oleik asit	56,30	46,64
Linoleik asit	18,58	25,87
Pinolenik asit	0,33	4,56
Konjüge 18:2 asitleri	6,37	13,44
Konjüge 18:3 asitleri	1,34	2,68
b) Özet:		
Doymuş asitler	17,07	6,40
Tek çift bağlı asitler toplamı	56,30	46,86
İki " " " "	24,95	39,89
Üç " " " "	1,67	7,24

2.2.2 DALAMAN VE ÇAYCUMA RAFİNE TALL YAĞLARININ HAZIRLANMASI

Ham tall yağları okside asitler, kükürtlü bileşikler v.s. gibi bazı safsızlıklar içerdiğinden koyu renkli ve kötü kokuludur. Bu safsızlıklar tall yağının direkt kullanımını zorlaştırdığından, tall yağını bu maddelerden arındırmak için çok çeşitli rafinasyon yöntemleri teklif edilmiş ve uygulanmıştır (92, 93).

Çözücü ortamında inorganik bir asitle rafinasyon, endüstriyel uygulaması en çok olan yöntemdir. Çözücü olarak, inert, su ile karışmayan, okside yağ ve okside reçine asitlerini çözmeyen petrol eteri veya nafta kullanılır. İnorganik asit olarak ise sülfat asidi tercih edilir. Çünkü sülfat asidi, orijinal karışımdaki yağ ve reçine asitleri oranını çok az etkiler; merkaptanlar, disülfürler gibi koku veren maddeler ve okside asitleri kondense ederek katrana benzeyen ürünler halinde çökmesini sağlar. Ayrıca reçine ve yağ asitlerinin ufak bir kısmını dimerize ederek rafine tall yağında reçine asitlerinin kristallenme eğilimini önler (94, 95, 96).

Çaycuma tall yağının rafinasyonunda yukarıda açıklananlardan Gayer ve Fawkes'in (94) geliştirdiği yöntem kullanılmıştır. Buna göre, ham tall yağının naftadaki (1:1) lik çözeltisine yavaş yavaş, tall yağı miktarının %7 si kadar 66 Bé lik sülfat asidi ilave edilmiştir. Karışım 1 saat karıştırılmış ve bu süre zarfında sıcaklığın 17 °C ın üstüne çıkmamasına dikkat edilmiştir. Bulamaç halinde çöken reaksiyon ürünleri santrifüjlenerek ortamdan uzaklaştırılmıştır. Berrak nafta çözeltisi sıcak su ile nötr hale gelene kadar yıkanmış, Na_2SO_4 ile suyu tamamen giderildikten sonra rotatif evaporatöre beslenmiştir. 110 °C da ve 3-4 mm Hg basıncında naftanın evaporasyonu yapılarak rafine tall yağı elde edilmiştir.

Diğer taraftan, Dalaman Tesislerinden sülfat sabunu halinde temin edilmiş olan ilkel madde ise hemen sülfat sabunu halinde iken rafinasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra rafine sülfat sabunu asit ile bozundurulularak direkt Dalaman rafine tall yağı elde edilmiştir. Bu sülfat sabununun rafinasyonunda, Christenson ve Gloyer'in geliştirdiği yöntem kullanılmıştır (97).

Buna göre, 440 kısım i-propanol:su (30:70) karışımına 100 kısım sülfat sabunu ilave edilmiş, 50 °C da sabunun tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Karışım 3 defa 100 ml nafta ile şiddetle çalkalanmıştır. Bu işlem esnasında, sabunlaşmayan renk ve koku veren maddeler nafta fazına geçmiştir. Sulu fazda ise rafine sülfat sabunu kalmıştır. Bundan sonra %30 luk sülfat asidi ilavesi ile sabun bozundurulmuş ve açığa çıkan yağ ve reçine asitleri karışımı eter vasıtasıyla sulu ortamdan çekilmiştir. Eterin evaporasyonu ile de Dalaman rafine tall yağı elde edilmiştir.

Her iki rafine tall yağı örneklerinin analizleri yapılmış, analiz neticeleri Cetvel 2.6 da birlikte verilmiştir.

CETVEL 2.6 Dalaman ve Çaycuma rafine tall yağlarının karakteristik özellikleri

	Dalaman		Çaycuma	
	Rafine tall yağı	Ham tall yağı	Rafine tall yağı	Ham tall yağı
Asit değeri	165,1	169,3	148,5	140,7
Sabunlaşma değeri	169,3	173,3	161,4	160,0
Sabunlaşmayanlar (%)	1,8	6,8	5,0	13,2
Yağ asitleri (%)	24,8	20,2	37,0	31,4
Reçine asitleri (%)	73,4	73,0	58,0	55,4

2.2.3 KARBOL YAĞININ RAFİNASYONU İLE NÖTR YAĞ FRAKSİYONUNUN KAZANILMASI

Karabük Demir-Çelik İşletmeleri Kok Fabrikalarından temin edilmiş olan karbol yağı, önce ASTM D-86-61 yöntemine uygun olarak distile edilmiş ve hangi sıcaklıklar arası kaynadığı saptanmıştır. Neticeler Cetvel 2.7 de verilmiştir.

CETVEL 2.7 Karbol yağının ASTM distilasyonu neticeleri

Distile olan (%)	İKN	%5	%10	%20	%30	%40	%50	%60	%70	..
Temperatür (°C)	85	152	162	171	177	180	183	186	190	..

Cetvel 2.7 den de görüldüğü üzere, 190 °C da naftalin kaynamaya başlayıp soğutucuyu tıkaması sonucu distilasyon sonuna kadar götürülememiştir. Kumaronun kaynama noktası 172 °C (49), indenin kaynama noktası ise 182 °C (48) olduğuna göre pratik olarak inden ve kumaronun 160-185 °C arasında distile olduğu kabul edilebilir. Buna göre, bu sıcaklıklar arası distile olan kısım karbol yağının yaklaşık %50 sini teşkil etmektedir.

Karbol yağının ne kadar polimerleşebilen madde içerdiği deneysel olarak tespit edilmiştir (46). 200 ml karbol yağına %2 si kadar konsantre sülfat asidi ilave edilmiş, 5 dakika şiddetle çalkalanmış, soğutulmaya bırakılmıştır. Karışımdan 100 ml alınıp son noktasına kadar distile edilmiştir. Distilasyon bakiyesi % olarak polimerleşebilen madde miktarını vermektedir. Bu yöntemle göre karbol yağında %50,43 polimerleşebilen madde bulunduğu saptanmıştır.

İnden-kumaronca zengin karışım elde edebilmek için önce karbol yağının içerdiği fenollerin, piridin bazlarının ve naftalinin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, karbol yağı önce %10 luk sudkostik ile çalkalanmış, bütün fenollerin Na-fenolat halinde sulu faza geçmesi sağlanmıştır (46). Fenollerin ortamdan uzaklaştırılmasıyla naftalinin büyük bir kısmı kendiliğinden çökmüştür. Naftalinin tamamen çökmesi için karışım 15 °C da 24 saat bekletilmiştir (98). Süzülerek ayrılan beyaz kristallerin erime noktası 74 °C olarak bulunmuştur. Bu kristallerin saf naftalin (Merck, erime noktası 81 °C) ile %50 lik bir karışımı hazırlanmış ve bu karışımın erime noktasının 77 °C olduğu görülmüştür. Böylece çöken kristallerin oldukça saf naftalin olduğu belirlenmiştir.

Naftalin süzüntüsü daha sonra, piridin bazlarından arındırılmak için %30 luk sülfat asidi ile çalkalanmıştır (46). Bu esnada piridin bazları sülfat tuzları halinde sulu faza geçmiştir. Neticede nötr yağ elde edilmiştir.

Nötr yağ %1-2 oranında benzonitril içerdiğinden en son olarak benzonitril giderilmesi yapılmıştır (99). Bu amaçla, 45 kısım nötr yağı 1 kısım %37 lik NaOH ilave edilmiş, karışım 5 saat 110 °C da karıştırılmıştır. Benzonitril sodyum benzoat haline geçip sulu fazda kalmıştır. Nötr yağ su ile iyice yıkanarak artık NaOH ve sodyum benzoattan temizlenmiştir. Daha sonra CaCl_2 ile iyice kurutularak distilasyona hazır hale getirilmiştir.

Yukarda ayrıntıları açıklanan karbol yağının rafineasyonu kantitatif olarak yürütülmüştür. Her bir kademede ele geçen ürünün (naftalin, fenoller, piridin bazları, benzonitril, nötr yağ) miktarından karbol yağının bileşimi ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre işlenen karbol yağının bileşimi Cetvel 2.8 de verilmiştir.

CETVEL 2.8 Karabük karbol yağının teknolojik bileşimi

Naftalin	%19,0
Fenoller	%24,5
Piridin bazları	% 3,1
Benzonitril	% 1,8
Nötr yağ	%51,6

2.2.4 NÖTR YAĞDAN İNDEN-KUMARONCA ZENGİN FRAKSİYONUN ELDESİ

Pratikte, nötr yağın 160-185 °C arasında kaynayan fraksiyonu inden-kumaronca zengin kabul edilmelidir. Buna karşılık, Glaser (100) nötr yağın 150-200 °C arası, Wendriner (101) 160-200 °C arası, Rabinovitz (102) 160-180 °C arası kaynayan fraksiyonlarını inden-kumaron reçineleri üretiminde kullanmıştır.

Breston ve Gauger (103), 760 mm Hg basıncında nötr yağın distilasyonunda inden ve kumaronun bazı polimerizasyon ürünleri verdiğini, buna karşılık distilasyonun 20 mm ve 100 mm Hg basıncında yürütülmesi halinde hiçbir polimerizasyon reaksiyonunun oluşmadığını deneysel olarak ispat etmiştir. Bu noktadan hareketle, yan reaksiyonlara sebebiyet vermeden en iyi verimle ve en yüksek safiyette inden-kumaron eldesi için 15 mm Hg basıncında bir seri nötr yağ distilasyon deneyi yapılmış ve optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Karşılaştırma amacıyla, normal basınçta iki distilasyon deneyi de yürütülmüştür.

Deneylerde elde edilen fraksiyonların ne kadar polimerleşebilen madde içerdikleri deneysel olarak tespit edilmiş ve bu fraksiyonların distilasyon verimleri de hesaplanmıştır. Deneylerin sonuçları Cetvel 2.9 da verilmiştir.

CETVEL 2.9 Farklı koşullarda nötr yağ distilasyon sonuçları

Deney No.	Distilasyon koşulları	Fraksiyonun içerdđđ polimerleşebilen madde miktarı (%)	Verim (%)
1	15 mm Hg'da 37-79 °C arası geçen fraksiyon	79,65	62,7
2	15 mm Hg'da 37-60 °C arası geçen fraksiyon	65,52	14,3
3	15 mm Hg'da 37-70 °C arası geçen fraksiyon	72,34	40,1
4	15 mm Hg'da 60-72 °C arası geçen fraksiyon	79,54	35,0
5	15 mm Hg'da 60-79 °C arası geçen fraksiyon	80,05	46,3
6	15 mm Hg'da 70-79 °C arası geçen fraksiyon	89,53	21,5
7	15 mm Hg'da 72-79 °C arası geçen fraksiyon	87,29	12,5
8	760 mm Hg'da 160-185 °C arası geçen fraksiyon	79,73	44,0
9	760 mm Hg'da 160-190 °C arası geçen fraksiyon	79,44	49,7

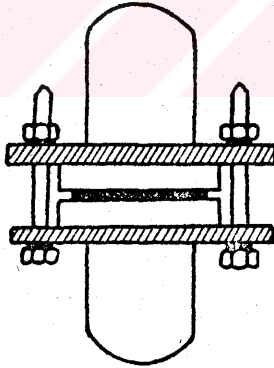
15 mm Hg basıncında nötr yağ distilasyonu 37 °C da başlamakta ve 79 °C da son bulmaktadır. 37-79 °C lar arasında nötr yağın %62,7 si distilat olarak elde edilmiş ve bu distilatın %79,65 ı kadar polimerleşebilen madde içerdđđ de saptanmıştır. Daha dar temperatürler arası (70-79 °C ve 72-79 °C) elde edilen fraksiyonların daha yüksek miktarlarda polimerleşebilen madde içerdikleri tespit edilmişse de bu fraksiyonların verimlerinin çok düşük olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, nötr yağın 15 mm Hg basıncında 37-79 °C lar arası kaynayan fraksiyonunun alınmasına karar verilmiştir. Tüm nötr yağ, bu optimum koşullarda distile edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda, yaklaşık %80 i polimerleşebilen madde olan bu fraksiyon inden-kumaron olarak kullanılmıştır.

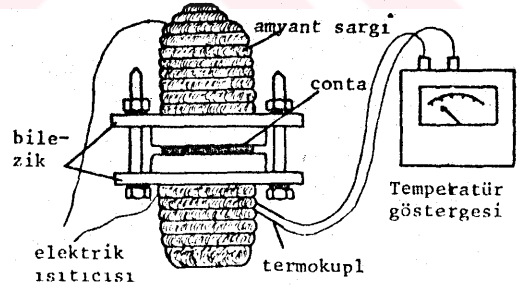
2.3 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI İLE İNDEN-KUMARON ARASINDAKİ KOPOLİMERİZASYON REAKSİYONUNUN OPTİMUM KOŞULLARININ SAPTANMASI

2.3.1 REAKSİYONUN YÜRÜTÜLMESİ İÇİN GELİŞTİRİLEN DENEY DÜZENİ VE REAKTAN ORANININ TESPİTİ

Sözü edilen reaksiyon komponentlerinden biri teknik inden-kumaron karışımıdır; bu karışımda bulunan indenin normal basıncındaki k.n. 182 °C ve kumaronunki ise 172 °C dır. Diğer taraftan çalışmada ele alınan kopolimerizasyon reaksiyonlarının çok genel olarak 180 °C ın üzerindeki sıcaklıklarda yürütülmesi gerektiğinden, reaksiyon kabı olarak Schott 24 788 tipi, 15 atm.'e dayanıklı, 200 ml lik iki parçadan oluşan bir cam otoklavdan faydalanılmıştır (bak,Şekil 2.5).



ŞEKİL 2.5 185-260 °C lar arası reaksiyonların yürütüldüğü cam otoklav



ŞEKİL 2.6 280 °C daki reaksiyonların yürütüldüğü cam otoklav düzeni

Cam otoklavın ısıtılmasında Heraeus FT 420 tipi etüv kullanılmıştır. 185-260 °C arası sıcaklıklarda yürütülen deneylerde cam otoklav etüv içerisine yerleştirilmiş ve etüv sıcaklığının peşinen tespit edilen sıcaklığa ulaştığı an, itibari reaksiyon başlangıcı olarak kabul edilmiştir. 280 °C ın

üzerindeki sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlar için cam otoklav dıştan iki kat amiyant ile izoleli elektrik rezistansı ile sarılmış, termokupl vasıtasıyla sıcaklık kontrolü yapılarak dikkatli bir şekilde elektrik akımı ile ısıtılmıştır (bak. Şekil 2.6).

Diğer taraftan ilk defa gerçekleştirilen bu kopolimerizasyon reaksiyonunda, reaksiyon komponentlerinin birbirine oranının tespiti gerektiğinden ilk olarak reaksiyonun dien komponenti durumunda bulunan tall yağı örneklerinin dien değerleri analitik olarak bulunmuştur.

Ancak ilk yapılan deneylerde tall yağı örneklerinde standart yöntemlerden biri olan Ellis-Jones (104) yöntemiyle dien değerlerinin sahil olarak tespiti mümkün olmamıştır. Bilindiği gibi Ellis-Jones yönteminde çözücü olarak k.n. 110°C olan toluen kullanılmaktadır. Bu sebeple reaksiyon sıcaklığı pratik olarak 110 °C ın üzerine çıkmaz. Halbuki tall yağı konjüge reçine asitlerinden sadece levopimarik asit maleik anhidrit ile oda sıcaklığında addukt vermekte (87) iken tall yağında mevcut bulunan diğer konjüge reçine asitleri ise ancak 150 °C ın üstünde maleik anhidrit ile reaksiyona girebilmektedir (105). Bu sebepten toluen yerine, 150 °C dan daha yüksek kaynama noktalı, inert, su ile karışmayan ve reaktanları çözebilen bir çözücü aranmıştır. Bu şartlara uygun çözücü olarak sikloheksanon (k.n. 155 °C) bulunmuştur.

Sadece toluen yerine sikloheksanon değişikliği yapılmış olan Ellis-Jones yöntemiyle tall yağı örneklerinin dien değerleri:

Dalaman tall yağı için: 33,10
Çaycuma " " " : 30,85

bulunmuştur. Gerçekleştirilen bu değişiklik ile Ellis-Jones dien değeri tayin yöntemi, tall yağı ve benzeri maddelere uygulanabilir hale getirilmiştir ve bu uygulama ile tall yağının dien değeri bu çalışmada açıklığa kavuşturulmuştur.

Deneyssel olarak saptanmış olan bu dien değerlerinden, tall yağı örneklerinin içerdiği konjüge çift bağlara teorik olarak bağlanması gereken inden-kumaron miktarı hesaplanmıştır. Deneylerin ilk bölümünde, bu teorik inden-kumaron miktarının %100 fazlası kadar inden-kumaron ile çalışılmıştır. Yapılan hesaplamaların sonucu Cetvel 2.10 da açıklanmıştır.

CETVEL 2.10 Dien değerlerine göre 100'er gramlık tall yağı örneklerine katılması gereken inden-kumaron miktarları

Tall yağı örneğinin dien değeri	Dien değerine göre bağlanması gereken %100-lük inden-kumaron (teorik) miktarı (gram)	Teorik değer %100 fazlası ile katılması gereken %100-lük inden-kumaron miktarı (gram)	%80-lik teknik inden-kumaron- dan alınması gereken pratik miktar (gram)
Dalaman: 33,10	15,12	30,24	37,80
Çaycuma: 30,85	14,09	28,14	35,23

Sonuç olarak Dalaman tall yağı:inden-kumaron oranı 73:27, Çaycuma tall yağı:inden-kumaron oranı ise 74:26 olarak belirlenmiştir.

2.3.2 DENEYSEL ÇALIŞMA VE DEĞERLENDİRME YÖNTEMİ

Deney düzeninin geliştirilmesinden sonra; her iki tall yağı için belirlenen reaktan oranında, 8-24 saatlik bir ısıtma süresinde sırası ile, 185 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve 280 °C larda deney serileri yürütülmüştür.

Deneylerin değerlendirmesini yapabilmek amacı ile, her bir kopolimerizasyon reaksiyonu için ayrı ayrı aşağıdaki analizler ve hesaplamalar yapılmıştır:

Önce, otoklavda belirli bir saat ısıtmadan sonra doğrudan doğruya reaksiyondan alınan karışımın 20 °C daki viskozitesi, yoğunluğu, refraksiyon değeri gibi fiziksel özellikleri ile asit ve dien değerleri deneysel olarak bulunmuştur. Daha sonra, reaksiyondan elde edilen bu karışımdan alınan numuneler rotatif evaporatörde vakum altında sabit tartıma kadar ısıtılarak (135 °C, 3-4 mm Hg basıncında) uçucu kısımlarından kurtarılmıştır. Böylece ortamda reaksiyona girmeden geriye kalan inden-kumaron fazlasının giderilmesi sağlanmış ve bakiye olarak kalan, tall yağlarının inden-kumaron kopolimerizasyonu olarak kabul edilmiştir.

Kopolimerizat bileşimlerinin aydınlatılmasında etkin bir yöntem olması nedeniyle kopolimerizatin asit değerine bakılmıştır (106). Deneysel olarak tespit edilen bu asit değerinden hareketle kopolimerizattaki tall yağı ve bağlı inden-kumaron yüzdelere geçilmiştir. Çünkü, tall yağı ile inden-kumaron arasındaki reaksiyon karboksil grupları üzerinden değil büyük bir ihtimal ile inden-kumaronun konjüge çift bağlara katılması yolu ile gerçekleşmektedir. O halde, kopolimerizat asit değerinin tall yağının orijinal asit değerine oranının 100 ile çarpımıyla, o kopolimerizattaki tall yağı yüzdesi bulunmalıdır:

$$\text{Kopolimerizattaki tall yağı \% - si} = \frac{A_{\text{kop.}}}{A_o} \times 100 \quad (1)$$

Burada:

$A_{\text{kop.}}$ = Kopolimerizatin asit değeri

A_o = Tall yağının orijinal asit değeri'dir.

(1) no.lu eşitlikten,

$$\text{Kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron \% - si} = 100 - (\text{Kopolimerizattaki tall yağı \% - si}) \quad (2)$$

bulunur.

