

**RAFT POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE AKRİLİK/ALKİD
BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

***SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
ACRYLIC/ALKYD BLOCK COPOLYMER VIA RAFT
POLYMERIZATION METHOD***

NERGİS YILMAZ

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

RAFT POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE AKRİLİK/ALKİD BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nergis YILMAZ

ÖZ

Bu tez çalışması, kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) tekniklerinin en güçlülerinden olan Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT) polimerizasyonu kullanılarak akrilik-alkid hibrid malzemelerin sentezi ile ilgili en son gelişmeleri açıklamaktadır.

Şimdiye kadar, literatürde, akrilik-alkid hibrid malzemelerin sadece geleneksel serbest radikal kimyası kullanılarak gerçekleştirilen sentezleri bildirilmiştir. Fakat, tüm serbest radikal süreçlerde görüldüğü üzere, aşılama konumu ve aşılama etkinliği sözü geçen malzemeler yönünden zorluk yaratmaktadır. Bu çalışmanın amacı, akrilik-alkid-akrilik blok kopolimerlerin, orta yağ hidroksil fonksiyonlu alkidlerin karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı kullanılarak modifikasyonu sonucu, RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmesidir. Makro-RAFT ajanı öncelikle alkidlerin sentezlenmesi ve serbest hidroksil gruplarının S-1-Dodesil S'-(α , α' -dimetil- α'' -asetik asit) tritiyokarbonat'ın karboksil fonksiyonallitesi ile N,N-1-Disikloheksil karbodiimid (DCC)/4-Dimetilaminopiridin (DMAP) tepkimesi kullanılarak esterleşmesini takiben hazırlanmıştır. Daha sonra, RAFT zincir transfer ajanı olarak yararlanılan alkid-makro başlatıcılar, bütül akrilat (BA) ve etil metakrilat (EMA) gibi özgün akrilik monomerlerin kontrollü polimerizasyonunda kullanılmıştır. Ardından, bu akrilik-alkid hibrid malzemeler, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve Fourier-Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) metotları ile karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alkid, zincir transfer ajanı, makro-RAFT ajanı, RAFT polimerizasyonu, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GPC, FTIR, blok kopolimer, esterleşme, aşılama.

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Günay Kibarar, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya A.B.D.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACRYLIC/ALKYD BLOCK COPOLYMER VIA RAFT POLYMERIZATION METHOD

Nergis YILMAZ

ABSTRACT

This thesis work describes the recent advances in the synthesis of acrylic-alkyd hybrid materials using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization which is one of the most powerful tools of Controlled Radical Polymerization (CRP) techniques.

Until now, the synthesis of acrylic-alkyd hybrid materials has only been reported using conventional free radical chemistry. However, as with all free radical processes, control of graft location and graft efficiency is difficult between these materials. The aim of this work was to produce acrylic-alkyd-acrylic block copolymers by modifying medium oil hydroxyl-functional alkyds with a carboxyl-functional RAFT agent through RAFT polymerization. Macro-RAFT agent was produced by first synthesizing the alkyds, followed by esterification of the free hydroxyl groups with the carboxyl-functionality of S-1-Dodecyl S'-(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate using the N,N-1-Dicyclohexyl carbodiimide (DCC)/ 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) reaction process. The alkyd-macro initiators were then used as the RAFT chain transfer agent in the controlled polymerization of specific acrylic monomers including butyl acrylate (BA) and ethyl methacrylate (EMA). These acrylic-alkyd hybrid materials were subsequently characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, Gel Permeation Chromatography (GPC), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Keywords: Alkyd, chain transfer agent, macro-RAFT agent, RAFT polymerization, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GPC, FTIR, block copolymer, esterification, grafting.

Advisor: Prof. Dr. Ayşe Günay Kibarar, Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Physical Chemistry Division.

TEŞEKKÜR

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince, değerli yorum ve katkılarını esirgemeyen, motive edici ve cesaretlendirici olan tez danışmanım ve hocam sayın Prof. Dr. Ayşe Günay KİBARER'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Prof. Dr. Zakir RZAYEV'e, hem pratik hem teorik alanda değerli önerileri, yorumları ve yol göstericiliği için içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezin çalışmalarında desteğini eksik etmeyen Dr. Deniz DEMİRCAN BOZDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı RAFT polimerizasyonu laboratuvarı öğrencilerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince beni manevi olarak destekleyen tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Yaşamımın her aşamasında bana maddi ve manevi her türlü desteği veren, aileme, en içten teşekkürlerimi ve Őükranlarımı sunarım.

Nergis YILMAZ
Ankara, Mart, 2013

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	7
2.2. Alkid Kaplamalar.....	7
2.3. Oksitlenen Alkidler ve Kuruyan Yağlar	10
2.4. Madde Seçimi.....	13
2.5. Alkid Sentezi	14
2.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu	16
2.7. Kontrollü Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	18
2.8. Tersinir Eklenme-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyonu	20
2.8.1. Zincir Transfer Ajanı Seçimi	21
2.9. Monomer Seçimi	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
3.1. Malzemeler	24
3.2. Sentez	25
3.2.1. Alkid Reçinenin Sentezi	25
3.2.2. RAFT Zincir Transfer Ajan Sentezi.....	26
3.2.3. Makro-RAFT Ajan Sentezi	27

3.2.4. Alkid Blok Kopolimer Sentezi	27
3.3. Karakterizasyon	28
3.2.1. FTIR Spektroskopisi	28
3.2.2. NMR Spektroskopisi	28
3.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	28
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
5. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Tipik alkid reçinesinin yapısı	8
Şekil 2.2. Stiren monomeri kullanılarak modifiye edilmiş alkid reçinesi (m ve n genelde 4-7 ünedir).....	9
Şekil 2.3. Karboksil-fonksiyonlu akriliklerle modifiye edilmiş monogliseridler elde etmeye bir yaklaşım.....	10
Şekil 2.4. Soya yağı ile gliserol arasındaki transesterleşme reaksiyonu.....	15
Şekil 2.5. Gliserol ve dibazik asitin doğrudan esterleşmesi	16
Şekil 2.6. Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)	19
Şekil 2.7. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)	19
Şekil 2.8. Tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).....	19
Şekil 2.9. RAFT polimerizasyonun genel reaksiyon şeması	20
Şekil 2.10. RAFT polimerizasyon ajanının genel yapısı.....	21
Şekil 2.11. Karboksil fonksiyonlu RAFT zincir transfer ajanı sentez mekanizması	22
Şekil 3.1. Tipik gliserid soya yağı.....	24
Şekil 3.2. Monomerlerin moleküler yapısı	24
Şekil 3.3. Alkid reçine sentezinin sistematik gösterimi.....	26
Şekil 4.1. Orta yağ alkidin (MOA) ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.2. Orta yağ alkidin (MOA) ¹³ C-NMR spektrumu	30
Şekil 4.3. Karboksil fonksiyonlu tritiyokarbonat ajanı kullanılarak MOA makro-RAFT ajanı sentezi.....	31
Şekil 4.4. Orta yağ alkidi (MOA) ve makro-RAFT ajanının karşılaştırmalı ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 4.5. Alkid (MOA) ve MOA makro-RAFT ajanının GPC kromatogramları.....	33
Şekil 4.6. MOA ve MOA makro-RAFT ajanının karşılaştırmalı FTIR spektrumları...	34
Şekil 4.7. MOA Makro-RAFT ajanı varlığında etil metakrilat (EMA) monomerinin zamana karşı monomer dönüşümü (80 °C)	35
Şekil 4.8. MOA makro-RAFT ajan/EMA varlığında bütül akrilat (BA) monomerinin zamana karşı monomer dönüşümü (80 °C)	36
Şekil 4.9. MOA makro-RAFT ajan varlığında EMA monomerinin poliester ana zinciri üzerine eklenerek alkid/akrilik blok oluşumu	37

Şekil 4.10. Alkid-ko-akrilik blok yapıların MOA makro-RAFT ajanı varlığında sentezlenmesi.....	38
Şekil 4.11. a) MOA makro-RAFT ajanı/EMA ve b) MOA makro-RAFT ajan/etil metakrilat (EMA)/bütil akrilat (BA) blok kopolimer yapılarının ¹ H-NMR spektrumları	39
Şekil 4.12. MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/etil metakrilat (EMA)/bütil akrilat (BA) blok kopolimer yapılarının GPC kromatogramları	40
Şekil 4.13. MOA makro-RAFT ajan aracılıklı EMA ve BA polimerizasyonlarının polidispersite değerlerinin monomer dönüşümüne bağlı değişimi.....	41
Şekil 4.14. EMA ve BA monomer dönüşümünün bir fonksiyonu olan ortalama molekül ağırlığının MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA için gösterimi.....	42
Şekil 4.15. MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA blok kopolimerleri için FTIR spektrumu	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Alkid reçine sentezinde kullanılan yağların genel özellikleri.....	11
Çizelge 2.2. Monomer-RAFT ajanı uyumu tablosu	23
Çizelge 4.1. Akrilik monomerler ile modifiye edilmiş orta yağ alkidlerinin reaktant ve karakterizasyon verilerinin gösterimi.....	34
Çizelge 4.2. EMA ve BA monomerleri için zamana karşı monomer dönüşümü	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	Azobisisobütironitril
BA	Bütıl akrilat
BP	Benzoilperoksit
CFRP	Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu
CTA	Zincir transfer ajanı
DCC	N, N-1-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	Dimetilaminopiridin
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
EMA	Etil metakrilat
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HOA	Uzun yağ asiti zinciri içeren alkid reçine
LOA	Kısa uzunlukta yağ asiti zinciri içeren alkid reçine
MOA	Orta uzunlukta yağ asiti zinciri içeren alkid reçine
M _n	Ortalama molekül ağırlığı
NMP	Nitroksit aracılıklı polimerizasyon
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PA	Fitalik anhidrit
PDI	Çok dağılımlılık endeksi
RAFT	Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi polimerizasyonu
SEC	Büyükölük dışlanımlı kromatografi
SFS	Sodyum formaldehit sülfoksilat
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
ZTH	Zincir transfer hidrojen

1. GİRİŞ

Alkidler; dibazik asitler, polioller, ve monobazik yağ asitlerinden türetilen poliester reçineleridir (Martens, 1961; Sailer, R. A. ; Soucek 1999). Poliesterlerin bu özel sınıfı kısmen biyo bazlıdır çünkü bitki ve sebze yağlarından türetilmiş alkidlerdir. Alkid bazlı boyalar; mimari, ahşap, otomotiv ve endüstriyel kaplamalar gibi birçok uygulama alanına sahiptir (Martens, 1961). Alkid bazlı kaplamalar; yüksek parlaklık, iyi renk/parlaklık kalıcılığı, iyi ısı ve çözücü dayanıklılığı ayrıca otoksidasyon reaksiyonu ile çapraz bağlanma mekanizmasını içeren avantajlara sahiptir. Fakat su, asit ve alkali dayanıklılıkları zayıftır (Wicks, 1999). Bu durum alkid reçine için bir dezavantajdır. Alkidler hidrolitik kararlılık bakımından eksiktir ve genellikle kontrol edilebilir viskozitelere ulaşmak için organik çözücülerin kullanımına gerek duyarlar. Çünkü uzun hidrokarbon zincirleri üzerinde takılı yağ asitleri bulundurlar.

Son zamanlarda suya maruz kalınan ortamlarda poliesterlerin bu sınıfının hidrolitik kararlılığını arttırmak için modifikasyon çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır ve bu çalışmalar, araştırmacıları uçucu organik bileşiklerin az miktarda kullanımına yönlendirmiştir (Wicks, 1999; Wang, 2000; Wu, 1999). Uygulanabilir viskozitelere ulaşmak için organik bileşiklerin az miktarda kullanımı araştırmacıları zorlamıştır. Yıllar boyunca, alkid reçinelerde daha yüksek bir hidrolitik kararlılık sağlamak için birçok yaklaşım kullanılmıştır.

Yarım yüzyıldan fazla zamandır alkid modifikasyonu için stiren, vinil toluen ve metil metakrilat gibi diğer vinil monomerler ile kullanılmıştır (Wicks, 1999). Stiren ile modifiye edilmiş alkidler düşük maliyetli ve hızlı kuruyan malzemelerdir. Sıklıkla astar olarak kullanılırlar. Karboksilik asit grupları ile monogliseric reaksiyon hidrolitik kararlılığı geliştirmek için bir yaklaşımdır. Tamamlanmış alkidi (asit değeri ≤ 10 mg KOH/g numune) maleik anhidrit ile reaksiyona sokmak bu tür modifiye edilmiş alkidleri elde etmek için başka bir yöntemdir (Wicks, 1999; Hudda, 2005). Diğer yaklaşımlar tamamlanmış alkidler ve akrilik monomer karışımları arasında mini-emülsiyon teknikleri ve serbest radikal reaksiyonlar ile alkidin akrilatlanmasını içerir (Karandikar, 2006; Tsavalas, 2000).

Alkid reçinenin akrilik oranında kullanılan monomerlerin dikkatli seçimi ile sistemin hidrolitik kararlılığı ayarlanabilir. Aşılamanın etkinliğini, monomer dönüşümünün etkisini, alkidin mini-emülsiyondaki düzeyini ve çapraz bağlanma düzeyini anlamak için araştırmacılar bu alanda birçok çalışma yapmıştır (Hudda, 2005; Tsavalas, 2000; Tsavalas, 2003). Shoaf ve Stockl (2003) yüksek katı içerikli alkidlerin bir akrilik veya vinil akrilik monomer karışımında çözünmesini içeren bir çalışma gerçekleştirmiştir (Hudda, 2005). Diğer bir çalışmada da Tsavalas ve ark. (2003) mini-emülsiyon polimerizasyon tekniğinden faydalanmıştır (Wang, 2000). Ekibin çalışmaları aynı zamanda alkid reçine varlığındaki akrilik monomerlerin polimerizasyonunu içerir. Fakat; bu ekibin araştırmasının amacı aşılama yatkınlığına etki eden faktörleri keşfetmektir. Wu ve ark. (1999) alkid reçine varlığında akriliklerin polimerizasyonu sayesinde hibrid oluşumunu doğrulamışlardır (Wicks, 1999). Nabuurs bu yöntem ile hibrid madde oluşumunu göstermiştir (Nabuurs, 1996). Ayrıca akrilik-alkid hibrid reçinelerini oluşturmak için yapılmış diğer çalışmalar da bulunmaktadır. Saravari ve ark. karboksi-fonksiyonel akrilik kopolimer ve palmye yağından modifiye edilerek hazırlanan monogliseritler arasında gerçekleşen reaksiyon ile su tarafından indirgenebilen hibridleri sentezlemişlerdir (Saravari, 2005). Akintayove Adobewale hibrid reçine oluşturmak için akrilasyon ile Albizia orta uzunlukta yağ asiti içeren alkid reçineyi modifiye etmiştir (Akintayo, 2004). Hibrid lateksler; başlatıcı olarak hidroperoksitlenmiş trigliseritler kullanılarak, akrilatların mini-emülsiyon polimerizasyonunu bir Fe(II) EDTA/SFS (etilendiamin tetraasetik asit/sodyum formaldehit sülfoksilat) redoks sistemi içinde van Hamersveld (1999) ve diğerleri tarafından hazırlanmıştır.

Shim ve ark. (1997) ilk kez; doymamış yağ asiti, ftalik anhidrit (PA), tetrahidroftalik anhidrit (THPA) ve trimetilolpropan kullanarak alkid reçine sentezlemiştir. Elde edilen alkid daha sonra peroksit başlatıcısı ile akrilik monomerin radikal polimerizasyonu sayesinde işlevselleştirilmiştir.

Kontrollü serbest radikal polimerizasyon (CFRP) teknikleri kontrollü molekül ağırlığı, kontrollü blok yerleşimi ve dar moleküler ağırlık dağılımı ile kompleks maddelerin mühendisliğindeki çok yönlülüğü ile son zamanlarda dikkat çekmektedir (Jagur-Grodzinski, 2006). Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi polimerizasyonu

(RAFT), nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) ve atom transfer radikal polimerizasyonunu (ATRP) içeren üç CFRP tekniği vinil monomerlerin polimerleştirilmesinde sıklıkla kullanılır (Jagur-Grodzinski, 2006; Moad, 2005). Bu üç kontrollü radikal prosesi içinde RAFT; akrilatlar, metakrilat, akrilonitril ve diğer birçok monomer gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Lai, 2002; Perrier, 2002). RAFT mekanizmasını kontrol etmenin anahtarı zincir transfer ajanının (CTA) seçimidir. Transfer reaksiyonu kararsız uç grubun transferiyle tek adımda gerçekleşen bir reaksiyon değildir; ayrıca, uç grup transferine ek olarak ara radikal oluşturacak ditiyoesterin tiyokarbonil grubu ile radikal eklenme gerçekleştirecektir (Moad, 2005). Ara radikal ditiyoester ve yeni bir radikal oluşturacak parçalanma ürünleri verir. Bu ekleme-parçalama dengesi RAFT zincir transfer ajanının iyi kontrol edilen reaksiyonlar oluşturması ve radikal-radikal sonlanmasını sınırlamasını sağlar.

Bu çalışmada, literatürde bahsi geçen çalışmalardan yararlanarak, akrilik/alkid kopolimerinin, vinil monomerlerden uygun akrilat ve metakrilat monomerleri seçilerek bu yapının kontrollü olarak sentezlenmesine olanak sağlayan RAFT polimerizasyon mekanizması üzerinden sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Üzerinde çalışılan 4 farklı aşama sonucunda alkid/akrilik blok-kopolimeri (MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA) elde edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak monogliserit prosesi ile alkid reçine hazırlanmıştır. İkinci olarak alkid reçine kullanılarak makro-RAFT ajanı oluşturmak için, RAFT zincir transfer ajanı sentezlenmiştir. Bir sonraki basamak olarak, alkid reçine ve RAFT zincir transfer ajanı uygun koşullarda reaksiyona sokularak makro-RAFT ajanı sentezi gerçekleştirilmiştir. Son basamak olarak da; makro-RAFT ajanı kullanılarak, aşılama bölgelerini önceden belirleyebildiğimiz RAFT polimerizasyon yöntemi aracılığı ile akrilat yapılı monomerler (EMA, BA) kullanılarak MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA blok kopolimeri sentezlenmiştir. Son ürün ve ara ürünlerin karakterizasyonu FTIR, NMR ve GPC yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Akrilat-alkidler ticari olarak yaklaşık yarım yüzyıldır var olmasına rağmen; akademik literatürde bu sistemleri tanımlayan sınırlı fiziksel ve kimyasal veri bulunmaktadır. Akrilat-alkidler çok kompleks sistemlerdir. Bu duruma ek olarak; alkid reçinelerden elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerinin aşılama oluşumunun mekanizması ile ilişkisini gösteren çalışmalar yapılmamıştır. Bu ilişki ticari uygulamalardaki performansı anlamamızda çok önemlidir ve sentez prosesinde malzemelerin birçok değişik varyasyonunun öngörülmesi için gereken araçları sağlar.

