

## Bitkisel Yağlardan Polimerize Olabilen Monomerin Sentezi ve Fotopolimerleşmesi

Hüseyin ESEN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada ilk olarak epoksitlenmiş soya yağı, çift bağ içeren bir alkol ile modifiye edilmiştir. Çıkan ürün daha sonra çapraz bağlı hale getirilmiştir. Çapraz bağlı malzeme elde edebilmek için uygun polimerizasyon yöntemlerinden fotopolimerizasyon seçilmiştir. Sentezlenen monomer, epoksi reçine olarak anılmıştır. Reçine kürleşme reaksiyonları ile kaplama ya da film olarak kullanılabilen malzeme elde edilmiştir. İlk basamakta epoksitlenmiş soya yağında bulunan epoksi halkasının açılması sağlanmıştır ve alil alkol açılan zincire bağlanmıştır. Bu ara ürün doymamış karbon-karbon çift bağı ve hidroksil grubu gibi fonksiyonel gruplar içermektedir. Epoksi halka açılma reaksiyonu FT-IR analizi ve iyot sayısı tayini ile takip edilmiştir. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağı GPC, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve epoksi oksijen tayini ile karakterize edilmiştir. Reaksiyonda yaklaşık %50 verime ulaşılmıştır. Alil alkol üzerinde bulunan doymamış karbon-karbon çifte bağlarının reaktif olması nedeniyle, fotopolimerizasyon reaksiyonu için uygundur. İkinci basamakta alillenmiş epoksitlenmiş yağı ile 4 fonksiyonel tiyol grubu içeren tetratiyol ve uygun fotobaşlatıcı karışımları hazırlanmıştır. Doymamış karbon-karbon çift bağlarının fonksiyonel -SH gruplarına mol cinsinden oranı 1:1 olarak alınarak fotobaşlatıcı oranı değiştirilerek örnekler hazırlanmıştır. Poli-en ve politiyol karışımlarının fotopolimerizasyonu ile hazırlanan malzeme örneklerinin kimyasal, mekanik ve termal özellikleri karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fotopolimer, Tiyol-en, Epoksitlenmiş Soya Yağı

### Synthesis and Photopolymerization of Monomer Obtained from Plant Oils

**ABSTRACT:** This research contains the modification of epoxidized soybean oil as a first step and consecutive the crosslinking of the product. Photopolymerization was chosen to be the best alternative method for polymerization. The obtained monomer, referred as epoxy resin, was utilized to form a material that can be used as coating. Epoxidized soybean oil was reacted with allyl alcohol and the reaction was followed by FT-IR and iodine number values. The product was characterized NMR techniques, GPC and oxirane oxygen value. About 50 % of yield was obtained. In the second part, allyl alcohol modified soybean oil was polymerized with a tetra thiol monomer under ultraviolet light. Different photo initiator levels and their effects were investigated over the crosslinked product. The ratio of epoxy group to thiol (-SH) functional group was selected to be 1:1. The properties of the material obtained was characterized by chemical, mechanical and thermal methods.

**Keywords:** Photopolymer, thiol-en, epoxidized soybean oil

<sup>1</sup>Hüseyin ESEN (Orcid ID: 0000-0001-5649-6074), Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kocaeli, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hüseyin ESEN, e-mail: huseyin.esen@kocaeli.edu.tr