Teorik olarak, otoklava alınan tall yağı ile inden-kumaron karışımının, reaksiyondan önce ve sonraki asit değerleri eşit olmalıdır. Fakat deneysel olarak, reaksiyondan alınan karışımların asit değerleri genel olarak daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç tall yağının söz konusu deneysel koşullarda yan reaksiyonlara (dekarboksilasyona ve termal homopolimerizasyona) uğradığını göstermektedir (107, 108). Bu sebeble herbir kopolimerizasyon deneyi için, tall yağından oluşan bu çeşit yan reaksiyonlar arasında dekarboksillenme yüzdesi hesaplama yolu ile bulunmuştur. Bunun için, otoklava alınan karışımın reaksiyon öncesi asit değerine ilaveten reaksiyon sonrası asit değeri de deneysel olarak saptanmıştır. Asit değerindeki azalma yüzdesi, dekarboksillenme yüzdesi olarak değerlendirilmiştir.

Dekarboksillenme sonucu tall yağının asit değerindeki azalma yüzdesi (T. A. D. A. \% - si) aşağıda açıklanan şekilde hesaplanmıştır:

$$T. A. D. A. \% - si = \frac{A_b - A_s}{A_b} \times 100 \quad (3)$$

Burada,

A_b = Reaksiyona verilen karışımın asit değeri

A_s = Reaksiyondan alınan karışımın asit değeri'dir.

Tall yağının asit değerindeki mutlak azalma (T. A. D. M. A.) ise aşağıda belirtilen şekilde ifade edilebilir:

$$T. A. D. M. A. = A_o \times (T. A. D. A. \% - si) \quad (4)$$

Reaksiyon sonunda tall yağının hesaplanan asit değeri ($A_{hes.}$):

$$A_{hes.} = A_o - (T. A. D. M. A.) \quad (5)$$

olmalıdır.

Kopolimerizat bileşiminin bulunmasında, dekarboksillenme sonucu tall yağının asit değerindeki azalma dikkate alınarak aşağıda belirtilen şekilde bir düzeltme yapılmıştır. (1) no.lu eşitliğin paydasında yer alan tall yağının orijinal asit değeri (A_o) yerine, tall yağının reaksiyon sonunda hesaplanan asit değeri ($A_{hes.}$) kullanılmıştır:

$$Kopolimerizattaki tall yağı \% - si = \frac{A_{kop.}}{A_{hes.}} \times 100 \quad (6)$$

Tüm kopolimerizasyon deneylerinde, tall yağı ile inden-kumaron reaksiyon ürünlerinin reaksiyon componentleri bakımından bileşimleri (6) ve (2) no.lu eşitliklerden yararlanılarak hesaplama yolu ile çıkarılmıştır.

Ayrıca, her deney için, otoklava alınan orijinal inden-kumaron miktarı esasına göre reaksiyona katılan inden-kumaron yüzdesi de hesaplanmıştır.

2.3.3 BİR ÇALIŞMA ÖRNEĞİ ÜZERİNDE DENEY VE HESAPLAMA AYRINTILARI

a) Örneğin hazırlanması ve özellikleri:

Tall yağı örnekleri ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonlarında takip edilen deneysel çalışma yönteminin ayrıntısı ve elde edilen deneysel neticelerin değerlendirilmesi aşağıda sunulan ve her türlü çalışma koşulları aşağıda açıklanan tipik bir örnek için belirtilmiştir:

Şekil 2.5 de gösterilen cam otoklava,

"26,8 gram Dalaman tall yağı (asit değ. 165,1) ve 9,85 gram teknik inden-kumaron"

karışımı alınmış ve otoklavın kapağının sıkıca kapatıldığına emin olunduktan sonra normal sıcaklıktaki etüve yerleştirilmiştir ve 240 °C a ayarlanmış olan elektrikli etüv ısıtılmaya başlanmıştır. Etüv sıcaklığının 240 °C a ulaştığı an (ısıtılmaya başlandığı andan itibaren yaklaşık 1 saat sonra) itibari reaksiyon başlangıcı olarak kaydedilmiştir. 8 saat sonra etüvün ısıtma devresi kapatılmış ve otoklav, kapağı kapalı etüv içinde kendi kendine çok yavaş olarak soğumaya bırakılmıştır. Etüvden alınan ve soğumuş bulunan otoklavın kapağı açıldıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımının doğrudan doğruya fiziksel özelliklerine bakılmıştır. Elde edilen örnek için bulunan deney sonuçları aşağıda belirtilmiştir:

20 °C daki,
Viskozite : 15,27 Poise
Yoğunluk : 0,9931 g/ml
Refraksiyon
değeri, n_D^{20} : 1,5424

Yine, reaksiyondan alınan bu karışımda direkt olarak asit ve dien değerleri deneysel olarak aşağıda açıklanan şekilde saptanmıştır:

Numune No.	Numune miktarı(g)	0,0946 n KOH çözeltisi sarfiyatı(ml)	Bulunan asit değeri
1	0,5686	12,75	119,00
2	0,3716	8,35	119,25
ortalama	-	-	119,13

böylece ortalama asit değeri (A_s) 119,13 olarak bulunmuştur. Aynı karışımın ortalama dien değeri ise 11,10 olarak tespit edilmiştir:

Numune No.	Numune miktarı(g)	0,5484 n NaOH çözeltisi sarfiyatı(ml)	Bulunan dien değeri
1	3,9511	22,55	11,36
2	3,8876	22,95	10,83
şahit			
sarfiyatı	-	29,00	-
ortalama	-	-	11,10

Daha sonra yine bu karışımdan her tayin için alınan numuneler rotatif evaporatörde vakum altında sabit tartıma kadar ısıtılarak (135 °C da gliserin banyosunda, 3-4 mm Hg basıncında) uçucu kısımlarından kurtarılmıştır. Böylece Dalaman tall yağının inden-kumaron ile 240 °C da, 8 saatlik ısıtma sonunda vermiş olduğu kopolimerizatin analiz örnekleri elde edilmiştir ve bu örneklerin asit değeri yeniden tespit edilmiştir:

Numune No.	Reaksiyon ürünü miktarı(g)	Kopolimerizat miktarı(g)	0,0946 n KOH-çözeltisi sarfiyatı(ml)	Kopolimerizatin asit değeri
1	1,1314	1,0097	25,45	133,77
2	0,7550	0,6790	16,95	132,48
ortalama	-	-	-	133,13

Yukardaki açıklanan deneyler sonucunda kopolimerizatin ortalama asit değeri ($A_{kop.}$) 133,13 olarak saptanmıştır.

b) Kopolimerizat bileşiminin hesaplanması:

Reaksiyona verilen karışımın asit değeri(A_s): 120,30
Reaksiyondan alınan " " " (A_s^b): 119,13

olduğuna göre, dekarboksilasyon yüzdesi yani tall yağının asit değerindeki azalma yüzdesi (T. A. D. A. %-si) (3) no.lu eşitlikten:

$$T. A. D. A. \% - si = \frac{120,30 - 119,13}{120,30} \times 100 = \% \underline{0,96}$$

olarak hesaplanmıştır.

Aynı şekilde, (4) ve (5) no.lu eşitlikler yardımıyla sırasıyla tall yağının asit değerindeki mutlak azalma (T. A. D. M. A.) ve reaksiyon sonunda tall yağının hesaplanan asit değeri ($A_{hes.}$) bulunmuştur:

$$T. A. D. M. A. = 165,1 \times 0,0096 = \underline{1,58}$$

$$A_{hes.} = 165,1 - 1,58 = \underline{163,52}$$

Buradan,

$$\text{Kopolimerizattaki tall yağı} \% - si = \frac{133,13}{163,52} \times 100$$

$$" " = \% \underline{81,42}$$

$$\text{Kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron} \% - si = 100 - 81,42$$

$$" " = \% \underline{18,58}$$

olarak hesaplanmıştır.

c) Başlangıçtaki örnek miktarı esasına göre reaksiyona katılan inden-kumaron yüzdesinin hesabı:

Reaksiyona verilen karışımın bileşimi:

% 73,12 Dalaman tall yağı

% 26,88 teknik inden-kumaron'dur.

Kopolimerizat bileşimi:

% 81,42 Dalaman tall yağı

% 18,58 Bağlı inden-kumaron'dur.

100 gram tall yağı esas alınır:

Reaksiyona verilen karışım, 100 gram tall yağına 36,75 gram inden-kumaron ilave edilmiştir. Diğer taraftan,

kopolimerizatta 100 gram tall yağına 22,82 gram inden-kumaron bağlanmıştır.

0 halde,

a) % 80-lik teknik inden-kumaron'a göre:

$$\text{Reaksiyona katılan inden-kumaron \% -si} = \frac{22,82}{36,75} \times 100 = \% \underline{62,10}$$

b) % 100-lük inden-kumaron'a göre:

$$\begin{aligned} \text{Reaksiyona katılan inden-kumaron \% -si} &= \frac{22,82}{36,75 \times 0,80} \times 100 \\ &= \% \underline{77,62} \text{ 'dir.} \end{aligned}$$

2.3.4 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞI ÖRNEKLERİ İLE İNDEN-KUMARON ARASINDAKİ REAKSİYONUN YÜRÜYÜŞÜNE TEMPERATÜRÜN ETKİSİ

a) Deneyssel sonuçlar:

Bu bölümde, temperaturün reaksiyon yürüyüşü ve ürün bileşimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Her iki tall yağı örneği için belirlenen reaktan oranında; 8 saatlik bir sürede sırası ile, 185 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve 280 °C larda deney serileri yürütülmüştür.

Bu birinci seri deneylere ait toplu neticeler Cetvel 2.11, 2.12, 2.13 ve 2.14 de verilmiştir.

Cetvel 2.11 - 2.14 de sunulan değerlerin, bir taraftan reaksiyon temperaturüne ve diğer taraftan zamana bağımlılığı Şekil 2.7- 2.13 deki eğriler ile ifade edilmiştir (bak. sayfa 47, 48, 49 ve 50).

CETVEL 2.11 Dalaman tall yağı::inden-kumaronan 73:27 reaktan oranında,
185 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve 280 °C da ve 8 saat ısıtma
süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

Reaksiyona verilen karışım	185 °C da alınan reaksiyon ürünü	220 °C da alınan reaksiyon ürünü	240 °C da alınan reaksiyon ürünü	260 °C da alınan reaksiyon ürünü	280 °C da alınan reaksiyon ürünü
Dien değeri	24,80	22,45	16,08	11,10	10,05
Viskozite 20 °C, Poise	2,90	3,18	7,87	15,27	16,56
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9815	0,9828	0,9898	0,9931	0,9945
Refraksiyon değeri, n_D^{20}	1,5372	1,5380	1,5400	1,5424	1,5436
Asit değeri	120,30	119,89	119,44	119,14	118,55
					117,56

CETVEL 2.12 Dalaman tall yağı:inden-kumaron 73:27 reaktan oranında,
 185 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve 280 °C da ve 8 saat ısıtma
 süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını
 giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	185 °C da elde edilen kopolimeri- zat	220 °C da elde edilen kopolimeri- zat	240 °C da elde edilen kopolimeri- zat	260 °C da elde edilen kopolimeri- zat	280 °C da elde edilen kopolimeri- zat
Asit değeri	148,00	140,24	133,13	129,97	128,49
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	10,05	14,46	18,58	20,10	20,37
Dekarboksilasyon oranı (%)	0,34	0,71	0,96	1,45	2,28
Reaksiyona katılan inden- kumaron oranı (%)	(a) 29,94 (b) 37,42	45,38 56,73	62,10 77,62	68,39 85,49	69,19 86,48

(a) % 80-lük teknik inden-kumaron göre;
 (b) % 100-lük inden-kumaron göre.

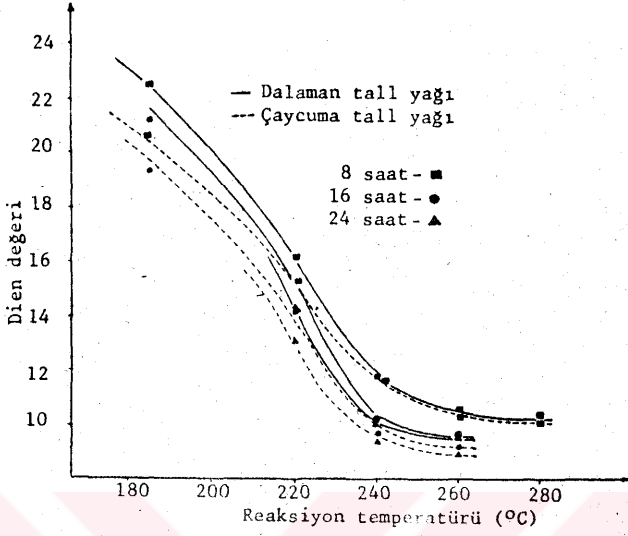
CETVEL 2.13 Çaycuma talı yağı:inden-kumaronan 74:26 reaktan oranında, 185 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve 280 °C da ve 8 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	185 °C da alınan reaksiyon ürünü	220 °C da alınan reaksiyon ürünü	240 °C da alınan reaksiyon ürünü	260 °C da alınan reaksiyon ürünü	280 °C da alınan reaksiyon ürünü
Dien değeri	22,21	20,61	15,29	11,81	10,21	10,05
Viskozite 20 °C, Poise	1,30	1,98	4,68	8,94	10,17	10,39
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9806	0,9813	0,9875	0,9913	0,9921	0,9932
Refraksiyon değeri, n_D^{20}	1,5357	1,5364	1,5385	1,5404	1,5412	1,5414
Asit değeri	109,73	109,66	109,18	109,05	108,39	108,02

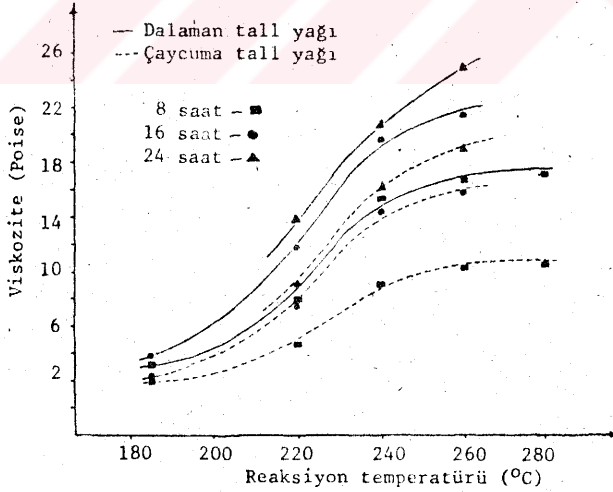
CETVEL 2,14 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 74:26 reaktan oranında,
185 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C ve 280 °C da ve 8 saat ısıtma
süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını
giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	185 °C da elde edilen kopolimeri- zat	220 °C da elde edilen kopolimeri- zat	240 °C da elde edilen kopolimeri- zat	260 °C da elde edilen kopolimeri- zat	280 °C da elde edilen kopolimeri- zat
Asit değeri	135,16	128,42	122,91	118,82	117,72
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	8,98	13,09	16,72	19,00	19,47
Dekarboksilasyon oranı (%)	-	0,49	0,62	1,22	1,56
Reaksiyona katılan inden- kumaron oranı (%)	(a) 28,00 (b) 35,00	41,18 51,47	54,62 68,28	63,54 79,42	65,39 81,74

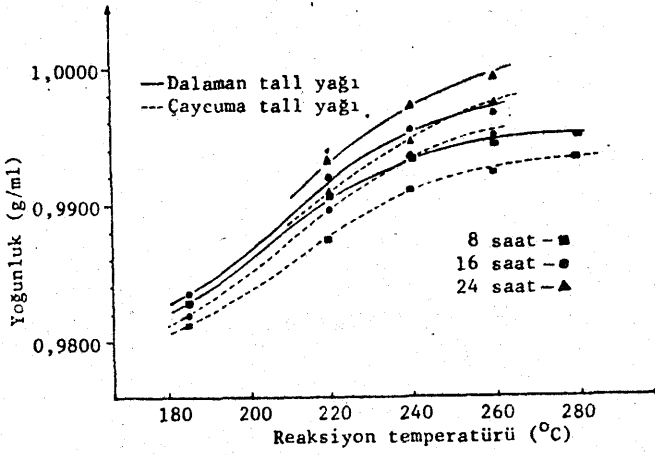
(a) % 80-lük teknik inden-kumaron göre;
(b) % 100-lük inden-kumaron göre.



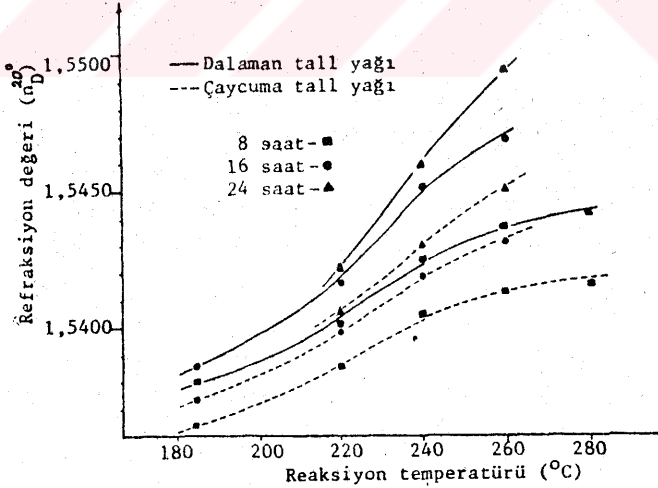
ŞEKİL 2.7 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda dien değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi



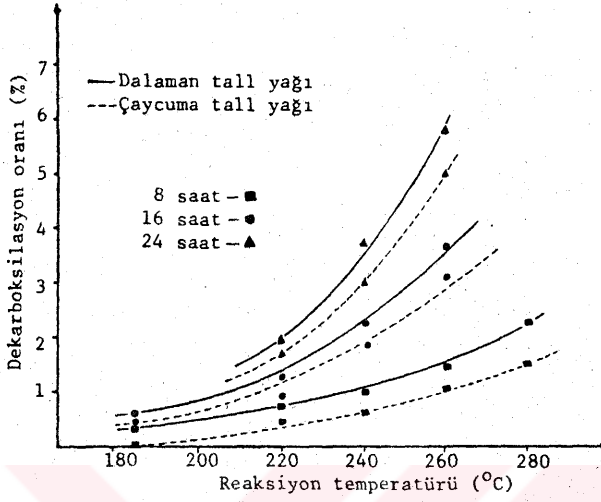
ŞEKİL 2.8 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda viskozitenin sıcaklığa bağlı olarak değişimi



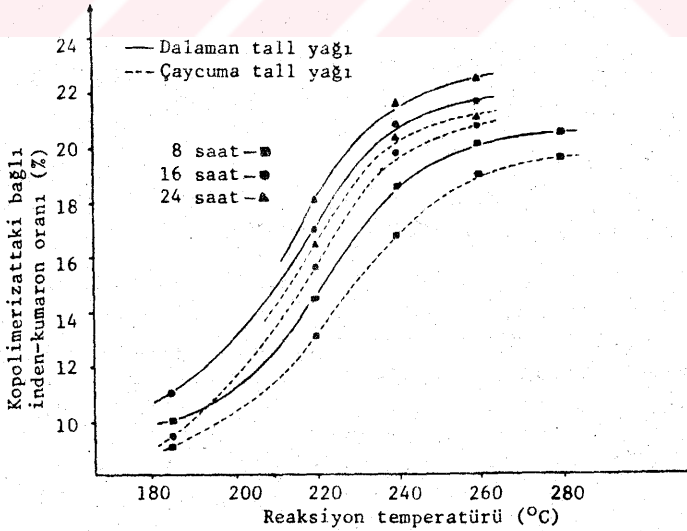
ŞEKİL 2.9 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda yoğunluğun temperature bağlı olarak değişimi



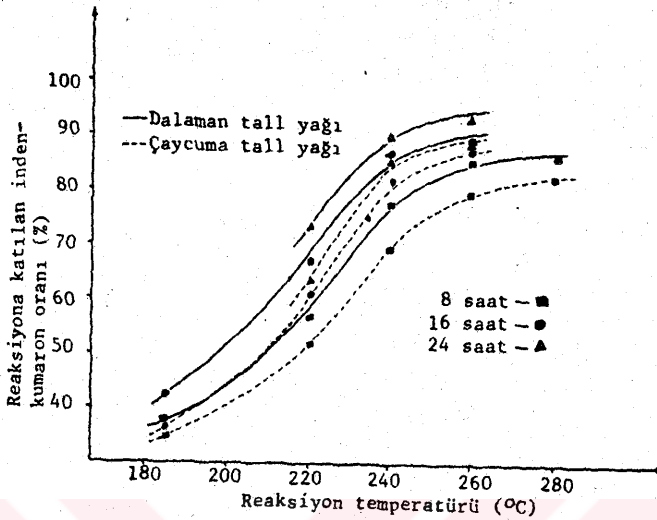
ŞEKİL 2.10 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda refraksiyon değerinin temperature bağlı olarak değişimi



ŞEKİL 2.11 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda dekarboksilasyon oranının temperature bağlı olarak değişimi



ŞEKİL 2.12 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron miktarının temperature bağlı olarak değişimi



ŞEKİL 2.13 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda reaksiyona katılan inden-kumaron oranının temperature bağlı olarak değişimi

b) Deneysel sonuçların yorumu:

Genel olarak, her iki tall yağı örneği için tüm eğriler birbirleri ile çok yakın uyumluluk göstermektedir.