Alkidin esterleşme reaksiyonu yüksek polidispers malzemelerle sonuçlanır (Martens,1961). Ek olarak; akrilik maddenin kimyasal olarak kenetlenmesi için alkid reçine üzerinde birçok aşılama bölgesi bulunur. Aşılama reaksiyonu esnasında serbest radikalın ilave edilmesi yüksek polidispers akrilik-alkid mikroyapılar oluşturur. Bu durum; Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FTIR) ve büyüklük dışlanımlı kromatografi (SEC) gibi basit karakterizasyon tekniklerinin kullanılmasını zorlaştırır.

Aşı oluşumu, akrilik-alkid reçine ve sentezlenen son ürünün fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemek için; sentez reaksiyonunun, gelişmiş karakterizasyon yöntemlerinin ve akrilat-alkid malzemenin değerlendirilmesi gerekmektedir. Geleneksel olarak; akademik literatürde aşılama reaksiyonlarının çoğu hibrid-mini-emülsiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Tsavalas, 2000; Tsavalas 2003). Fakat; bu yöntem kullanıldığında çözücü esaslı prosesin akrilik ve alkid fazlar arasındaki aşı oluşumu reaksiyonuna etkisinin fazla olduğu gözlenmiştir.

Aşılansız akrilik-alkid reçine konusunun kavranması sonucu; odaklanma, aşı bölgeleri ve maddenin fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiye kaymıştır. Film ve reçine özellikleri akrilik-alkid bağlayıcılarının kompozisyonuna göre değişiklik gösterir. Alkidin yağ zinciri uzunluğunun nihai aşı maddesinin performansını etkileyen çok önemli bir özellik olduğu tespit edilmiştir. Bu etken NMR karakterizasyon yönteminin final aşı maddesine uygulanmasıyla bulunmuştur. Alkid reçineler içerdikleri yağ asiti zincirlerinin uzunluklarına göre; kısa uzunlukta yağ asiti zinciri içeren (LOA), orta uzunlukta yağ asiti zinciri içeren (MOA) ve uzun yağ asiti zinciri içeren (HOA) olmak

üzere 3 sınıfa ayrılır. Aşı oluşumu sırasında daha çok metilen hidrojen atomu ayrıldıkça, daha çok otoksidatif çapraz bağlanma bölgesi tükenir. Bu durum da gösteriyor ki; kısa yağ uzunlukları güçlü ağ yapısına ulaşmamızı güç hale getirir.

Geleneksel serbest radikal kimyasıyla üretilmiş maddenin son performans özelliklerinin tutarlılığını açıklamak güçleşmektedir ve bu durum akrilik-alkid reçinelerin daha kontrollü bir proses ile üretilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

Kontrollü serbest radikal polimerizasyon (CFRP) teknikleri kontrollü molekül ağırlığı, kontrollü blok yerleşimi ve dar moleküler ağırlık dağılımı ile kompleks maddelerin mühendisliğindeki çok yönlülüğü ile son zamanlarda dikkat çekmektedir (Jagur-Grodzinski, 2006). Tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi polimerizasyonu (RAFT), nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) ve atom transfer radikal polimerizasyonunu (ATRP) içeren üç CFRP tekniği, vinil monomerlerin polimerleştirilmesinde sıklıkla kullanılır (Jagur-Grodzinski, 2006; Moad, 2005). Bu üç kontrollü radikal prosesi içinde RAFT; akrilatlar, metakrilat, akrilonitril ve diğer birçok monomer gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Lai, 2002; Perrier, 2002). RAFT mekanizmasını kontrol etmenin anahtarı zincir transfer ajanının (CTA) seçimidir. Transfer reaksiyonu kararsız uç grubun transferiyle tek adımda gerçekleşen bir reaksiyon değildir; ayrıca, uç grup transferine ek olarak ara radikal oluşturacak ditiyoesterin tiyokarbonil grubu ile radikal eklenme gerçekleştirecektir (Moad, 2005). Ara radikal ditiyoester ve yeni bir radikal oluşturacak parçalanma ürünleri verir. Bu ekleme-parçalama dengesi RAFT zincir transfer ajanının iyi kontrol edilen reaksiyonlar oluşturmasını ve radikal-radikal sonlanmasını sınırlamasını sağlar.

Özel fonksiyonlu RAFT CTA'ların başarıyla sentezlenmesi araştırmacılara makro-RAFT ajanların sentezlenebilirliği konusunda cesaret vermiştir. Bir makro-RAFT ajan özel fonksiyonel gruplara sahiptir ve kontrollü radikal polimerizasyon prosesini gerçekleştirebilmektedir (Patton, 2006; Boyer 2007). Bu durum; kontrollü serbest radikal başlatıcıları ile uç fonksiyonlu polimer zincirlerinin modifiye edilmesi ve sonrasında bu akıllı maddeyi kontrollü polimerizasyon prosesine dayalı bir makrobaşlatıcı olarak kullanarak başarılır. Makro-başlatıcılar birçok değişik amaç için kullanılabilir. Örneğin; birbirine benzemeyen iki farklı polimerik maddeyi uyumlu hale getirir ve iyi organize edilmiş polimerik hibrit maddelere ulaşmamızı sağlar (Lai,

2006). Ayrıca makro başlatıcılar iyi kontrol edilebilen akrilik-alkid reçineler sentezlenmesini destekler.

Bu kavramın son odak noktası, karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı ile orta ve uzun yağ hidroksil-fonksiyonlu alkidleri modifiye ederek akrilik-alkid-akrilik blok yapılarını üretmektir (Lai, 2002).

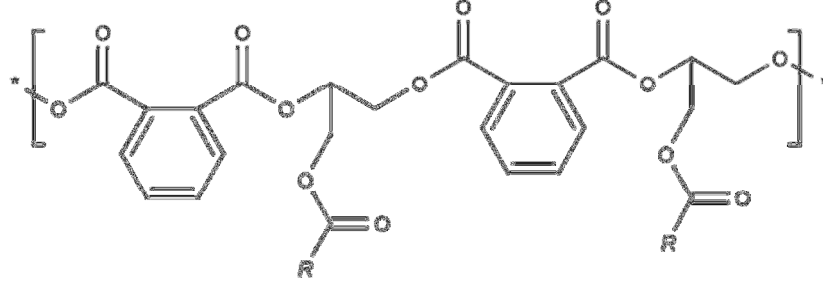
Makro-RAFT ajanlar ilk başta S-1-dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetikasit) tritiyokarbonat'ın karboksil fonksiyonluluğu ile N,N-1-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)/4-Dimetilaminopiridin (DMAP) reaksiyon prosesi kullanarak serbest hidroksil gruplarının esterlenmesiyle sentezlenir (Perrier, 2002). Daha sonra bu alkid-makrobaşlatıcılar, RAFT zincir transfer ajanı olarak kontrollü polimerizasyonlarda çeşitli monomerlerin (akrilat, metakrilat, stiren, metakrilik asit vb.) varlığında kullanılabilirler. Ko-akrilik segmentler ilk monomerin polimerleşmesiyle reaksiyon %99 tamamlanana kadar devam eder, ayrıca daha fazla serbest radikal-başlatıcısı ve akrilik monomerin eklenmesi ile devam ettirilebilir. Makro-RAFT ajanı ve akrilik-alkid maddeler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, Fourier dönüşümlü infrared Spektroskopi (FTIR) ve Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanarak karakterize edilebilir. Karakterizasyon verileri akrilik-alkid blok yapılarının kontrollü doğasını gösterir. GPC ile ana ürünün (poliester tabanlı yapı) dar polidispersitesinin varlığı araştırılır. Akrlatların yalancı-birinci derece kinetik davranışı ve dönüşüm ile moleküler ağırlıktaki düzenli artış RAFT aracılıklı davranışları başarıyla örneklendirir. Bu çalışmanın asıl amacı akrilat-alkid sistemlerin molekül ağırlığını kontrol etmenin yanında blok yapıların zincir üzerindeki yapılanmasını kontrol etmektir. Akrilik-alkidler üzerine yapılan ilk çalışmalarda; aşılamanın derecesini ve aşılanan maddenin molekül ağırlığını belirlemek zordu (Hudda, 2005; Tsavalas, 2000; Tsavalas, 2003). Fakat akrilik-alkid hibrid reçinelerin RAFT aracılığıyla üretilmesi, özel reçine özelliklerini takip etmemiz yanında son özellikleri anlamamızı ve alkid-esaslı sistemlerin yararını kanıtlamamızı sağlar.

2.1.Kondenzasyon Polimerizasyonu

Monomerler değişik kimyasal proseslerle polimerik zincirlere bağlanabilir. Kondenzasyon polimerizasyonu, farklı fonksiyonel grup içeren monomerlerin aşamalı reaksiyonu ile gerçekleşir. Her bir kondenzasyon reaksiyonu sonunda bir küçük molekül ayrılması meydana gelir (Solomon, 1972; Campbell, 2000). Eğer bifonksiyonel monomer kullanılırsa; reaksiyon doğası doğrusal olacaktır. Bir ağ yapısına ulaşmak için 3 ya da daha fazla fonksiyonel gruba sahip monomerlerin kullanılması gerekir (Tonelli, 2001). Kondenzasyon ürünü bakalit, fenol ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonunda 1909 yılında sentezlenmiştir (Rogers, 2003). Günümüzde kondenzasyon polimerlerine örnek olarak; poliesterler, poliamitler, poliüretanlar ve poliüreyi verebiliriz. Kondenzasyon polimerizasyonu kaplama endüstrisinde geniş alanda kullanılır. Birbirinden farklı kaplama formülleri sadece poliester ve poliüretanlara bağlı değildir; aynı zamanda kondenzasyon polimerizasyon prensipleri alt tabaka kaplama sistemlerinden sonra çapraz bağlanma oluşumunu da sağlar. Kondenzasyon polimerizasyon prensiplerini ilk kez Carothersve (1929) ve Flory (1946) çalışmıştır. Flory (1946) poliester sistemleri üzerinde detaylı çalışmalar yaparak polimer biliminin esas prensiplerinin temelini attı. Bu prensipler yarım yüzyılı aşkın zaman öncesinde tanımlandı ama hala polimer kimyasının temelini oluşturuyor.

2.2. Alkid kaplamalar

Alkidler; monobazik yağ asitlerinden modifiye edilmiş poliester reçinelerin özel bir tipi olarak bilinir (Martens, 1961; Sailer, 1999; Lin 1992). Maddelerin bu özel grubu, polihidrik alkol, polibazik asit ve monobazik yağ asitlerine dayalı ürünleri kapsamaktadır. Alkid; “al” kısmını alkol ve “kid” ekini asitten almıştır (Sailer, 1999). İlk alkid reçineler 20. yüzyılın ilk yıllarında üretilmiştir. 1928’de Carothers ftalik anhidrit ile çalışarak alkidlerin koruma kaplamaları olarak kullanılabileceğini keşfetmiştir. Bu keşiften sonra alkid reçineler kaplama endüstrisinde düşük maliyet ve çok yönlülüğüyle büyük uygulama alanlarına girmiştir. Ek olarak, alkidler çok az kusur ile yüksek parlaklık ve yüksek parlaklık kalıcılığına sahiptir; ayrıca, çözücülere karşı daha dayanıklıdırlar. Yine de alkidlerin en büyük eksikliği hidrolitik kararlılıklarıdır ve bu sebeple yönetilebilir viskozitelere ulaşılabilmesi için organik çözücüler kullanılmalıdır. Tipik alkid reçinesinin yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



R: Stearik asit, palmitik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik

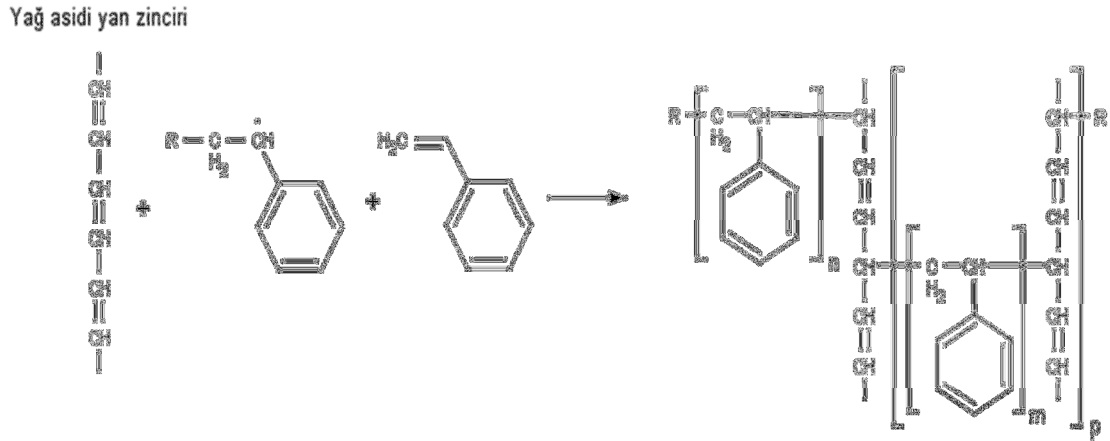
Şekil 2.1. Tipik alkid reçinesinin yapısı

Alkidleri sınıflandırmak için çeşitli katagoriler vardır. İlk sınıflandırma, oksitlenebilen ya da oksitlenemeyen türler olarak belirlenir. Oksitlenen alkidler bir ya da daha fazla polioliol, dibazik asit ve yağ asitlerinden türetilmiş bir veya daha fazla kuruyan yağdan oluşur (Sailer, 1999). Oksitlenen alkidler atmosfer oksijeni varlığında sentez için kullanılan kuruyan/yarı kuruyan yağların doymamış bölgelerinin oksijen ile tepkimeye girmesiyle kendi kendine çapraz bağlanır (Wicks, 1999). Oksitlenmeyen alkidler polimer plastikleştirici ya da hidroksil-fonksiyonel reçine olarak kullanılır; ayrıca, dıştan çapraz bağlayıcı mekanizması kullanımına ihtiyaç duyarlar ve tipik olarak melamin-formaldahit reçine ya da üre-formaldehit reçineleri ile çapraz bağlanırlar (Sailer, 1999).

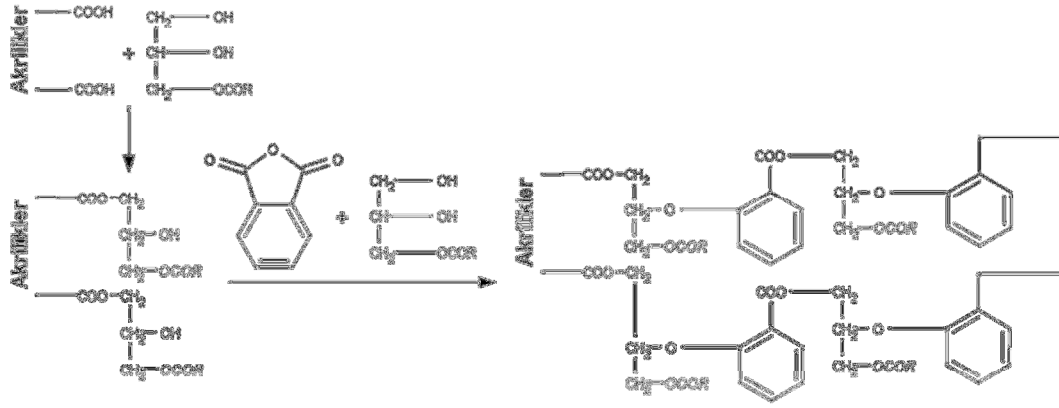
Bir sonraki sınıflandırma, monobazik yağ asitlerin sentez sırasında oluşan polimerin toplam ağırlığına olan oranına dayanır. Bu sınıfın terminolojisi alkidin yağ uzunluğu olarak kullanılır. Alkidin yağ uzunluğunun hesabı Eşitlik 2.1'de gösterildiği gibidir (Sailer, 1999). Yağın miktarı alkid reçinede bulunan trigliseridin eşiti olan yağ asidi miktarı ile karakterize edilir. Denklemdeki 1.04 yağ asiti ağırlığını gliserit ağırlığına çevirmek için kullanılır (Sailer, 1999). Genel olarak literatür uzun yağ alkidlerinin 60'dan büyük, orta yağ alkidlerinin yaklaşık 40-60 arası ve kısa yağ alkidlerinin 40'dan daha az yağ asiti zinciri uzunluklarına sahip olduğunu öngörür (Sailer, 1999).

$$\text{Yağ uzunluğu (OL)} = \frac{1.04 * \text{yağ asitlerinin ağırlığı}}{\text{Alkid reçinenin ağırlığı} - \text{Çıkan su ağırlığı}} * 100 \quad (2.1.)$$

Alkid reçinelerin son sınıflandırılması, modifiye edilip, edilmediği ile ilgilidir. Alkidler kaplama formülasyonu olarak kullanıldığı için, suya dayanıklılığını arttırmak ve alkid reçinenin kendi viskozitesini düşürmek için birçok yaklaşım yapılmıştır. Bilinen modifiye edilmiş alkid sistemleri; stirenlenmiş alkidler, silikon alkidler ve akrilik-alkid hibrid sistemleridir (Xie, 2004). Stiren modifiye edilmiş alkidler düşük maliyetli, çok tercih edilen ve çabuk kuruyan maddelerdir. Stirenlenmiş alkid yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Alkid reçinesinin hidrolitik kararlılığını geliştirmek için yeni bir yaklaşım şu şekilde olmuştur; suya uyumluluğu arttırmak için serbest karboksil grupları ekleyerek yüksek asit miktarına (50mg KOH/g numune) sahip alkid reçineler üretmek şeklindedir (Xie, 2004). Karboksilik asit gruplarıyla monogliserit reaksiyonu bir seçenektir ve Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Tamamlanmış bir alkidi maleik anhidritle reaksiyona sokmak, bu tip modifiye edilmiş alkidlere ulaşmak için bir diğer yaklaşımdır (Sailer, 1999; Xie, 2004). Diğer modifiye sistemler; mini-emülsiyon tekniği, serbest radikal reaksiyonları ve akrilik monomer karışımları kullanarak, farklı alkid grupları ile alkidi akrilatlamayı içerir (Wang, 2000; Jagur-Grodzinski, 2006).



Şekil 2.2. Stiren monomeri kullanılarak modifiye edilmiş alkid reçinesi (m ve n genelde 4-7 ünedir)



Şekil 2.3. Karboksil-fonksiyonlu akriliklerle modifiye edilmiş monogliseritler elde etmeye bir yaklaşım

2.3. Oksitlenen alkidler ve kuruyan yağlar

Oksitlenen alkid sentezlerinde kullanılan kaynakları bir veya daha fazla kuruyan ya da yarı-kuruyan yağlardan oluşan yağ asitlerine bağlı olarak sentetik kuruyan yağlar olarak da düşünebiliriz. Oksitlenen alkidler olarak adlandırılmalarının sebebi kendi kendilerine oksitlenip çapraz bağlı bir ağ yapı oluşturmaya hazır olmalarıdır. Çizelge 2.1'de alkid sentezinde genel olarak kullanılan yağların özellikleri verilmektedir. Kuruyan yağlar kuruma indeksine göre Eşitlik 2.2'de tanımlandığı gibi sınıflandırılır (Sailer, 1999).