Bu çalışma Abdullah Sayılğan'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Günümüzde polimer sektöründe kullanılan kimyasal hammadde üretimi petrol kaynaklarının gün geçtikçe azalmasıyla gelecekte tedarik bakımından sıkıntılara açık bir hale gelmektedir. Bu nedenle petrol kaynaklı kimyasallara alternatif olarak yenilenebilir kaynaklardan kimyasallar elde etme çalışmaları hızlanmıştır (Biermann ve ark., 2011). Üretim ve ulaşılabilirlik bakımından uygun olan bitkisel yağlar (trigliseritler) ufak modifikasyonlarla polimerleşebilir hale getirilmektedir (Esen ve Küsefoğlu 2003; Eren ve Küsefoğlu 2004; Eren ve Küsefoğlu 2004; Esen ve ark., 2007; La Scala ve ark., 2016). Fotopolimerizasyon, uygun monomerlerin enerji yüklü görünür veya UV dalga boyundaki ışınlar ile uyarılarak polimerik ve/veya termoset yapılara dönüşüm reaksiyonudur (Roffey, 1997; Schnabel, 2007). Ekonomik olarak uygun ve çevre dostu olmasından dolayı endüstriyel üretimlerde de fotopolimerizasyona ilgi artmaktadır. Normal sıcaklıklarda uygulama, yüksek hız, düşük enerji tüketimi ve kesikli üretim gibi belirgin avantajlar sayesinde, ahşap kaplama, plastik, metal yüzey kaplamaları, optik lif, baskı mürekkepleri ve yapıştırıcı üretim gibi uygulamalarda giderek daha fazla uygulanmaya başlamıştır (Weil, 1993; Hoyle ve ark., 2004). Aynı zamanda foto kürleşme sırasında organik çözücülere ihtiyaç duyulmaması, zararlı organik çözücülerin çevreye verdiği zararın önüne geçmektedir. Fotopolimerizasyonun kullanıldığı tiyol-en sistemlerinde ise monomer çifti stokiometrik oranda kullanılmakta ve UV ile yüksek çapraz bağ yoğunluğu olan malzemeler elde edilmektedir (Magnotta ve ark., 1977; Weil, 1993). Ayrıca monomer dönüşüm oranının yüksekliği, kürleşme esnasındaki boyutsal kararlılığı ve oksijen varlığından etkilenmemesi gibi özellikler akrilat bazlı sistemlere göre avantajlar sunmaktadır (Hoyle ve ark., 2004). Tiyol-en fotopolimerleşme sisteminin bitkisel kaynaklı monomerlerde kullanımı ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Nagashima ve ark., 2014; Yoshimura, ve ark., 2015; Guzmán ve ark., 2017; Aoyagi ve ark., 2018; Shibata ve ark., 2018; Guzmán ve ark., 2019). Öte yandan bitkisel yağları değişik şekillerde alil alkol ile reaksiyona sokup polimerleşebilen monomer sentezleme çalışmaları yapılmıştır. Genel olarak bu çalışmalarda alil alkol bitkisel yağlarla transesterifikasyon reaksiyonuna tabii tutulduktan sonra gerek epoksi reçine sentezinde gerekse alkid reçine olarak kullanılmıştır (Chang, 1979; Shirsalkar, 1981; Firger ve ark., 1984; Gan ve ark., 1992; Chandrashekhara ve ark., 2005). Epoksitlenmiş soya yağının alil alkol reaksiyonu ile gerçekleştirilmiş iki çalışma vardır. Bunların birinde alil alkol ile Epoksitlenmiş soya yağı reaksiyona sokulduktan sonra maleik anhidrit ile alternatif kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve termoset şeffaf levha elde edilmiştir. Fakat alil alkol reaksiyonunda kullanılan lewis asit katalist ( $\text{BF}_3\text{-eth}$ ) miktarı gerçekçi seviyelerde olmayıp endüstriyel kullanıma da uygun değildir (Luo ve ark., 2011). Diğer çalışmada ise epoksitlenmiş soya yağı hem alil alkol ile hem de tetratiyol ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak sonrasında da birbirleri ile fotopolimerizasyona sokulmuştur (Chen ve ark., 2010). Bu çalışmada da gene bir önceki çalışmada kullanılan lewis asit katalist kullanılmış ve son ürün yapışkanlığını kaybetmemiştir.

Bu çalışmada ise alil alkol ve epoksitlenmiş soya yağının daha hafif kuvvetli asidik katalist olan Montmorillonit kili kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiş ve monomerin tetratiyol ile UV altında kürlenme davranışı incelenerek oluşan filmin karakterizasyonu yapılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Epoksitlenmiş soya yağı Biolab End. Aş firmasından elde edildi. Pentaerithritol tetrakis(3-mercaptopropionat) ve Irgacure 819 (fotobaşlatıcı), wij's solüsyonu, tetraetilamonyum bromür, kristal viyole indikatör, perklorik asit, asetik asit, kloroform, potasyum iyodür ve karbon tetraklorür ticari olarak temin edildi. Epoksi miktarı takibi ASTM D1652.429494, iyot sayısı tayini ise ASTM D5554-15 numaralı standarda göre yapıldı. Fotopolimerleşme Osram Ultravitalux 300W UVA model ampul ile gerçekleştirildi. Kızıl ötesi (IR) spektroskopi analizleri Perkin Elmer, Spectrum 100 marka cihaz ile ATR