Şekil 2.7 de, 185-260 °C arasında dien değerlerinde görülen şiddetli azalma temperatur arttıkça konjüge çift bağlara katılan inden-kumaron miktarının da arttığının bir işaretidir. Temperaturün 260 °C ın üstüne çıkmasından sonra ise her iki tall yağı örneği için reaksiyondan alınan karışımların dien değerlerinde değişim pratik olarak görülmemektedir.

Şekil 2.12 ve 2.13 deki eğrilerden de aynı sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron (Şekil 2.12) ile reaksiyona katılan inden-kumaron (Şekil 2.13) yüzdelerinde 260 °C a kadar hızlı bir yükselme görülmektedir. 260 °C dan sonra ise hem kopolimerizat bileşiminde hem de reaksiyona katılan inden-kumaron miktarında büyük bir değişim yoktur.

Yine, aynı şekilde reaksiyondan alınan karışımların fiziksel özelliklerinde de (viskozite, yoğunluk, refraksiyon değeri) temperature bağlı olarak bariz artışlar görülmekte-

dir. Viskozite değerlerinin 240°C dan sonra, yoğunluk ve refraksiyon değerlerinin ise 260°C dan sonra pratik olarak sabit kaldığı kabul edilebilir.

Netice olarak, $185-260^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıkların tall yağları ile inden-kumaron arasındaki reaksiyonun yürüyüşüne etkisi çoktur. Sıcaklık arttıkça tall yağları ile reaksiyona giren inden-kumaron miktarında çoğalma meydana gelmektedir. 260°C dan sonra ise reaksiyon hızı yavaşlamaktadır.

Diğer taraftan, tall yağlarının dekarboksilasyonu ve termal homopolimerizasyonu da sıcaklıkla hızla artmaktadır. Özellikle daha yüksek oranda reçine asidi içeren Dalaman tall yağı ile yürütülmüş deneylerde bu artış daha fazladır (bak, Şekil 2.11).

2.3.5 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI İLE İNDEN-KUMARON ARASINDAKİ REAKSİYONUN YÜRÜYÜŞÜNE ISITMA SÜRESİNİN ETKİSİ

a) 16 saatlik ısıtma süresi için deneysel sonuçlar:

Bu bölümde, söz konusu reaksiyonun yürüyüşüne ısıtma süresinin etkisi araştırılmıştır. 8 saatlik sürede gerçekleştirilen reaksiyona 260°C lık sıcaklığın üstünde pratik olarak sıcaklığın etkisinin kalmadığı görüldüğünden, reaksiyon süresinin, reaksiyonun ilerleyişi üzerine olan etkisini incelemek amacıyla, $185-260^{\circ}\text{C}$ lar arasında iki deney serisi daha yürütülmüştür.

Her iki tall yağı örneği için daha evvelce belirlenen reaktan oranında, ilk olarak 16 saatlik bir sürede 185°C , 220°C , 240°C ve 260°C larda deneyler yapılmıştır.

Bu deneylere ait neticeler toplu olarak Cetvel 2.15-2.18 de verilmiştir. Yine bu cetvellerde yer alan değerlerin tekabül ettikleri sıcaklığa karşı taşınması ile elde edilen eğriler Şekil 2.7 - 2.13 de grafik halinde sunulmuştur (bak. sayfa 47, 48, 49 ve 50).

CETVEL 2.15 Dalaman tall yağı:inden-kumaronan 73:27 reaktan oranında,
185 °C, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 16 saat ısıtma
süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özelliklikleri

	Reaksiyona verilen karışım	185 °C da alınan reaksiyon ürünü	220 °C da alınan reaksiyon ürünü	240 °C da alınan reaksiyon ürünü	260 °C da alınan reaksiyon ürünü
Dien değeri	24,80	20,89	15,20	10,14	9,52
Viskozite 20 °C, Poise	2,90	3,58	11,72	19,60	21,43
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9815	0,9835	0,9920	0,9954	0,9966
Refraksiyon değeri, n_D^{20}	1,5372	1,5386	1,5416	1,5451	1,5469
Asit değeri	120,30	119,58	118,71	117,52	115,90

CETVEL 2.16 Dalaman tall yağı:inden-kumaron 73:27 reaktan oranında, 185 °C, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 16 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	185 °C da elde edilen kopolimeri-zat	220 °C da elde edilen kopolimeri-zat	240 °C da elde edilen kopolimeri-zat	260 °C da elde edilen kopolimeri-zat
Asit değeri	145,82	135,41	127,77	125,13
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	11,14	16,89	20,78	21,33
Dekarboksilasyon oranı (%)	0,60	1,32	2,31	3,66
Reaksiyona katılan inden-kumaron oranı (%)	(a) 34,23 (b) 42,80	53,47 66,84	69,45 86,80	70,58 88,22

(a) % 80-lük teknik inden-kumaron göre;
(b) % 100-lük inden-kumaron göre.

CETVEL 2.17 Çaycuma tall yağı:inden-kumarondan 74:26 reaktan oranında, 185 °C, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 16 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	185 °C da alınan reaksiyon ürünü	220 °C da alınan reaksiyon ürünü	240 °C da alınan reaksiyon ürünü	260 °C da alınan reaksiyon ürünü
Dien değeri	22,21	20,23	14,09	9,54	9,06
Viskozite 20 °C, Poise	1,30	2,20	7,50	14,29	15,82
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9806	0,9819	0,9896	0,9933	0,9944
Refraksiyon değeri, n_D^{20}	1,5357	1,5374	1,5398	1,5419	1,5430
Asit değeri	109,73	109,20	108,64	107,66	106,12

CETVEL 2.18 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 74:26 reaktan oranında, 185 °C, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 16 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özelliklikleri

	185 °C da elde edilen kopolimeri- zat	220 °C da elde edilen kopolimeri- zat	240 °C da elde edilen kopolimeri- zat	260 °C da elde edilen kopolimeri- zat
Asit değeri	134,08	124,16	116,93	113,78
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	9,28	15,55	19,75	20,77
Dekarboksilasyon oranı (%)	0,48	0,99	1,89	3,29
Reaksiyona katılan inden- kumaron oranı (%)	(a) 28,12 (b) 35,15	48,46 60,58	67,48 84,34	69,84 87,31

(a) % 80-lük teknik inden-kumaron göre;

(b) % 100-lük inden-kumaron göre.

b) 16 saatlik ısıtma süresi için deneysel sonuçların yorumu:

Şekil 2.7 - 2.13 de yer alan 16 saatlik deneylere ait tüm eğriler, her iki tall yağı örneği için geçerli olmak üzere, reaksiyon süresinin uzatılmasıyla tall yağları ile inden-kumaron arasındaki reaksiyonun ilerlediğini göstermektedir. 185°C da yürütülen deneylerde bu ilerlemenin oldukça az olmasına karşılık 220 °C, 240 °C ve 260 °C larda yürütülen deneyler için reaksiyonun oluşumu önemli derecede çoğalma göstermektedir.

Şekil 2.7, 2.12 ve 2.13 de görüldüğü gibi, 16 saat sonra alınan karışımların dien değerlerini, yani kopolimerizasyontaki bağlı inden-kumaron yüzdesini belirliyen eğriler 240 °C dan sonra asimptotik olmaya başlamıştır. Buna karşılık, bu karışımların viskozite, yoğunluk ve refraksiyon değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri 240°C dan sonrada artış göstermektedir. (bak. Şekil 2.8, 2.9, 2.10). Fiziksel özelliklerde görülen bu artış tall yağlarının dekarboksilasyon ve termal homopolimerizasyon reaksiyonları ile izah edilebilir. Çünkü Şekil 2.11 de, tall yağlarının bu yan reaksiyonlarından dekarboksillenme reaksiyonunun zamanla hızla arttığı açıkça görülmektedir.

c) 24 saatlik ısıtma süresi için deneysel sonuçlar:

Reaksiyon süresini daha da uzatmakla hem tall yağının inden-kumaron ile olan reaksiyonunun hem de yan reaksiyonlarının nasıl ilerleyeceğini incelemek amacıyla ilave bir deney serisi daha yürütülmüştür. Her iki tall yağı örneği için daha evvelce belirlenen reaktan oranında hazırlanmış karışımlara, 220 °C, 240 °C ve 260 °C larda bu defa 24 saatlik bir süre için ısıtma uygulanmıştır.

24 saatlik bu deneylere ait neticeler toplu olarak Cetvel 2.19 - 2.22 de verilmiştir. Yine, elde edilen özellikler için bu cetvellerde yer alan neticelere ait eğriler Şekil 2.7-2.13 de toplanmıştır (bak. sayfa 47, 48, 49 ve 50).

CETVEL 2.19 Dalaman tall yağı:inden-kumaronadan 73:27 reaktan oranında, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 24 saatlik ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	220 °C da alınan reaksiyon ürünü	240 °C da alınan reaksiyon ürünü	260 °C da alınan reaksiyon ürünü
Dien değeri	24,8	14,24	10,0	9,73
Viskozite 20 °C, Poise	2,90	13,77	20,70	26,09
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9817	0,9932	0,9971	0,9998
Refraksiyon değeri, n_D^{20}	1,5370	1,5421	1,5459	1,5506
Asit değeri	119,96	117,68	115,20	111,14

CETVEL 2.20 Dalaman tall yağı:inden-kumaronadan 73:27 reaktan oranında, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 24 saatlik ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	220 °C da elde edilen kopolimerizat	240 °C da elde edilen kopolimerizat	260 °C da elde edilen kopolimerizat
Asit değeri	132,25	123,86	117,94
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	18,10	21,62	22,64
Dekarboksilasyon oranı (%)	1,90	3,97	7,35
Reaksiyona katılan inden-kumaron oranı (a)	58,79	72,18	75,34
(b)	73,50	90,22	94,18
(%)			

(a) % 80-lik teknik inden-kumaronaya göre;
(b) % 100-lük inden-kumaronaya göre.

CETVEL 2.21 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 74:26 reaktan oranında, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 24 saatlik ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	220 °C da alınan reaksiyon ürünü	240 °C da alınan reaksiyon ürünü	260 °C da alınan reaksiyon ürünü
Dien değeri	22,21	13,11	9,33	8,91
Viskozite 20 °C, Poise	1,30	9,00	16,20	18,87
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9806	0,9908	0,9945	0,9963
Refraksiyon değeri, n_D^{20}	1,5357	1,5406	1,5430	1,5450
Asit değeri	109,01	107,13	105,72	103,64

CETVEL 2.22 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 74:26 reaktan oranında, 220 °C, 240 °C ve 260 °C da ve 24 saatlik ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	220 °C da elde edilen kopolimerizat	240 °C da elde edilen kopolimerizat	260 °C da elde edilen kopolimerizat
Asit değeri	121,39	114,08	110,78
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	16,36	20,34	21,11
Dekarboksilasyon oranı (%)	1,72	3,02	4,93
Reaksiyona katılan inden-kumaron oranı (a) (%)	50,50	67,61	70,59
(b) (%)	63,14	84,51	88,23

(a) % 80-lik teknik inden-kumaron göre;
(b) % 100-lük inden-kumaron göre.

d) 24 saatlik ısıtma süresi için deneysel sonuçların yorumu:

Şekil 2.7 -2.13 de yer alan 24 saatlik deneylere ait eğrilerin topluca incelenmesinde, reaksiyon süresinin 24 saate çıkarılmasıyla, dien değerindeki azalmanın (Şekil 2.7) ve kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron yüzdesi (Şekil 2.12) ile reaksiyona katılan inden-kumaron yüzdesindeki (Şekil 2.13) artmanın fazla olmadığı görülmüştür.

Buna karşılık tall yağı örneklerinin dekarboksilasyonunun hızla ilerlediği Şekil 2.11 de bariz olarak ortadadır. Yoğunluk (Şekil 2.9), viskozite (Şekil 2.8) ve refraksiyon değerlerindeki (Şekil 2.10) artışlar tall yağları ile inden-kumaronun muhtemelen yan reaksiyonlarının sonucudur.

e) Herbir kopolimerizasyon komponentinin yalnız başına 24 saatlik ısıtma süresinde değişimi:

Temperatür ve reaksiyon süresine bağlı olarak tall yağında oluşan dekarboksilasyon ve polimerizasyonu saptamak amacıyla, her iki cins tall yağı herhangi bir ikinci madde katılmadan tek başına otoklavda 24 saat süre ile 260 °C da ısıtılmıştır. Bundan sonra elde edilen kütleye Dalaman ve Çaycuma: inden-kumaron oranı aynı sıra ile 73:27 ve 74:26 olacak şekilde inden-kumaron ilave edilerek ürün hafif ısıtılarak çözülmüştür. Böylece elde edilen karışımların fiziksel özellikleri ile asit ve dien değerleri tayin edilmiştir. Bulunan deneysel neticeler Cetvel 2.23 de toplu olarak sunulmuştur.

Cetvel 2.23 incelendiğinde, ısıtıl işlem görmüş tall yağı örnekleri ile hazırlanmış karışımların orijinal karışımlara nazaran asit ve dien değerlerinde belli bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Buna karşılık viskozite de ise bariz bir yükselme olmuştur. Asit ve dien değerlerinin azalması ve viskozitenin artması, ısıtıl işlem sonucunda tall yağının içerdiği yağ ve reçine asitlerinde dekarboksilasyonun ve termal homopolimerizasyonun oluşması ile izah edilebilir (107, 108, 109, 110).

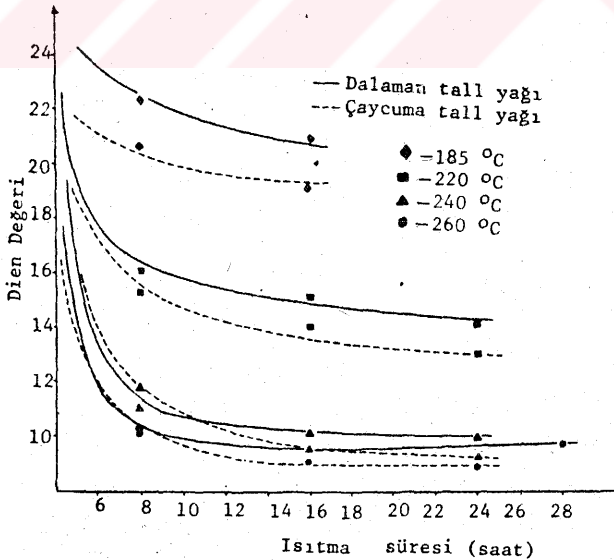
CETVEL 2.23 Yalnız başına 260 °C da 24 saat süre ile ısıt işlem görmüş ve görmemiş tall yağı örnekleri ile hazırlanan karışımların özellikleri

	D A L A M A N		Ç A Y C U M A	
	Isıtılmamış tall yağı ile hazırlanan karışım	Isıtılmış tall yağı ile hazırlanan karışım	Isıtılmamış tall yağı ile hazırlanan karışım	Isıtılmış tall yağı ile hazırlanan karışım
Dien değeri	24,8	22,89	22,21	20,70
Viskozite 20 °C, cP	289,9	387,7	130,1	234,4
Yoğunluk 20 °C, g/ml	0,9817	0,9842	0,9806	0,9821
Refraksiyon değeri, n _D ²⁰	1,5370	1,5384	1,5357	1,5371
Asit değeri	119,96	109,74	109,01	101,82
Dekarboksilasyon oranı (%)	-	10,65	-	8,72

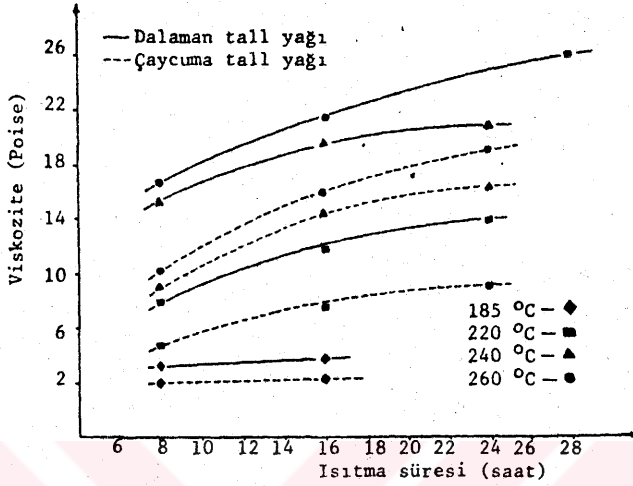
Literatürde, inden-kumaronun 200 °C a ısıtılması ile çok yavaş ilerleyen termal polimerizasyonundan bahsedilmektedir (111). Klaassens ve Gisolf'a göre indenin basınç altında yavaş yavaş ısıtılması ile 175 °C a ulaşıldığında polimerizasyon reaksiyonu patlama derecesine kadar ilerlemektedir (112). Bu gerekçe ile inden-kumaronun otoklavda katkısız olarak tek başına ısıtılarak termal polimerizasyonunun incelenmesinden sarfı nazar edilmiştir.

2.3.6 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI ÖRNEKLERİ İLE İNDEN-KUMARON ARASINDAKİ KOPOLİMERİZASYON REAKSİYONUNUN OPTİMUM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

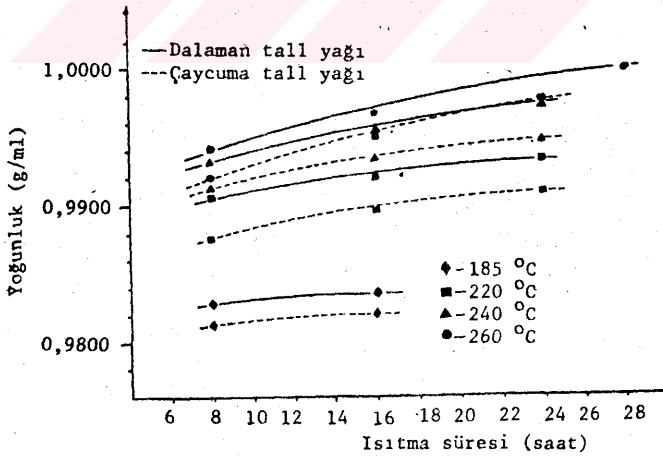
Isıtma süresinin kopolimerizasyon reaksiyonlarının yürüyüşüne olan etkisini daha iyi saptayabilmek için, 8, 16 ve 24 saatte ve ayrı ayrı 185 °C, 220 °C, 240 °C ve 260 °C lik sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve ayrıntıları daha evvelce açıklanan üç seri kopolimerizasyon deneylerinden alınan örneklerin tüm özelliklerinin ısıtma süresine bağlı olarak değişim grafikleri Şekil 2.14 - 2.20 de belirtilmiştir.