Çizelge 2.1. Alkid reçine sentezinde kullanılan yağların genel özellikleri

YAĞ								
	Ham Keten Tohumu Yağı	Ham Hintyağı	Susuzlaştırılmış Hintyağı	Tung Yağı	Soya Tohumu Yağı	Aspir Yağı	Ham Tall Yağı	Balık Yağı
Özellik								
Asit numarası	2-4	5-12	3-6	-	0,5-6	1-4	170	0,5-8
Sabunlaşma numarası	188-196	172-182	188-194	190-195	189-195	188-194	170-180	185-195
Özgül ağırlık	0,931-0,934	0,963	0,938-0,941	0,94-0,942	0,924	0,924	0,960-0,984	0,923-0,933
Wt/gal	7,76	8,08	7,81	7,85	7,7	7,7	8,11	7,78
İyot numarası	190	85	125-140	165	130-140	142	170	195
Renk	11-12	8-9	4-6	9-12	9,5-10,5	10,5	10-koyu	12-14
Viskozite	A	U	G-H	H-J	A	A	S-V	A
% Derişik asit	5,0	2,0	2,0	5,5	13,2	6,6	7	20
% Oleik asit	5	8,6	8,6	15	30,2	16,4	16-25	10
%9-12 Linoleik asit	40	3,5	57	-	51,2	76,7	16-25	15
%9-11 Linoleik asit	-	-	25,5	-	-	-	-	-
% Linoleik asit	50	-	-	-	5,4	0,3	-	-
% Risinoleik asit	-	85,9	6,9	-	-	-	-	-
% eleostearik asit	-	-	-	79,5	-	-	-	-
Refraktif indeks	1,4775	-	1,4873	1,5160-1,52	1,4734-1,4740	-	-	-

$$\text{Kuruma indisi} = \% \text{Linoleik asit} + 2 * \% \text{Linoleik asit} \quad (2.2)$$

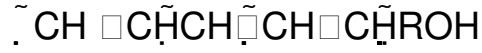
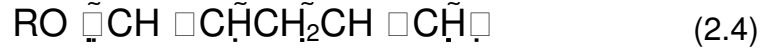
Genel olarak anlıyoruz ki; eğer bir yağın kuruma indeksi 70'den büyük ise o yağ kuruyan yağ olarak tanımlayabiliriz. Kuruma prosesini başlatan fonksiyonel grup diallildir. Kuruma molekül başına bulunan diallilik grupların ortalama sayısına bağlıdır.

Alkid sentezi için genellikle keten yağı ve soya yağının kullanılmasının sebebi, çözücü dayanıklılıkları ve havaya maruz kaldıklarında otoksidasyon reaksiyonu ile kolaylıkla çapraz bağlanabilmeleridir.

Kuruma sırasında yağların otoksidasyonu kaplama endüstrisi için yararlıdır. Fakat reaksiyonları çok karmaşıktır. Bir seri reaksiyon sonucunda polimer zincirleri arasında çapraz bağlanma gerçekleşir. Otoksidasyon serbest radikallere parçalanacak olan hidroperoksitlerin varlığında doğal olarak gerçekleşir (Eşitlik 2.3.) :

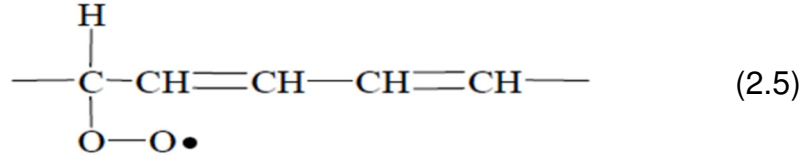


Oluşan serbest radikaller daha sonra yağ asiti yan zinciri üzerinde bulunan farklı gruplardan radikalik reaksiyonu başlatır. Çift bağlar arasında bulunan metilen grupları üzerindeki hidrojenler zincir üzerinde yeni bir radikalik bölge (a) oluşması için potansiyel barındırır (Eşitlik 2.4.) :



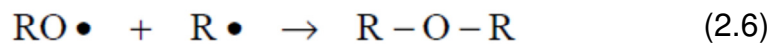
(a)

Serbest radikal (a) 3 rezonans formunda bulunur ve bir peroksikonjuge serbest radikal oluşturmak için atmosferde bulunan oksijen ile kolayca reaksiyona girer (b) (Eşitlik 2.5.) :



(b)

Bu peroksi serbest radikaller, serbest radikal (a) gibi yeni radikalleri oluşturacak ek hidroperoksitler oluşturarak çift allilik pozisyonlardan diğer hidrojenleri ayırabilir. Çapraz bağlanma otoksidasyon prosesi ile C-C, eter ve peroksit bağları oluşturacak radikal-radikal birleşme reaksiyonları gerçekleşir. Bu tip örnekler aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 2.6.) :



Yukarıda açıklanan reaksiyonlar eğer katalizör yoksa çok yavaş gerçekleşir. Yıllar önce, metal tuzlarının otoksidasyon sırasında kurumayı katalizlediği belirlendi. Bu metal tuzları, kurutucu olarak da adlandırılır. En yaygınları yağda-çözünür kobalt, manganez, kurşun, zirkonyum ve oktanoik ya da naftenik asitin kalsiyum tuzlarıdır. Ek olarak kalsiyum tuzları minimal aktivite sergilese de gereken toplam kurutucu miktarını azaltır (Sailer, 1999).

2.4. Madde seçimi

Alkid reçineler; polioller, dibazik asitler ve kuruyan/yarı kuruyan yağlar gibi üç değişik malzemedен türetilirler. Yağlar alkid reçin performansı için çok önemlidir. Bununla birlikte alkid sentezi için kullanılacak polioller ve dibazik asitin seçimi de eşit derecede önemlidir. Malzemeye kolayca ulaşabilmek, malzemenin maliyeti ve reaksiyon hızları göz önünde bulundurulması gereken başlıca faktörlerdir. Malzeme seçimi aynı zamanda eğer tasarlandıysa ortaya çıkacak filmi ve kaplama maliyetini tamamen etkileyecek bir unsurdur.

Dibazik asitler reçinenin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) arttırmak için kullanılır. Asitin anhidrit formunu kullanmak reaksiyon hızını artırır ve reaksiyondan uzaklaştırılması gereken su miktarını azaltır. Araştırmacılar çoğunlukla alkid sentezi için dibazik asit olan ftalik anhidrit (PA) tercih eder. Bu malzemenin seçilmesinin sebebi anhidrit halka açılması ile ilk esterifikasyon tepkimesinin çok hızlı gerçekleşmesidir ve nisbeten düşük erime sıcaklığı (131°C) reaksiyon ortamında hızlı çözünebilmesini sağlar (Sailer, 1999). Ftalik anhidritin yanısıra izoftalik asit, tereftalik asit, tetrahidroftalicanhidrit, maleik anhidrit ve bazen de adipik veya benzoik asit dibazik asit olarak kullanılabilir.

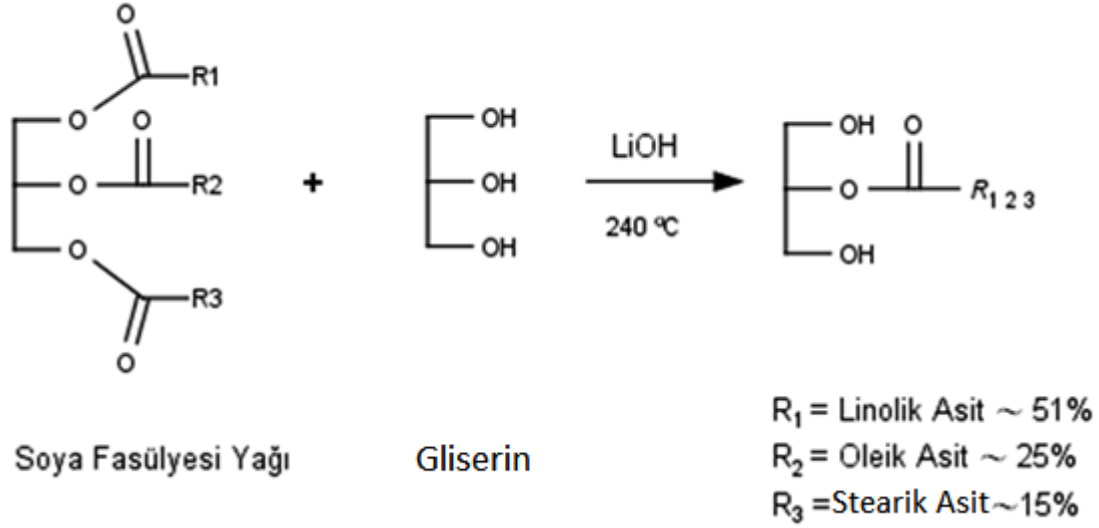
Polioller de alkid sentezinin önemli bir parçasıdır. Kullanım için pek çok polioller vardır, fakat en yaygın kullanılanı gliseroldür. Gliserol popüler bir seçimdir, çünkü reaksiyon esnasında yağ asiti oluşturması beklenen ve doğal olarak bulunan yağlarda vardır (Sailer, 1999). Gliserolün bir diğer tercih sebebi ise diğer polioller gibi çok sayıda fonksiyonel gruba değil sadece üç hidroksi fonksiyonel grubuna sahip olmasıdır. Ek olarak gliserolü saklamak kolaydır ve gliserolün maliyeti düşüktür. Gliserol ile sentezlenmiş alkidler iyi çözünme özelliği gösterirler ve uyumlulukları yüksektir

(Martens, 1961). Alkid reçine sentezinde gliserol dışında kullanılan diğer poliollere pentaeritritol, etilen glikol, diepentaeritritol ve tripentaeritritol örnek verilebilir (Martens, 1961).

2.5. Alkid sentezi

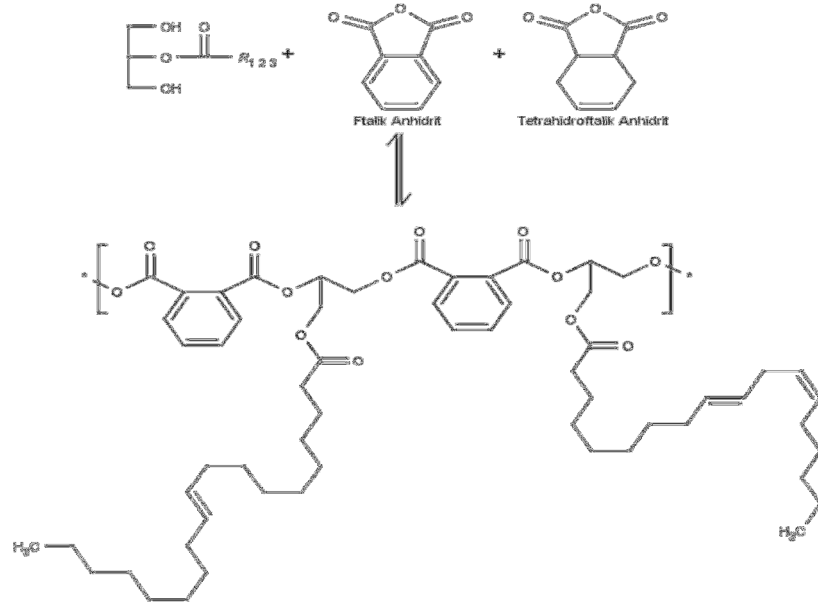
Alkid reçine sentezinde iki farklı yol izlenebilir (Sailer, 1999). İlki yağ asiti prosesi olarak bilinir. Bu proses alkid reçine sentezinde pentaeritritol gibi çok sayıda fonksiyonel gruba sahip poliollerle çalışılmasına olanak sağlar. Proses tek adımda gerçekleşir fakat yağın sabunlaşmasından sonra yağ asitlerini ayırmak ürün maliyetini yükseltir. Proses sürecinde poliol, yağ asitleri ve dibazik asit tek seferde eklenir. Alifatik ve aromatik asitlerin esterifikasyonu eş zamanlı olarak 220 - 255 °C aralığında yapılır. Tall yağı yağ asitlerini kullanmak sabunlaşmaya bir alternatiftir ve soya yağı ile benzer yağ asiti kompozisyonuna sahiptir.

İkinci yol monogliserit prosesi olarak bilinir ve bu prosesde genellikle poliol olarak gliserol kullanılır (Sailer, 1999). Monogliserit prosesi ve sonrasında alkid reçine oluşacak şekilde iki adımda gerçekleşir. Bir yağı sabunlaştırıp daha sonra gliserol ve yağ asitleri ayırmak çok zaman alan ve pahalı bir yöntem olduğu için aynı gruplar farklı bir yöntemle geri esterlenebilir. Yağ toplam istenilen gliserol içeriğine ulaşmak için aşırı gliserol ile tepkimeye sokulur. İlk aşama olan transesterleşme gliserol ve ftalik anhidrit tepkimeye girmeden gerçekleşir (Sailer, 1999). Tepkime ftalik anhidritin yağdaki sınırlı çözünürlüğüne bağlıdır. Transesterleşme bir katalizörün varlığında 230-250°C aralığında gerçekleşir. Katalizörlere örnek olarak tetraisopropiltitanat, lityum hidroksit ve lityum risinoleat verilebilir. Kuruyan yağda oluşacak renklenmeyi ve dimerleşmeyi azaltmak ve önlemek için reaksiyon inert atmosferde gerçekleştirilir. Bu sentez metodu monogliserit prosesi olarak adlandırılmasına rağmen transesterleşme reaksiyonunun sonucu olarak tepkimeye girmemiş gliserol, monogliseritler, digliseritler ve dönüştürülmemiş kuruyan yağdan oluşan bir karışım elde edilir. Bu karışımın kompozisyonu gliserolün kuruyan yağa olan oranına, sıcaklığa, katalizöre ve zamana yüksek oranda bağlıdır (Sailer, 1999). Soya yağı ile gliserol arasındaki transesterleşmeye bir örnek Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Soya yağı ile gliserol arasındaki transesterleşme reaksiyonu

İkinci basamakta gliserol ve dibazik asitin doğrudan esterleşmesi gerçekleşir (Şekil 2.5). Bu basamak için çalışma sıcaklık aralığı 220–225 °C dir. İkinci basamak, transesterleşme reaksiyonunun denge konumundan hemen önce başlar. Alkid reçinenin viskozitesi ve özellikleri denge konumundan hemen önce gerçekleşen reaksiyona bağlıdır. Çok fazla çalışılan bir konu olmasına rağmen, yağ asitlerinin boyutlarının farklılığından dolayı transesterleşme reaksiyonuyla elde edilecek alkid reçinenin boyut tayinini yapmak zordur. Transesterleşme reaksiyonunun oranı ftalik anhidritin reaksiyon karışımındaki çözünürlüğü ile gözlenir (Sailer, 1999). İkinci basamağın kimyasal ifadesi:



Şekil 2.5. Gliserol ve dibazik asitin doğrudan esterleşmesi

2.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu

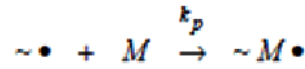
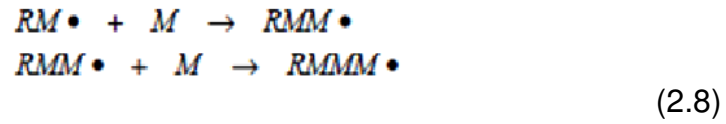
Serbest radikal polimerizasyonu monomerlerin uzun zincirler oluşturacak şekilde ardışına eklenmesi için uygun olan bir yöntemdir. Monomer, polimerizasyon tepkimesine katılmak için en az bir doymamış kimyasal bölgeye ihtiyaç duyar. Radikalik reaksiyon, iki karbon arasında bulunan π -bağını oluşturan iki elektron üzerinden yürür. Bu durum monomere zincir büyüme reaksiyonuna katılma kabiliyeti verir. Serbest radikal polimerizasyonu, kondenzasyon polimerizasyonundan birçok yönü ile farklıdır. Serbest radikal polimerizasyonunun gerçekleşmesi için; serbest radikal başlatıcısının, serbest radikal formuna geçmesi gerekir (Tonelli, 2001; Campbell, 2000). Serbest radikal polimerizasyonunda; kondenzasyon polimerizasyonundan farklı olarak monomer radikalik hale geçtikten sonra monomer birimleri yüksek molekül ağırlıklı polimerik zincirler oluşturacak şekilde hızla polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirir.

Serbest radikal polimerizasyonu üç ana basamakta gerçekleşir. İlk basamak başlatma basamağıdır. Bu basamak başlatıcısının serbest radikal oluşturacak şekilde homolitik parçalanması ile gerçekleşir. Başlatma basamağında gerçekleşen bir diğer reaksiyon serbest radikalik forma geçmiş başlatıcı molekülün bir monomer ile

etkileşerek onu da serbest radikalik forma dönüştürmesidir (Tonelli, 2001). Başlatma basamağını matematiksel olarak ifade etmek gerekirse, I başlatıcı reaktif, R radikalik forma geçmiş başlatıcı reaktifi, M ise monomer olarak ifade edilir (Eşitlik 2.7) :

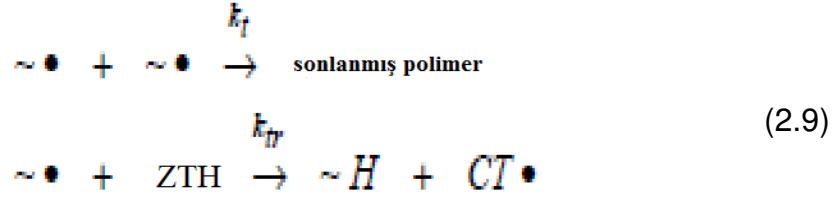


İkinci basamak olan büyüme basamağı radikalik başlatıcı-monomer bileşiğine monomer birimlerinin hızlıca eklenirken, aktif radikal merkezin her eklenen monomer birimi üzerinden zincir sonuna transfer olarak reaksiyonun devamını sağlamasını ve böylelikle polimerik zincirin büyümesini içerir. Büyüme basamağının matematiksel olarak ifadesi aşağıdaki gibidir (Eşitlik 2.8.) :



k_p : büyüme basamağı reaksiyon sabiti

Üçüncü ve son basamak, sonlanma basamağıdır. Bu basamakta polimer zincirinin büyümesi sonlanır. Sonlanma adımı iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Bu sonlanma reaksiyonları, iki büyümüş radikalik polimer zincirinin aktif radikal merkezlerden etkileşmesiyle birleşerek sonlanması ya da hidrojen atomu üzerinden gerçekleşen ayrı ayrı sonlanma ile gerçekleşir. Zincirin moleküler ağırlığının kontrolü serbest radikalik reaksiyon kinetiğinin anlaşılmasına yardımcı olur. Aşağıda gösterilen matematiksel ifadede ZTH hidrojen transfer ajanı, k_{tr} zincir transfer reaksiyonu sabiti, k_s radikal-radikal sonlanma reaksiyonu sabitini gösterir:



Serbest radikal polimerizasyonu kaplama endüstrisinde akrilik reçine, lateksler ve hibrit malzemeler üretim alanlarında kullanılır.

