

## Bitkisel yağların yeni bir yöntemle homopolimerizasyonu

**Osman EKSİK\*, Tuncer ERCİYES**

*İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

### Özet

Yağlar bitki ve hayvanların içyapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana komponenti trigliseridler olan doğal maddelerdir. Yapısal olarak trigliseridler, bir gliserol molekülünün üç yağ asidi molekülü ile oluşturduğu kondenzasyon ürünüdür. Boya endüstrisinde kullanılan, doymamış yağ asidi içeriği fazla olan keten yağı ve ayçiçek yağı gibi kuruyan ve yarı kuruyan yağlar zayıf film özelliklerine sahiptir. Yüzey kaplama uygulamalarında doğrudan olarak kullanılmayan bu yağlar alkaliye, aside, suya dayanıklılık ve yapışma gibi bazı özelliklerinin geliştirilmesiyle yüzey kaplama uygulamalarına elverişli hale getirilebilirler. Yağların homopolimerizasyon veya uygun vinil monomerleri ile kopolimerizasyonları sonucunda yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılabilir hale dönüştürülürler. İyi film özelliklerine sahip bir organik yüzey kaplayıcı üretmek için bitkisel yağlarla yapılan kopolimerizasyon reaksiyonlarında en yaygın kullanılan monomer stirendir. Bu çalışmada, yarı kuruyan bitkisel yağların polimerizasyonu yeni bir yöntem ile yapılmıştır. İlk olarak bitkisel ayçiçek yağı belli bir oranda gliserin ile reaksiyona sokularak kısmi gliserid karışımı elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu kısmi gliserid karışımı ile toluen diizosiyanat ve 2-hidroksietil metakrilat'ın reaksiyona girmesi sağlanarak makromer üretilmiştir. Bu makromerin yapısı FTIR ve GPC analizleri ile tespit edilmiştir. Elde edilen makromerin polimerizasyon ürünü elde edilmiş ve film özellikleri belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, bu ürünün film özellikleri açısından kaplama malzemesi olarak kullanılacak nitelikte olduğu anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Modifiye yağlar, makromer, homopolimerizasyon, trigliseridler.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Osman EKSİK. eksikos@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 62 34.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu ile stirenlenmiş yağ üretimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 19.06.2009 tarihinde dergiye ulaşılmış, 02.09.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.11.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## A new modification method for triglyceride homopolymerization

### Extended abstract

Oils are the natural substances, insoluble in water, found in the inner structures of the plants and animals and whose main component is triglycerides. The fatty acids contribute from 94–96% of the total weight of one molecule triglyceride oil. Among the triglyceride oils, linseed, sunflower, castor, soybean, oiticica, palm, tall and rapeseed oils are commonly used for synthesis of oil-modified polymers. Although fatty acid pattern varies between crops, growth conditions, seasons, and purification methods, each of triglyceride oils has special fatty acid distribution. Linseed oil, for example, consists of largely linoleic and linolenic acids. In castor oil, the greater part of fatty acids is ricinoleic acid (12-hydroxy-9-octadecenoic acid). Depending on the fatty acid distribution, each type of oil has specific physical and chemical properties.

One of the most dominant parameter affecting of fatty acid and oil properties is the degree of unsaturation. The average degree of unsaturation is measured by iodine value. It is calculated from the amount of iodine (mg) reacted with double bonds for 100 g sample under specified conditions. Triglyceride oils are divided into three groups depending on their iodine values; drying, semi-drying and non-drying oils. The iodine value of a drying oil is higher than 130. This value is between 90 and 130 for semi-drying oils. If the iodine value is smaller than 90, oil is called non-drying oil. Since triglyceride oils vary widely in their physical properties depending on fatty acids in their structure, the choice of triglyceride oil plays an important role on polymer properties. Linseed oil, for example, is commonly used for the preparation of paint binder, because it consists of reactive unsaturated fatty acids curing with atmospheric oxidation. Castor oil is an important reactant for interpenetrating polymer networks (IPNs) because it contains hydroxyl groups capable of reacting with isocyanate and carboxyl groups. It is possible to select fatty acid distribution function of oils via computer simulation and the molecular connectivity in order to produce linear branched, or cross-linked polymers. Materials prepared by this way can be used to produce pressure-sensitive adhesives, elastomers, rubbers and composites. The most widely used method to characterize material is infrared spectroscopy, particularly Fourier transform