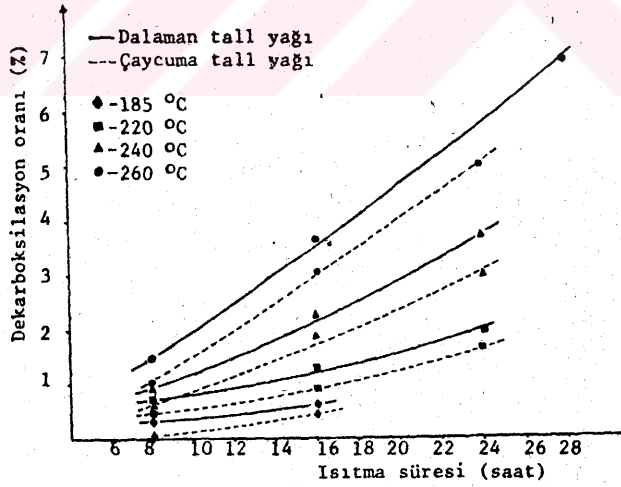
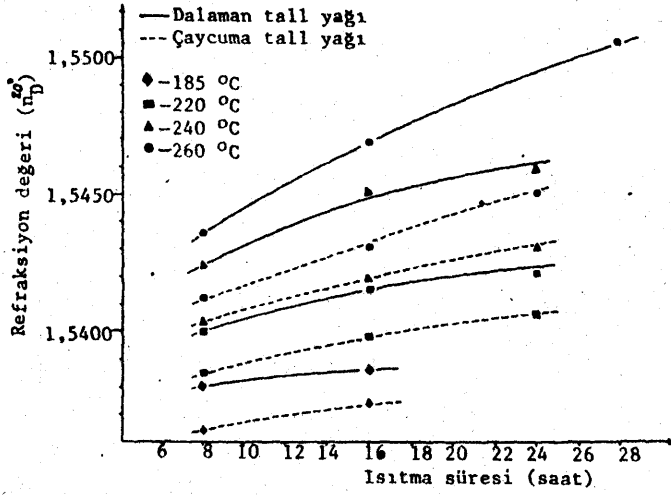
ŞEKİL 2.14 Tall yağ örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda dien değerlerinin ısıtma süresine bağlı olarak değişimi

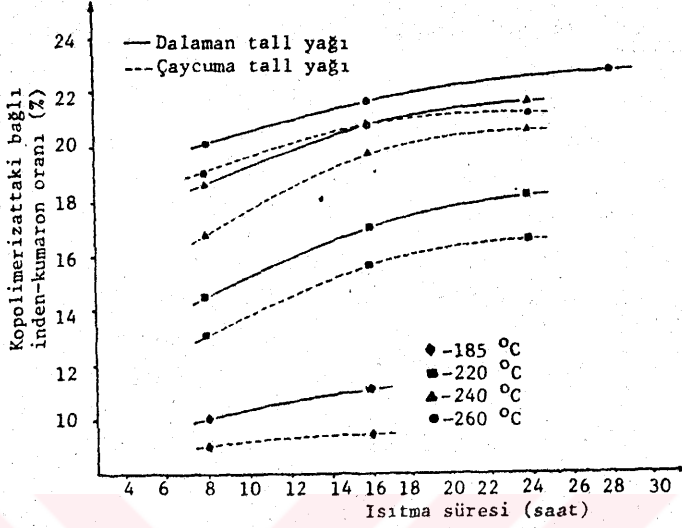


ŞEKİL 2.15 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda viskozitenin ısıtma süresine bağlı olarak değişimi

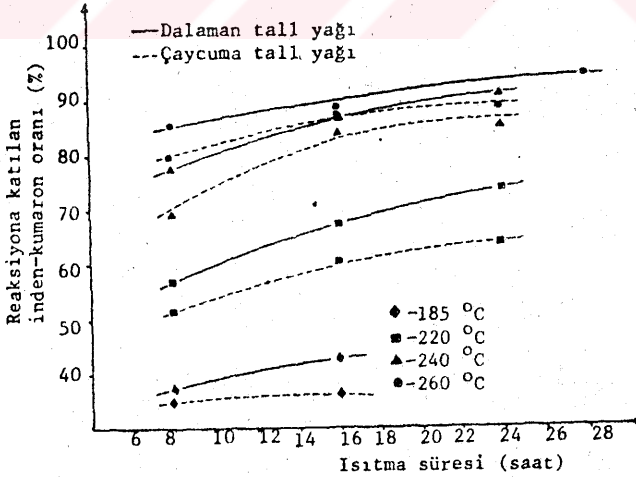


ŞEKİL 2.16 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda yoğunluğun ısıtma süresine bağlı olarak değişimi





ŞEKİL 2.19 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron miktarının ısıtma süresine bağlı olarak değişimi



ŞEKİL 2.20 Tall yağları örneklerinin inden-kumaron ile kopolimerizasyonunda reaksiyona katılan inden-kumaron oranının ısıtma süresine bağlı olarak değişimi

Tall yağı ile inden-kumaron kopolimerizasyonunda optimum koşulların seçiminde, tall yağı ile inden-kumaron arasındaki reaksiyonun mümkün olduğu kadar ilerlemiş olması, buna karşılık uzun ısıtma süresinin ve yüksek temperatur uygulamasının neden olduğu yan reaksiyonların önüne geçilmesi esas olarak alınır (113), Şekil 2.14 - 2.20 de yer alan tüm eğrilerden ortaya iki seçenek çıkar:

1. seçenek: Kopolimerizasyon reaksiyonunu 240 °C da 16. saat süre ile yürütmek,
2. seçenek: Kopolimerizasyon reaksiyonunu 260 °C da 12 saat süre ile yürütmek.

2.3.7 TALL YAĞI:İNDEN-KUMARON ORANININ KOPOLİMERİZASYON REAKSİYONUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE NİHAİ OPTİMUM KOŞULUN BELİRLENMESİ

a) Teorik yaklaşım:

Şimdiye kadarki deneylerde, bölüm 2.3.1 de izah edildiği gibi, 100 gram tall yağına teorik olarak bağlanması gereken inden-kumaron miktarının % 100 fazlasıyla çalışılmıştır. Dolayısıyla reaktan oranı olarak Dalaman ve Çaycuma tall yağı:inden-kumaron oranı sırasıyla 73:27 ve 74:26 olarak belirlenmişti.

Bu bölümde, hem reaktan oranını belirlemek hem de ortaya çıkan bu iki optimum koşul arasında seçim yapabilmek için iki seri kopolimerizasyon deneyi daha yürütülmüştür.

1. seri deneylerde tall yağına teorik miktarda inden-kumaron ilavesi yapılmıştır. 2. seri deneylerde ise tall yağına teorik miktarın % 200 fazlası ile inden-kumaron katılmıştır. Bu esastan hareketle hesaplanan yeni reaktan oranları Cetvel 2.24 de açıklanmıştır.

CETVEL 2.24 Dien değerlerine göre 100'er gramlık tall yağı örnekleri için belirlenen yeni reaktan oranlarının hesaplanması

1. seri deneyler için (teorik inden-kumaron oranına göre)

	Tall yağı örneğinin dien değeri	Dien değerine göre bağlanması gerekenden %100-lük inden-kumaron miktarı (teorik) (gram)	%80-lük teknik inden-kumaron alınması gerekenden pratik miktar (gram)
Dalaman	33,10	15,12	18,90
Çaycuma	30,85	14,09	17,61

2. seri deneyler için (% 200 fazlası ile inden-kumaron oranına göre)

	Tall yağı örneğinin dien değeri	Teorik değer %200 fazlası ile katılması gereken %100-lük inden- kumaron miktarı (gram)	%80-lük teknik inden-kumaron alınması gerekenden pratik miktar (gram)
Dalaman	33,10	60,48	75,60
Çaycuma	30,85	56,36	70,45

Cetvel 2.24 de açıklanan verilerin değerlendirilmesi ile:

1. seri deneyler için:

Dalaman tall yağı:inden-kumaron 86:14
Çaycuma " " : " " 85:15

2. seri deneyler için:

Dalaman tall yağı:inden-kumaron 57:43
Çaycuma " " : " " 59:41

reaktan oranlarının uygulanması gerekir.

b) Deneysel uygulamalar:

Teorik miktarda teknik inden-kumaron kullanılarak yürütülen 1. seri kopolimerizasyon deneylerinde, her iki tall yağı örneği için belirlenen yeni reaktan oranında hazırlanan karışımlar 240 °C da 16 saat süre ile ve 260 °C da ise 12 saat süre ile reaksiyona sokulmuştur. Bu deneylere ait neticeler Cetvel 2.25 - 2.28 de açıklanmıştır.

CETVEL 2.25 Dalaman tall yağı:inden-kumaron 86:14 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	29,17	14,38	14,88
Asit değeri	140,09	134,23	133,09

CETVEL 2.26 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 85:15 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	25,91	13,94	14,30
Asit değeri	125,05	120,53	120,06

CETVEL 2.27 Dalaman tall yağı:inden-kumaron 86:14 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	15,54	15,33
Asit değeri	139,79	138,41
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	11,34	11,46
Dekarboksilasyon oranı (%)	4,18	5,0
Reaksiyona katılan inden- (a)	68,51	68,90
kumaron oranı (%) (b)	85,61	86,15

CETVEL 2.28 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 85:15 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	15,96	16,06
Asit değeri	126,74	125,95
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	10,95	11,16
Dekarboksilasyon oranı (%)	3,61	3,99
Reaksiyona katılan inden- (a)	65,60	67,06
kumaron oranı (%) (b)	82,00	83,45

(a) % 80-lik teknik inden-kumaron göre;

(b) % 100-lük inden-kumaron göre.

Teorik miktarın % 200 fazlası oranında teknik inden-kumaron kullanılarak yürütülen 2. seri kopolimerizasyon deneylerinde, her iki tall yağı örneği için belirlenen bu yeni reaktan oranlarında hazırlanan karışımlar 240 °C da 16 saat süre ile ve 260 °C da ise 12 saat süre ile reaksiyona sokulmuştur. Bu deneylere ait neticeler Cetvel 2,29 - 2,32 de verilmiştir.

CETVEL 2.29 Dalaman tall yağı:inden-kumaron 57:43 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	19,23	9,40	9,54
Asit değeri	94,29	92,52	92,35

CETVEL 2.30 Çaycuma tall yağı:inden-kumaron 59:41 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin özellikleri

	Reaksiyona verilen karışım	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	19,20	9,17	9,32
Asit değeri	85,98	84,58	84,45

CETVEL 2.31 Dalaman tall yağı:inden-kumarondan 57:43 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	11,0	11,53
Asit değeri	124,14	123,51
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	23,11	23,36
Dekarboksilasyon oranı (%)	1,88	2,06
Reaksiyona katılan inden- (a)	41,15	41,62
kumaron oranı (%) (b)	51,44	52,03

CETVEL 2.32 Çaycuma tall yağı:inden-kumarondan 59:41 reaktan oranında, 240 °C da 16 saat ve 260 °C da 12 saat ısıtma süresinde alınan reaksiyon ürünlerinin uçucu kısımlarını giderdikten sonra kalan kopolimerizatların özellikleri

	240 °C da 16 saat ısıtma süresinde	260 °C da 12 saat ısıtma süresinde
Dien değeri	10,88	10,49
Asit değeri	113,14	112,88
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	22,11	22,17
Dekarboksilasyon oranı (%)	1,63	1,78
Reaksiyona katılan inden- (a)	40,52	40,57
kumaron oranı (%) (b)	50,65	50,69

(a) % 80-lük teknik inden-kumarona göre;
(b) % 100-lük inden-kumarona göre.

c) Deneysel sonuçların değerlendirilmesi:

1. ve 2. seri kopolimerizasyon deneylerine ait neticeler (bak. Cetvel 2.27, 2.28, 2.31 ve 2.32) birlikte incelendiğinde, her iki tall yağı örneğinde 260 °C da 12 saatlik ısıtma sonunda elde edilen kopolimerizatlar ile 240 °C da 16 saatlik ısıtma sonunda elde edilen kopolimerizatlar arasında gerçekten katılan inden-kumaron oranında çok az bir farklılık olduğu ortaya çıkar. Buna karşılık 260 °C daki uygulamada söz konusu kopolimerizatların dekarboksilasyonunda belli bir yükselme olmuştur. Böylece, istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunda sıcaklıktaki yükselme önemli bir faktör olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu gerekçe ile, tall yağı örnekleri ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyonda optimum reaksiyon sıcaklığı ve süresi için sırasıyla 240 °C ve 16 saat değerlerinin en uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

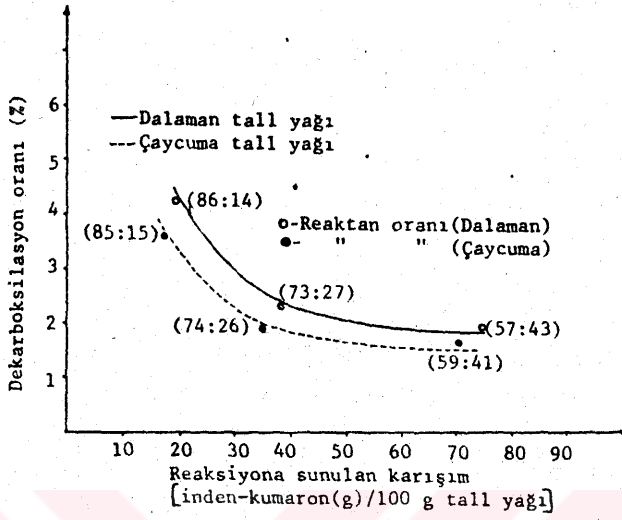
Buna göre optimum reaksiyon koşullarında uygun reaktan oranını da seçebilmek amacı ile her iki tall yağı örneği için bu belirlenen koşullarda üç farklı reaktan oranında yürütülmüş deneylere ait neticeler Cetvel 2.33 de biraraya toplanmıştır. Yine, Cetvel 2.33 deki değerler yardımı ile tall yağı örnekleri için dekarboksilasyon oranının ve kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron miktarının reaktan oranıyla değişimini temsil eden grafikler çizilmiştir (bak. Şekil 2.21 ve 2.22).

Bu sonuçlara göre: örneğin 100 gram tall yağı başına ilave edilen inden-kumaron miktarı arttırıldığında başlangıçta kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron yüzdesinde büyük bir artış görülmektedir (bak. Şekil 2.22). 70:30 tall yağı: inden-kumaron reaktan oranından sonra kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron yüzdesinde beklenen derecede artış olmamaktadır. Gerçekten Dalaman tall yağı için 73:27 ve 57:43 reaktan oranlarında, Çaycuma tall yağı için ise 74:26 ve 59:41 reaktan oranlarında yürütülen deneylerde elde edilen kopolimerizatların dien değerlerinde pratik olarak değişim yoktur. 57:43 ve 59:41 reaktan oranlarında yürütülmüş deneylerde elde edilen kopolimerizatlardaki bağlı inden-kumaron yüzdesindeki artış, aşağıda şematik olarak gösterilen inden-kumaronun tall yağına süstitasyonu sonucu olduğu düşünülebilir (51):

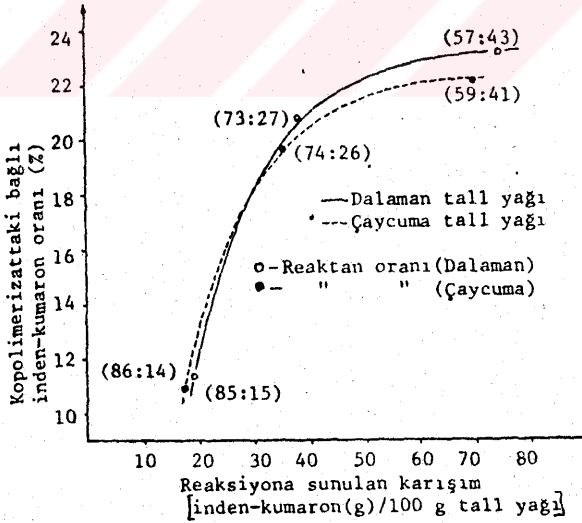
CETVEL 2.33 Her iki tall yağı örneği için çeşitli reaktan oranlarında optimum reaksiyon koşullarında (240 °C, 16 saat) yürütülen deneylerde elde edilen kopolimerizasyon özellikleri

	D A L A M A N	Ç A Y C U M A
Reaktan oranı	86:14 74:27 57:43	85:15 74:26 59:41
Dien değeri	15,54 11,53 11,00	15,96 10,77 10,88
Bağlı inden-kumaron oranı (%)	11,34 20,78 23,11	10,95 19,75 22,11
Dekarboksilasyon oranı (%)	4,18 2,31 1,88	3,61 1,89 1,63
Reaksiyona katılan inden-kumaron oranı (%)	68,51 69,45 41,15	65,60 67,48 40,52
	85,61 86,80 51,44	82,00 84,34 50,65

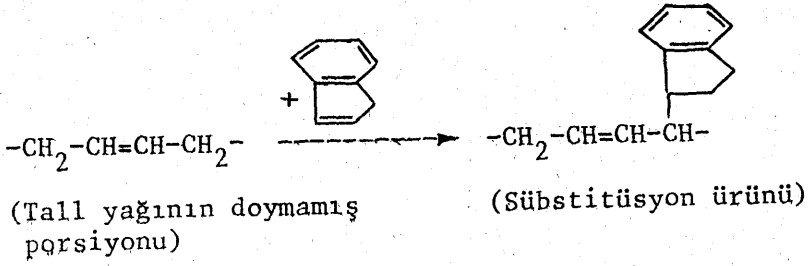
(a) % 80-lük teknik inden-kumaron göre;
 (b) % 100-lük inden-kumaron göre.



ŞEKİL 2.21 Optimum reaksiyon koşullarında yürütülmüş deneylerde dekarboksilasyon oranının reaktan oranı ile değişimi

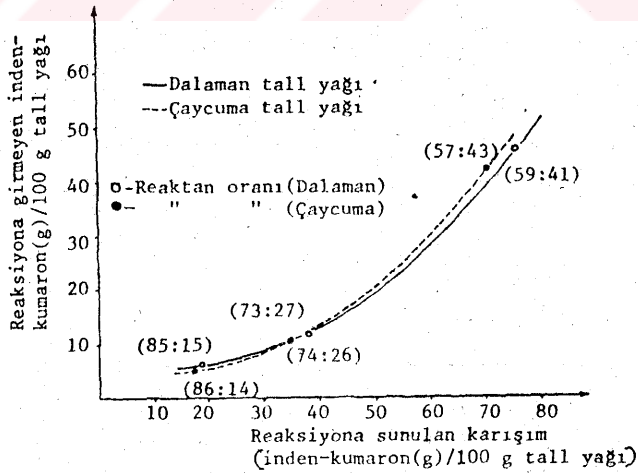


ŞEKİL 2.22 Optimum reaksiyon koşullarında yürütülen deneylerde kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron miktarının reaktan oranı ile değişimi



Şekil 2.21 den, reaksiyona verilen karışımlardaki inden-kumaron yüzdesinin artmasıyla dekarboksilasyonun azaldığı ortaya çıkmaktadır. Örneğin, 100 gram tall yağı başına 30 gramdan daha fazla inden-kumaron ilavesiyle yürütülen deneylerde pratik olarak inden-kumaron miktarının dekarboksilasyon üzerine etkisi olmamaktadır.

Optimum reaksiyon koşullarında çeşitli reaktan oranlarında yürütülen deney neticelerinin, reaksiyondan alınan karışımlarda reaksiyona girmeden kalan inden-kumaron miktarı açısından da değerlendirilmesi için Şekil 2.23 tertiplenmiştir.



ŞEKİL 2.23 Optimum reaksiyon koşullarında yürütülmüş deneylerde reaksiyona girmeden kalan inden-kumaron miktarının reaktan oranı ile değişimi

Şekil 2.23 e göre, örneğin 100 gram tall yağı başına 30-35 gram inden-kumaron ilavesiyle yürütülen deneylerde 10-12 gram inden-kumaron arta kalmaktadır. Reaksiyona verilen karışımdaki inden-kumaron miktarı 70-75 grama çıkarıldığında arta kalan inden-kumaron miktarı ise 40-45 grama ulaşmaktadır.

Şekil 2.21 - 2.23 ün topluca değerlendirilmesi ile, kopolimerizattaki inden-kumaron yüzdesinin yüksek olması yanında, dekarboksilasyon oranını ve arta kalan inden-kumaron miktarını asgari değerde tutmak amacıyla, Dalaman ve Çaycuma tall yağları için sırasıyla 73:27 ve 74:26 reaktan oranlarında (100 gram tall yağı başına 30-35 gram inden-kumaron ilavesinde) optimum reaksiyon koşullarında (240 °C, 16 saat) kopolimerizatların hazırlanması gerektiği nihai sonucuna varılmıştır.

2.4 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARININ OPTİMUM REAKSİYON KOŞULLARINDA ELDE EDİLEN İNDEN-KUMARON KOPOLİMERİZATLARININ ÇEŞİTLİ ESTERLERİ İLE ÜRETANLARININ HAZIRLANMASI

Literatürde, tall yağının stiren ve α -metil stiren karışımıyla reaksiyonu sonucu elde edilen kopolimerizatının polihidrik alkoller (gliserol, pentaeritritol) ile oluşturulan esterlerinin organik kaplayıcılar alanında çok iyi vasıflara sahip olduğu belirtilmiştir (54, 55). Bu çalışmalardan esinlenerek Dalaman ve Çaycuma tall yağları ile optimum reaksiyon koşullarında elde edilen inden-kumaron kopolimerizatlarının organik kaplayıcı olarak değerlendirilmesi yönünden bunların etilenglikol, gliserol ve pentaeritritol esterleri ile ayrıca pentaeritritol esterlerinin üretanları hazırlanmıştır.

2.4.1 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARININ İNDEN-KUMARON KOPOLİMERİZATI ETİLENGLİKOL ESTERİNİN ELDEİ

Kopolimerizat ile etilenglikol arasındaki esterleşme reaksiyonu dört ağızlı bir reaktörde yapılmıştır. Reaktörün ağızlarına sırası ile azot gazı üflüyen kapiler boru, termometre, karıştırıcı ve hava soğutucusu yerleştirilmiş ve ısıtma işlemi elektrikli bir ısıtıcı ile yapılmıştır. Reaktöre %8 oranında reaksiyona girmemiş inden-kumaron fazlası içeren kopolimerizasyon ürünü ve teorik miktarın %20 fazlasıyla etilenglikol konmuş ve azot akımının sisteme verilmesiyle birlikte ısıtma işlemi de başlatılmıştır. Isıtma esnasında sıcaklığın 3 saat kadar 180 - 190 °C arasında sabit kaldığı gözlemlenmiştir ve

ancak bundan sonra temperaturü 240 °C a yükseltmek mümkün olmuştur. Temperatur 240 °C da sabit tutulmuş ve esterleşme reaksiyonu devam ederken zaman zaman numuneler alınmış ve bunların asit değerlerine bakılmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü asit değerleri ile takip edilmiştir. Cetvel 2.34 de, reaksiyonun yürüyüşü sırasında numunelerin alınma zamanları ve bulunan asit değerleri verilmiştir.