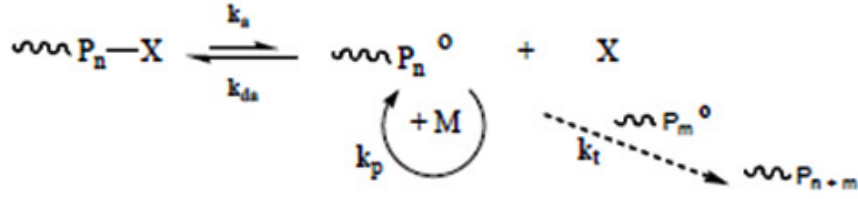
2.7. Kontrollü Serbest Radikal Polimerizasyonu

1990'ların ilk yıllarında serbest radikal polimerizasyonunun geliştirilmesi ile kontrollü serbest radikal polimerizasyonu polimer endüstrisinin ilgisini çekmiştir (Butte, 2001). Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu polimerin son halinin molekül ağırlığı tahmininde, reaktif konsantrasyonuna ve dönüşümüne dayalı olarak yön gösterir. Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu düşük polidispersite değerlerine ulaşılmasına, blok kopolimer sentezine ve kompleks polimer yapılarına ulaşılmasına olanak sağlar (Chiefari, 1998). Başarılı bir kontrollü prosese ulaşmanın asıl kriteri, tipik radikal polimerizasyonlarında gerçekleşen radikal-radikal sonlanmasını deney parametrelerini düzenleyerek en aza indirmektir (Monterio, 2001). Tüm zincirlerin polimerizasyonun başında başlatıldığı düşünülür ve her bir zincirin reaksiyon süresi boyunca eşit bir hızla büyüdüğünden emin olunur (Prescott, 2002). Bilinen serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak radikallerin ömrü kısa değildir. Eklenme basamağında radikali daha etkisiz bir hale getirerek radikalin ömrü uzatılır. Etkisizlik hali ve eklenme hali arasındaki hızlı denge, sistemi kontrollü duruma getiren asıl faktördür.

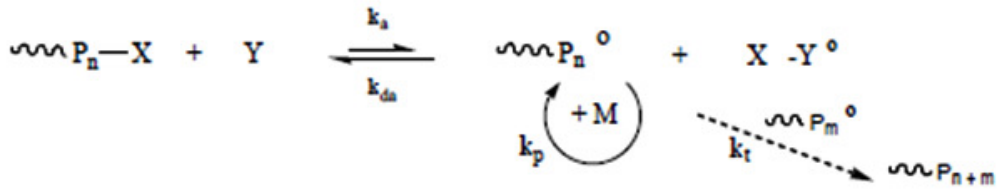
Kontrollü radikalik polimerizasyonun kanıtlanmış üç metodu vardır: Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) (Şekil 2.6), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Şekil 2.7), tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) (Şekil 2.8).

Her bir metot monomer seçimi ve proses parametrelerine bağlı olarak kendi sınırlarına sahiptir. Yukarıdaki yöntemlerin herhangi birini kullanarak molekül

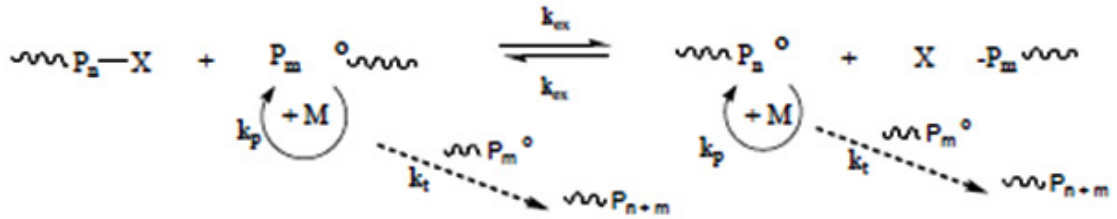
ağırlığını, polidispersiteyi ve blok yapıları istediğimiz doğrultuda şekillendirebiliriz (Prescott, 2002).



Şekil 2.6. Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)



Şekil 2.7. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)



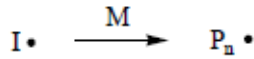
Şekil 2.8. Tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu yöntemleri gelişme safhasında olduğu için endüstriyel uygulama alanları üzerinde hala geniş çalışmalar yürütülmektedir. ATRP yöntemleri kaplama endüstrisi uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş olup, ATRP ile sentezlenen pigment dağıtıcı sistemler serbest radikal polimerizasyonunun endüstrideki kullanım alanlarından biridir (Auschra, 2002). NMP tekniği düşük polidispersiteye sahip yüksek sertlikte akrilik reçinelere ulaşmanın kullanışlı bir yöntemidir (Gobelt, 2006).

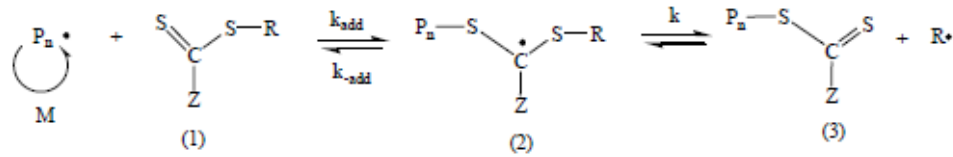
2.8. Tersinir Ekleme-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir ekleme – parçalanma transferi, bozulma eğilimli transfer mekanizması üzerinden yürür. Genellikle ditiyobenzoat olan zincir transfer ajanı, ayrılabilen son fonksiyonel grubunu büyümekte olan zincire tersinir olarak transfer eder. Radikal ekleme – parçalanma transferi genellikle bir zincir transfer ajanının varlığında genel olarak kullanılan azobisisobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit (BP) aracılığıyla gerçekleşir. RAFT mekanizmasını kontrol etmenin yöntemi zincir transfer ajanını seçmede saklıdır. Bu transfer reaksiyonu ayrılabilen grubun transferi ile oluşan tek bir adımda gerçekleşmez, aynı zamanda ara radikali oluşturmak için ditiyoesterlerin tiyokarbonil gruplarına radikal ekleme de içerir (Oğian, 2004). Ara radikal daha sonra yeni bir ditiyoester ve radikal oluşturmak için parçalanmaya uğrar. RAFT'ın tüm reaksiyon şeması aşağıda verildiği gibidir (Şekil 2.9).

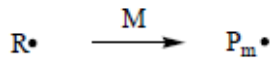
Başlatma



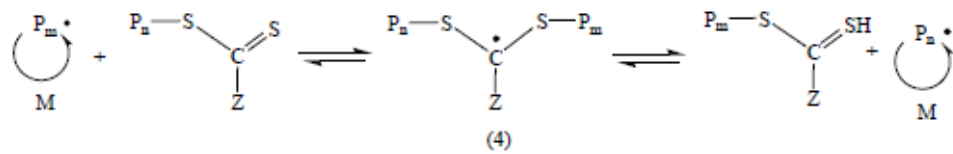
Zincir Transferi



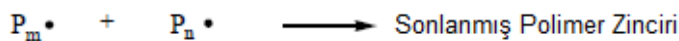
Yeniden Başlama ve ekleme



Zincir dengesi



Sonlanma



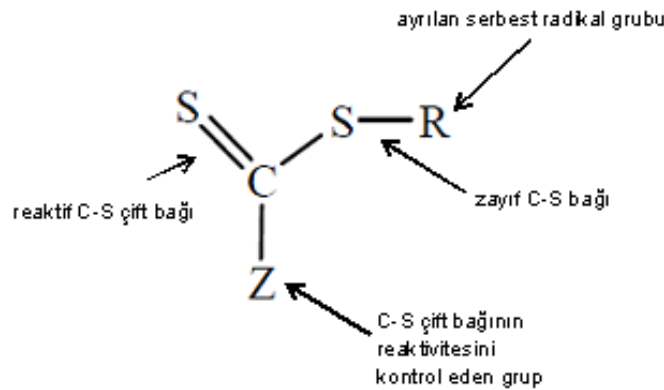
Şekil 2.9. RAFT Polimerizasyonun genel reaksiyon şeması

RAFT tekniği ile dar polidispersite aralığı yakalamak için başlatıcı reaktif derişiminin veya başlatıcı reaktif ile başlatılmış zincir derişiminin minimize edilmesi gerekir. Bu yönteme göre başlatıcı derişimine bağlı olarak yüksek derişimde RAFT ajanının kullanılması gerekir. Bu yöntemin avantajları, birçok monomerle uyumlu olması ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmamasıdır.

Zor sentezlenebilen RAFT ajanlarına ticari olarak ulaşabilsek bile, yine de polimer sentezi sırasında kullanımları da zahmetli ve kötü kokuludur. Ek olarak, sentezlenen polimerlerin rengi ditiyoester gruplarına bağlı olarak sarı veya pembe olarak gözlenebilir. Bu da istenmeyen bir durumdur (Oğian, 2004).

2.8.1. Zincir Transfer Ajanı Seçimi

Başarılı bir RAFT polimerizasyonu gerçekleştirebilmenin en önemli ayrıntısı doğru RAFT ajanını seçmekte yatar. RAFT ajanları tritiyokarbonatlar, zantaletler, ditiyokarbamatlar gibi tiyokarboniltiyobileşiklerini içeren geniş bir yelpazeye sahiptir (Lai, 2002). Bir RAFT ajanının genel yapısı aşağıda görülen Őekildeki gibidir (Şekil 2.10).

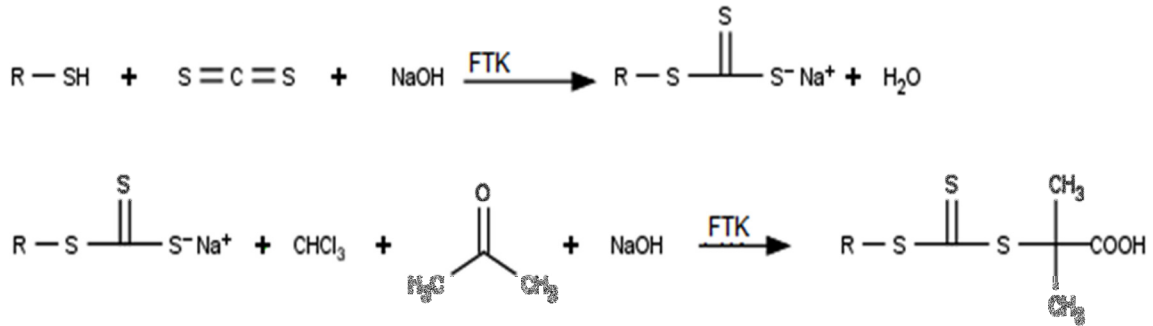


Şekil 2.10. RAFT polimerizasyon ajanının genel yapısı

Zincir transfer ajanının etkinliği reaksiyona giren monomerin ve zincir transfer ajanının R ve Z gruplarının kimyasal özelliklerine bağlıdır. R grubu, S atomundan hiçbir yan reaksiyon gerçekleştirmeden koptuğu için aynı zamanda serbest-radikal Őeklinde ayrılan grup olarak da bilinir. Ayrılan radikalik R grubu polimerizasyonu

başlatacak yetkinliğe sahiptir. Z grubu aktifleştirici grup olarak tanımlanır ve C-S çift bağının reaktifliğini kontrol eder. Ara radikalın oluşması sırasında Z grubu dengeleyici grup olarak davranır. Çalışmalar; reaksiyon ortamında, radikal katılma hızını belirleyen grubun Z grubu olduğunu göstermiştir. Z grubu; ariller, ditiyoesterler ya da tritiyokarbonatlardan oluşuyorsa transfer hızı yüksek buna karşın zantaletler ya da ditiyokarbamatlardan oluşuyorsa transfer hızının yavaş olduğu gözlenmiştir.

Lai ve çalışma arkadaşları RAFT mekanizmasının ticari olarak önemli olduğunu çünkü polimerizasyonda sadece organik maddelerin kullanıldığını ve akrilik asiti de içeren tüm akrilik türevlerle çalışılabileceğini öne sürmüşlerdir (Lai ve ark., 2006). Ayrılan R grubunun aktifliğinin önemini belirlemek ve RAFT ajanı sentezinin zorluklarını gidermek için yeni metotlar kullanmışlardır. Çalışmaları yüksek zincir transfer etkinliğine sahip karboksil sonlu tritiyokarbonatların senteziyle sonuçlanmıştır. Bu bileşikler karbon disülfür, aseton, alkil merkaptan, kloroform ve hidroksit iyonlarının varlığında, faz transfer katalizörü yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. RAFT ajanı sentezi aşağıdaki mekanizmayla örneklendirilebilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Karboksil fonksiyonlu RAFT zincir transfer ajanı sentez mekanizması

Bu türden bir zincir transfer ajanının avantajlarından biri de aktif bir fonksiyonel gruba sahip olmasıdır. Bu özellik, polimer kimyasında, kontrollü polimerlerin sentezi için araştırmacılara takip edebilecekleri çeşitli yollar sunmuştur. RAFT ajanı sadece iyi tanımlanmış akrilik polimerlerin sentezinde değil, aynı zamanda reaktif bölgelere sahip yüzeylerin kaplama formülasyonlarında da kullanılabilir. RAFT mekanizmasının kullanımı polimerin performans özelliklerinin kontrolünde yüksek oranda yarar sağlar.

2.9. Monomer Seçimi

Kopolimer oluştururken akrilik monomerlerin seçimi, elde edilen ürünün son halinin genel performansında etkindir. Seçilen monomerin kendine özgü kimyasal özellikleri sayesinde ürün çeşitliliği sağlanır. Belirli monomerler, kaplama malzemesi olarak da kullanılabilen ürünün son haline yüzey dayanıklılığı, sertlik, esneklik, çizilmeye karşı dayanıklılık, suya karşı dayanıklılık, etkin uzama, yapışma ve çözücüye karşı dayanıklılık gibi üstün özellikler katar (Wicks, 1999; Karandikar, 2006). Monomerlerin polimere kattığı özellikler polimer zincirinin iskelet uzunluğuna (iskelettteki karbon sayısı) ve monomerin kimyasal yapısına bağlıdır. Monomer-RAFT ajan uyumu aşağıdaki tabloda gösterildiği gibidir (Çizelge 2.2).

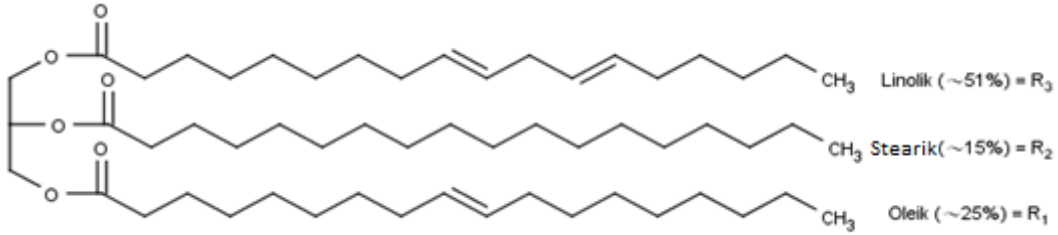
Çizelge 2.2. Monomer-RAFT ajanı uyumu tablosu

İsim	Yapı	Açıklama
2-Siyano-2-propil benzoditiyoat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle metakrilat ve metakrilamit monomerleriyle uyumludurlar.
4-Siyano-4-(fenilkarbano-tiyolitiyo)pentanoik asit		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle metakrilat, metakrilamit ve stiren monomerleriyle uyumludurlar.
2-Siyano-2-propil dodesiltritiyokarbonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-S-C(=S)-S-C(CH}_3)_2\text{-CN}$	Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle metakrilat, metakrilamit ve stiren monomerleriyle uyumludurlar.
4-Siyano-4-[(dodesilsülfoniltiyokarbonil)sülfonil]pentanoik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-S-C(=S)-S-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle stiren, akrilat, metakrilat ve akrilamit monomerleriyle uyumludurlar.
S-1-dodesil-S'-(α , α' -dimetil- α'' -asetikasit) tritiyokarbonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-S-C(=S)-S-C(CH}_3)_2\text{-COOH}$	Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle stiren, akrilat, metakrilat ve akrilamit monomerleriyle uyumludurlar.
Siyanometil dodesiltritiyokarbonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-S-C(=S)-S-CH}_2\text{-CN}$	Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle vinil ester ve vinil amit monomerleriyle uyumludurlar.
Siyanometil metil(fenil) karbomoditiyoat		Kontrollü radikal polimerizasyonu için kullanılan Raft ajanlarıdır. Özellikle vinil ester ve vinil amit monomerleriyle uyumludurlar.

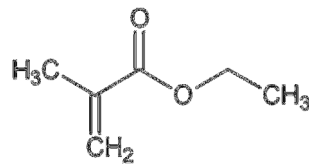
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemeler

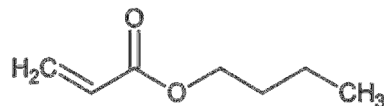
Soya yağı Cargill'den alındı. Soya yağının tipik trigliserit yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Gliserol Bioshop 'dan, Ftalik anhidrit (PA) Sigma-Aldrich'den, Lityum hidroksit monohidrat (LiOH.H₂O) Fisher Scientific 'den, Ksilen Riedel-de Haen'den sipariş edildi. Etil metakrilat ve bütillakrilat monomerleri Sigma-Aldrich'den alınmıştır. Monomerlerin moleküler yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Monomer inhibitörleri, Sigma-Aldrich'den sağlanan inhibitör kolonundan geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Başlatıcı olan benzoil peroksit Sigma-Aldrich'den sipariş edilmiştir. Nötürleştirme ajanları amonyum hidroksit Sigma-Aldrich'den ve dimetiletanolamin Fluka'dan sipariş edilmiştir. S-1-dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetikasit) tritiyokarbonat (RAFT ajanı) sentezi için kullanılan 1-dodekanetiol Merck'den, Aliquat 336 Sigma-Aldrich'den, karbon disülfür Sigma-Aldrich'den, %50 sodyum hidroksit, kloroform, aseton ve derişik HCl Merck'den sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Tipik Gliserit Soya yağı



Etil metakrilat



Bütill akrilat

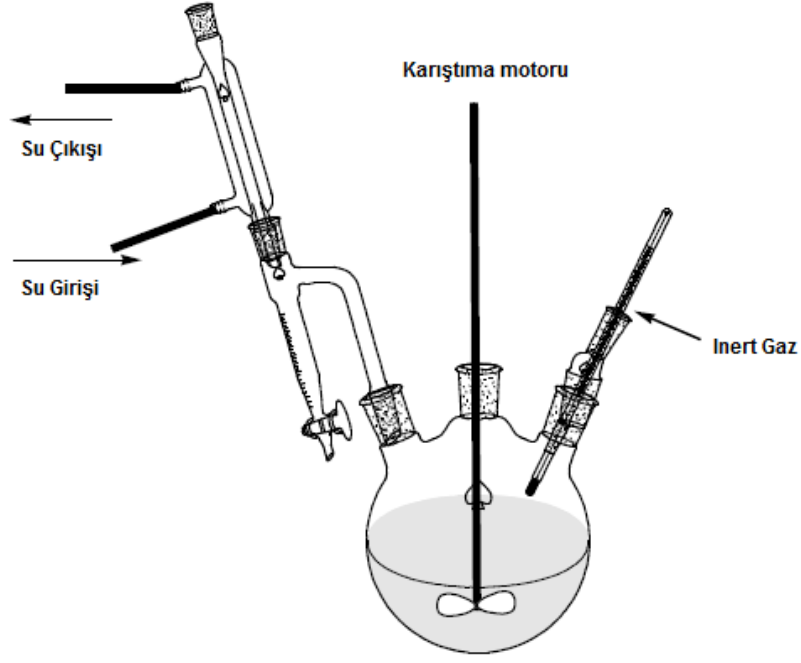
Şekil 3.2. Monomerlerin moleküler yapısı

3.2. Sentez

Alkid reçine, RAFT ajanı, makro-RAFT ajanı ve RAFT polimerin sentezi daha sonraki başlıklarda anlatılmıştır.