infrared (FTIR) spectroscopy. It can also be used for the structural analysis of oils. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is another important technique for the descriptions of the chemical microstructure of an organic material. It is possible to calculate the fatty acid content of triglyceride oil from NMR data. The calculation of the surfaces of the peaks corresponding to the methylene groups, for example, gave an assessment of the linoleic acid content. Gas chromatography is also widely used for the determination of fatty acid composition of the oils. Triglyceride oils are widely used in the production of organic coating materials. Although oils can not be directly used as surface coatings, after a number of modifications they can be used for surface coating applications because of having much more properties such, drying time, resistance to alkali, acid, water and adhesion. In order to obtain better film properties in coating applications, oils are modified with various methods. Among these methods homopolymerization and copolymerization of oils with vinyl monomers occupies an important place, styrene being the most widely used monomer. In the classical styrenation process, homopolystyrene formation is likely to occur and the presence of homopolymer leads to poor film properties. By taking this fact into account, the methods by which homopolymerization was minimized and polymer structure was controlled, were previously developed in our laboratory. In this study, by using homopolymerization method, it is purposed to produce polymer modified with triglyceride oils obtained from sunflower oil. For this reason, oil has been reacted first with glycerol and obtained partial glyceride mixture. In order to prepare oil based macromonomer, partial glyceride and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were combined through urethane linkage by the reaction with Toluene diisocyanate (TDI). The characteristic properties of the macromonomer such as molecular weight, polydispersity and molecular structure were determined by Gel Permeation Chromatography (GPC) and Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis. The resulting macromonomer subjected to polymerization and the corresponding homopolymer were prepared. Film properties of the resulting sample was determined according ASTM and DIN standards as well. The polymer sample showed good alkali and water resistance and good adhesion and flexibility.

**Keywords:** Modified triglyceride, macromer, homopolymerization, triglyceride oil.

## Giriş

Doğal ve yenilenebilir bir kaynak olan bitkisel yağların modifikasyonu ile üretilen bağlayıcılar, boya sanayiinde önemli bir yere sahiptir. Bitkisel yağların modifiye edilmelerinde en çok kullanılan yöntemler, yağların homopolimerizasyonu veya uygun bir vinil monomeri ile kopolimerinin elde edilmesine yöneliktir.

Bilindiği gibi kuruyan ve yarı kuruyan yağlar, kuruma özelliklerinden dolayı organik kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Yağların film özellikleri yeteri kadar iyi olmadığı için çeşitli yöntemlerle modifiye edilerek yüzey kaplama uygulamaları için uygun hale getirilirler. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yağların stirenlenmesidir, başka bir ifadeyle yağ-stiren kopolimerlerinin elde edilmesidir. Klasik stirenleme prosesinde, elde edilen nihai ürün içerisinde önemli miktarda polistiren de bulunur. Oluşan bu homopolistiren ürünün berraklığının ve film özelliğinin bozulmasına sebep olur.

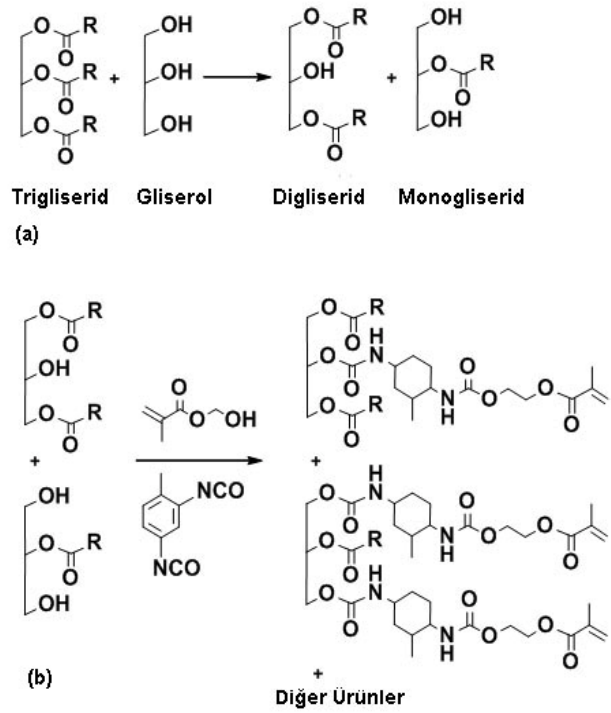
İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda sözü edilen bu homopolimerizasyonun gerçekleşmesini önlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır (Kabasakal vd., 1996; Erkal vd., 2000; Gultekin vd., 2000; Güner vd., 2006). Bu çalışmalarda değişik makromerler üretilerek stiren ile kopolimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler iyi film özellikleri göstermiştir.