modunda  $400 \text{ cm}^{-1}$  ila  $4000 \text{ cm}^{-1}$  arasında 16 tarama yapılarak gerçekleştirildi. NMR ölçümleri Varian marka (400 MHz) proton NMR için 400 MHz, karbon NMR için 100 MHz de gerçekleştirildi. Çözücü olarak Merck marka dötero kloroform kullanıldı. Sinyal değerleri ppm olarak verildi ve TMS (tetrametil silan) referans alındı. Jel geçirgenlik kromatografi (GPC) analizi Yıldız Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde kırılma indisi bazlı detektör kullanılarak gerçekleştirildi. Termogravimetrik analizler (TGA) Seiko, TG/DTA 6300 markalı cihaz ile gerçekleştirildi. Numuneler dakikada  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  artacak şekilde  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  'den  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  'ye kadar ısıtıldı. Dinamik mekanik analiz (DMA) örnekleri filmlerin silikon kalıplarda hazırlanmasından sonra yaklaşık olarak 0,8 cm eninde 4 cm boyunda kesilerek hazırlandı. Örneklerin kalınlıkları ise 0.5 ila 0.7 mm arasında değişmektedir. Örnekler  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye sıvı azot ile soğutulduktan sonra oda sıcaklığına dakikada  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  artacak şekilde ısıtıldı. DMA analizleri Perkin Elmer marka DMA 6400 model cihaz ile yapıldı. Şişme testleri dimetilformamit çözücüsü içerisinde yapıldı. Fotopolimer filmler ilk boyutları belirlendikten sonra çözücüye yerleştirildi ve belirli zaman aralıklarında boyutları ölçüldü. Ölçümlere şişme prosesi denge konumuna ulaşınca kadar devam edildi. Şişme eğrileri, denge % uzama (% Elongation) değerlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ile aşağıdaki formül ile hesaplanıp oluşturulmuştur. ( $\Delta L:L_2-L_0 = \text{Uzamadaki değişim (cm)}$ ),  $L_0$ : İlk uzunluk), ( $\% \text{Uzama} = \Delta L/L_0 \times 100$ )

### Alillenmiş Epoksitlenmiş Soya Yağı Sentezi, Al-ESO

Alil alkol (20 ml, 0.3 mol) geri soğutucu ve termometre ile donatılmış üç boyunlu cam balona yerleştirildikten sonra üzerine 2 g K10 katalisti eklendi. Su banyosu üzerinde  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ye kadar karıştırılarak ısıtıldıktan sonra üzerine (10 g, 10 mmol) epoksitlenmiş soya yağı ilave edildi. Belirli aralıkla alınan numunelerde epoksi gruplarının tüketilmesi FT-IR ile takip edildi. Epoksi grupları tüketildiği tespit edildikten sonra karışım soğutuldu ve süzülerek katı katalist ayrıştırıldı. Ardından 30 ml dietileter içinde çözüldü ve 10 ml saf su ile 3 defa yıkandı. Organik faz ayrılarak susuz magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra dietileter  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  de su banyosunda uçuruldu. Ürün açık sarı renkli viskoz yağ formunda elde edildi. Epoksi gruplarının yaklaşık %50'si alil alkol ile modifiye edildi.

### Tiyol-en Fotopolimerleşmesi

Alillenmiş, epoksitlenmiş soya yağı (Al-ESO) ve tetratiyol fonksiyonel grupları 2/1 mol oranında olacak şekilde karıştırıldı. Karışım üçe bölünerek her bir kısma ağırlıkça %1 (AS-1), %2 (AS-2) ve %4 (AS-3) fotobaşlatıcı eklendi ve karıştırılarak çözüldü. Karışımlar viskoz halde silikon kalıplara alınarak film haline getirildi. Örnekler lambanın 30 cm altına yerleştirildi ve 5 dakika boyunca ultraviyole ışığa maruz bırakıldı. Bu müddet sonunda yumuşak elastomer formunda şeffaf filmler elde edildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

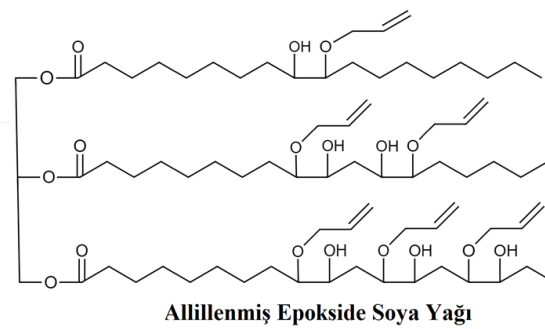
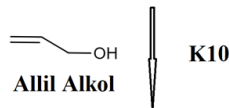
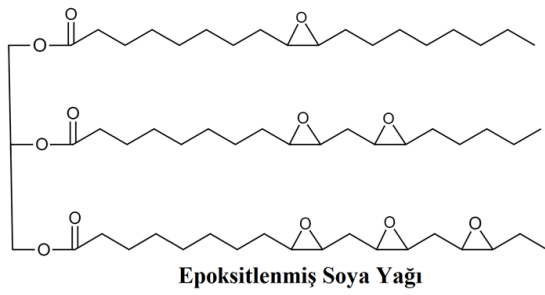
### Epoksitlenmiş Soya Yağının Karakterizasyonu