CETVEL 2.34 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizasyon ürününün etilenglikolle esterleşme reaksiyonunun yürüyüşü

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	100,3	-
1	3 saat 20 dak.	64,9	-
2	4 " "	48,6	-
3	5 " "	40,7	-
4	6 " "	34,4	-
5	7 " "	30,8	-
6	8 " "	28,1	-
7	9 " "	28,3	-
8	10 " "	28,3	-
9	11 " "	26,0	-
10	12 saat 50 dak.	25,0	-
11	13 " "	25,0	5,06

Ayrıca kontrol için son numunenin hidroksil değeri 5,06 olarak tespit edilmiştir. Bu hidroksil değeri ortamda % 0,3 oranında etilenglikol varlığına tekabül eder. Asit değerinin 25 den aşağıya düşmemesinin nedeni ortamda etilenglikolün tükenmiş olmasına bağlanabilir. Ortamdaki etilenglikolün kaybı şu şekilde açıklanabilir: Reaksiyon başlangıcında reaktöre konulan Çaycuma tall yağının inden-kumaron reaksiyon ürünü % 8 oranında reaksiyona girmemiş inden-kumaron içermekteydi. Reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlatıldığında temperaturün 180-190 °C arasında yaklaşık 3 saat sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu süre zarfında muhtemelen azot akımı yardımıyla inden-kumaron fazlasının evaporasyonu gerçekleşmiştir. Ve normal basınçta

kaynama noktası 196°C olan etilenglikolün muhtemelen bir kısmı da inden-kumaron ile birlikte sürüklenmiş olmalıdır ve bu sebeble karışımda yeterli alkol kalmadığından asit değerini 10'nun altına düşürmek pratik olarak mümkün olmamıştır.

Bu varsayımı ispatlamak için Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizasyon ürünü (% 8 kadar inden-kumaron fazlası içeren) tek başına olarak aynı reaksiyon koşullarına tabi tutulmuş ve belirli zaman aralıklarında ısıtma kesilip, reaktör tartılmıştır. Deney sonunda reaktördeki karışımın muntazaman ağırlık kaybettiği saptanmıştır. Cetvel 2.35, Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizasyon ürününün ısıtma ile zamana bağlı olarak meydana gelen ağırlık değişimlerini göstermektedir.

CETVEL 2.35 Çaycuma tall yağının inden-kumaronla reaksiyon ürününün $180-190^{\circ}\text{C}$ da azot akımı altında ısıtılması esnasında meydana gelen ağırlık değişimleri

Isıtma süresi	Ağırlık değişimi	Başlangıçta mevcut inden-kumaron miktarına göre kümülatif ağırlık kaybı (%)
Başlangıç	50,70 gram	-
1 saat	48,55 "	49,9
2 "	47,30 "	78,9
2 " 20 dak.	46,90 "	88,2

Cetvel 2.35 bize azot akımı altında ısıtma ile başlangıçta mevcut inden-kumaron fazlasının evapore olduğunu telkin eder.

Bu durum dikkate alınarak, söz konusu esterleşme reaksiyonlarında inden-kumaron fazlasının evaporasyonu ile etilenglikolün sürüklenmesini engellemek için şöyle bir önlem uygulanmıştır. Önce tall yağlarının inden-kumaronla kopolimerizasyon ürünleri rotatif evaporatörde 135°C da ve 1-2 mm Hg basıncında uçucu kısımlarından (polimerleşmemiş inden-kumaron-dan) kurtarılmış ve böylece bakiye olarak yalnızca kopolimerizatlar elde edilmiştir. Bundan sonraki bütün esterleşme reaksiyonlarında bu elde edilen kopolimerizatlar kullanılmıştır.

Ayrıca esterleşme reaksiyonu esnasında polihidrik alkolün azot akımıyla sürüklenmesini önlemek için, reaktöre bağlı hava soğutucusunun yerine içinden 95 °C da su geçirilen düz soğutucu yerleştirilmiştir. Böylece esterleşme reaksiyonunda oluşan suyun düz soğutucuyu terk etmesi, buna karşılık polihidrik alkolün kondense olarak reaktöre geri dönmesi sağlanmıştır.

Esterleşme reaksiyonunun yürütüleceği yukarda açıklanan özel deney düzeninin geliştirilmesinden sonra, Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının inden-kumaron kopolimerizatları etilenglikolle bu şekilde esterleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerin toplu sonuçları Cetvel 2.36 ve 2.37 de açıklanmıştır.

CETVEL 2.36 Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının etilenglikolle esterleşme reaksiyonunun izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	117,5	-
1	2 saat	51,1	-
2	3 "	40,2	-
3	4 "	26,1	-
4	5 "	21,3	-
5	7 "	14,2	-
6	8 "	12,2	-
7	9 "	11,1	-
8	10 "	9,7	-
9	12 "	9,4	24,6

CETVEL 2.37 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimeri-
zatinin etilenglikolle esterleşme reaksiyonu-
nun izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	108,4	-
1	2 saat	38,8	-
2	3 "	27,4	-
3	4 "	22,0	-
4	6 "	13,8	-
5	7 "	10,2	-
6	8,5 "	8,7	-
7	9,5 "	7,2	-
8	11 "	6,1	-
9	12 "	6,6	-
10	13 "	6,2	20,0

2.4.2 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI İNDEN- KUMARON KOPOLİMERİZATININ GLİSEROL ESTERİNİN ELDESİ

Aries ve Wolkstein (113) tall yağının gliserol ile esterleşme reaksiyonunda en uygun temperaturün 275 °C olduğunu ve reaksiyonun ilerleyişine katalizörün etkisi olmadığını tespit etmiştir. Bu verilere dayanarak Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatının gliserol ile esterleşme reaksiyonu 275 °C da, katalizörsüz olarak yürütülmüştür. Bu esterleşme reaksiyonu, 2.4.1 de açıklanan deney düzenğinde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre kopolimerizat ve teorik miktarın % 20 fazlasıyla gliserol alınmış, azot gazının sisteme verilmesiyle ısıtma işlemi başlatılmıştır. 2 saat içinde temperaturün 275 °C a yükselmesi sağlanmış, 275 °C da çeşitli zaman aralıklarında numuneler çekilmiş ve bunların asit değerlerine bakılmıştır.

Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarının gliserol ile esterleşme reaksiyonunun yürüyüşü sırasında numunelerin alınma zamanları ve asit değerleri Cetvel 2.38 ve 2.39 da açıklanmıştır.

CETVEL 2.38 Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimeri-
zatinin gliserol ile esterleşme reaksiyonunun
izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	117,7	-
1	2 saat	36,7	-
2	3 "	17,9	-
3	4 "	8,1	-
4	5 "	5,8	-
5	6 "	5,5	-
6	7 "	6,2	19,5

CETVEL 2.39 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimeri-
zatinin gliserol ile esterleşme reaksiyonunun
izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	108,5	-
1	2 saat	31,6	-
2	3 "	15,9	-
3	4 "	7,2	-
4	5 "	4,6	-
5	5,5 "	5,0	16,0

2.4.3 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI İNDEN- KUMARON KOPOLİMERİZATININ PENTAERİTRİTOL ESTERİNİN ELDESİ

Gourley (17) tall yağının pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonunda düşük asit değerli (10-15) esterler elde-
si için reaksiyon temperaturünün 250 °C ın üstünde olması ge-
rektiğini saptamıştır. Bazı diğer çalışmalarda ise tall yağının
pentaeritritol esterleri, 275-290 °C arasındaki sıcaklıklarda

hazırlanmıştır (114, 115, 116). En nihayet Mueller ve arkadaşları (117) reaksiyon temperaturünün 290°C ın üstüne çıkarılmasının reaksiyon yürüyüşüne etkisi olmadığını deneysel olarak tespit etmiştir.

Sözü edilen çalışmalardan esinlenerek Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarının pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonu $280-290^{\circ}\text{C}$ arasında, daha evvelce açıklanan deney düzeninde yürütülmüştür. Reaktöre kopolimerizat ve teorik miktarın % 20 fazlasıyla pentaeritritol ilave edilmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi asit değeriyle takip edilmiştir. Cetvel 2.40 ve 2.41 de reaksiyonun yürüyüşü sırasında çekilen numunelerin alınma zamanları ve deneysel olarak tespit edilen asit değerleri açıklanmıştır.

CETVEL 2.40 Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonunun izlenmesi

Numune No.	Isıtma başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	116,7	-
1	2,5 saat	75,8	-
2	3,5 "	61,1	-
3	4,5 "	42,2	-
4	5,5 "	29,1	-
5	7,5 "	15,0	-
6	8,5 "	12,0	-
7	9,5 "	10,9	-
8	10,5 "	11,1	52,3

2.4.4 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI İNDEN-KUMARON KOPOLİMERİZATLARI PENTAERİTRİTOL ESTERLERİNİN İZOSİYANATLANMASI

Literatürde, kuruyan yağların izosiyanatla modifiye edilmesiyle (üretan yağları) film özelliklerinin daha da iyileştiği belirtilmektedir. Bilindiği gibi üretan yağları yağ alkidlerine kıyasen daha çabuk kuruma ve belirgin sertleşme özellikleri gösterir. Ayrıca suya ve alkaliye dayanıklılıkları da daha iyidir. Buna karşılık üretan yağlarının en kusurlu yanları film sararması göstermeleridir (118).

CETVEL 2.41 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizasyonunun pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonunun izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri	Numunenin hidroksil değeri
Başlangıç	-	107,7	-
1	2 saat 20 dak.	60,1	-
2	3 "	45,9	-
3	4 "	33,8	-
4	6 "	18,2	-
5	7 saat 30 dak.	12,9	-
6	8 "	10,8	-
7	9 "	9,3	-
8	10 "	8,9	-
9	12 "	9,5	45,9

Bilindiği gibi, izosiyanat ile trigliserid yağlar da oluşturulan serbest hidroksil grupları arasındaki reaksiyon sonucu üreten yağları elde edilir. Örneğin, keten yağı esaslı üreten yağlarının üretiminde, ilk kademede keten yağı gliserol ile alkololiz reaksiyonuna sokulmaktadır. İkinci kademe de ise alkololiz reaksiyonu ürünü olan keten yağı kısmi gliseridlerinin, içerdikleri hidroksil gruplarına ekivalent miktarda izosiyanat ile reaksiyonu sonucu üreten yağları oluşmaktadır.

Tall yağı esaslı üreten yağlarının üretiminde ise, önce tall yağlarının polihidrik alkoller ile esterleri hazırlanır, Ancak hazırlanan esterlerde daima reaksiyona katılmayan serbest hidroksil grupları mevcut bulunduğu için bu fonksiyonel grupların izosiyanatlanması olanağından faydalanılabilmektedir.

Bu esastan hareketle, Culemeyer (119) tall yağı pentaeritritol esterini izosiyanatlamış ve bu izosiyanat ürününün çok çabuk kuruyan, suya ve hava şartlarına dayanıklı ve özellikle sararmayan film verdiğini tespit etmiştir.

Culemeyer'in elde ettiği bu iyi neticelerin ışığı altında bu bölümde Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatları pentaeritritol esterlerinin izosiyanatlanması incelenmiştir.

İzosiyanat olarak TDI (Toluen diizosiyanat: %80 2, 4-, ve %20 2, 6-toluen diizosiyanat izomerlerini içeren teknik ürün) kullanılmıştır.

Kullanılan izosiyanat miktarı, esterlerdeki serbest hidroksil ve karboksil gruplarına ekivalent olacak şekilde aşağıdaki eşitlikten hesaplanarak tespit edilmiştir (120):

$$87 \times \frac{\text{Hidroksil değ.} - \text{Asit değ.}}{56,1 \times 1000} = \text{g TDI} / \text{g ester}$$

(TDI'in ekivalent ağırlığı= 87)

İzosiyanatlama reaksiyonu dört boyunlu bir balonda yürütülmüştür. Balonun ağızlarına sırası ile azot gazı üflüyen kapiler boru, termometre, karıştırıcı ve hava soğutucusu takılmıştır. Balona kopolimerizatların pentaeritritol esterleri alınmış ve 120 °C da yavaş olarak TDI ilave edilmiştir. Reaksiyon esnasında sıcaklığın 120 °C ın üstüne çıkmaması sağlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü ortamdaki serbest izosiyanat miktarının tayini ile takip edilmiştir. Reaksiyon esnasında çekilen numunelerin serbest izosiyanat miktarları Siggia ve Hanna tarafından verilen analiz yöntemiyle belirlenmiştir (121). Cetvel 2.42 de numunelerin alınma zamanları ve bulunan serbest izosiyanat miktarları açıklanmıştır.

CETVEL 2.42 Dalaman ve Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatı pentaeritritol esterleri ile TDI arasındaki reaksiyonun izlenmesi

Numune No.	Isıtma başlangıcından itibaren geçen zaman	Serbest izosiyanat (%)	
		Dalaman	Çaycuma
Başlangıç	-	8,96	7,53
1	1 saat	2,36	2,79
2	2 "	0,71	0,67
3	3 "	0,58	0,55
4	4 "	0,45	0,41

Cetvel 2.42 den de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin 2. saati sonunda alınan numunelerde, ortamda binde mertebesinde serbest izosiyanat kaldığı deneysel olarak tespit edilmiştir. Buna göre reaksiyon 2 saatte tamamlanmış olmaktadır.

2.5 MUKAYESE ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI

Elde edilen yeni ürünleri mukayese etmek amacıyla, Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının pentaeritritol esterleri ve bu esterlerin izosiyanatları; pişmiş keten yağı; pişmiş keten: çin odun yağı (90:10) karışımı; keten yağı ile modifiye uzun yağlı alkid reçinesi; keten yağı ile ayçiçeği yağının indenkumaron kopolimerizatları preparatif olarak hazırlanmıştır. Böylece elde edilen tüm ürünlerin film özellikleri birlikte incelenerek mukayeseleri yapılmıştır.

2.5.1 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARI PENTAERİTRİTOL ESTERLERİNİN ELDESİ

Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının pentaeritritol esterlerinin eldesinde, kopolimerizatların pentaeritritol esterlerini elde etmek için daha evvelce açıklanan deney düzeyinden yararlanılmış ve keza aynı reaksiyon koşulları bu preparatif çalışmada uygulanmıştır (114, 115, 116).

Cetvel 2.43 de, toplu olarak Dalaman ve Çaycuma tall yağının pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonunda numunelerin alınma zamanları ve o numunelere ait asit değerleri açıklanmıştır.

CETVEL 2.43 Dalaman ve Çaycuma tall yağının pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonunun izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Asit değeri	
		Dalaman	Çaycuma
Başlangıç	-	147,4	134,0
1	3 saat	52,3	43,5
2	4 "	30,5	26,8
3	5 "	23,8	20,3
4	6 "	16,0	16,6
5	8 "	10,7	10,3
6	10 "	9,6	8,9
7	11 "	9,3	8,4

2.5.2 DALAMAN VE ÇAYCUMA TALL YAĞLARININ PENTAERİT- RİTOL ESTERİ İZOSİYANATLARININ ELDESİ

Dalaman ve Çaycuma tall yağları pentaeritritol esterlerinin TDI ile reaksiyon ürünlerinin elde edilmesinde, aynı maddelerin kopolimerizasyonları için uygulanan yöntem ve deney düzeneğinden yararlanılmıştır (119).

Reaksiyon yürüyüşü serbest izosiyanat miktarının tayini ile izlenmiştir. Cetvel 2,44 de reaksiyon sırasında numunelerin alınma zamanları ve o numunelerde bulunan serbest izosiyanat miktarları verilmiştir.

CETVEL 2,44 Dalaman ve Çaycuma tall yağları pentaeritritol esterlerinin TDI ile reaksiyonunun izlenmesi

Numune No,	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Serbest izosiyanat (%)	
		Dalaman	Çaycuma
Başlangıç	-	7,72	7,88
1	1 saat	2,22	2,08
2	2 "	0,69	0,58
3	3 "	-	0,40
4	4 "	0,41	0,27

2.5.3 PIŞMIŞ KURUYAN YAĞLARIN ELDESİ

Elde ettiğimiz yeni ürünlerin film özelliklerini mukayese etmek için lak sanayiinde önemli yeri olan pişmiş kuruyan yağlar da laboratuvar ölçüsünde hazırlanmıştır. Bu amaçla keten yağı ve keten yağı:çin odun yağı (90:10) karışımı ayrı ayrı karıştırıcılı ve azot gazı üfleme sisteminin yapıldığı dört ağızlı bir reaktörde 8 saatlik bir sürede 280 °C da ısıtılmıştır (122). Bu şekilde hazırlanan pişmiş kuruyan yağların bazı fiziksel özellikleri Cetvel 2,46 da açıklanmıştır.

2.5.4 %65 KETEN YAĞI İLE MODİFİYE (UZUN YAĞLI) ALKİD REÇİNESİNİN HAZIRLANMASI

Uzun yağlı alkid reçinesinin hazırlanmasında, Sınai Kimya Öğrenci Laboratuvarı Çalışma Yönergelerinde yer alan üretim prosedürü kullanılmıştır (123).

Termometre, karıştırıcı, uzun bir hava soğutucusu ve azot gazı besleme kapileri olan bir reaktöre keten yağı ve gliserol ilavesinden sonra sıcaklık hızlı bir şekilde 270-290 °C a yükseltilmiştir. Karışım karıştırılarak 3 saat bu sıcaklıkta tutulduktan sonra sıcaklık 180 °C a düşürülmüş ve ftalik anhidrit katılmıştır. Ftalik anhidrit ilavesinden sonra karışımın sıcaklığı 250 °C a yükseltilip, 5 saat bu sıcaklıkta kalması sağlanmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü, çeşitli zaman aralıklarında çekilen numunelerin asit değerleri ile takip edilmiştir. Bulunan asit değerleri Cetvel 2.45 de verilmiştir. Ayrıca keten yağı ile modifiye uzun yağlı alkid reçinesinin bazı fiziksel özellikleri ise Cetvel 2.46 da açıklanmıştır.

CETVEL 2.45 Uzun yağlı alkid reçinesi oluşumunun izlenmesi

Numune No.	Ftalik anhidrit ilavesinden itibaren geçen zaman	Numunenin asit değeri
1	2 saat	19,1
2	3 "	9,8
3	4 "	8,2
4	5 "	7,6

2.5.5 KETEN VE AYÇİÇEĞİ YAĞI İNDEN-KUMARON KOPOLİMERİZATLARININ ELDESİ

Daha önce belirtildiği gibi, Kaufmann ve Brünning'in (85) kuruyan yağlar ile indenin kopolimerizasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, keten yağı inden kopolimerizatının, soya ve pamuk çekirdeği yağı inden kopolimerizatına nazaran daha iyi film özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir.

Son mukayese ürünleri olarak yukarıdaki çalışmada uygulanan kopolimerizasyon reaksiyonu koşullarında keten yağının ve yarı kuruyan yağlar sınıfından olan ayçiçeği yağının inden-kumaron kopolimerizatları da hazırlanmıştır.

Keten ve ayçiçeği yağlarının inden-kumaron ağırlıkça oranı 67:33 olacak şekilde hazırlanan karışımlar, cam otoklavda 280 °C da 8 saat reaksiyona sokulmuştur. Bundan sonra, reaksiyon ürünlerindeki inden-kumaron fazlası rotatif evaporatörde vakumda (135 °C, 1-2 mm Hg) giderilmiştir. Böylece elde edilen kopolimerizatlara ait bazı fiziksel özellikler Cetvel 2.46 da görülmektedir.

CETVEL 2,46 Mukayese için hazırlanan çeşitli yağ ürünlerinin başlıca fiziksel özellikleri

Mukayese ürünleri	Vizkozite 20 °C, cP	Yoğunluk 20 °C, g/ml	Refraksiyon Değeri, n_D^{20}
Pişmiş keten yağı	2111	0,9648	1,4885
Pişmiş keten yağı: çin odun yağı (90:10)	2816	1,0046	1,4900
%65 keten yağı ile modifiye alkid reçinesi	6190	1.0087	1,5115
Keten yağı inden-kumaron kopolimerizati	9776	0,9965	1,5100
Ayçiçeği yağı inden- kumaron kopolimerizati	515	0,9335	1,5088

2.6 ELDE EDİLEN YENİ ÜRÜNLERİN BAŞLICA FİLM ÖZELLİKLERİNİN DİĞER YAĞLI YÜZEY KAPLAYICILARIN FİLM ÖZELLİKLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI ÜZERİNE YAPILAN DENEYLER

2.6.1 ELDE EDİLEN ÇEŞİTLİ ÜRÜNLERİN BAŞLICA FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarının çeşitli esterleri ve izosiyanatları ile çeşitli mukayese ürünleri önce ağırlıkça %50 oranında test benziniyle seyreltilmiş ve bunların bazı fiziksel özelliklerine bakılmıştır (bak. cetvel 2.47).