Sözü edilen önceki çalışmaların devamı olarak bu çalışmada, vinil grubu içeren yeni bir makromer sentez edilmiş ve bunun homopolimerizasyonu gerçekleştirilerek elde edilen ürünün yapısı ve film özellikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada, yağ komponenti olarak yarı kuruyan bir yağ olan ayçiçek yağı kullanılmıştır. Makromer sentezi için ayçiçek yağının kısmi gliseridleri hazırlanmış ve toluen diizosiyanat (TDI) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile reaksiyona sokularak vinil grubu içeren yeni bir makromer elde edilmiştir. Bu makromerin yapısı FTIR ve GPC analizleri ile tespit edilmiştir. Makromerin polimerleşmesiyle elde edilen ürün iyi film özellikleri göstermiştir.

## Materyal ve yöntem

Ayçiçek yağı rafine bir ürün olup piyasadan temin edilmiştir. 2-hidroksietil metakrilat (Aldrich) bazik alüminyum bir kolondan geçirilerek inhibitörü giderildikten sonra kullanılmıştır. Toluene diizosiyanat ve Benzoil peroksit (Aldrich) temin edildikleri firmalardan herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır.

Makromer sentezi Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. (a) Kısmi gliserid sentezi, (b) Yağ bazlı makromonomerin sentezi

Görüldüğü gibi öncelikle ayçiçek yağının gliserin ile gliseroliz reaksiyonu sonucunda kısmi gliseridler elde edilmektedir (Şekil 1.a). İkinci adımda ise kısmi gliseridler TDI ve HEMA ile reaksiyona sokularak yağ bazlı makromer elde edilmiştir. Elde edilen bu makromerin polimerizasyonu 95 °C sıcaklıkta ve benzoil peroksit başlatıcısı varlığında gerçekleştirilmiştir.

Üretilen homopolimerin film özelliklerinin belirlenmesinde, bükülme testi (esneklik) (DIN 53152), yapışma testi (ASTM 3359-90), suya (ASTM D 1647-89), asite (ASTM D 1647-89), baza karşı dayanıklılık testi (ASTM D 1647-

89) ve Rocker sertlik testi (ASTM D 2134 – 66) standartlarına göre incelenmiştir.

## Deneysel çalışma sonuçları

### Kısmi Gliserid Sentezi

Kısmi gliseridler, ayçiçek yağı kullanılarak literatürde verilen prosedüre uygun olarak hazırlanmıştır (Stanton, 1959). Bu prosedüre göre, yağ miktarının ağırlıkça % 8.5' u kadar gliserin kullanılmıştır. Reaksiyon dört boyunlu bir balonda gerçekleştirilmiştir. Balona mekanik karıştırıcı, termometre, azot gazı besleme kapileri ve azot gazı çıkışı için bir hava soğutucusu takılmıştır. Sistem 218 °C değerine ulaşana kadar azot atmosferinde iyi bir şekilde karıştırılmıştır. Sıcaklık bu değere ulaştığında reaksiyon ortamına yağ miktarının ağırlıkça % 0.1'i kadar CaO katalizörü eklenmiştir. Sıcaklık daha sonra 230 °C'e çıkartılmış ve bu değerde 30 dakika sabit tutulmuştur. Bu süre sonunda reaksiyon ortamından alınan numune hacimce 1:3 oranında etil alkol ile karıştırılarak, karışımın homojen olup olmadığı kontrol edilmiştir. Deneme sonucunda karışımın homojen olduğu görülmüştür. Bu sonuç gliseroliz reaksiyonunun tamamlandığını göstermiştir.