3.2.1. Alkid Reçinenin Sentezi

Alkid reçine monoglisericit prosesi ile sentezlenir (Wicks, 1999). Orta yağ (75 g) ve gliserol (23.15 g) eklenmiş 4 boyunlu, 1L'lik cam balona inert N₂ gaz girişi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu düzeneği ve termometre entegre edilmiştir. Yavaş yavaş yükseltile sıcaklık 120 °C'ye ulaşınca Lityum hidroksit (0.05 g) karışıma eklendi ve sıcaklık kontrollü olarak 240 °C'ye yükseltildi. Monoglisericit oluşumu; monoglisericit prosesi uygulanan karışımdan bir birim, % 95'lik etanol'den üç birim olacak şekilde hazırlanan örneğin, etanol içindeki çözünürlüğüne bakarak kontrol edildi. Çözünüyor ise proses gerçekleşmiştir. Karışım soğutuluktan sonra sisteme "Dean-Stark tuzağı" eklendi. Dibazik asit olan Ftalik anhidrit (43.485 g) ve ksilen (50 mL) cam balona eklenerek yavaş yavaş 220 °C'ye yükseltildi. Reaksiyonun istenildiği gibi gerçekleşip gerçekleşmediği ASTM D974-12 asit numarası testiyle kontrol edilir ve bu sayının 10 değerinin altında olması beklenir. Alkid reçinenin oluşumu FTIR, NMR spektroskopik yöntemleriyle irdelendi. İstenir ise Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) de kullanılarak analiz yapılır. Alkid reçine sentezinin sistematik gösterimi Şekil 3.3 'deki gibidir.



Şekil 3.3. Alkid reçine sentezinin sistematik gösterimi

3.2.2. RAFT Zincir Transfer Ajanı Sentezi

4 boyunlu cam balona; mekanik karıştırıcı, termometre, ekleme hunisi ve N₂ gaz girişi entegre edildi ve reaksiyon sıcaklığının 25 °C'nin altında sabit tutulabilmesi için sistem buz banyosu içine yerleştirildi. 1-dodekanetiol (20.19 g), aseton (48.10 g) ve aliquat 336 (1.62 g) cam balon içinde, N₂ gazı varlığında 10 dakika kadar karıştırıldı. %50 sodyum hidroksit (8.39 g) ekleme hunisi yardımıyla 20 dakika

boyunca yavaş yavaş eklendi ve bu işlemi 15 dakikalık hızlı bir karıştırma takip etti. Karbondisülfür (7.61 g), aseton (10.09 g) içinde çözüldü ve ekleme hunisinden 20 dakika boyunca yine yavaş yavaş eklendi. Ek olarak, 10 dakika boyunca karıştırıldı. Kloroform (17.81 g) tek seferde eklendi. Daha sonra %50 sodyum hidroksit (40 g) 40 dakika boyunca yavaş yavaş eklendi ve karışım 15 saat boyunca azot ortamında karışmaya bırakıldı. 15 saat sonra 300 mL destile su ve 50 mL derişik HCl ilave edildi. Azot gazı akışı arttırıldı. Elde edilen katı, Buchner hunisinden filtre edildi. Filtreden arda kalan katı 250 mL 2-propanol eklenerek 30 dakika boyunca karıştırıldı. Çözünmeyen katı yan üründür. Çözünen sarı renkli ürün RAFT ajanıdır. İzopropanol'ün uçması için çözelti karanlık bir ortamda bir gece boyunca bekletildi. Kalan izopropanol vakumda uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile yeniden kristallendirildi. Daha sonra gerçek ürünün oluşup oluşmadığı NMR ve FTIR yöntemleri ile kontrol edildi.

3.2.3. Makro-Raft Ajan Sentezi

Sistem 2 boyunlu 200 mL cam balona gaz girişi ve geri soğutucu entegre edilerek kuruldu. Karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı kullanıldı. Alkid reçine (20.0 g, 0.008 mol) ve kloroform (100 mL, 0.70 mol), azot gazı akışı yanısıra cam balona konuldu. Homojen karışım sağlanana kadar karıştırıldı. RAFT ajanı (12.42 g, 0.034 mol) eklendi ve çözünenek karıştırıldı. Daha sonra DCC (8.42 g, 0.041 mol) ve DMAP (1.98 g, 0.016 mol) eklendi. Karışım azot gazı ortamında 24 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen çözelti, yan ürün olan disikloheksil üre'nin uzaklaştırılması için 3 kez filtre edildi. Daha sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli katı madde makro-RAFT ajanıdır. Ürünün yapısı NMR ve FTIR yöntemleri ile doğrulandı.

3.2.4. Alkid Blok Kopolimer Sentezi

2 boyunlu 100 mL'lik balon, kauçuk septa ve manyetik karıştırıcı entegre edilerek alkid blok kopolimer sentezi için kullanıldı. Benzoil peroksit (BP) kompozisyonu, makro-RAFT ajanın 0.10 mol yüzdesi bazında sabit tutuldu. Yalnız, akrilat sistemler için bu kompozisyon, makro-RAFT ajanın yüzde 0.20 mol yüzdesi olacak şekilde değişir. Tüm polimerizasyon işlemleri % 80 (monomer ağırlıkları bazında) benzen çözeltisi içinde yürütüldü. Makro-RAFT ajan ve benzen çözeltisi balona eklendi ve

çözünene kadar karıştırıldı. Çözeltiden 15 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Monomerler ve başlatıcı çözeltisi ayrı ayrı küçük kaplarda azot gazıyla arındırıldıktan sonra reaksiyonun olduğu balona eklendi. Reaksiyon karışımından 10 dakika kadar daha azot gazı geçirilerek arındırma yapıldı ve ön ısıtma yapılmış 80°C'deki yağ banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon, yüksek dönüşümü sağlayabilmek amacıyla 8 saat daha yağ banyosunda devam ettirildi.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. FTIR Spektroskopisi:

Sentezlenen kopolimerin ve ara ürünlerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumu; FTIR Nicolet 510 spektrometre (4000–400 cm^{-1} aralığı, 30 tarama, 4 cm^{-1} çözünürlük) cihazından alındı.

3.3.2. NMR Spektroskopisi:

Kopolimerlerin mikro yapısı yüksek çözünürlüklü Bruker AVANCE'nin 300 MHz'lik (~7 Tesla) sıvı spektrometresinde incelendi. Spektrum dötere kloroformda kaydedildi.

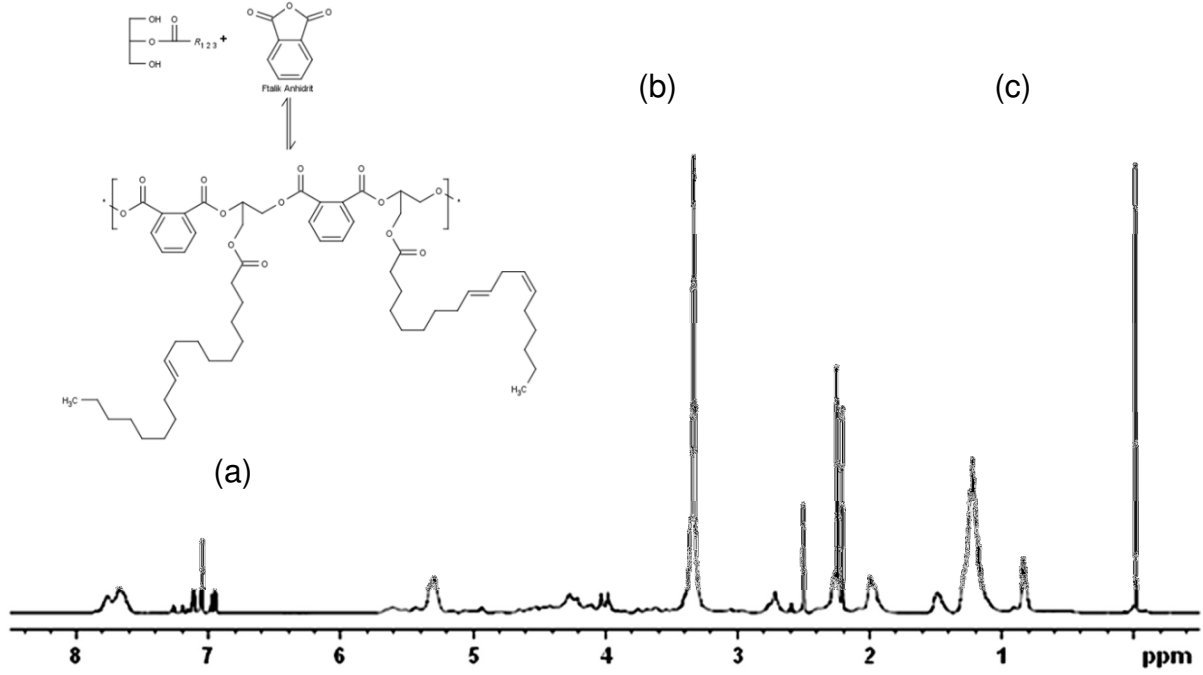
3.3.3. Jel Geçirgenlik kromatografisi (GPC)

GPC analizi; 30 cm'lik iki GPC kolonu, RI detektörü ve enjeksiyon vanası içeren Polymer Laboratories PL-GPC 220 kolon fırını sisteminde gerçekleştirildi. Sisteme aynı zamanda viskometre detektörü ve iki açılı (15° ve 90°) ışık saçılımı detektörü bağlıdır. GPC değişik kalibrasyon yöntemleri gerektirir. Kalibrasyon için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, anyonik olarak sentezlenmiş, polisitiren ve polietilen oksit kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

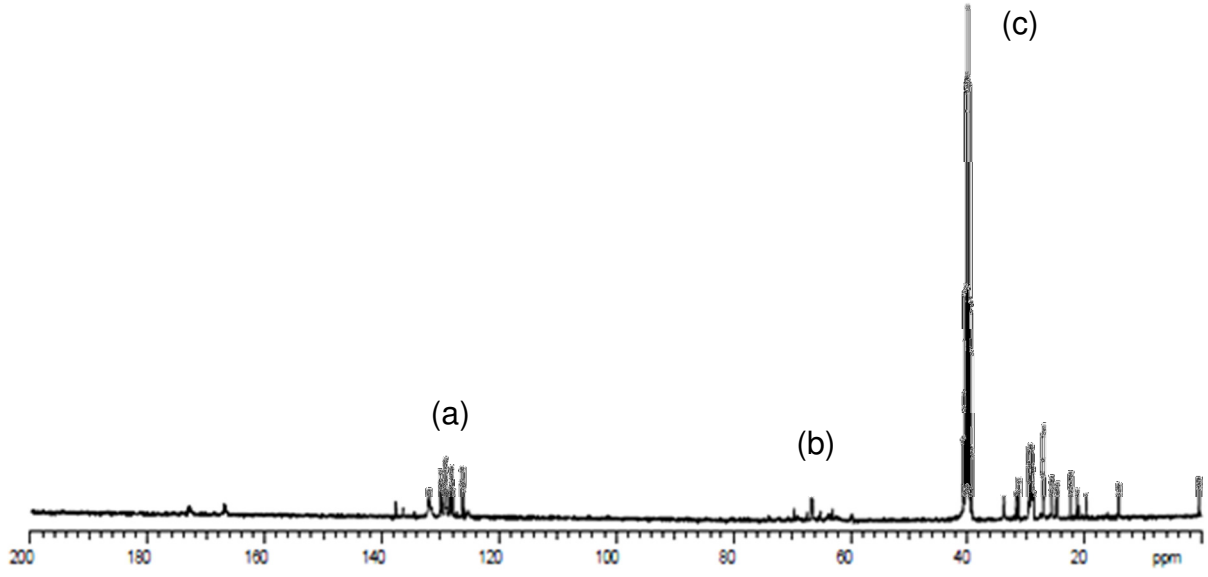
Sentezlenen ürünlerin mikroyapılarının incelenmesi, yapı-özellik ilişkisini açıklamakta kullanılan çok etkin bir yöntemdir (Bruce ve ark., 1998). Bu çalışmada, 3 farklı aşama sonucunda (MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA) alkid/akrilik blok-kopolimeri sentezlenmiştir. Son ürün ve ara ürünlerin karakterizasyonu FTIR, NMR ve GPC yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek çözünürlüklü NMR spektroskopisi mikroyapı belirlenmesinde güçlü bir araçtır (Aerds ve ark., 1991). Sentezlenen ürünler $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopi teknikleriyle incelendi. Şekil 4.1’de akrilatlanmış alkid sentezi için kullanılan alkid reçinenin dötere kloroform (CDCl_3) varlığında elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu göstermektedir.



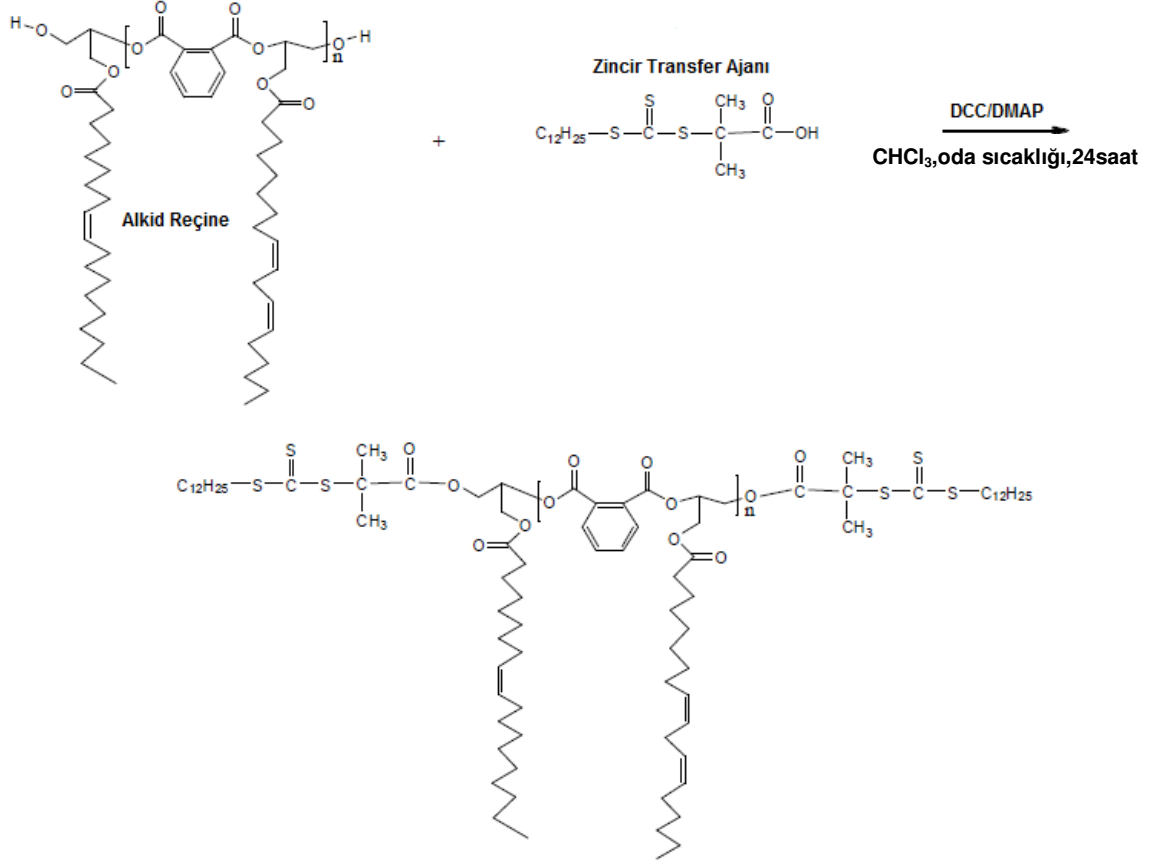
Şekil 4.1. Orta yağ alkidin (MOA) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Spektrumun düşük alan bölgesi olan $\square 6.0-8.0$ ppm (a), poliester omurgasında bulunan ftalik anhidrit segmentindeki aromatik protonları içerir. Ek olarak; geri soğutma ajanı olarak kullanılan ksilen çözücüsünden yapı içinde hapsolmuş olan eser miktar da bu bölgede aromatik proton sinyali olarak gözlemlenebilir. Proton spektrumunun $\square 3.0-6.0$ ppm (b) aralığında, yağ asiti yan zincirinde bulunan vinil protonları, hidroksil ve ester gruplarına komşu olan protonların sinyallerini içerir. Yüksek alan bölgesi olan $\square 0-3.0$ ppm (c), yağ asitlerine bağlı olarak değişiklik gösteren yağ asiti protonlarının metilen ve metil kimyasal kaymalarını içerir. Bu kimyasal kaymalarda gözlenebilecek en önemli nokta kimyasal kaymaların oldukça geniş olmasıdır ve bu sinyal örtüşmelerinin güçlü bir kanıtıdır. Bu örtüşmeler proton sinyallerinin tam yerinin belirlenmesi ve nicelleştirilmesini zorlaştırmaktadır.