Tüm ürünlerin Cetvel 2.47 de yer alan deneysel olarak tespit edilmiş vizkozite değerlerinden faydalanılarak, film elde etmek için kullanılacak numunelerin viskoziteleri 30-35 cP (20°C) olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Bu esastan hareketle, izosiyanat ürünleri ağırlıkça %30; pentaeritritol esterleri %40; etilenglikol ve gliserol esterleri ile pişmiş yağlar %60; yağlı alkid reçinesi ve keten yağı inden-kumaron kopolimerizati %50; ayçiçeği yağı inden-kumaron kopolimerizati ise %70 katı madde içerecek şekilde test benziniyle seyreltilmiştir.

CETVEL 2.47 Kopolimerizat esaslı yeni ürünler ile mukayese örneklerinin bazı fiziksel özellikleri

Nihai Ürün	Viskozite 20°C, cP	Refraksiyon değeri, n _D ²⁰	Yoğunluk 20°C, g/ml	Renk Gardner	
Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimerizatı	Etilenglikol esteri	10,63	1,4832	0,8890	18
	Gliserol esteri	17,56	1,4842	0,8985	18
	Pentaeritritol esteri	57,04	1,4858	0,9119	18
	Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	(x) 46,52	1,4786	0,8744	18
	Etilenglikol esteri	8,96	1,4828	0,8848	18
Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatı	Gliserol esteri	16,74	1,4840	0,8939	18
	Pentaeritritol esteri	40,80	1,4856	0,9070	18
	Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	(x) 37,87	1,4764	0,8720	18
	Pentaeritritol esteri	78,93	1,4862	0,9279	18
	Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	(x) 57,53	1,4742	0,8657	18
Çaycu- ma tall yağı	Pentaeritritol esteri	61,63	1,4859	0,9177	18
	Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	(x) 46,05	1,4716	0,8633	18
Mukayese ürünleri	Keten yağının inden-kumaron kopolimerizatı	37,44	1,4655	0,8923	14
	Ayçiçeği yağının inden-kumaron kopolimerizatı	7,33	1,4650	0,8493	12
	Pişmiş keten yağı	16,86	1,4563	0,8269	13
	Pişmiş keten yağı: çin odun yağı (90:10)	19,52	1,4568	0,8414	13
	Uzun yağlı alkid reçinesi	29,61	1,4622	0,8725	12

(x) %40 katı içerecek şekilde test benziniyle seyreltilmiştir.

Bu şekilde hazırlanmış numunelere, katı maddeye göre metalin ağırlık yüzdesi olarak %0,05 kobalt naftenat ve %0,5 kurşun naftenat kurutucuları ilave edildikten sonra bu ürünlerin başlıca film özellikleri tespit edilmiştir. Bu amaçla uygulanan testler şunlardır: Kuruma zamanı testi, yapışma testi, bükülebilme testi, alkaliye dayanıklılık testi, aside dayanıklılık testi, suya dayanıklılık testi, su absorpsiyon testi ve sertlik testi.

Kuruma zamanının set-to-touch (kuruma başlangıcı) kademesi ASTM-1640 standardına, sert-kuruma (kuruma sonu) kademesi ise DİN 53 150 standardına göre belirlenmiştir. Numuneler cam plakaya 40 µm yaş film kalınlığında tatbik edilmiş ve 25°C, %50-55 relatif nem koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Bütün ürünlerin belirtilen koşullardaki kuruma zamanları Cetvel 2.48 de toplu olarak verilmiştir.

Yapışma testi ASTM D 3359-74 e göre; bükülme testi DİN 53 152 ye göre; suya ve alkaliye dayanıklılık testleri ise ASTM D 1647-70 e göre yapılmıştır.

Aside dayanıklılık testine, numuneler %9 luk sulu sülfat asidi içinde 25°C da 24 saat bekletilmiştir. Ayçiçeği yağı inden-kumaronkopolimerizatı dışında diğer ürünlerde herhangi bir değişme olmamıştır.

Tüm numunelerin sertlikleri kurşun kalem (Faber Castell 6B-8H) yöntemine göre tespit edilmiştir (124). Numuneler cam plakaya 40 µm yaş film kalınlığında tatbik edilmiş ve 25 °C da %50-55 relatif nem koşullarında 72 saat kurutulduktan sonra sertlikleri tayin edilmiştir.

Bütün bu testlere ait neticeler topluca Cetvel 2.49 da verilmiştir.

CETVEL 2.48 Kopolimerizat esaslı yeni ürünler ile mukayese örneklerinin kuruma zamanları

Nihai Ürün	Set-to-touch (kuruma başlangıcı)	Sert kuruma (kuruma sonu)
Etilenglikol esteri	40 dak.	10 saat
Gliserol esteri	27 "	8 " 50 dak.
Pentaeritritol esteri	17 "	8 " 25 "
Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	8 "	23 "
Etilenglikol esteri	63 "	10 " 55 "
Gliserol esteri	40 "	9 " 15 "
Pentaeritritol esteri	33 "	8 " 40 "
Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	15 "	35 "
Pentaeritritol esteri	29 "	11 " 10 "
Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	12 "	35 "
Pentaeritritol esteri	53 "	11 " 50 "
Pentaeritritol esterinin izosiyanatı	22 "	42 "
Keten yağının inden-kumaron kopolimerizatı	2 saat 10 dak.	6 saat 45 dak.
Ayçiçek yağının inden- kumaron kopolimerizatı	10 " 20 "	24 saatte kurumadı
Pişmiş keten yağı	1 " 45 "	6 saat 40 dak.
Pişmiş keten yağı:	1 " 25 "	6 "
Çin odun yağı (90:10)	1 " 10 "	6 " 10 dak

CETVEL 2.49 Kopolimerizat esaslı yeni ürünler ile mukayese örneklerinin diğer film özelliklikleri

Nihai Ürün	Yapışma testi	Alkaliye dayanıklılık	Suya dayanıklılık	Aside dayanıklılık	Sertlik	Bükülme testi	
Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimerizatı	Etilenglikol esteri	4B	DY	DY	3H	4 mm(+)	
	Gliserol esteri	3B	DY	DY	2H	6 mm(+)	
	Pentaeritritol esteri	4B-3B	DY	DY	2H	5 mm(+)	
	Pentaeritritol esteri izosiyanatı	3B-2B	DY	DY	H	8 mm(+)	
Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatı	Etilenglikol esteri	5B-4B	DY	DY	3H	3 mm(+)	
	Gliserol esteri	3B	DY	DY	2H	4 mm(+)	
	Pentaeritritol esteri	4B	DY	DY	3H	3 mm(+)	
	Pentaeritritol esteri-nin izosiyanatı	4B-3B	DY	DY	H	6 mm(+)	
Dalaman tall yağı	Pentaeritritol esteri	3B-2B	DY	DY	H	8 mm(+)	
	Pentaeritritol esteri-nin izosiyanatı	2B	DY	DY	HB	10 mm(+)	
Çaycuma tall yağı	Pentaeritritol esteri	4B-3B	DY	DY	2H	6 mm(+)	
	Pentaeritritol esteri-nin izosiyanatı	3B	DY	DY	H	8 mm(+)	
Mukayese ürünleri	Keten yağının inden-kumaron kopolimerizatı	5B	ts:35 dak	10 dak	DY	4H	2 mm(+)
	Ayçiçeği yağının inden-kumaron kopolimerizatı	5B	ts:25 dak	55 dak	kısmi	-	2 mm(+)
	Pişmiş keten yağı	5B	ts:25 dak	45 dak	DY	3H	2 mm(+)
	Pişmiş keten yağı: çin odun yağı (90:10)	5B	ts:25 dak	13 dak	DY	3H	2 mm(+)
	Uzun yağlı alkid reçinesi	5B	ks:10 dak	27 dak	DY	4H	2 mm(+)
				mat:45			

DY: Dayanıklı; ts: tam soyulma; ks: kısmi soyulma; mat: matlaşma

2.6.2 ELDE EDİLEN YENİ ÜRÜNLER İLE MUKAYESE ÜRÜNLERİNİN SU ABSORBSİYON EĞRİLERİ

Tüm ürünlerin su absorbsiyon eğrilerinin çıkarılmasında Kaufmann ve Brünning'in (85) uyguladıkları yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla, kurutucu ilave edilmiş numuneler cam plakalara (5x7x0,2) 40 µm yaş film kalınlığında tatbik edilmiş ve oda sıcaklığında (18-20°C da) havada sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen plakalar daha sonra içersinde 20°C da çeşme suyu bulunan kristalizuara daldırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında plakalar sudan çıkarılıp, kurulandıktan sonra tartılmış ve cam plaka üzerindeki filmlerin ağırlık değişimleri hesaplanmıştır.

Cetvel 2.50-2.53 de, tüm numunelerde su absorbsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artışları verilmiştir. Bu ağırlık artışlarının zamana karşı işaretlenmesiyle de su absorbsiyon eğrileri elde edilmiştir (bak. Şekil 2.24).

CETVEL 2.50 Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının çeşitli esterleri ve izosiyanatı filmlerinde su absorbsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artışları

Suda bekleme süresi (gün)	Ağırlık artışı (%)			
	Etilen-glikol esterleri	Gliserol esterleri	Pentaeritritol esterleri	Pentaeritritol esterleri izosiyanatı
1	1,81	-	2,16	0,33
3	-	3,18	-	1,52
5	5,07	6,02	4,85	-
6	-	6,36	5,11	-
7	5,19	6,47	-	2,90
8	-	-	5,80	-
9	5,57	-	5,97	3,50
10	-	7,38	-	-
12	5,82	-	6,23	4,02
13	6,07	8,63	-	-
14	6,13	-	6,58	4,49

CETVEL 2,51 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının çeşitli esterleri ve izosiyanatı filmlerinde su absorpsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artışları

Suda bekleme süresi (gün)	Ağırlık artışı (%)			
	Etilen-glikol esterleri	Gliserol esterleri	Pentaeritritol esterleri	Pentaeritritol esterleri izosiyanatı
1	0,77	1,69	1,24	1,02
3	-	-	-	1,70
5	4,23	5,51	3,64	-
7	4,59	6,23	3,44	3,17
9	5,12	7,20	4,78	3,62
12	5,54	7,00	6,03	-
13	5,72	7,72	6,32	4,41
14	5,78	7,59	7,18	4,75

CETVEL 2.52 Dalaman ve Çaycuma tall yağı pentaeritritol esterleri ve izosiyanatları filmlerinde su absorpsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artışları

Suda bekleme süresi (gün)	Ağırlık artışı (%)			
	Dalaman tall yağı		Çaycuma tall yağı	
	Pentaeritritol esterleri	Pentaeritritol esterleri izosiyanatı	Pentaeritritol esterleri	Pentaeritritol esterleri izosiyanatı
1	0,06	0,09	0,35	0,22
3	-	-	1,31	0,87
5	1,50	1,23	-	-
7	2,16	1,49	2,62	2,49
8	-	-	3,41	2,81
9	3,25	3,16	3,76	3,14
12	3,49	2,80	-	-
13	4,09	3,68	5,42	4,33
14	4,63	3,94	5,86	4,98

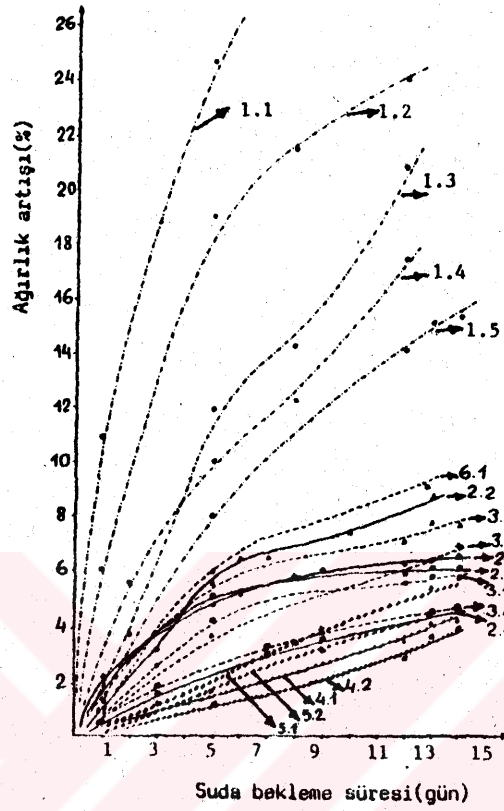
CETVEL 2.53 Mukayese ürünleri filmlerinde su absorbsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artışları

Suda bekleme süresi (gün)	Ağırlık artışı (%)				
	Pişmiş keten yağı	Pişmiş keten yağı: Çin odun yağı(90:10) karışımı	Uzun yağlı alkid reçinesi	Keten yağı inden-kumaron kopoli-merizatı	Ayçiçeği yağı inden-kumaron kopolimeri-zatı
1	-	-	1,32	6,11	10,91
2	5,48	3,77	-	-	-
5	10,05	11,98	8,05	19,01	26,06
8	12,22	14,24	-	21,43	32,79
9	-	-	11,49	-	Tabaka
12	17,36	20,79	14,13	24,08	bozuldu
13	Tabaka	Tabaka	15,08	Tabaka	
14	bozuldu	bozuldu	15,30	bozuldu	

2.6.3 FİLM ÖZELLİKLERİNE İNDEN-KUMARON ORANINDAKİ ARTIŞIN ETKİSİ

Cetvel 2.49 dan da görüldüğü gibi, Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarının esterleri ve izosiyanatları suya ve alkaliye dayanıklılık testlerinde, trigliserid esaslı mukayese ürünlerine kıyasla çok iyi sonuçlar vermiştir. Aynı şekilde, söz konusu ürünlerin su absorbsiyonu neticelerinin de daha iyi olduğu deneysel olarak tespit edilmiştir (bak. Şekil 2.24). Ancak aynı kopolimerizat esaslı ürünlerin bükülme testi neticeleri aynı derecede iyi değildir. Bükülme testinde, üzerine numune tatbik edilmiş teneke plakalar ufak çaplı(2-6 mm) silindirler etrafında büküldüğünde, filmlerin hemen teneke ile temas yüzeyinde çizikler oluşmuştur. Bu durum muhtemelen filmlerin metal yüzey ile çalışma özelliğinin bir neticesi olarak ortaya çıkmaktadır. Yapışmada gerileme ile birlikte filmin metal yüzey ile çalışma özelliğinde de bir gerileme görülmektedir (bak. Cetvel 2.49).

Subbotin (63) tall yağı disiklopentadien kopolimerizatlarının kırılğanlığını, kopolimerizattaki bağlı disiklopentadien oranını arttırmakla gidermiştir.



Şekil 2.24 Tüm ürünlerin su absorpsiyon eğrileri

1. Mukayese ürünleri
- 1.1 Ayçiçeği yağı İnden-kumaron kopolimerizati
- 1.2 Keten yağı İnden-kumaron kopolimerizati
- 1.3 Pişmiş keten yağı:çin odun yağı (90:10) karışımı
- 1.4 Pişmiş keten yağı
- 1.5 Keten yağı ile modifiye uzun yağlı alkid reçinesi
2. Dalaman tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının
- 2.1 Etilen glikol esteri
- 2.2 Gliserol esteri
- 2.3 Pentaeritritol esteri
- 2.4 Pentaeritritol esterinin izosiyanatı
3. Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının
- 3.1 Etilen glikol esteri
- 3.2 Gliserol esteri
- 3.3 Pentaeritritol esteri
- 3.4 Pentaeritritol esterinin izosiyanatı
4. Dalaman tall yağının
- 4.1 Pentaeritritol esteri
- 4.2 Pentaeritritol esterinin izosiyanatı
5. Çaycuma tall yağının
- 5.1 Pentaeritritol esteri
- 5.2 Pentaeritritol esterinin izosiyanatı
6. Çaycuma tall yağı inden-kumaron (59:41) kopolimerizatının
- 6.1 Etilen glikol esteri

Genel olarak inden-kumaron reçineleri iyi bir yapışma özelliği göstermektedir (47). Özellikle, Revertex Ltd. araştırmacıları (125) inden polimerlerinin lateks kütlesinin metal yüzeye yapışma özelliğini arttırdığını ispatlamıştır.

Film özellikleri incelenen ürünlerde kullanılan kopolimerizatlar, optimum reaksiyon koşullarında (240 °C, 16 saat) 73:27 (Dalaman) ve 74:26 (Çaycuma) reaktan oranlarında tall yağı ile inden-kumaron arasında yürütülen reaksiyon sonucu elde edilmiştir.

Yukarda açıklanan değerlendirilmeler sonuçlarının ışığı altında, kopolimerizat esaslı ürünlerin bükülme testi özelliklerini düzeltmek amacıyla, bu bölümde kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron oranını yükseltmenin etkisi incelenmiştir.

Yine, Şekil 2.22 (bak. sayfa 73) dan görüldüğü üzere, Dalaman ve Çaycuma tall yağları için aynı sıra ile, tall yağı:inden-kumaron 57:43 ve 59:41 reaktan oranından sonra kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron yüzdesinde pratik olarak bir artış olmamaktadır. Bu sebeble Çaycuma tall yağı:inden-kumaron dan 59:41 oranında optimum koşullarda (240 °C, 16 saat) hazırlanan ve özellikleri Cetvel 2.33 de (bak. sayfa 72) belirtilmiş bulunan kopolimerizat etilenglikol ile esterleşme deneylerinde değerlendirilmiştir.

Bu kopolimerizat ile etilenglikol arasındaki esterleşme reaksiyonu, daha evvelce uygulanan esterleşme deneylerinde kullanılan aynı deney düzeninde ve tüm koşullara sadık kalınarak yürütülmüştür (bak. Bölüm 2.4.1). Esterleşme reaksiyonu asit değeriyle takip edilmiş, neticeler Cetvel 2.54 de verilmiştir.

Laboratuvar ölçüsünde elde edilen Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının (59:41) etilenglikol esteri, önce ağırlıkça %50 katı madde içerecek şekilde test benziniyle seyreltilmiş ve aşağıdaki fiziksel özellikleri deneysel olarak tespit edilmiştir:

20 °C da,	Refraksiyon değeri (n_D)	: 1,4837
	Viskozite (cP)	: 12,75
	Yoğunluk (g/ml)	: 0,8909
	Renk (Gardner)	: 18

CETVEL 2.54 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatının (59:41) etilenglikol ile esterleşme reaksiyonunun izlenmesi

Numune No.	Isıtmanın başlangıcından itibaren geçen zaman	Numunenin Asit değeri
Başlangıç	--	105,2
1	2 saat	47,7
2	3 "	34,7
3	4 "	25,3
4	5,5 "	16,0
5	7 "	12,0
6	8 "	10,0
7	9,5 "	9,1
8	11 "	9,2

Daha sonra, bu esterin %60 katı içerecek şekilde test benziniyle hazırlanan çözeltisine, aynı oranlarda kurutucular ilave edilmiş ve başlıca film özellikleri saptanmıştır. Film özelliklerinin tespitinde uygulanan testler, bölüm 2.6.1 de açıklanan standartlara uygun olarak yürütülmüştür. Alınan neticeler, Cetvel 2.55 de, daha evvelce 74:26 reaktan oranında hazırlanan Çaycuma kopolimerizatının etilenglikol ester i ile mukayeseli olarak verilmiştir.

Bu etilenglikol esterinin 2.6.2 de izah edilen çalışma yöntemine göre su absorpsiyon eğrisi de çıkarılmıştır. Cetvel 2.56 da bu ürünün filmlerinde, su absorpsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artış değerleri verilmiştir. Şekil 2.24 de, söz konusu etilenglikol esterinin su absorpsiyon eğrisi de görülmektedir.

CETVEL 2.55 İki farklı reaktan oranında hazırlanan Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatlari etilenglikol esterlerinin film özellikleri

Uygulanan Testler	59:41 reaktan oranında hazırlanan	74:26 reaktan oranında hazırlanan
Kuruma zamanı :		
set-to-touch :	49 dak.	63 dak.
sert kuruma :	10 saat 05 dak.	10 saat 55 dak.
Suya dayanıklılık	DY	DY
Alkaliye dayanıklılık	DY	DY
Aside dayanıklılık	DY	DY
Yapışma	5B	5B-4B
Bükülme	2 mm (+)	3 mm (+)
Sertlik	3H	3H

CETVEL 2.56 Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizati (59:41) nın etilenglikol esteri filmlerinde su absorpsiyonundan dolayı meydana gelen ağırlık artışları

Suda bekleme süresi (gün)	Ağırlık artışı (%)
1	1,29
3	3,46
7	5,00
9	7,09
13	7,74
14	8,06

Cetvel 2.55 de görüldüğü gibi, 59:41 reaktan oranında hazırlanan Çaycuma tall yağı inden-kumaron kopolimerizatinin etilenglikol esteri yapışma ve bükülme testlerinde çok iyi neticeler vermiştir. Bu durum, tall yağına daha fazla inden-kumaron katılmasının bir sonucu olarak yorumlanabilir ve bu netice inden-kumaron reçinelerinin yapışma özelliği ile gerçekten uyum halindedir (47, 125).