Sentezlenecek olan alillenmiş soya yağının gerek yaklaşık moleküler ağırlığını gerekse kaç adet aktive grup içereceği hesaplayabilmek için epoksitlenmiş soya yağının karakterizasyonu gerekli olmaktadır. Epoksi grup sayısı epoksi oksijen miktarı ile orantılıdır. Ticari olarak elde edilen epoksitlenmiş soya yağının epoksi oksijen miktarı 6.1 olarak bulundu. Bu değer bir epoksitlenmiş trigliserit molekülünün üzerinde ki epoksi oksijen atom ağırlığının toplam moleküler ağırlığına oranının yüzdesi anlamına gelmektedir. Bu değerden yola çıkarak epoksitlenmiş soya yağının ortalama fonksiyonallitesi 4.2 olarak hesaplandı. Ayrıca, epoksitlenmiş soya yağında epoksitlenmemiş diğer bir deyişle reaksiyona girmemiş karbon-karbon çift bağı kalıp kalmadığı ise iyot sayısı tayini ile belirlendi. Normal bir soya yağının sahip olduğu 135 değeri epoksitlenmiş soya yağında 0.5 olarak bulundu (Wang, 2011). Bu değer nerede ise epoksitlenmemiş çift bağı kalmadığı anlamına gelmektedir. Epoksitlenmiş

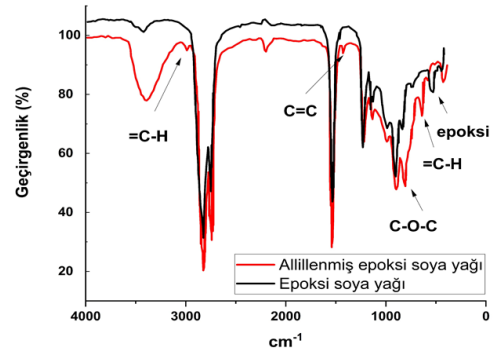
soya yağı FT-IR spektrumunda (Şekil 1b) görülen  $830\text{ cm}^{-1}$  deki zayıf sinyal epoksi halkasının karakteristik halka bükülme sinyalidir (Silverstein R 2014).

### Alillenmiş Epoksitlenmiş Soya Yağının Karakterizasyonu

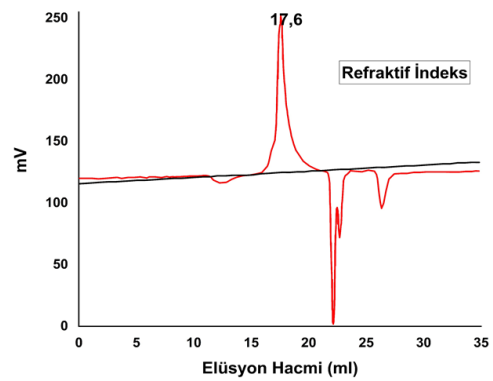
Epoksi halkasının reaktif bir molekül ile açılma reaksiyonu esnasında reaktif molekülün nükleofilik reaksiyonu ile epoksi halkasının istenmeyen homopolimerizasyon reaksiyonu birbirleri ile yarışmaktadır. Homopolimerizasyon fonksiyonlile kaybına sebep olarak sonraki küreleşme reaksiyonu için çapraz bağlanma yoğunluğunun düşmesine sebep olmaktadır. Homopolimerizasyon oluşması engellenememekle beraber seçilen katalist çeşidine uygun olarak azaltılması mümkün olmaktadır. Montmorillonit killeri gibi hafif kuvvetli asidik katalistler tercih edildiğinde homopolimerizasyon miktarı azalır maksimum fonksiyonlile elde edilmektedir (Nagendrappa, 2002). Epoksi halkasının alil alkol ile açılmasında homopolimerizasyonun sıfır olduğu teorik durumdaki iyot sayısı 72.5 olacaktır. Alillenme reaksiyonundan sonra yapılan iyot sayısı tayini 38.5 olarak bulunmuştur. Bu değer her bir trigliserit başına 2 adet alil alkolden fazla eklendiğini göstermektedir. Alillenme reaksiyonunun öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 1b) oluşan  $3079\text{ cm}^{-1}$ 'deki hidroksil sinyali,  $1645\text{ cm}^{-1}$ 'deki terminal çift bağ sinyali ve  $918\text{ cm}^{-1}$ 'deki alil hidrojen sinyalleri alil grubunun eklendiğini göstermektedir.  $830\text{ cm}^{-1}$ 'deki epoksi sinyalinin tamamen kaybolması ve iyot sayısının teorik değer yarısı kadar olması homopolimerizasyonun gerçekleştiğini belirtmektedir.