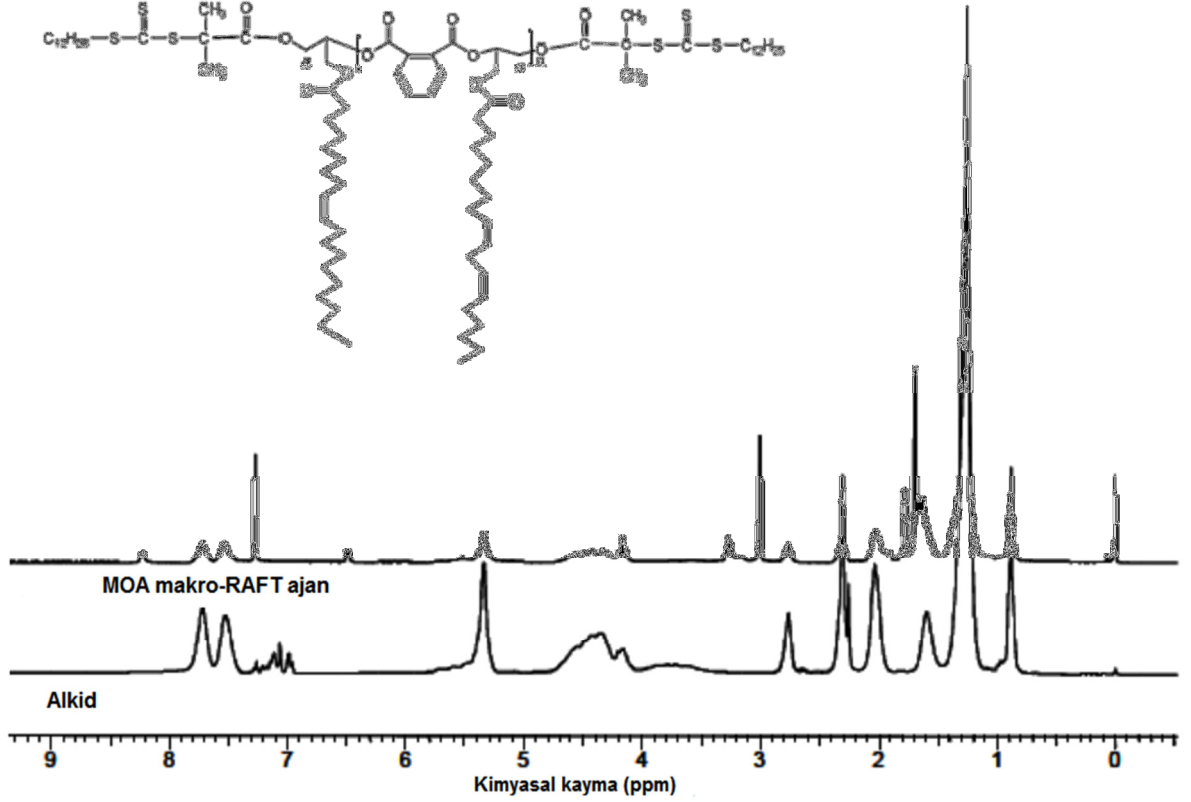
Şekil 4.2. Orta yağ alkidin (MOA) ¹³C-NMR Spektrumu

Alkidin karbon spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Spektrumda dikkat çeken bölgeler □125-140 ppm (a) aralığında olup, bireysel kimyasal kaymalar ise □40 ppm (b) ve □60-70 ppm (c) aralığında yer alır. Bu bölgeler alkid zincir üzerinde aşılmanın gerçekleşmesinin beklendiği bölgelerdir. Yeni kimyasal kaymalar farklı bölgelerdeki aşılmalardan kaynaklanabildiği gibi yakın çevredeki aşılmalardan da kaynaklanabilir. Bu durum kimyasal kaymaların net olarak tespit edilmesini zorlaştırır.



Şekil 4.3. Karboksil fonksiyonlu tritiyokarbonat ajanı kullanılarak MOA makro-RAFT ajanı sentezi

Şekil 4.3'de karboksil fonksiyonlu tritiyokarbonat ajanı kullanılarak MOA makro-RAFT ajanı sentezi gösterilmiştir. Makro-RAFT ajan sentezinde DCC/DMAP tepkime şemasında görüldüğü gibi hidroksil fonksiyonlu orta yağ alkid ve karboksil fonksiyonlu tritiyokarbonat kullanılarak oda sıcaklığında esterleşme reaksiyonuna sokulmuştur. Esterleşme alkidin zincir uçlarındaki serbest hidroksil grupları üzerinden yürümüştür. Reaksiyon stokiyometrisi alkidin hidroksil değerine dayanır ve alkid reçinenin her bir gramına karşılık gelen serbest hidroksil bölgelerinin sayısını gösterir.

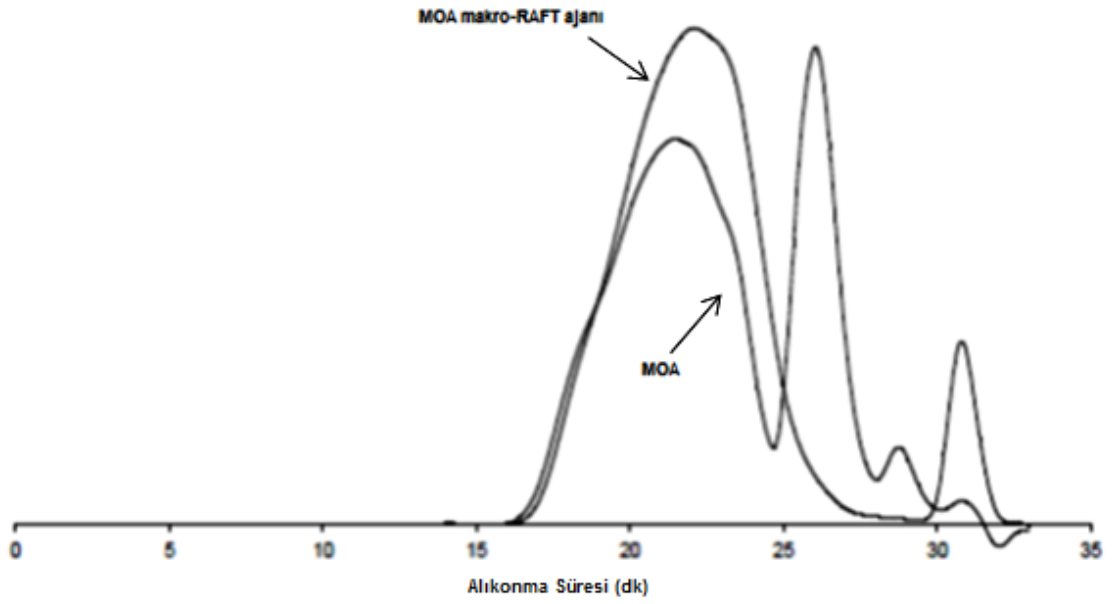


Şekil 4.4. Orta yağ alkidi (MOA) ve makro-RAFT ajanının karşılaştırmalı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.4 hem MOA, hem de MOA makro-RAFT ajanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda alkidin serbest hidroksil gruplarının esterleşmesi sonucu ortaya çıkan yeni rezonans sinyalleri görülmektedir. Sistemlerin ortalama molekül ağırlığını gözlemek için GPC yöntemi kullanıldı. Alkid zincirlerde oluşan yeni uç gruplara bağlı olarak makro-RAFT ajanın molekül ağırlığında hafif bir artış beklenir. Şekil 4.5 MOA ve MOA makro-RAFT ajanının GPC kromatogramlarını göstermektedir. Şekil 4.6'da ise aynı ürünlerin FTIR spektrumları verilmiştir.

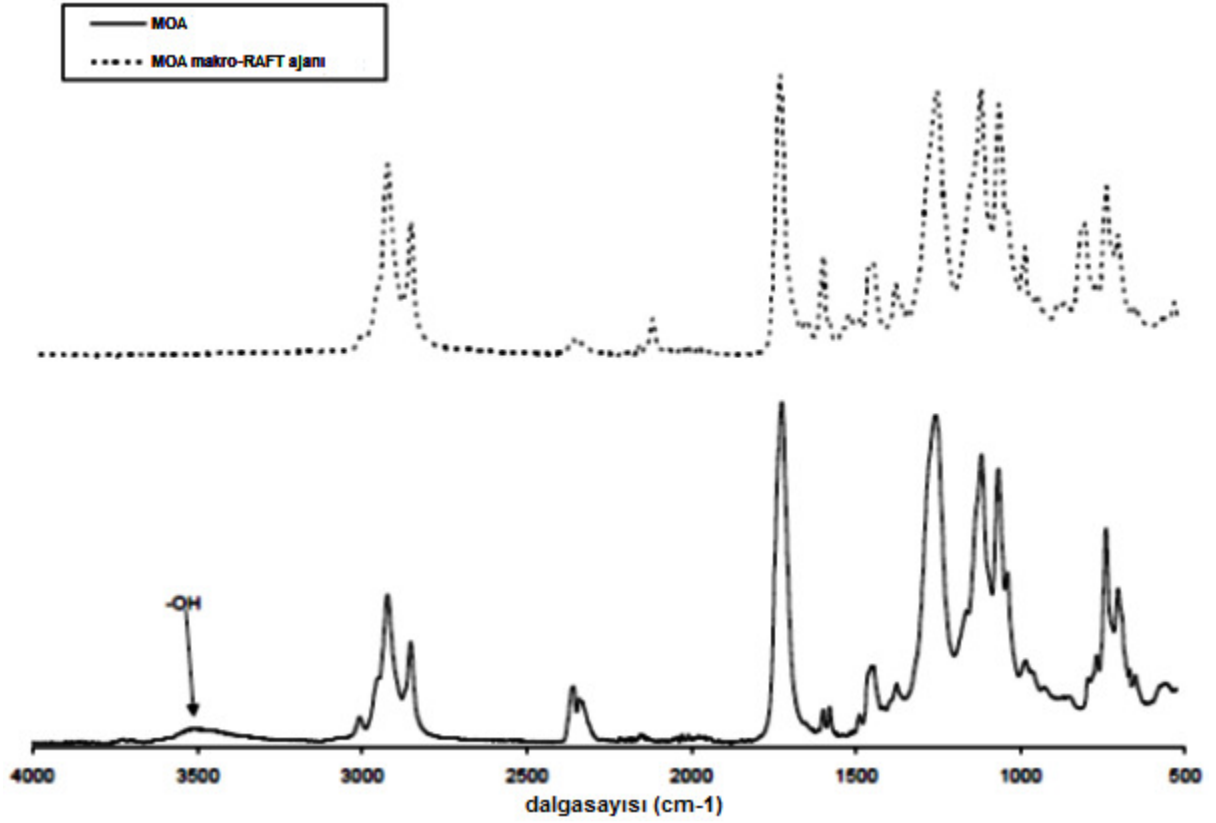
MOA makro-RAFT ajanın proton NMR spektrumu (Şekil 4.4) \square 3.004 ppm'de yeni bir rezonans piki göstermektedir. Bu kimyasal kayma alkid ana zincirinde bulunan gliserol bölümündeki protonların, RAFT ajanın alkid uç gruplarını esterleşme reaksiyonu ile kapatırken oluşturduğu, yeni ester ($-\text{OOCR}$) grubuna direk yakınlıklarından dolayı olan etkileşmelerindedir. Diğer tüm yeni kimyasal kaymalar RAFT ajandan kaynaklanan rezonanslara bağlıdır. Düşük alan bölgesinde ortaya çıkan yeni aromatik gruplar, arıtma sonrasında geride kalan disiklohekzil üreden kaynaklanan safsızlıklardır.

Şekil 4.5’de görülen GPC kromatogramları, MOA’nın RAFT ajanı ile modifiye edilmesinden sonra molekül ağırlığı dağılımında bir kayma olduğunu doğrulamaktadır. 25. dakikada gözlenen ikinci molekül ağırlığı dağılımı, transesterifikasyon adımı monogliserite dönüşmeden kalan ufak miktarlardaki digliseridleri ve trigliseridleri göstermektedir. Digliseridler ve trigliseridler üzerlerindeki hidroksil gruplarının eksikliği dolayısı ile RAFT ajanın karboksil fonksiyonlu gruplarıyla tepkime vermeye uygun olamadıklarından bu molekül ağırlığı dağılımı gözlenir.



Şekil 4.5. Alkid (MOA) ve MOA makro-RAFT ajanının GPC kromatogramları

Yenilikçi MOA makro-RAFT ajanı, alkid reçine ve karboksil-fonksiyonlu tritiyokarbonatlardan başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. GPC ve $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarının yanı sıra FTIR verileri alkid ve RAFT ajanı arasındaki esterleşmeyi doğrulamaktadır. Şekil 4.6’da MOA ve MOA makro-RAFT ajanının FTIR spektrumları verilmektedir. Bu spektruma göre, 3500 cm^{-1} ’de gözlenen hidroksil grubuna ait pikin kaybolması, karboksil-fonksiyonlu zincir transfer ajanının (CTA) alkid zincirindeki hidroksi uç gruplarıyla esterleşmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.6. MOA ve MOA makro-RAFT ajanının karşılaştırmalı FTIR spektrumları

Çizelge 4.1. Akrilik monomerlerle modifiye edilmiş orta yağ alkidlerinin reaktant ve karakterizasyon verilerinin gösterimi

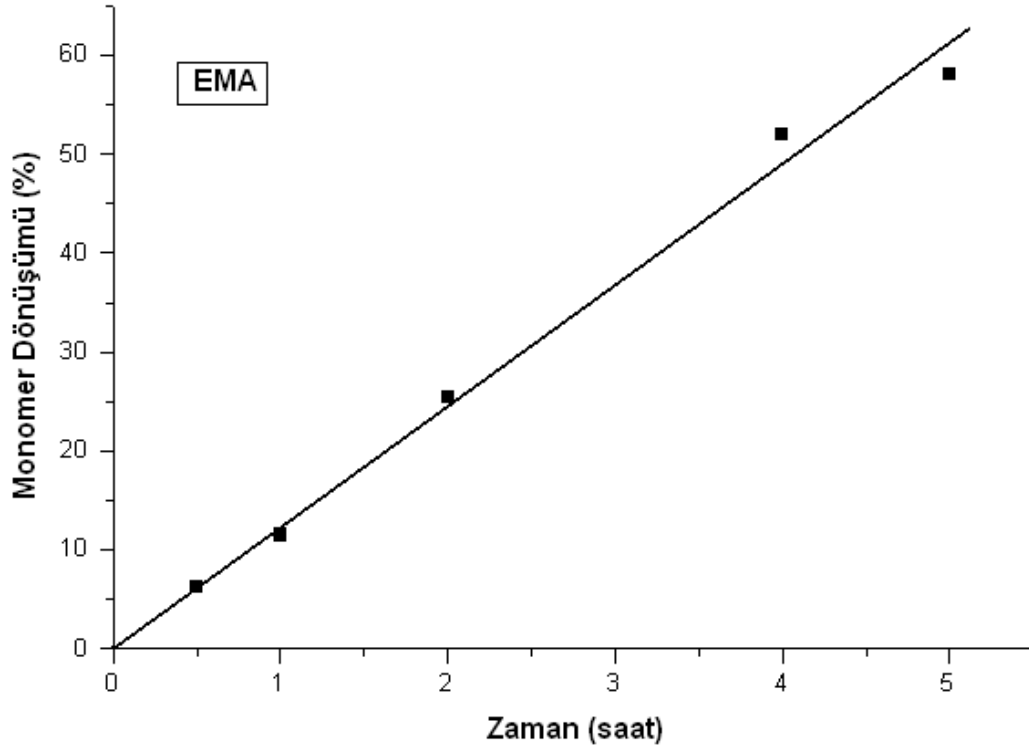
Monomer	Akrilik/Alkid Blok	BP miktarı	Reaksiyon süresi(saat)	Reaksiyon sıcaklığı(°C)	Mn Teorik	Mn Deneysel	PDI
EMA (4.5 g, 0.039 mol)	MOA (4.0 g, 1.25e-3 mol)	20 mg, 1.25e-4 mol	8	80	6800	4700	1.99
BA (1.83 g, 0.0143mol)	MOA/EMA (2.0g, 4.26e-4 mol)	7 mg, 4.4e-3 mol	8	80	9000	18800	1.49

Çizelge 4.1'de görülen veriler kullanılarak alkid-akrilik blok ve alkid-ko-akrilik blok kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2. EMA ve BA monomerleri için zamana karşı monomer dönüşümü.

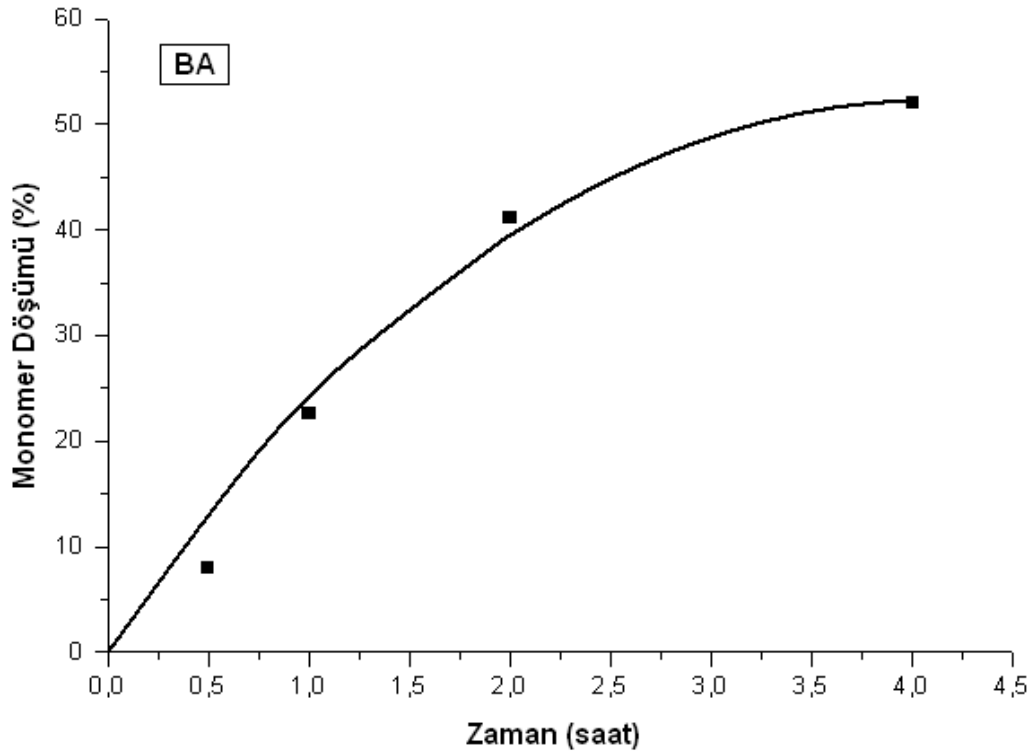
Monomer	Monomer dönüşümü (%)	Zaman (dk)
EMA	6.27	30
	11.81	60
	25.17	120
	51.56	240
	58.23	300
BA	8.15	30
	22.64	60
	44.83	120
	61.97	240

Çizelge 4.2’ de görülen MOA makro-RAFT ajanı varlığında etil metakrilat (EMA) ve bütillakrilat (BA) monomerlerinin % dönüşümü, 80 °C ve BP başlatıcısı ile yürütülen sentez aşaması süresince, belirlenen zaman aralıklarında, izlenmek suretiyle hazırlanmıştır. % dönüşüme karşı gelen saat aralıklarında reaktörden mikropipet yardımıyla 300 µL’ lik örnekler alınarak reaksiyon tamamlanana kadar 5 saat boyunca izlenmiş, kurutulan örneklerin ağırlık tayinleri ± 0.00005 hassasiyet aralığında gravimetrik analiz yöntemiyle yapılmıştır.