3. DENEYSEL SONUÇLARIN GENEL OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmanın birinci bölümünde öncelikle Türkiye menşeli tall yağlarının teknolojik özellikleri incelenmiştir.

Dalaman ve Çaycuma tall yağları (Cetvel 2.1) ve içerdikleri yağ asitlerinin (Cetvel 2.5) incelenmesiyle aşağıdaki genel sonuçlara varmak mümkündür:

a) Dalaman tall yağı, Çaycuma tall yağına nazaran oldukça yüksek oranda reçine asitleri içermektedir,

b) Çaycuma tall yağı yağ asitleri fraksiyonunun lino- leik ve pinolenik asitce zengin olmasına karşılık, Dalaman tall yağı yağ asitleri fraksiyonunda daha çok doymuş asitler ve oleik asit bulunmaktadır,

c) Konjüge yağ asitleri açısından ise Çaycuma tall yağının daha zengin olduğu ortaya çıkmıştır.

Tall yağları bileşimlerinin iklimle olan bağlantısının açıklandığı Bölüm 1.2.3 de yer alan Sandermann, Jennings ile Sarkanen ve Kahila'nın elde ettikleri neticelere (16), Türkiye için bulduğumuz bu bulgular büyük uygunluk göstermektedir.

Dalaman ve Çaycuma tall yağlarının bileşimleri, Cetvel 1.5 de verilen çeşitli ülkelerde üretilen tall yağlarının bileşimleri ile karşılaştırıldığında, Dalaman tall yağı kadar yüksek reçine asitli tall yağının literatürde kaydı yoktur; diğer taraftan Çaycuma tall yağı ile İtalya tall yağı arasında (24) bileşim yönünden büyük bir benzerlik vardır. Büyük bir ihtimalle, İtalya'da incelemesi yapılan bu tall yağının elde edildiği bölge Çaycuma ile aynı enlem üzerinde olmalıdır.

Tall yağı örnekleri ile kopolimerizasyonunu incelediğimiz ikinci ilkel madde olan inden-kumaronun preparatif olarak eldesi için, katran nötr yağının bir seri distilasyon deneyi yapılmış (Cetvel 2.9) ve optimum koşul olarak nötr yağın 15 mm Hg basıncında 37-79 °C lar arası kaynayan fraksiyonu en fazla % 67,7 verimle elde edilmiş ve bunun en çok % 79,65 inin polimerleşebilen kısımdan oluştuğu saptanmıştır.

Bu sonuç, Kahl (126) ve Emery (127) tarafından uygulanan deneyler ile uyum halindedir.

Laboratuarda preparatif olarak hazırlanan rafine tall yağı örnekleri ile inden-kumaron arasında ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilen kopolimerizasyon reaksiyonunda, reaktan oranı tall yağı örneklerinin dien değerleri esas alınarak tespit edilmiştir (Bölüm 2.3.1).

Ancak ilk yapılan deneylerde tall yağı örneklerinin Ellis-Jones yöntemiyle dien değerlerini doğru olarak saptamak mümkün olmamıştır. Bilindiği gibi tall yağının içerdiği konjüge reçine asitlerinden sadece levopimarik asit maleik anhidrit ile oda temperaturünde addukt vermekte (87) iken, karışımdaki diğer konjüge reçine asitleri ise ancak 150°C'ın üstünde reaksiyona girebilmektedir (105). Bu sebepten, reaksiyonda toluen (k.n. 110°C) yerine, 155°C kaynama noktalı, inert, su ile karışmayan ve reaktanları çözebilen bir çözücü olarak sikloheksanon kullanılmıştır. Sonuç olarak sadece toluen yerine sikloheksanon kullanarak değiştirilen Ellis-Jones yöntemiyle tall yağı örneklerinin deneysel dien değerleri:

Dalaman tall yağı için : 33,10
Çaycuma " " " : 30,85

olarak ilk defa bu çalışmada saptanmıştır.

Mikusch ve Frazier (128, 129) konjüge çift bağlı bileşikler içeren maddelerin total iyot değerlerinin Woburn yöntemiyle tespit edilebileceğini ve Woburn yöntemine göre bulunan total iyot değeri ile örneğin, Kaufmann yöntemine göre tespit edilen kısmi iyot değeri arasındaki farkın o maddenin dien değeri olduğunu deneysel olarak ispatlamıştır. Bu ilkenin bir uygulaması olarak her iki tall yağının Woburn ve Kaufmann yöntemlerine göre iyot değerleri deneysel olarak saptanmıştır. Neticeler Cetvel 3.1'de verilmiştir.

Cetvel 3.1'den de görüldüğü gibi, gerçekleştirdiğimiz değişiklik ile Ellis-Jones yöntemine göre saptanan dien değerleri, deneysel hata sınırları içerisinde Mikusch ve Frazier'in (128, 129) değerlendirme yöntemi ile yakın bir uyumluluk halindedir. Böylece, teklif edilen Ellis-Jones dien değeri tayin yönteminin değiştirilmiş şekli, tall yağı ve benzeri maddelere uygulanabilir hale getirilmiştir.

CETVEL 3.1 Dalaman ve Çaycuma tall yağı örneklerinin Woburn ve Kaufmann yöntemine göre iyot değerleri

	Dalaman tall yağı	Çaycuma tall yağı
İyot değeri (Woburn'e göre)	215,26	205,79
İyot değeri (Kaufmann'a göre)	179,10	175,80
Hesaplanan dien değeri	35,16	29,99
Değiştirilmiş Ellis-Jones yöntemine göre bulunan dien değeri	33,10	30,85

Dalaman ve Çaycuma tall yağı örnekleri ile inden-kumaron arasındaki kopolimerizasyon reaksiyonuna temperatur ve ısıtma süresi etkisinin incelendiği deney serilerine ait neticelerin topluca değerlendirilmesiyle, optimum reaksiyon temperaturü ve süresi için sırasıyla 240°C ve 16 saat değerlerinin en uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Bu optimum koşullar, Kaufmann ve Brünnig'in (85) trigliserid yağlar için uyguladığı, 280°C gibi yüksek temperatur kopolimerizasyon reaksiyonuna kıyasen oldukça farklıdır.

Optimum reaksiyon koşullarında uygun reaktan oranını da seçebilmek amacı ile her iki tall yağı örneği için üç farklı reaktan oranında yürütülen deneylere ait grafikler Şekil 2.21-2.23 de biraraya toplanmıştır. Şekil 2.21-2.23 den görüldüğü gibi, kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron yüzdesinin yüksek olması yanında, dekarboksilasyon oranını ve arta kalan inden-kumaron miktarını asgari degerde tutmak amacıyla, önce Dalaman ve Çaycuma tall yağları için sırasıyla 73 : 27 ve 74 : 26 reaktan oranları seçilmiştir. Bu reaktan oranlarında ve optimum reaksiyon koşullarında kopolimerizatlar ve kopolimerizat esaslı çeşitli türevler hazırlanmıştır.

Elde edilen tüm ürünlerin tespit edilen başlıca film özelliklerinin (bak. Cetvel 2.48 ve 2.49) ve su absorbsiyon eğrilerinin (bak. Şekil 2.24) incelenmesiyle aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

Alkaliye ve suya karşı dayanıklılık ile su absorbsiyon özellikleri yönünden tall yağı esaslı tüm ürünlerin trigliserid yağ esaslı ürünlere göre daha mükemmel neticeler verdiği görülmektedir. Ancak aynı tall yağı esaslı ürünlerin yapışma ve bükülme özellikleri aynı derecede iyi değildir.

%73 reçine asidi içerikli Dalaman tall yağı ile %58 reçine asidi içerikli Çaycuma tall yağından elde edilen ürünlerin film ve su absorbsiyon özelliklerinin mukayesesinden, Dalaman esaslı ürünlerin daha hızlı kuruduğu, daha kırılğan olduğu ve suya karşı daha fazla dayanıklılık gösterdiği ortaya çıkmıştır. Bu durum, Bosch ve Drubel'in (54) neticelerinde olduğu gibi, film özelliklerine reçine asidi içeriğinin etkisinden ileriye gelmektedir.

TDI ile modifiye diğer ürünlerde olduğu gibi (118) tall yağı esaslı izosiyanat ürünleri de fevkalade hızlı kuruma ve minimum su absorbsiyonu göstermiştir. Ayrıca bu izosiyanatların Cetvel 2.49 da yer alan diğer ürünlerden daha kırılğan yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

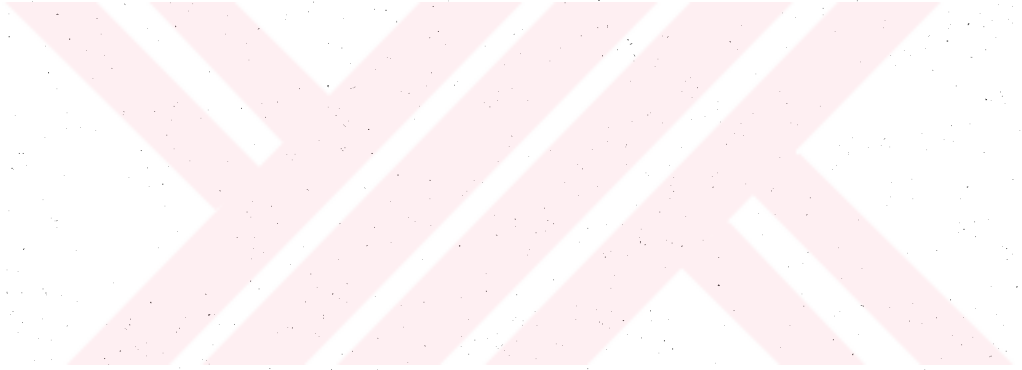
Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarından elde edilen esterlerden, pentaeritritol esterlerinin en hızlı kuruduğu, buna karşılık etilenglikol esterlerinin ise en yavaş kuruma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu neticeye göre, her iki tall yağı örneği için geçerli olmak üzere, kuruma zamanları ile alkollerin fonksiyonel grup sayıları arasında bir korelasyon kurulabilmektedir.

Söz sonucu aynı esterlerin yapışma ve bükülme testleri neticeleri ise, etilenglikol esterlerinin en iyi yapışma ve bükülme kabiliyetine sahip olduğunu göstermiştir. Aynı şekilde etilenglikol esterleri su absorbsiyonu açısından da daha iyi neticeler vermiştir.

En önemli deneysel netice ise, her iki tall yağı örneğinin inden-kumaron kopolimerizatlarından elde edilen ürünlerde, direkt tall yağından hazırlanmış ürünlere nazaran daha hızlı bir kuruma ile birlikte yapışma ve bükülme özelliklerinde bariz bir düzelmenin görülmesidir. Bu durum, tall yağına inden-kumaron katılmasının bir neticesi olarak ortaya çıkmış olmalıdır. Gerçekten, Bölüm 2.6.3 de izah edildiği gibi, kopolimerizattaki bağlı inden-kumaron oranı daha yüksek olacak şekilde hazırlanan Çaycuma kopolimerizatının etilenglikol esteri yapışma ve bükülme testlerinde çok iyi neticeler vermiştir (bak. Cetvel 2.55).

Ancak, tall yağına inden-kumaron katılması, ürünlerin su absorpsiyon değerlerini biraz yükseltmekte ise de, bu artış trigliserid yağ esaslı mukayese ürünleri ile kıyaslanamayacak derecede azdır (bak. Şekil 2.24).

Dalaman ve Çaycuma tall yağları inden-kumaron kopolimerizatlarından elde edilen ürünlerin film özellikleri, bu ürünlerin organik kaplayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Söz konusu ilkel maddeler açısından Türkiye'nin belli bir potansiyeli olduğu düşünüldüğünde bu durumun önemi kendiliğinden ortaya çıkmaktadır.



EK

TÜRKİYE'NİN TALL YAĞI VE İNDEN-KUMARON
ÜRETİM POTANSİYELİa) Tall yağı üretim potansiyeli:

Ülkemizde, halen Çaycuma ve Dalaman Selüloz ve Kağıt Fabrikalarında sülfat prosesine göre kraft selülozu üretimi yapılmaktadır. Bu sene içinde ise, montajı bitmiş durumda bulunan ve daha yüksek kapasite ile kraft selülozu üretecek olan Antalya Selüloz ve Kağıt Fabrikası (Taşucu-Mersin) devreye alınacaktır.

Söz konusu bu üç büyük kuruluşa ait yıllık sülfat selülozu üretim kapasiteleri aşağıda verilmiştir:

Çaycuma	Tesisleri	60 000 ton/yıl
Dalaman	Tesisleri	70 000 "
Antalya	Tesisleri	100 000 "

Ortalama olarak üretilen sülfat selülozunun tonu başına 35 kg tall yağının üretilebileceği (7) ve Çaycuma ve Dalaman'ın senelik halen 130 000 ton olan üretim miktarı dikkate alınırsa; buradan şu andaki Türkiye'nin tall yağı üretim potansiyelinin 4 500 ton/yıl olduğu ortaya çıkar.

Antalya İşletmesinin devreye girmesinden sonra, yıllık toplam sülfat selülozu üretimi 230 000 tona yükseleceğinden yıllık tall yağı üretimi 8 000 ton civarında olacaktır.

b) İnden-kumaron üretim potansiyeli:

Yurdumuzda, Karabük, Ereğli ve İskenderun Demir-Çelik İşletmeleri Kok Fabrikalarının toplam tesis kapasitesi yılda 4-4,5 milyon ton taşkömürüdür.

Bilindiği gibi, inden-kumaron bir koklaştırma ünitesinde hem kok fırını gazlarından elde edilen hafif yağ (ham benzol) fraksiyonunda hem de ham katranın 150-180 °C lar arası kaynayan ağır solvent nafta fraksiyonunda bulunmaktadır.

Literatürde, hafif yağ fraksiyonunda % 1,5 oranında inden-kumaron bulunduğu (130) ve ham katranın % 1,5 ini teşkil eden ağır solvent nafta fraksiyonunun (131) % 30-50 kadarcığının polimerleşebilen madde (inden-kumaron) içerdiği belirtilmiştir (132).

Kok fabrikalarında taşkömürünün tonu başına yaklaşık 40 kg ham katran ve 10 kg hafif yağ ayrılacağı (133) esasına göre, ham katran ve hafif yağdan, yukardaki bilgiler yardımıyla, üretilebilecek inden-kumaron miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

1 ton taşkömüründen alınan;

a) Hafif yağdan üretilebilecek inden-kumaron miktarı:

$$10 \times 0,015 = 0,15 \text{ kg}$$

b) Ham katrandan üretilebilecek solvent nafta ve inden-kumaron miktarı:

$40 \times 0,015 = 0,6 \text{ kg}$ solvent nafta ve bunun yaklaşık % 40 ı inden-kumaron olduğuna göre,

$$0,6 \times 0,4 = 0,24 \text{ kg inden-kumaron'dur.}$$

O halde 1 ton taşkömüründen üretilebilecek toplam inden-kumaron miktarı ortalama $0,15 + 0,24 = 0,39 \sim 0,4 \text{ kg}$ dır.

Karabük, Ereğli ve İskenderun Tesislerinde yılda 4-4,5 milyon ton taşkömürü işlendiğine göre, yukarda açıklanan esasa göre Türkiye'nin inden-kumaron kapasitesi yılda 1 600-1 800 ton olabilir.

R E F E R A N S L A R

1. Emerson, D.L., Jr. "Technology of tall oil paint and varnish industry" Paint, Oil and Chemical Review, Nov. 24, 13-14, 26-27, 30-32 (1949).
2. Sheely, M.L., Potts, R.H. "Tall Oil-A growing Source of Fatty and Rosin", J.Am. Oil Chemists' Soc. 36, 156-158 (1959).
3. Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chem. Tech., Vol. 9, s.822 (3rd Ed.), Interscience Publishers (1980)
4. Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chem. Tech., Vol. 4, s.854-855, 859, (3rd Ed.), Interscience Publishers (1978).
5. Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chem. Tech., Vol.17, s.480 (2nd Ed.), Interscience Publishers (1968).
6. Lönneberg, A.L. "Utilization of the cooking liquor from chemical pulping" Swedish Patent 2 758 (1890); Weiner, J. "Tall Oil, bibliographic Series No. 133-135 (1959) No. 959'dan.
7. Sandermann, W. "Naturharze. Terpentinöl. Tallöl" s.316-325, Springer-Verlag (1960).
8. Wafer, J.M., Pollak, A., Hastings, R. "Tall oil for the war effort" Paper Trade J. 117, No.4, 26-31 (1943).
9. Ellerbe, R.W. "Tall oil soap skimming. State of the art" J. Am. Oil Chemists'Soc. 50, 501-3 (1973)
10. Barnes, E.O., Potts, R.H., White, F.B. "Production Methods for the Manufacture of Crude Tall Oil and Its Subsequent Processing" J. Am. Oil Chemiste'Soc. 36, 158-163 (1959)
11. Asche, W. "Tallöl, ein Rohstoff von zunehmender Bedeutung" Farbe und Lack 68, No. 7, 448-453 ; No. 8, 518-525 (1962).
12. Drew, J. "Maximizing Tall Oil Recovery" CEP, 64-67 (June, 1976).
13. Brushwell, W. "Tall Oil-its functions in the paint industry. I. Economics and chemistry of tall oil. II. Properties of commercial tall oil products. III. Tall oil in the protective-coating industry." Am. Paint J. 38 No. 48, 72-96 (1954); No.51, 60-84 (1955).

14. Swan, E.P. "Resin acids and Fatty acids of Canadian Pulpwoods" Western Forest Products Laboratory, Vancouver, British Columbia, August 1973.
15. Burch, G.N., Shaw, A.C., Nicholls, R.V.V. "Canadian tall oils: their composition and potential uses." Pulp Paper Mag. Can. 48, No. 3, 127-32 (1947).
16. Ref. 7, Zusammensetzung des Tallöls, s. 325-340.
17. Gourley, S. "Pentaerythritol-Tall Oil Esters" J.Oil and Color Chemists Assoc. 33, 175-9 (1950).
18. Brunsvik, Jens-Jørgen "Chemical by-products of the sulphate pulp industry" Norsk Skogind. 17, No. 4, 130-5 (1963); Weiner, J., Byrne, J. "Tall oil, Bibliography Series, Nr. 133-135, Supplement I, No. 83 (1965)'dan.
19. McDonald, I.R.C., Porter, L.J. "Resin and fatty acid composition of Pinus radiata whole wood, and its relation to the yield and composition of New Zealand tall oil" N.Z.J. Sci. 12, No. 2, 352-362 (1969).
20. Rankov, G., Popov, A., Chobanov, D. "Bulgarian tall oil" Compt. rend. Akad. Bulgare Sci. 7, No. 3, 45-8 (1954).
21. Rumpel, W. "Tall Oil as raw material in the chemical industry" Mitt. Chem. Forsch.-Inst. Ind. Österr. 3, 47-9 (1949); C.A., 43: 8676'dan.
22. Matsumoto, T., Choichiro, H., Toshitake, T. "Properties and components of Japanese tall oils" J.Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 58, 291-3 (1955); C.A. 49: 14318'den.
23. Desalbres, L., Dupaye, L.M., Dubéarnes, R. "The liquid resin of the southwest of France. Its origin and composition" Rev. franç. corps gras. 6, 597-608 (1959); C.A. 54: 5083 ve 7147'den.
24. Botto-Micca, Giorgio "Utilization of liquid resin (tall oil) of pine wood" Chimica e industria (Italy) 23, 362-5 (1941); C.A. 36: 1492'den.
25. Kajanne, P. "On the composition of the fatty acids of pine wood extract and tall oil; a spectrophotometric investigation" Acta Chem. Scand. 4, No. 7, 1147-9 (1950); C.A. 45: 2203.