(a)



(b)



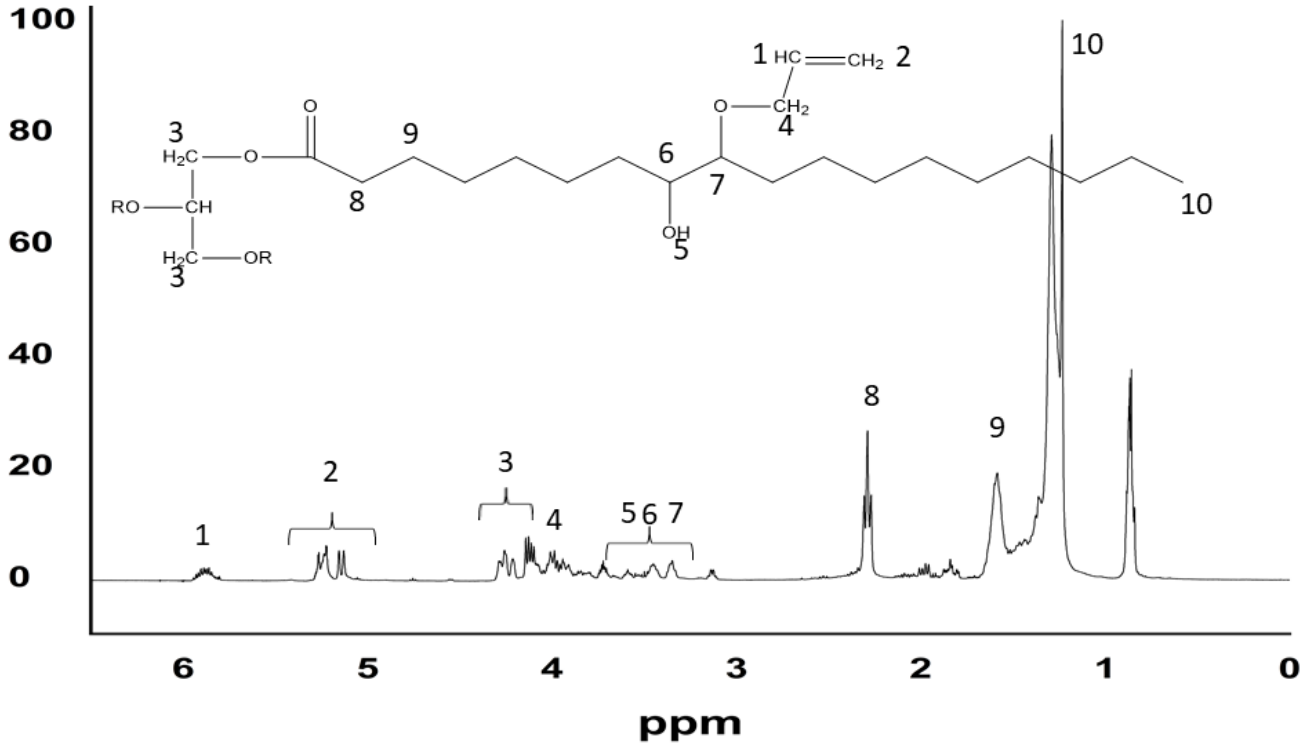
(c)

**Şekil 1.** (a) Alil alkol ve Epoksitlenmiş soya yağı reaksiyonu, (b) Epoksitlenmiş soya yağı ve alillenmiş Epoksitlenmiş soya yağı FTIR spektrumu, (c) Alillenmiş Epoksitlenmiş soya yağı GPC grafiği

Nitekim ürünün yapılan GPC analizinde de (şekil 1c) anan sinyalin sol tarafında gözükten omuz bu veriyi teyit etmektedir. K10 (montmorillonit kili) ve  $\text{BF}_3\text{-eth}$  kıyaslandığında şu husus dikkat çekmektedir.  $\text{BF}_3\text{-eth}$  çok kuvvetli lewis asit katalisti olduğu için az miktarda kullanılması halinde

yüksek oranda homopolimerleşme verirken nükleofilik katılım için sitokiyometrik oranda kullanılması gerekmektedir (Neggendrappa, 2002). Bu durum ise uygulama bakımından pratik değildir. Katalitik oranda K10 kullanımında ise ortalama derecelerde katılma reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Alillenmiş ve epoksitlenmiş soya yağının yapılan proton NMR analizinde alil alkol hidrojenleri (5.2- 5.7 ppm) ile karbonil grubuna komşu alfa metilen protonların (2.3 ppm) oranları 2.2 adet alil alkol katıldığını ispatlamaktadır (Şekil 2). Karbon NMR spektrumunda ise 40.5 ppm de epoksi karbonun karakteristik sinyalleri gözükmemektedir. Bu ise epoksi grubunun tamamen açıldığını göstermektedir.