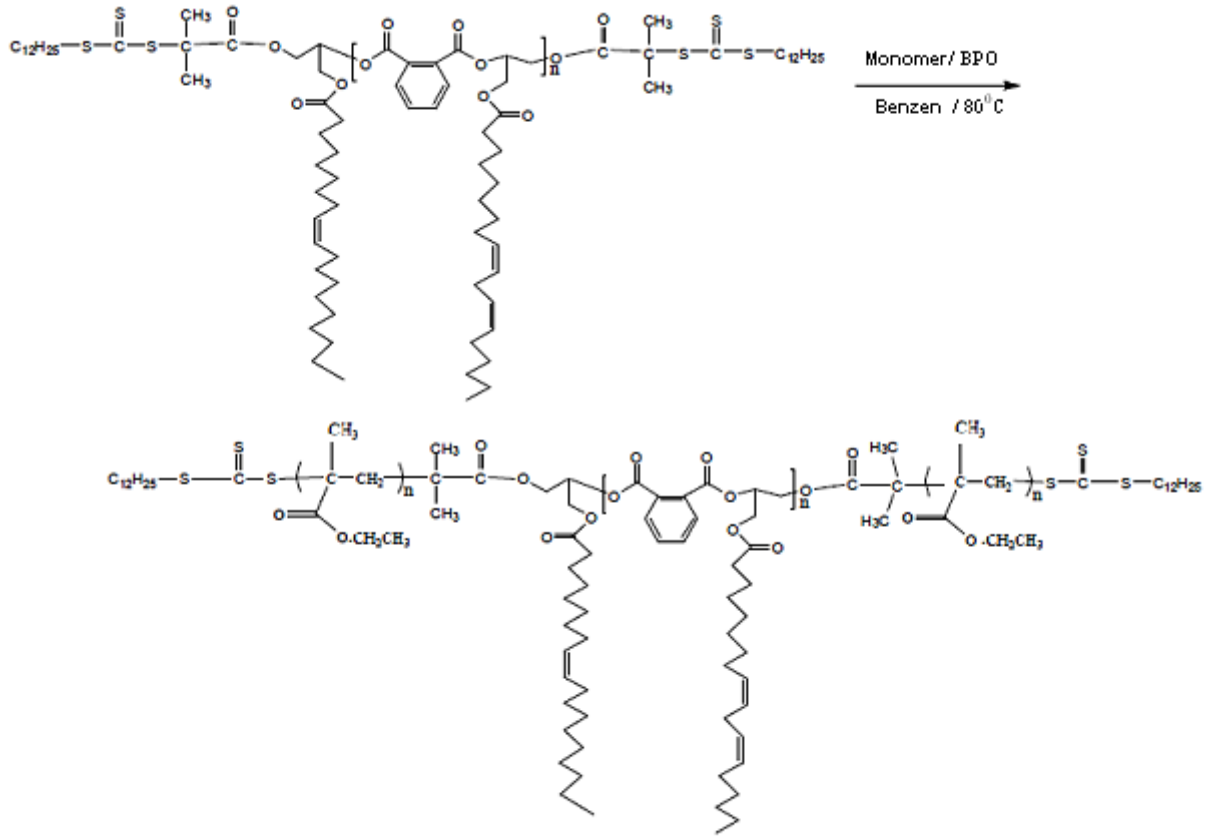


Şekil 4.7. MOA Makro-RAFT ajanı varlığında etil metakrilat (EMA) monomerinin zamana karşı monomer dönüşümü (80 °C)

Şekil 4.7' de görüldüğü üzere EMA sistemi için zamana karşı monomer dönüşümü doğrusal eğilimdedir. Düşük başlangıç RAFT zincir transfer ajanı/başlatıcı molar oranı daha hızlı bir polimerizasyon verir. Yüksek dönüşümlerin daha polimerizasyonun ilk başladığı anlarda görülmesi bu yüzdendir. Fakat, dengeye erişildiği anda monomer dönüşümünün doğrusal eğilimi sistemde sabit bir radikal konsantrasyonunun muhafaza edildiğini gösterir (Matyjaszewski, 1997). Bu eğilim metakrilat monomer sistemlerinde gözlenir. Şekil 4.8'de BA monomer dönüşümü zamana karşı verilmiştir. BA monomer sistemi diğer RAFT-aracılıklı sistemlerde olduğu gibi doğrusal bir davranış göstermez bu da yan reaksiyonların olasılığının çok yüksek oluşundandır. Kullanılan düşük RAFT zincir transfer ajanı/başlatıcı molar oranına bağlı olarak polimerizasyon kontrolü azalacağından daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmakta, dolayısı ile vizkoziteye bağlı olarak monomerin radikal konumlara difüzyonu zorlaşmaktadır.



Şekil 4.8. MOA makro-RAFT ajan/EMA varlığında bütakrilat (BA) monomerinin zamana karşı monomer dönüşümü (80 °C)

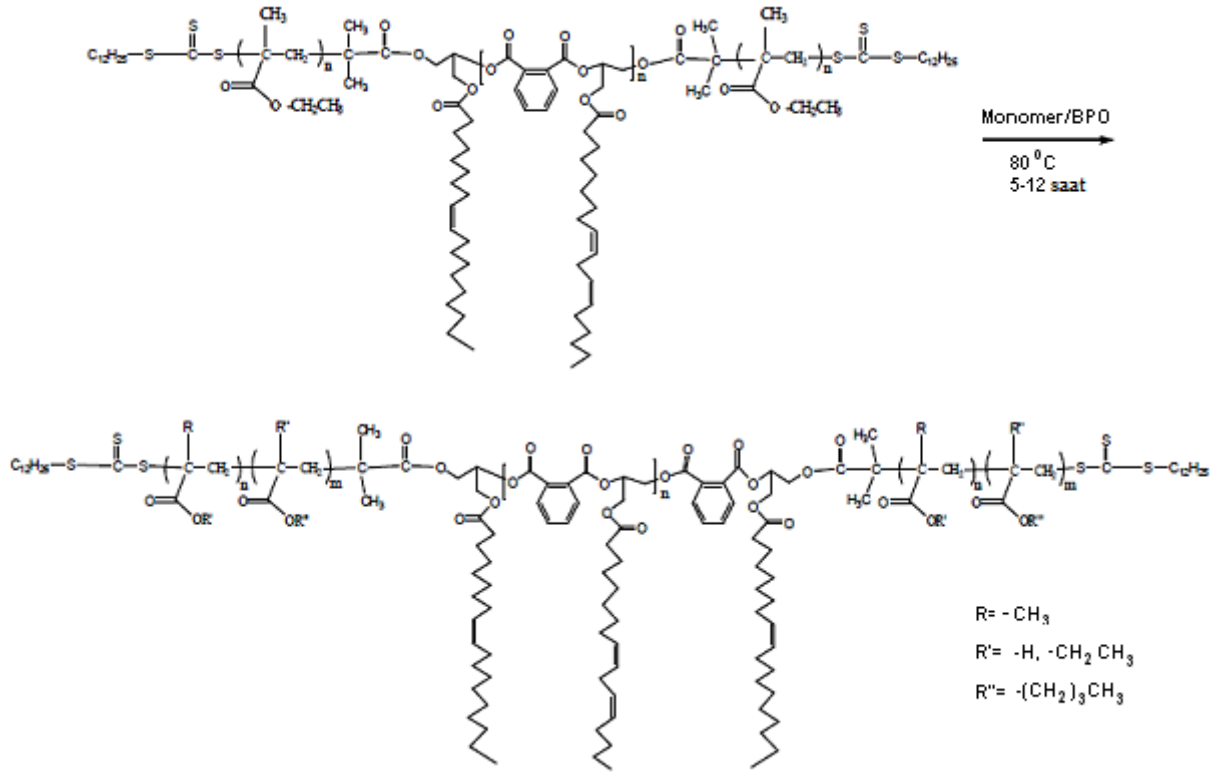


Şekil 4.9. MOA makro-RAFT ajan varlığında EMA monomerinin poliester ana zinciri üzerine eklenerek alkid/akrilik blok oluşumu

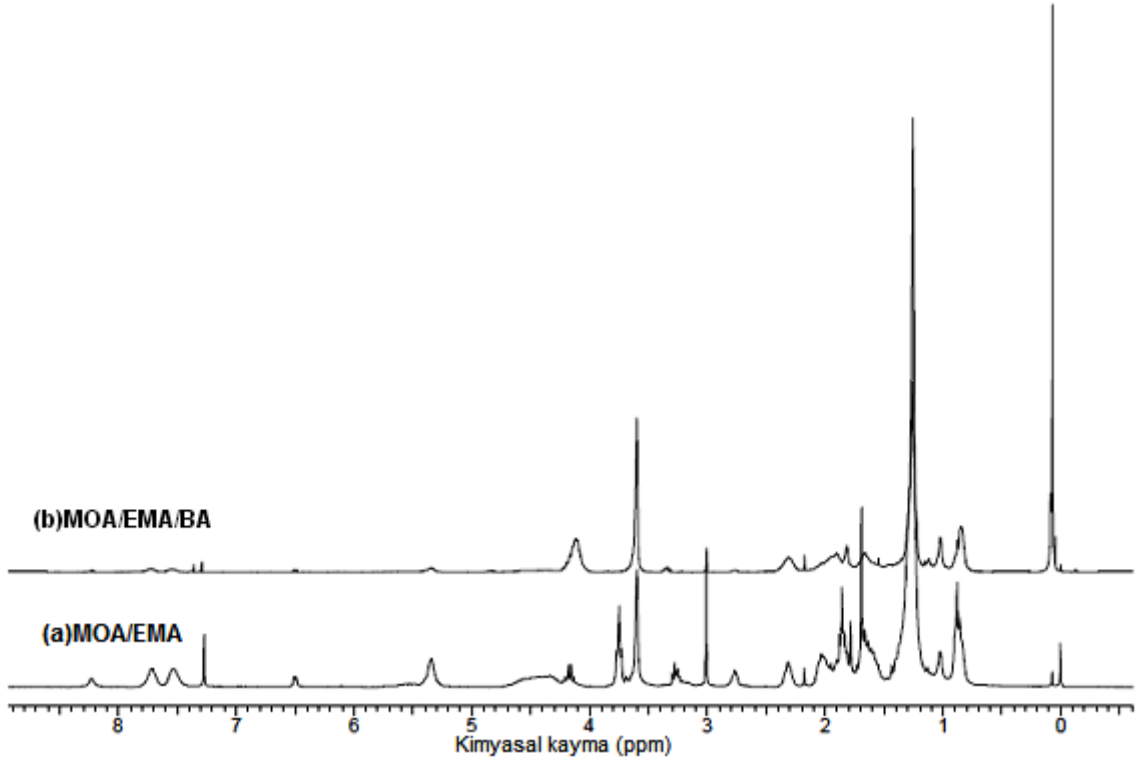
Akrilik /alkid blok kopolimerlerin oluşmasını gösteren mekanizma Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Çeşitli akrilik monomerlerin en yeni MOA makro-RAFT ajan ve benzoil peroksit varlığında RAFT polimerizasyonları mümkündür. Bu mekanizmada EMA monomeri alkidin poliester ana zinciri üzerine eklenerek akrilik/alkid blok oluşturmaktadır.

Makro-RAFT ajan varlığında akrilat monomerlerin dönüşümü uzun polimerizasyon zamanlarından sonra bile düşük olmakta bu yüzden daha düşük RAFT ajan/başlatıcı molar oranlarına sahip bulunmaktadırlar. Hedef molekül ağırlığı bütün bu sistemler için 6800 g/mol'da sabit tutulmaktadır. Son elde edilen polimerlerin kontrollü olduğunu göstermek amacı ile ^1H NMR ve GPC yöntemleri de kullanılmıştır.

Akrilatlar ve metakrilatlar ve hidroksil/karboksil fonksiyonlu akrilik monomerler en genel ticari akrilatlar olarak kullanılır. Bu çalışmada kullanılan akrilik monomerler bireysel özellikleri herbirinin uç kesimli materyal olarak kullanılabilmesini mümkün kılacak şekilde seçilmiştir. EMA katı segmentli malzemeyi oluştururken, BA ise aşılınmış akrilik zincirlerin esnek özelliğini sağlar. Akrilat/alkid sistemler metakrilat bloklarla kapatılırken, metakrilat/alkid (EMA/alkid) sistemler ise, bu çalışmada olduğu gibi akrilat monomeri BA ile sentezlenmiştir (Şekil 4.10)



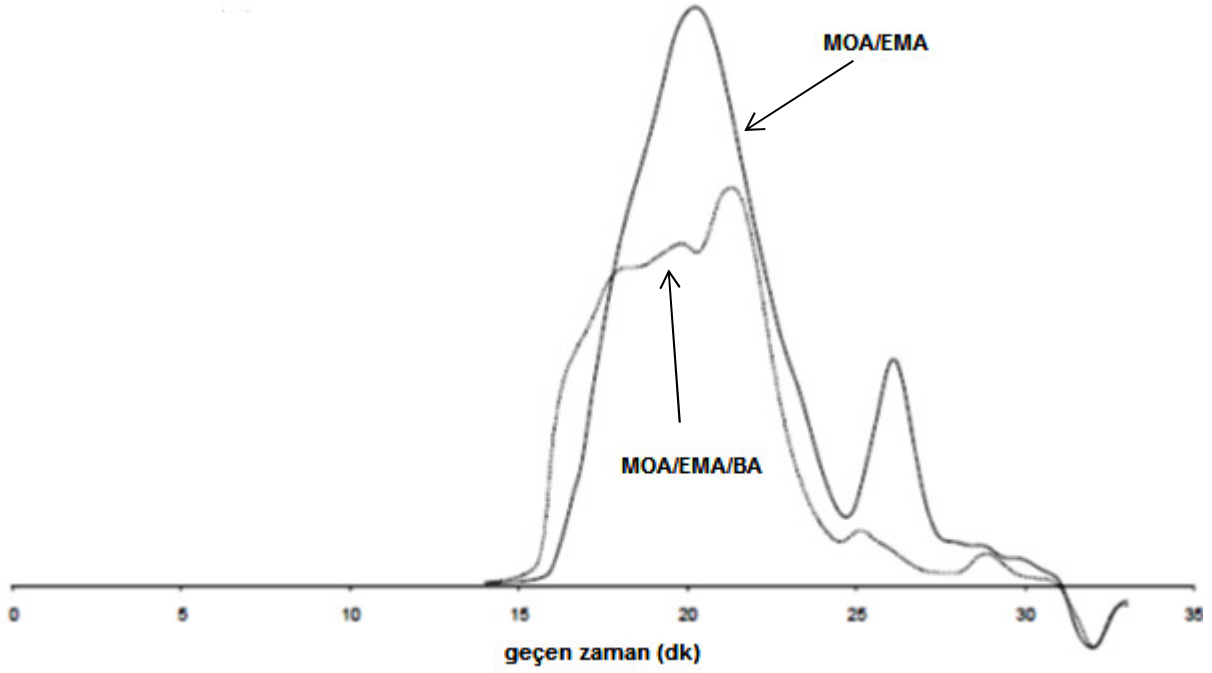
Şekil 4.10. Alkid-ko-akrilik blok yapıların MOA makro-RAFT ajanı varlığında sentezlenmesi



Şekil 4.11. a) MOA makro-RAFT ajanı /EMA ve b) MOA makro-RAFT ajan/etil metakrilat (EMA)/bütilakrilat (BA) blok kopolimer yapılarının ¹H-NMR spektrumları

Her iki, akrilik/alkid (MOA makro-RAFT ajan/EMA) ve ko-akrilik/alkid (MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA) blok malzemenin ¹H-NMR spektrumları elde edilmiştir. Şekil 4.11 bu yapıların spektrumlarını toplu olarak vermekte olup blok akrilik yapılar olduğunu ispatlamaktadır. Şekil 4.11 (b)'de görülen MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA ko-akrilik alkid yapı için δ 4.1 ppm değerinde ortaya çıkan rezonans piki, BA bloklarının MOA makro-RAFT ajan/EMA yapısına başarı ile bağlandığının kanıtıdır.

Ko-akrilik/alkid blok malzemelerin NMR spektrumları beklenen proton aralıklarında çok belirgin kimyasal kaymalar göstermektedir. Poli(akrilat) ve poli(metakrilat) sistemlerine ilişkin polimer blokların teşhisi için kullanılan en bariz kimyasal kaymalar, alkid ana zincirinde yerleşik olarak oluşan yeni ester gruplarından kaynaklanırlar. Daha önce literatürde yer alan çözücü içeren serbest radikal polimerizasyonlardan farklı olarak, RAFT başlatıcılı süreç sonunda oluşan ko-akrilik/alkid blok yapıların daha keskin pikler ve daha dar dağılımlar gösterdiği aşikardır.

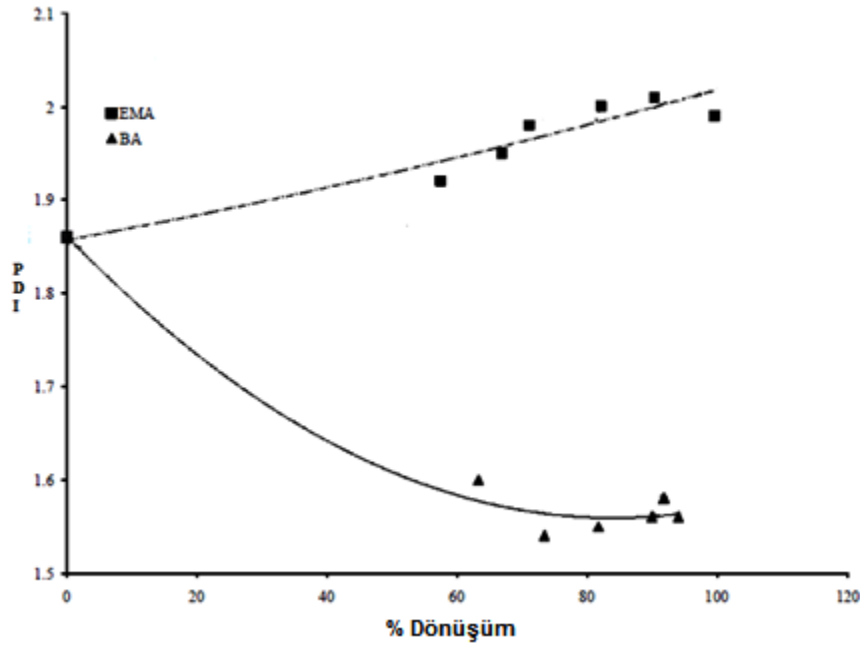


Şekil 4.12. MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/etil metakrilat (EMA)/bütilakrilat (BA) blok kopolimer yapılarının GPC kromatogramları

Elde edilen ko-akrilik/alkid blok yapılar GPC yöntemi ile de çalışıldı. GPC kromatogramları akrilik blokların akrilik/alkid bloklara eklenmesini göstermek için kullanıldı. Şekil 4.12 MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA blok malzemenin MOA makro-RAFT ajan/EMA yapı ile karşılaştırmalı GPC kromatogramlarını göstermektedir. İkinci bloklama için yürütülen polimerizasyon sonunda elde edilen molekül ağırlığındaki artış apaçık ortadadır. MOA makro-RAFT ajan/EMA blok yapı 4700 g/mol değerinde ortalama molekül ağırlığına sahipken, MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA ko-akrilik/alkid blok malzemenin molekül ağırlığı 18,800 g/mol değerine yükselmiştir. Bu çok segmentli polimer yapı ko-akrilik/alkid blokların kontrollü doğasını da sergilemektedir. GPC kromatogramındaki iki doruklu davranış tüm ko-akrilik/alkid blok yapılar için benzerlik gösterir ve bu davranış MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA sistemi için de mevcuttur. Bu iki doruklu dağılım alkid varlığında serbest radikallerin sisteme girmesi ile oluşan yan reaksiyonlarla açıklanabilir. Her ne kadar akrilik/alkid blokların her iki zincir ucunda RAFT zincir transfer ajanı yerleşmiş olsa bile, yine de alkid zincirleri üzerinde hala yan reaksiyonlara katkıda bulunabilecek başka reaktif

konumlar bulunmaktadır. Hem metilen hidrojenleri, hem de alkid ana zincirinin poliöl kesiminde bulunan tepkimeye hazır hidrojenlerin varlığı göz ardı edilemez.