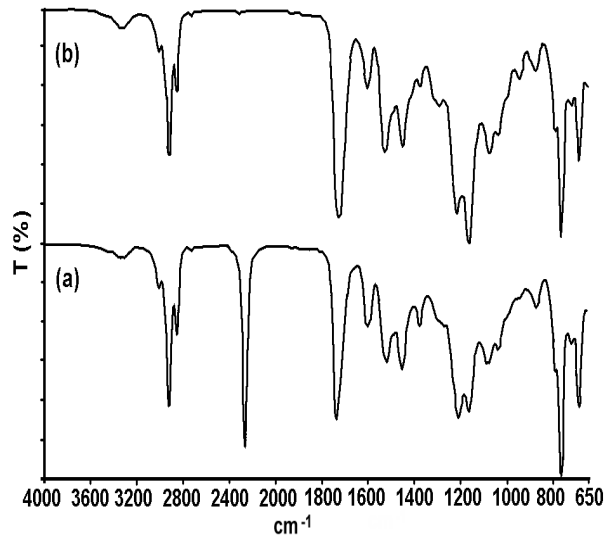
Reaksiyon karışımı içerisine alınarak bir ayırma hunisinde önce seyreltik sülfat asidi ( $H_2SO_4$ ) ile daha sonra yıkama suyunun nötr olmasına kadar saf su ile yıkanmıştır. Dietil eter içerisindeki yıkanmış kısım susuz sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü giderilerek kısmi gliserid karışımı elde edilmiştir.

Bu şekilde elde edilen kısmi gliserid karışımının asid ve hidroksil değerleri tayin edilmiştir (Cocks ve Rede, 1966). Yapılan analizler sonucunda hidroksil değeri 113 mg KOH/g asit değeri ise 2.45 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

### Yağ bazlı makromonomerin sentezi

Elde edilen kısmi gliserid karışımına TDI ve HEMA ilave edilerek 95 °C'de 4 saat süre ile reaksiyona sokulmuştur. İzosiyanat gruplarının hidroksil grupları ile üretan grubu oluşturduğu bu reaksiyonda katalizör olarak yağın ağırlıkça % 0.02'si olacak miktarda % 24'lük kurşun

naftanat çözeltisi eklendi. Şekil 1.b' de temsili yapıda görüldüğü gibi (-NCO) gruplarından biri mono ve digliseridlerin hidroksil grupları ile değeri ise HEMA'nın hidroksil grubuyla üretan bağı oluşturarak bağlanmıştır. Makromonomerin sentezi sırasında izosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki reaksiyon sonucu oluşan üretan bağları FTIR spektrumu ile izlenmiştir. Şekil 2'de görüldüğü gibi reaksiyon başlangıcında 2265  $cm^{-1}$  de varolan serbest izosiyanat piki reaksiyon sonunda kaybolmuştur.



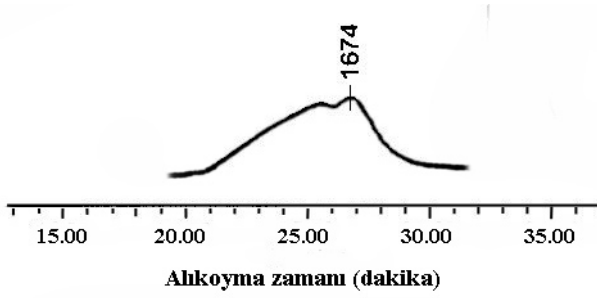
Şekil 2. TDI temelli reaksiyon karışımının FTIR spektrumu (a) reaksiyon başlangıcı (b) reaksiyon sonu

Elde edilen makromonomerin molekül ağırlığı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi ile belirlenmiştir (Şekil 3). Makromonomerin molekül ağırlığı 3280 g/mol ve polidispersite indeksi ise 2.2 olarak bulunmuştur. GPC kromatogramında iki pik görülmektedir. Gliseroliz ürünüde kısmi gliseridler yanında trigliserid yapısı da bulunur. Trigliserid varlığı iki pik oluşumuna neden olmaktadır.