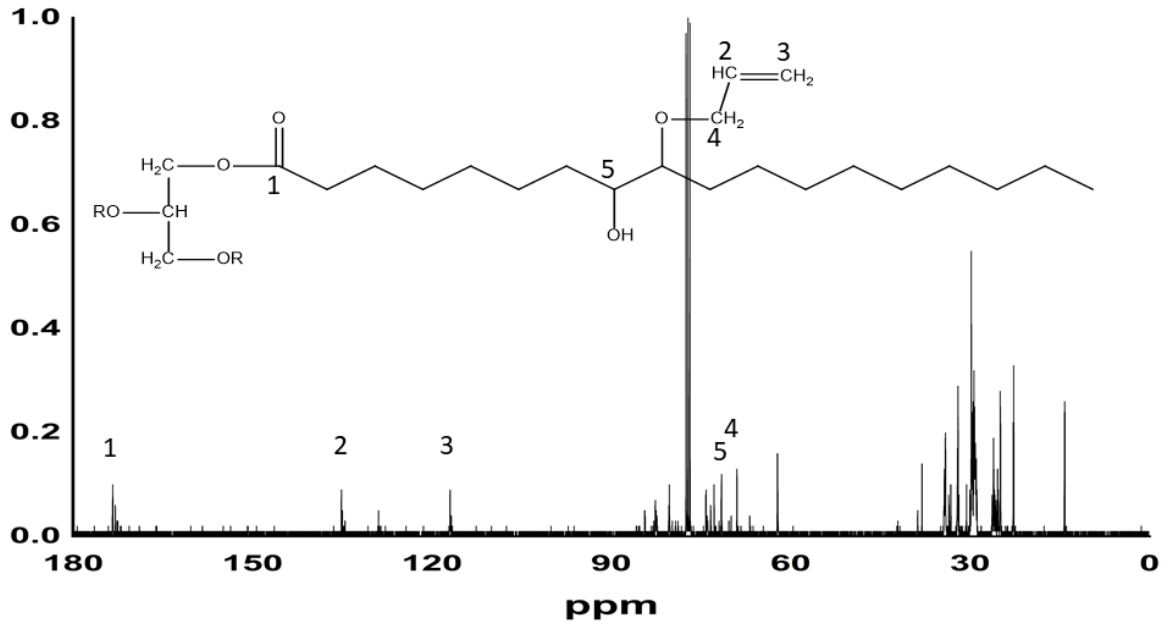


Şekil 2. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının proton NMR spektrumu

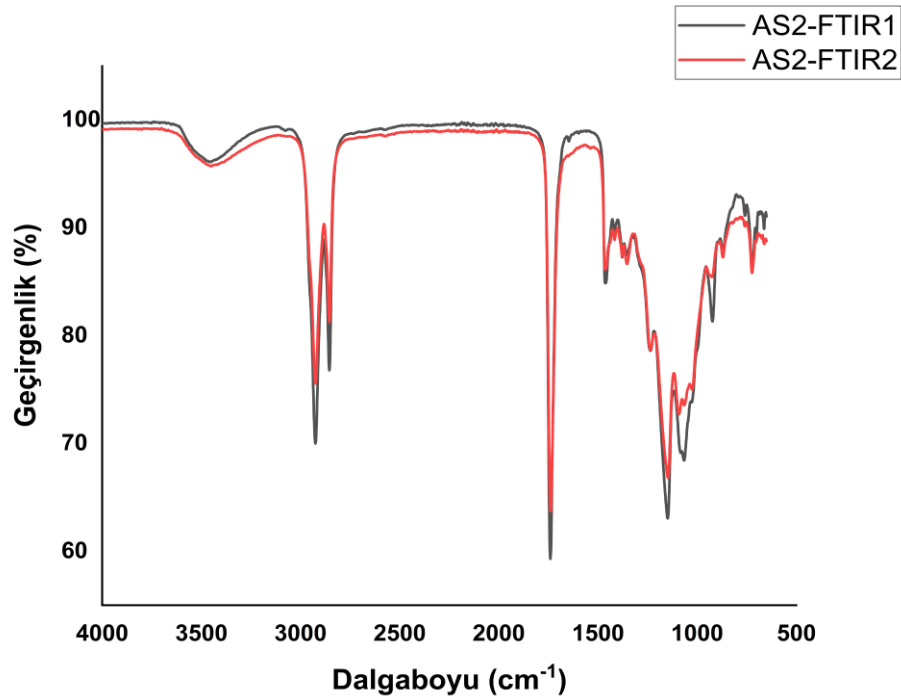
Epoksi gruplarının yerine alil alkolden gelen karbonların sinyalleri 72, 114, 135 ppm'de gözükmemektedir. 172 ppm'de gözükken sinyal ise trigliserit esterinin karakteristik  $^{13}\text{C}$ -NMR sinyalidir. Bu da bize reaksiyon esnasında serbest asit oluşmadığını ve epoksitlenmiş soya yağının hidroliz olmadan alillenmiş epoksitlenmiş soya yağına gittiğini göstermektedir. (Şekil 3). Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının NMR analizinden elde edilen sonuca göre teorik olarak moleküler ağırlığının  $1050 \text{ gr mol}^{-1}$  olması gerekmektedir. Fakat GPC analizi sonucunda elde edilen ortalama molekül ağırlığı ise  $1228 \text{ gr mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuç ise homopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Normal asidik bir katalist kullanıldığında gerçekleşecek olan epoksi halkasının homopolimerizasyonuna oranla Montmorillonit kili kullanıldığında daha az homopolimerleşme olmaktadır. Burada kullanılan asidik kil kontrollü proton salınımı yaparak alil grubunun epoksi halkasını açmasına daha çok imkân sağlayarak elde edilebilecek maksimum fonksiyonalitye elde edilmiştir.