İkincil olarak gözlenen doruk ise daha düşük molekül ağırlığı dağılımını sergilemekte olup hidrojen alımı ile sonlanan akrilik oligomere bağlıdır. Öyle gözükmektedir ki, her iki durumda da bu yan tepkime sınırlıdır. Bu gerçeği şöyle açıklamak mümkün olabilir: Öncelikle, tepkimenin başlangıcında, büyüyen polimer zincirleri BP başlatıcılı ayrışma ve monomer üreme adımları ile kontrol edilmektedir. Ancak, RAFT zincir transfer ajanı aracılığı ile atıl ve üreyen zincirler arasında dengeye erişildiğinde, polimer zincirleri aynı hızda büyümeye başlarlar ve makro-RAFT ajanın alkid konumunda bulunan erişilebilir hidrojenlere zincir transferi sonucu radikal-radikal sonlanması kısıtlanır.



Şekil 4.13. MOA makro-RAFT ajan aracılığıyla EMA ve BA polimerizasyonlarının polidispersite değerlerinin monomer dönüşümüne bağlı değişimi

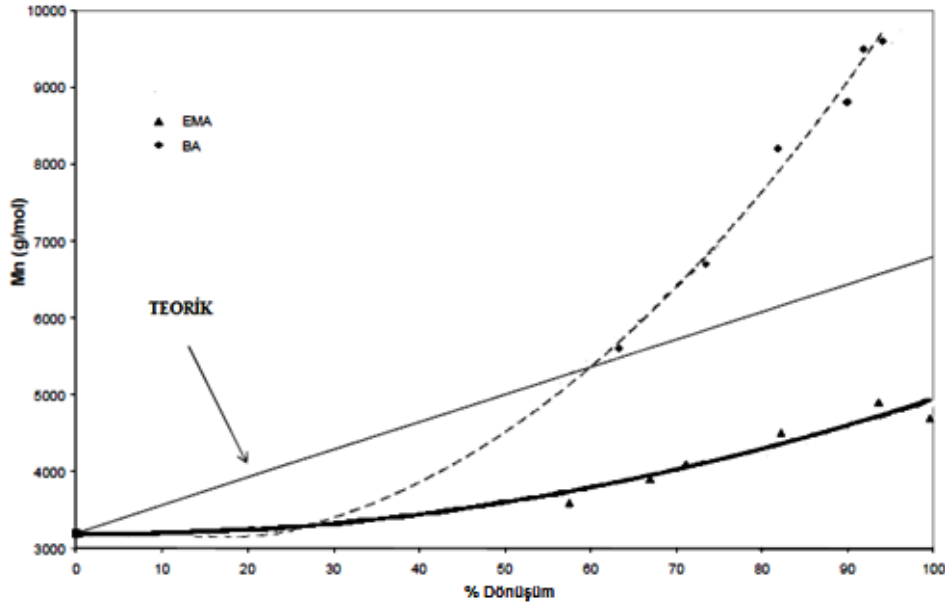
Polimerizasyon boyunca elde edilen polidispersite değerleri 1.5-2.01 arasındadır. Her iki akrilik-alkid blok kopolimerler için PDI karşın dönüşüm eğrileri Şekil 4.13'de verilmiştir. Alkid oluşumu adım-büyüme polimerizasyonu ile yürütüldüğünden sistemin polidispersitesi zaten başlangıçta yüksektir. Burada belirtilen PDI değerleri

ana akrilik-alkid blok kopolimer ürünü için olup düşük molekül ağırlıklı yan ürünlerinkini içermez. Şunu vurgulamak gerekir ki, bu çalışmada esas olan, sistemlerin düşük PDI değerleri olduğunu göstermekten ziyade makro-RAFT ajan ana zinciri boyunca akrilik blokların yerleşiminin kontrollü olarak gerçekleştirilmesinin daha önemli olduğudur.

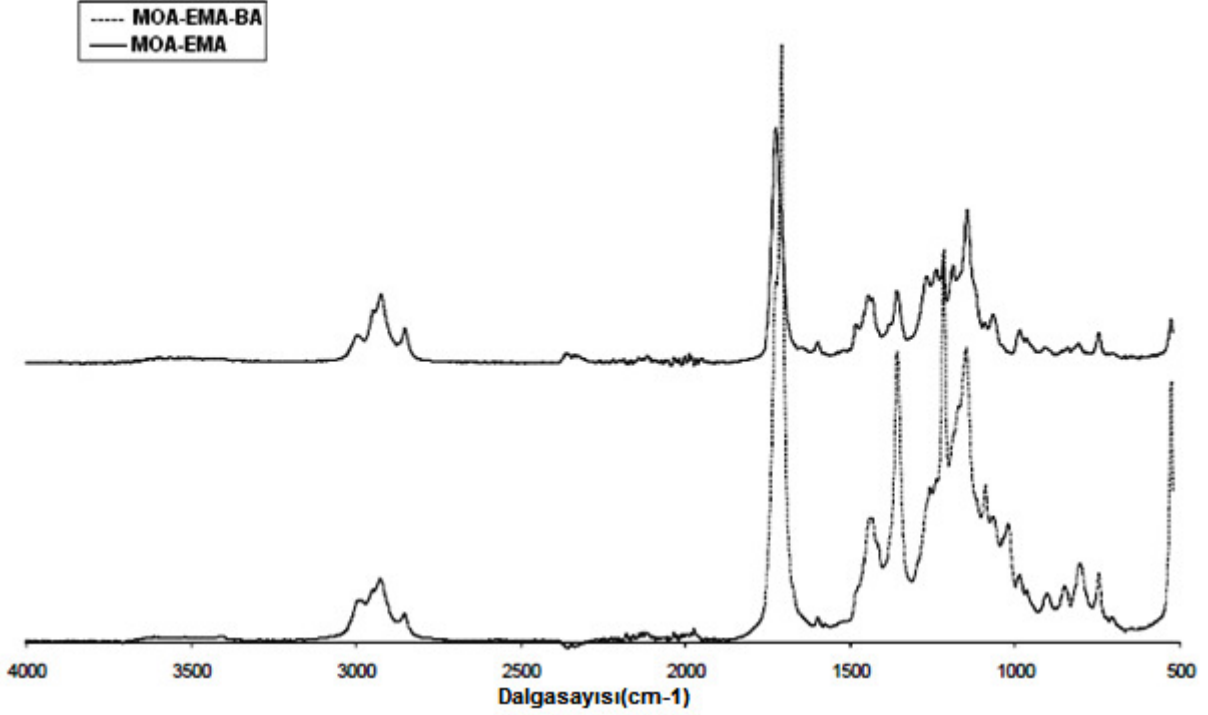
Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), her iki monomer (EMA, BA) sistemi için sayıca ortalama molekül ağırlığına karşı dönüşüm grafiklerini çizmek amacı ile kullanılmıştır. Şekil 4.14 iki ayrı akrilik-alkid blok kopolimerin M_n değişimlerini göstermektedir. Grafikte görülen düz çizgi, teorik molekül ağırlığını temsil etmekte olup aşağıda verilen Eşitlik 4.1'de dönüşüm değerleri yerleştirilerek 6800 g/mol olarak hesaplanmıştır.

$$M_n(\text{Teo.}) = \left(\frac{w_{\text{mon}}}{n_{\text{CTA}}} + \overline{M}_n(\text{CTA}) \right) * \text{Dönüşüm} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte, w_{mon} monomer ağırlığı, n_{CTA} makro-RAFT ajanın mol sayısı ve $M_n(\text{CTA})$ ise makro-RAFT ajanın ortalama molekül ağırlığıdır.



Şekil 4.14. EMA ve BA monomer dönüşümünün bir fonksiyonu olan ortalama molekül ağırlığının MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA için gösterimi



Şekil 4.15. MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA blok kopolimerleri için FTIR spektrumu

Şekil 4.15’de MOA makro-RAFT ajan/EMA ve MOA makro-RAFT ajan/EMA/BA blok kopolimerlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda, akrilik-alkid kopolimerlerin 1700 cm⁻¹’deki ester piki ve 2900 cm⁻¹’deki C-CH₃ gerilme bandı fazla değişmezken, 400 cm⁻¹ ve 1500 cm⁻¹ dalga boylarında moleküler yapıdaki değişimleri belirten bandlar görülmektedir. FTIR spektroskopisi yöntemi aynı zamanda oluşan blok yapıları karakterize etmek için de kullanılmıştır. Alkid-EMA blok yapıya BA monomeri bloklandığında ester pikinde 1700 cm⁻¹ civarında hafif bir kayma gözlenmiştir. Bu da ko-akrilik blok yapıların başarı ile gerçekleştiğini vurgulamaktadır.

5. SONUÇLAR

Orta uzunlukta yağ asiti zinciri içeren alkid reçine (MOA); makro-RAFT ajanı, ko-akrilik/alkid blok yapıların sentezinde kullanıldı. RAFT ajan tritiyokarbonat kullanılarak sentezlenen makro-RAFT ajanı iki değişik akrilik monomerin kontrollü polimerizasyon tepkimesinde kullanıldı. Metakrilat olarak seçilen etil metakrilat monomeri yapıya sertlik sağlarken, akrilat monomeri bütül akrilat uzun zincir yapısına bağlı olarak alkid zincirine esneklik kazandırmak amacı ile seçildi. Sentezlenen yapılar NMR (^1H , ^{13}C), FTIR spektroskopisi, GPC yöntemi ve gravimetrik analiz metotlarıyla karakterize edildi.

Her iki, akrilik/alkid (MOA makro-RAFT ajanı/EMA) ve ko-akrilik/alkid (MOA makro-RAFT ajanı /EMA/BA) blok malzemenin ^1H -NMR spektrumlarında, δ 4.1 ppm'de beliren rezonans piki blok akrilik yapıların oluştuğunun ve BA bloklarının MOA makro-RAFT ajanı/EMA yapısına başarı ile bağlandığının kanıtıdır.

MOA makro-RAFT ajanı/EMA/BA blok malzemenin MOA makro-RAFT ajanı/EMA yapı ile karşılaştırmalı GPC kromatogramları ikinci bloklama için yürütülen polimerizasyon sonunda elde edilen molekül ağırlığındaki artışı bariz bir şekilde göstermektedir. MOA makro-RAFT ajanı/EMA blok yapı 4700 g/mol değerinde ortalama molekül ağırlığına sahipken, MOA makro-RAFT ajanı/EMA/BA ko-akrilik/alkid blok malzemenin molekül ağırlığı 18,800 g/mol değerine yükselmiştir. Teorik molekül ağırlığı monomer dönüşüm değerleri kullanılarak 6800 g/mol olarak hesaplanmıştır.

Polimerizasyon boyunca elde edilen polidispersite değerleri 1.5-2.01 arasındadır. Yine de bu çalışmada esas olan sistemlerin düşük PDI değerlerinden ziyade makro-RAFT ajanı ana zinciri boyunca akrilik blokların yerleşiminin kontrollü olarak gerçekleştirilmesidir.

FTIR spektrumlarında, akrilik-alkid kopolimerlerin 1700 cm^{-1} 'deki ester piki ve 2900 cm^{-1} 'deki C-CH₃ gerilme bandı fazla değişmezken, 400 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} dalga boylarında moleküler yapıdaki değişimleri belirten bandlar görülmektedir. Alkid-EMA

blok yapıya BA monomeri bloklandığında ester pikinde 1700 cm^{-1} civarındaki hafif kayma ko-akrilik blok yapıların başarı ile gerçekleştiğini vurgulamaktadır.

Tüm bu sonuçlar kontrollü serbest radikal polimerizasyonu teknikleri arasında en güçlülerinden biri olan RAFT polimerizasyon tekniğinin başarısını vurgulamaktadır. Kompleks malzemelerin çevre dostu olarak sentezlenmesi, uçucu organik maddelerin alkid sentezi sırasında en aza çekilmesi ve bitkisel özlü kimyasalların (soya yağı gibi) kullanılması (yeşil kimya) ve uygulama vizkozitesine inilebilmesi bilim adamları için teşvik edici özelliklerdir.

Özel bir sınıf olan bu poliesterlerin çeşitli uygulamaları mevcuttur. Bundan sonraki çalışma aşamasında elde edilen ko-akrilik/alkid blokların kaplama formülasyonları yapılarak, uygun olarak seçilecek monomerlerin sağladığı özelliklerde (sertlik, kırılma, çözücülere ve UV ışınlarına karşı dayanıklılık, yapışkanlık ve parlaklık gibi parametreler optimize edilerek) elde edilecek ürün boya ve kaplama endüstrisinde kullanım ve uygulama alanları bulacaktır.

KAYNAKLAR

Aerds, A.M., De Haan, J.W., German, A., Van der Velden, 1991, Characterization of intramolecular microstructure of styrene-methylmethacrylate copolymers: new proton NMR assignments supported by 2D-NOESY NMR, *Macromolecules*, 24 p., 1473-1479 p.

Akintayo, C.O., Adebowale, K.O., 2004, *Progress in Organic Coatings*, 50 p., 207-212 p.

Auschra, C.; Eckstein, E.; Muhlebach, A.; Zink, M.; Rime, F., 2002, *Progress in Organic Coatings*, 45 p., 83-93 p.

Boyer, C.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. J., 2007, *American Chemical Society*, 22 p., 7145-7154 p.

Bruce, M.D.; Waymouth, R.M., 1998, Statistical Analysis and Simulation of Pentad Distributions of Stereoblock Polypropylenes, *Macromolecules*, 31 p., 2707-2715 p.

Butte, A.; Storti, G.; Morbidelli, M., 2001, *Macromolecules*, 34 p., 5885-5896 p.

Campbell, I. M., 2000, *Introduction to Synthetic Polymers*, Second Edition, Oxford University Press: New York, 221 p.

Carothers, W. H., 1929, *American Chemical Society*, 51 p., 2548 p.

Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T.P.T., Mayadunne, R.T.A., Meijs, G.F., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., 1998, *Macromolecules*, 31 p., 5559-5562 p.

Flory, P. J., *Chem. Rev.*, 1946, 39 p., 137 p.

Gobelt, B., 2006, *Progress in Organic Coatings*, 55 p., 189-193 p.

Hudda, L., Tsavalas, J. G., Schork, F. J., 2005, *Polymer*, 4 p., 993-1001 p.

Jagur-Grodzinski, J., 2006, Living and Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization and Properties of the Respective Polymers and Copolymers. Nova Science Publishers, Inc., New York, Vol. 1, 385 p.

Karandikar, V. C., 2006, Paintindia, 2 p., 55-74 p.

Lai, J. T., Filla, D., Shea, R., 2002, Macromolecules, 18 p. , 6754-6756 p.

Lai, J. T., Shea, R. J., Polymer Science Part A, 2006, 14 p., 4298-4316 p.

Lin, K.F., 2000, "AlkydResins" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition.

Martens, C.R., 1961, Alkyd Resins, Reinhold Publishing Corp: New York, 156 p.

Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., Nancy E., 1997, Controlled/Living Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes, Macromolecules, 30 p., 8161-8164 p.

Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2005, Australian Journal of Chemistry, 6 p., 379-410 p.

Monteiro, M.J., de Barbeyrac,J., 2001, Macromolecules, 34 p., 4416-4423 p.

Nabuurs, T., Baijards, R. A., German, A. L., 1996, Progress in Organic Coatings, 1-4 p., 163-172 p.

Odian, G., 2004, Principles of Polymerization, Fourth Edition, 313-330 p.

Patton, D. L., Advincula, R. C., 2006, Macromolecules, 25 p., 8674-8683 p.

Perrier, S., Barner-Kowollik, C., Quinn, J. F., Vana, P., Davis, T. P., 2002, Macromolecules, 22 p., 8300-8306 p.

Prescott, S. W., Ballard, M. J., Rizzardo, E. Gilbert, R. G., 2002, Aust. J. Chem., 6-7 p., 415-424 p.

Rogers, M. E., Long, T. E., 2003, Synthetic Methods in Step-Growth Polymers, John Wiley and Sons, New Jersey.

Sailer, R. A., Soucek, M.D. J., 1999, Polym. Sci. Part A, 73 p., 2017-2028 p.

Saravari, O., Phapant, P., Pimpan, V., 2005, Journal of Applied Polymer Science, 96 p., 1170-1175 p.

Shim, J., Park, D., Kim, H., 1997, Proceedings of the International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium, 159-167 p.

Shoaf, G. L., Stockl, R. R., 2003, Polymer Reaction Engineering, 3 p., 319-334 p.

Solomon, D. H., 1972, Step-Growth Polymerizations, Marcel Dekker Inc. : New York, 396 p.

Tonelli, A. E., Srinivasarao, M., 2001, Polymers from the inside out: An Introduction to Macromolecules, John Wiley&Sons: New York, 249 p.

Tsavalas, J. G., Gooch, J. W., Schork, F. J., 2000, Journal of Applied Polymer Science 7 p., 916-927 p.

Tsavalas, J. G., Luo, Y., Schork, F. J., 2003, Journal of Applied Polymer Science, 11 p., 1825-1836 p.

Van Hamersveld, E.M.S., Van Es, J.J.G.S., German, A.L., Cuperus, F.P., Weissenborn, P., Hellgren, A.-C., 1999, Progress in Organic Coatings, 35 p., 235-246 p.

Wang, C., Lin, G., Pae, J., Jones, F. N., Ye, H., Shen, W. J., 2000, Coatings Technology, 904 p., 55-61 p.

Wicks, Z., Jr., Jones, F., Pappas, S. P., 1999, Organic Coatings Science and Technology, Vol. 2, Wiley, New York, 53-85 p.

Wiley, J., 1999, New York, Vol. 2, 630 p.

Wu, X. Q., Schork, F. J., Gooch, J. W., 1999, J. Polym. Sci. Part A, 22 p., 4159-4168 p.

Xie, X., Wittmar, M., Kissel, T., 2004, Macromolecules, 12 p, 4598-4606 p.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nergis YILMAZ
Doğum Yeri : Lüleburgaz/KIRKLARELİ
Doğum Yılı : 1985
Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 2000-2003 Ankara Atatürk Anadolu Lisesi
Lisans 2003-2009 Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Y.Lisans 2010-2013 Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Bölümü, Fizikokimya A.B.D.

Yabancı Dil: İngilizce (KPDS:85)

İş Tecrübesi:

2010-2010 Dinça İlaç Sanayi A.Ş.
2011-2011 Akana Mühendislik A.Ş.
2012- Roketsan Roket San. ve Tic. A.Ş.