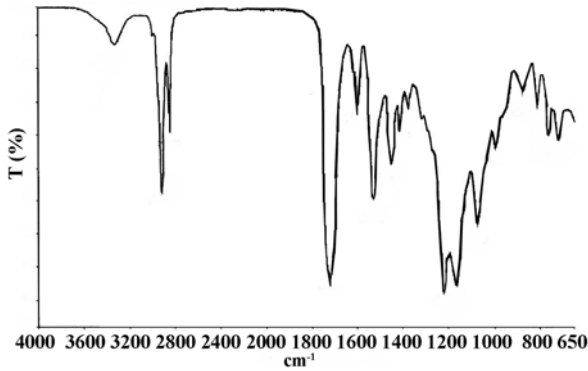
### Bitkisel yağ temelli makromonomerin homopolimerizasyonu

Geri soğutucu bağlanmış reaksiyon balonuna konulan yağ bazlı makromonomer üzerine, % 0.5'i oranında benzoil peroksit başlatıcısı eklenerek 95 °C'lik bir yağ banyosunda, azot atmosferi altında, sürekli karıştırma sağlanarak homopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde

edilen homopolimerin FTIR spektrumu Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Yağ bazlı makromonomerin GPC kromatogramı



Şekil 4. Homopolimerin FTIR spektrumu

### Film özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen polimerizasyon ürünleri % 70 katı kısım olacak şekilde ksilen ile seyreltilmiştir. Seyreltilen numunelere, kurutucu olarak, katı kısma göre metalin ağırlık yüzdesi olarak % 0.05 kobalt naftanat, % 0.5 kurşun naftanat ile ve edilerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de açıklanmıştır. Verilen sonuçlara göre, bu çalışmada geliştirilen makromer temelli polimer iyi film özellikleri göstermiştir ve yağ bazlı bir bağlayıcı olarak kullanılabilir özelliktedir.

### Sonuçlar

Ayçiçek yağı kısmi gliseridlerinin TDI ve HEMA ile reaksiyonundan elde edilen makromer polimerizasyonu ile elde edilen ürün film özellikleri açısından iyi sonuçlar vermiştir. Yarı kuruyan bir yağ olan, ayçiçek yağından çok iyi film özellikleri olan ve bu çalışmada geliştirilen

polimer yağ bazlı bir bağlayıcı olarak kullanılabilir özelliktedir.

Diğer belirtilmesi gereken nokta, bu çalışmada geliştirilen yağ temelli bağlayıcının üretilen grupları içermesi film özelliklerinin daha iyi olmasında etkili olmuştur. Bilindiği gibi üretilen grupları ester gruplarına göre suya ve alkaliye aside karşı daha dayanıklıdır.

Tablo 1. Bitkisel yağ bazlı homopolimerin film özellikleri

Film özellikleri	Homopolimer
Yapışma <sup>a</sup>	5A
Bükülme <sup>b</sup>	1 mm
Suya dayanıklılık <sup>c</sup>	Dy
Baza dayanıklılık <sup>d</sup>	60 dakika
Asite dayanıklılık <sup>e</sup>	Dy
Sertlik(Rocker Hardness)	4

(a) Metod B uygulandı

(b) Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı

(c) Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi tespit edildi.

(d) % 5 NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi.

(e) % 9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile gerçekleştirildi.

Dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

### Kaynaklar

- ASTM D 1647-89, (1991). Standard test methods for resistance of dried films varnishes to water and alkali, *Annual Book of ASTM Standards*, **06**, 01, 236-237.
- ASTM 3359-90, (1991). Standard test methods for measuring adhesion by tape test, test method B, *Annual Book of ASTM Standards*, **06**, 01, 511-514.
- ASTM D 2134-66, (1991). Standard method of test for softening of organic coatings by plastic compositions, *Annual Book of ASTM Standards*, 270-273.
- DIN 53152, (1959). Deutsche Normen, Deutscher Normenausschuss.
- Kabasakal, O.S., Güner, F.S., Arslan, A., Ergun, A., Erciyes, A.T. ve Yagci, Y., (1996). Use of castor oil in the preparation of various oil-based binders, *Journal of Coatings Technology*, **68**, 57-62.
- Erkal, F.S., Usta, S., Erciyes, A.T. ve Yagci, Y., (2000). Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique, *Journal of Coatings Technology*, **72**, 107-110.

- Gultekin, M., Berker, U., Erkal, F.S., Erciyes, A.T. ve Yagci, Y., (2000). Styrenation of castor oil and linseed oil by macromer method, *Macromolecular Material Engineering*, **283**, 15-20.
- Güner, F.S., Yagcı, Y. ve Erciyes, A.T., (2006). Polymers from triglyceride oils, *Progress Polymer Science*, **31**, 633-670.
- Stanton, J.M., (1959), Isocyanate-modified drying oils, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **36**, 503-507.
- Cocks, L.V., Rede, V. C. (1966). *Laboratory handbook for oil and fat analysis*, Academic Press, London and New York.