### Ultraviyole ile Kürlenmiş Filmlerin Karakterizasyonu

Tetrayol ve alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının UV ışık altındaki kürleşmesi tiyol sinyalinin toplam formülasyon içerisindeki konsantrasyonunun çok az olmasından dolayı gözükmediği için alil alkol sinyallerinden ( $3079 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1645 \text{ cm}^{-1}$  ve  $918 \text{ cm}^{-1}$ ) takip edilmiştir. Alil alkol sinyallerinin azalması gözlemlenmiştir (Şekil 4).

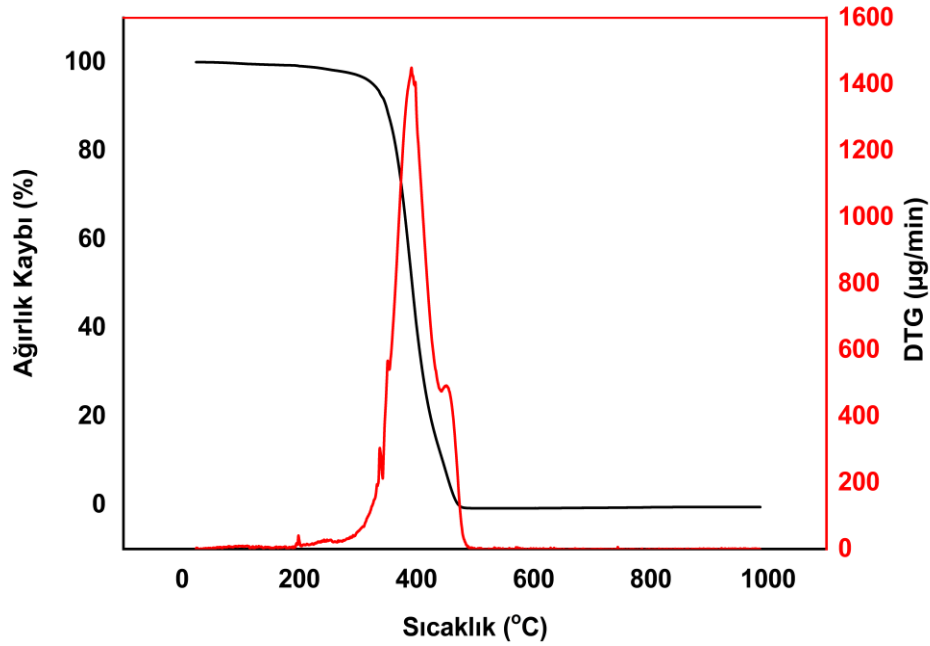


Şekil 3. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının karbon NMR spektrumu