26. Kajanne, P. "Investigations on the fatty acids of pine wood and tall oil. II. Process induced dislocation of the C_9 - double bond" *Paperi ja Puu* 39, No. 9, 417-20, 22 (1957); C. A. 52 : 2400'dan.
27. Holman, R. T., "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids" Vol. 9, Part I, s. 3, Pergamon Press, Oxford (1966).
28. Holmbom, B., Avela, E. "Studies on Tall Oil from Pine and Birch. I. Composition of fatty and resin acids in sulphate soaps and in crude tall oils" *Acta Academiae Aboensis*, Ser B, Vol. 31, No. 13, 1-14 (1971).
29. Hansen, R.P., Cooke, N.J. "Tall oil: isolation of the branched chain fatty acid (Δ^1)-14-methylhexadecanoic acid and of the straight chain acid, palmitic acid" *J. Sci. Food Agr.* 8, 482-4 (1957); C. A. 51 : 18605'den.
30. Lehtinen, T., Elomaa, E., Alhojärvi, J. "Investigations into the fatty acid composition of tall oil. 3. cis-5,9-octadecadienoic acid" *Suomen Kemist.* 36B, No.9, 154-5 (1963).
31. Elomaa, E., Lehtinen, T., Alhojärvi, J. "Investigations into the fatty acid composition of tall oil. 1. cis-5,9,12-octadecatrienoic acid" *Suomen Kemist.* 36B, No.3, 52-4 (1963).
32. Lehtinen, T., Elomaa, E., Alhojärvi, J. "Investigations into the fatty acid composition of tall oil. 2. cis-5,11,14-eicotrienoic acid" *Suomen Kemist.* 36B, No. 7/8, 124-5 (1963).
33. Anneli, H., Harva, O., Pekkanen, T. "Origin of Bicyclic Fatty Acids in Tall Oil" *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 51, 181-3 (1974).
34. Valkanas, G., Iconomou, N. "Studies on a systematic analysis of resin acid methyl esters by GL partition chromatography" *Pharmaceutica Acta Helvetica*, 41, 209-17 (1966).
35. Kajanne, P., Honkanen, E. "Studies on Tall Oil Rosin. I. An Analysis of Tall Oil Rosin" *Papper och Trä*, Specialnummer 4a, 171-177 (1957).
36. Lawrence, R. V. "Composition Studies on Gum and Tall Oil Rosin" *Tappi* 45, No. 8, 654-6 (1962).
37. Hudy, J. A. "Resin Acids, gas chromatography of their methyl esters" *Anal. Chem.* 31, No. 11, 1754-6 (1959).
38. Gence, C. A. "Resin Acids, Analysis by mass spectrometer (as Methyl Esters)" *Anal. Chem.* 31, No. 11, 1750-3 (1959).

39. Holmbom, B., Avela, E., Pekkala, S. "Capillary Gas Chromatography Mass Spectrometry of Resin Acids in Tall Oil Rosin" J. Am. Oil Chemists'Soc. 51, 397-9 (1974).
40. Conner, A.H., Rowe, J.M. "Neutrals in Southern Pine Tall Oil" J. Am. Oil Chemists'Soc. 52, 334-7 (1975).
41. Holmbom, B., Avela, E. "Studies on Tall Oil from Pine and Birch, II. Unsaponifiable constituents in sulfate soaps and crude tall oils" Acta Academiae Aboensis, Ser B. Vol.31, No. 16, 1-18 (1971).
42. Bergström, H., Ryhage, R., Stenhagen, E. "Constituents of tall oil, Part II. The nature of a solid hydrocarbon fraction of the so-called B-oil" Svensk Papperstidning 60, 96-9 (1957).
43. Sandermann, W., Weissmann, G. "Untersuchung der neutralen Bestandteile aus Tallöl-Vorlauf" Papper och Trä, No. 12, 639-48 (1962).
44. Grosskinsky, O. "Handbuch des Kokereiwesens" II. Band, s. 414-437, Karl Knapp Verlag-Düsseldorf (1958).
45. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.4, s.273, (P.O. Powers in N.M. Bikales ed.) John Wiley and Sons Inc., New York (1966)
46. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 8. Band, s.423-9, 3. Aufl. München-Berlin (1957).
47. Scheiber, J. "Chemie und Technologie der Künstlichen Harze" s. 263-291, Wissenschaftl. Verlagsges. Stuttgart (1943).
48. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 8. Band, s. 746-7, 3. Aufl. München-Berlin (1957).
49. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 5. Band, s. 621, 3. Aufl., München-Berlin (1954).
50. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.4, s. 275, (P.O. Powers in N.M. Bikales ed.) John Wiley and Sons Inc., New York (1966)
51. Scheiber, J. "Die Styrolisationsprozesse" Farbe und Lack 63, 443-452 (1957).
52. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 17. Band, s. 737-8, 3. Aufl., München- Berlin (1966).

53. Arvin, J.A., Gitchell, W.B. "Copolymers of styrene and rosin for coating composition" U.S. Patent 2 580 876 (1952); C.A. 46: 10642'den.
54. Bosch, D.W., Drubel, R.B. "Styreneation and esterification of tall oil" Oil, Paint Drug Reptr. 160, No. 20, 85 (1951); Paint, Oil Chem. Rev. 114, No. 23, 80-6 (1951) C.A. 46: 7789'dan.
55. Beduneau, H. "Styrenation of tall oil" Rev. prod. chim. 55, 1-3 (1952); C.A. 46: 6848'den.
56. Haines, E.C. "Copolymerization of vinyl monomers with fatty oils, fatty acids, resins and the like." U.S. patent 2 602 071 (1952); C.A. 46: 10692'den.
57. Dunlap, L.H., Reiff, R.H. "Copolymers of aryl olefins and alpha beta ethylenically unsaturated carboxylic acid esters of oxidized tall oil esters" U.S. Patent 2 819 234 (1958); C.A. 52: 6816'dan.
58. Marling, P.E. "Coating composition comprising the reaction product of vinyl esters of tall oil acids with styrene and an isopropenyl compound, and the method of preparation" U.S. Patent 2 577 709 (1951); C.A. 46: 3299'dan.
59. Chernobai, A.V., Tokar, T.M., Il'ina, E.I. "Copolymerization of the benzyl ester of crude tall oil with styrene" Vestn. Khar'kav. Politekhn. In-ta 174, 33-5 (1980); C.A. 95: 82452'den.
60. Peters, C.F. "Production of cyclopentadiene-tall oil composition" U.S. Patent 2 598 424 (1952); C.A. 46: 7793'den.
61. Subbotin, A.A. "Oxidation in the synthesis of cyclopentadiene modified tall oil paint vehicles" Lakokrasochny Materialy i ikh Primenenie 6, 18-21 (1963); C.A. 58: 1644'den.
62. Priester, R.Jr. "Production and technical lacquer properties of cyclopentadiene oils" Seifen, Öle, Fette. Wachse 101, No. 3, 80-1 (1975); C.A. 82: 172653'den.
63. Subbotin, A.A. "Drying oil" U.S.S.R. Patent 148 180 (1962; C.A. 58: 1644'den.
64. Archer-Daniels-Midland Co. "Catalytic copolymerization of dicyclopentadiene with saturated materials" Brit. Patent 1 040 856 (1966); C.A. 63: 4515'den.

65. Bernard, P.J., Hemmer, L. "Anionic emulsifiers for bitumens" Fr. Patent 1 573 036 (1969); C.A. 72: 57502'den.
66. Dow Chemical Co. "Vinyltoluene" Chem. Processing. Feb., 18 (1954).
67. Kaufmann, H.P., Brünning, H. "Copolymerization in the paint field. V. The reaction of drying oils with vinylcyclohexene" Fette, Seifen, Anstrichmittel 67(6), 437-40 (1965); C.A. 63: 15099'dan.
68. MacArthur, N.C. "Copolymers of resin containing monomers and vinyl monomers" U.S. Patent 3 401 154 (1968); C.A. 68: 30660'dan.
69. Hotzel, H.E., Wondraczek, R.H., Heublein, G. "Studies on copolymerization of - methylstyrene and indene. I. Basic kinetic investigations" Polym. Bull. (Berlin) 6(10), 521-7 (1982); C.A. 96: 218277'den.
70. Holland, S.D., Borrows, E.T. "Stand-oil-soluble resins" Ger. Patent 1 026 528 (1958); C.A. 54: 18988'den.
71. Nikolaev, A.F., Belogorodskaya, K.V., Byrdina, N.A. "Copolymerization of cyclopentadiene with indene in the presence of trifluoroacetic acid-cobalt acetate catalytic system" Vysokomol. Soedin., Ser B, 21(2), 108-12 (1979); C.A. 90: 169079'dan.
72. Tsuchiya, S., Oshima, A., Hayashi, H. "Hot melt adhesive composition" Ger. Patent (offen.) 2 932 190 (1980); C.A. 92: 182079'dan.
73. Kim, L.F., Stotskaya, L.L., Krentsel, B.A., Zuboy, V.P., Golubev, V.B., Stoya, C.I. "Kinetic features and mechanism of alternating copolymerization of indene with maleic anhydride" J. Macromol. Sci., Chem. A 12(8), 1197-210 (1978); C.A. 90: 39320'den.
74. Doiuchi, T., Minoura, Y. "Asymmetric induction by copolymerization of indene with maleic anhydride in the presence of lecithin" Macromolecules 11(1), 270-4 (1978); C.A. 88: 121776'dan.
75. Henglein, F.A., Stolzenbach, H.G. "Indene-maleic anhydride copolymer and its esters" Makromol. Chem. 44-46, 138-46 (1961); C.A. 55: 24045'den.

76. Henglein, F.A. "Coumarone resin-like polymeric products from solvent naphtha" Ger. Patent 1 161 026 (1964); C.A. 60: 9377'den.
77. Brandt, S., Kölling, G. "Indene-maleic anhydride copolymers as base materials for varnishes" Ger. Patent 1 110 416 (1961). C.A. 55: 25287'den.
78. Sigwalt, P. "Cationic polymerization and copolymerization of indene" Mezhdunarod. Simpozium po Makromol. Khim., Doklady, Moscow 1960, Sektsiya I, 30-7; C.A. 55:6025'den.
79. Brodkorb, F., Ritter, H. "Coating-type resins" Ger. Patent 926 810 (1955); C.A. 52: 6814'den.
80. Sonntag, F. "Application of linseed oil-cyclopentadiene-indene copolymers in protective coating" Farbenchemiker, Teilausgabe Fette-Seifen, Anstrichmittel 67(1), 7-15(1965); C.A. 64: 14418'den.
81. Brodkorb, F. "Binder for laquers" Ger. Patent 1 007 914 (1957); C.A. 55: 2139'dan.
82. Brodkorb, F. "Paint vehicles" Ger. Patent 1 022 335 (1958); C.A. 54: 11512'den.
83. Hamburger Fettechemie G.m.b.H. "Cooligomerization of conjugated unsaturated fatty acid esters with indene and coumarone" Belg. Patent 660 017 (1965); C.A. 64: 669'dan.
84. Baltes, J., Weghorst, F. "Co-oligomerization of conjugated unsaturated fatty acids and their esters" Ger. Patent. 1 268 616 (1968); C.A. 69: 19797'den.
85. Kaufmann, H.P., Brünning, H. "Copolymerisationen auf dem Anstrichmittel-Gebiet III: Die Reaktion trocknender Öle mit Inden" Fette, Seifen, Anstrichmittel 62, 1146-1152 (1960).
86. Sandermann, W. "Naturharze. Terpentinöl, Tallöl" s.337, Springer-Verlag (1960).
87. Kirk-Othmers Encyclopedia of Chem. Tech., Vol. 17, s.488 (2nd Ed.), Interscience Publishers (1968).
88. Kahila, K.S. "Investigations on Extract of Woods and Sulphite Pulp made from Picea Excelsa" Papper och Trä, No.2, 35-44 (1957).
89. Blatt, A.H. "Organic Synthesis" Collective Volume II, s.462 John Wiley and Sons, New York, London (1963).

90. Holmbom, B. "Improved Gas Chromatographic Analysis of Fatty and Resin Acid Mixtures with Special Reference to Tall Oil" J.Am. Oil Chemists'Soc. 54, 289-293 (1977).
91. Ekman, R., Pensar, G. "Components in wood. 4. Mass spectrometric identification of sandaracopimaric acid in the oleoresin of Norway spruce" Suom. Kemistiseuran, Tiedonantoja 79(4), 71-5 (1970); C.A. 74: 113389'dan.
92. Sandermann, W. "Naturharze Terpentinöl. Tallöl" s.340-344, Spriger-Verlag (1960)
93. Linder, Åke "Tall Oil Refining" Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar Nr. 207 (1952).
94. Gayer, F.H., Fawkes, C.E. "Process for refining and obtaining valuable products from tall oil" U.S. Patent 2 223 850 (1940); C.A. 35: 2024'den.
95. Jennings, W.H. "Tall oil of low viscosity and free from crystallization" U.S. Patent 2 398 312 (1946); C.A. 40: 3901'den.
96. Vilbrandt, F.C., Chapman, P.E., Crockin, J.M. "Sulfonation of tall oil. Separation of rosin and fat acids" Ind. Eng. Chem. 33, No. 2, 197-200 (1941).
97. Christenson, R.M., Gloyer, S.W. "Separation of unsaponifiable matter from tall oil residue" U.S. Patent 2 530 810 (1950); C.A. 45: 2208'den.
98. Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie, 3. Aufl., Bd. 16, s. 687 (1965).
99. Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H. "Odorless, light-colored coumarone resins" Ger. Patent 848 957 (1952); C.A. 52: 7669'dan.
100. Glaser, E. "The coumarone resins" Brennstoff-Chemie 2, 115 (1921); C.A. 15: 2362'den.
101. Wendriner, M. "Pine and light coumarone indene resin" Ger. Patent 270 993 (1912); C.A. 8: 2248'den.
102. Robinovitz, L. "Coumarone resin" Can. Patent 203 100 (1920); C.A. 14: 2994'den.
103. Breston, J.N., Gauger, A.W. "Preparation and properties of indene and coumarone" Am. Gas Assoc., Proc. 28, 492-507 (1946); C.A. 42: 548'den

104. Jamieson, G.S. "Vegetable Fats and Oils" s. 398-400, Reinhold Publishing Corporation (1943).
105. Sandermann, W. "Naturharze. Terpentinöl. Tallöl" s.240, Springer-Verlag (1960).
106. Bhow, N.R., Payne, H.F. "Styrene Copolymers in Alkyd Resins" Ind. Eng. Chem. 42, 700-3 (1950).
107. Kajanne, P., Honkanen, E. "Tall Oil Rosin. II. Experiments in stabilization by disproportionation and dehydrogenation" Paperi ja Puu 39, 377-80, 382 (1957).
108. La Lande, W.A. Jr. "Resin studies. III. Pyrolysis of abietic acid" Ind. Eng. Chem. 26, 678-81 (1934); C.A. 28: 5261'den.
109. Bhattacharya, R. "The derivatives of natural resins and their polymerization" Chemistry and Industry, 325-8 (1940); C.A. 34: 5684'den.
110. Markley, K.S. "Fatty acids, Their Chemistry, Properties, Production and Uses, Cilt: 2, s. 1043-54, Interscience Pub. (1961).
111. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 4, s. 276 (P.O. Powers in N.M. Bikales ed.) John Wiley and Sons Inc., New York (1966).
112. Klaassens, K.H., Gisolf, J.H. "Polymerization in bulk at high pressures" J. Polymer Sci. 10, 149-55 (1953); C.A. 47: 5163'den.
113. Aries, R.S., Wolkstein, H. "Esterification of Tall Oil" Tappi, Nov., Vol. 38 No. 11, 691-6 (1955).
114. Khudovkov, V.D. "Pentaerythritol-esters of tall oil acids" Zhur. Priklad. Khim. 24, 647-51 (1951); C.A. 46: 734'den.
115. Heyden Chemical Corp. "Pentek resins" New York, The Corp. (1948); Weiner, J. Tall Oil, bibliographic series, No. 133-135, Abst. No. 664 (1959)'dan.
116. Dunlap, L.H., Hassel, L.V., Maxwell, J.L. "The selective esterification of tall oil" J. Am. Oil Chemists' Soc. 27, No. 10, 361-6 (1950); C.A. 44: 11128'den.
117. Mueller, E.R., Eness, P.L., McSweeney, E.E. "Preparation of tall oil esters" Ind. Eng. Chem. 42, No. 8, 1532-6 (1950); C.A. 44: 9917'den.

118. Saunders, J. H., Frisch, K. C. "Polyurethanes: Chemistry and Technology, II. Technology, Part II, Chapter X, Interscience Publishers (1964).
119. Culemeyer, C. "Paints and Varnishes" U.S. Patent 2 812 337 (1957); C. A. 52 : 3361'den.
120. Ref. 118, s. 469.
121. Siggia, S., Hanna, J.G. "Determination of Organic Isocyanates and Isothiocyanates" Anal. Chem., 20, 1084 (1948).
122. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 17, s. 727-8, München (1966) ; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., Vol.7, s.406-8, Interscience Publishers (1965).
123. Civelekoğlu, Halidun ; Tolun, Raşit ve diğerleri, "Sınai Kimya Öğrenci Laboratuvarı Çalışma Yönergeleri"; Deney 4.5, s. 14, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul (1982).
124. Zeidler, Bleisch "Laboratoriumsbuch für die Lack und Anstrichmittel-Industrie, III. Auflage, s. 298, Wilhelm Knapp Verlag, Düsseldorf (1967).
125. Revertex Ltd. "Soundproofing compositions" Fr. Patent 1 359 184 (1964); C. A. 62 : 2893'den.
126. Kahl, L. "Indene recovery from tar oils" U.S. Patent 1 943 078 (1934); C. A. 28 : 1846'dan.
127. Emery, R. L. "Coumarone-indene resins" U.S. Patent 1 705 857 (1929); C. A. 23 : 2310'dan.
128. Mikusch, J. D., Frazier, C. "Woburn iodine absorption method. Measure of total unsaturation in the presence of conjugated double bonds" Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 782-9, (1941); C. A. 36 : 288'den.
129. Mikusch, J. D., Frazier, C. "Woburn iodine absorption method" Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 109-13 (1943) ; C. A. 37 : 1885'den.
130. Lowry, H. H. "Chemistry of Coal Utilization" Suppl. Vol., s. 633, John Wiley and Sons, Inc. London (1963).
131. Shreve, R. N. "Chemical Process Industries" 3rd Ed., s. 80, Mc Graw-Hill, New York (1967).
132. Zerbe, Carl "Mineralöl und verwandte Produkte" s. 1129, Springer-Verlag, Berlin (1952).
133. Ref. 131, s. 71.

Yanında görev aldığım günden bu yana her türlü güven ve yardımını benden esirgemeyen, özellikle bu çalışmamın her safhasında emeği geçen, yakın ilgi ve desteğiyle her sorunuma iyi niyetle çözüm bulan, Hocam,

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, Bölüm Başkanı
Sayın Prof. Dr. Halidun Civelekoğlu'na

bu vesile ile teşekkür edebilmek benim için büyük bir görev ve mutluluktur.

Her türlü fedakarlığa katlanarak beni yetiştiren,
bugün dahi yardımlarından beni mahrum etmeyen

annem, babam ve kardeşlerime;

tüm çalışmam boyunca sabır ve feragat gösteren, maddi ve manevi desteğini gördüğüm

eşime

derin şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmamın meydana gelişinde yardımları dokunan
İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimyasal Teknolojiler Ana
Bilim Dalı Başkanı

Sayın Prof. Dr. Raşit Tolun'a

ve değerli mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, bu çalışmamın daktilo edilmesinde ve fotokopi ile çoğaltılmasında gösterdikleri anlayış ve kolaylıktan dolayı, Sayın Plastel Plastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş. Yöneticilerine ve tezin daktilo edilmesinde gayretlerini esirgemeyen Sayın Güzide Akman ile Nurten Genç'e burada da teşekkürlerimi sunarım.

GÜLDEM ÜSTÜN

Ö Z G E Ç M İ Ş

1950 yılında Karamürsel-Kocaeli'nde doğdum. İlk öğrenimi Yalova İlkokulunda, orta öğrenimi Hereke Orta Okulunda ve lise öğrenimini ise İstanbul, Kandilli Kız Lisesinde tamamladım. 1967 yılında, İTÜ Kimya Fakültesinde kimya mühendisliği öğrenimine başladım ve 1972 yılında mezun olarak yüksek mühendis ünvanını aldım. Aynı yıl İTÜ Kimya Fakültesi Sınai Kimya Kürsüsüne asistan olarak atandım. Ekim 1974 ve Temmuz 1975 tarihleri arasında Milli Eğitim Bakanlığı araştırma burslusu olarak Norveç'te bulundum. Oslo'da Selüloz ve Kağıtçılık Araştırma Enstitüsü'nde (Norwegian Pulp and Paper Research Institute) bir araştırma projesi üzerinde çalıştım. 1975 yılı Temmuz-Eylül ayları arasında ise Londra Üniversitesinde lisan kurslarına katıldım. Daha sonra yeniden İTÜ Kimya Fakültesindeki görevime döndüm ve halen aynı görevdeyim. Evli ve bir çocuk annesiyim.

GÜLDEM ÜSTÜN

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Beklenmeyenler Merkezi