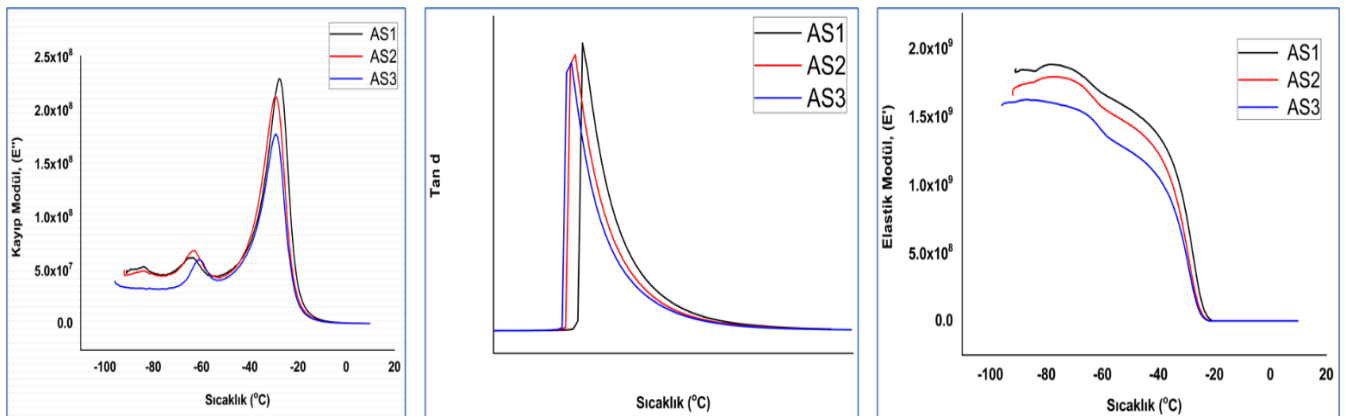
Şekil 4. Alillenmiş epoksitde soya yağının tetratilyol ile fotopolimerleşme öncesi ve sonrası

UV ile kürlenmiş film tek parçalı bir bozulma davranışı sergilemiş %5 bozulma 326 °C de ve %50 bozulma ise 392 °C de gerçekleşmiştir. Kalan hacimsel kor miktarı ise 470 °C de sifira yaklaşmıştır. Ayrıca termogram grafiğinin türevinde belirlenen 453 °C deki bozulma sinyali fazla miktarda ki aromatik yapıda ki fotobaşlatıcı ve artıklarından kaynaklanmaktadır (Şekil 5).

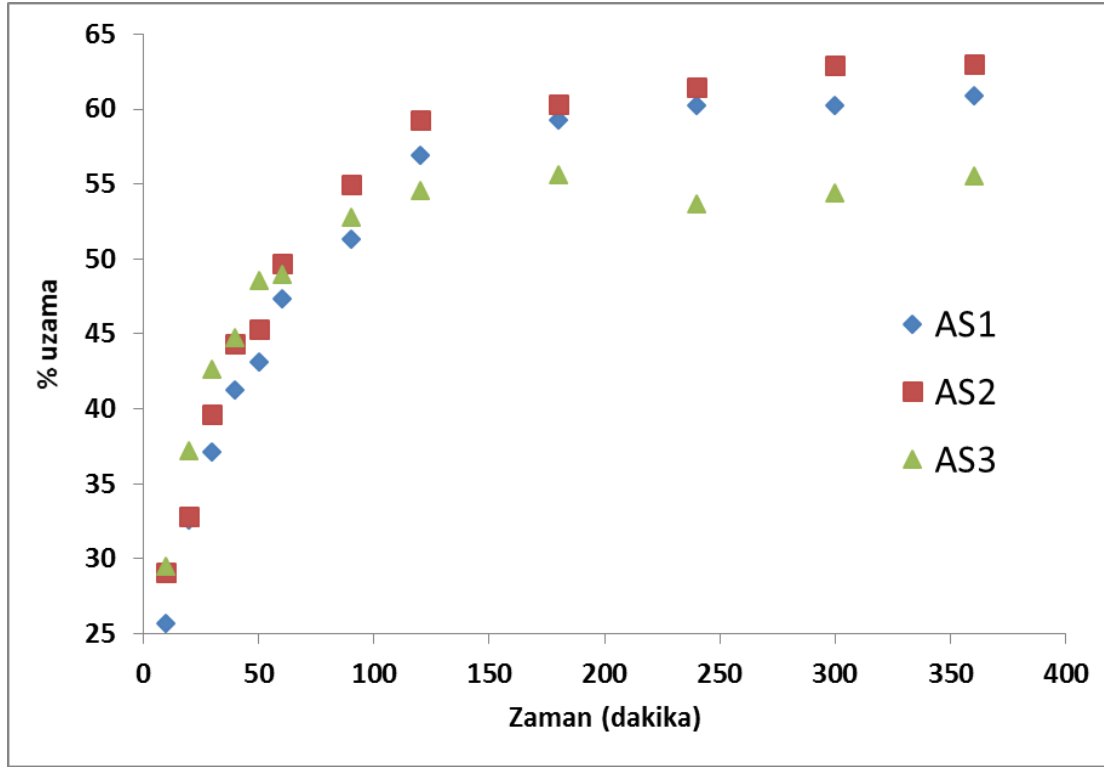


Şekil 5. Kurlenen filmin TGA grafiği,

DMA analizinde ise camı geçiş sıcaklıklarında az da olsa düşüş gözlemlenmektedir (Şekil 6). Bu davranışın muhtemel sebebi fotopolimerizasyon başlangıcında erken vitrifikasyon olmasından dolayı çapraz bağ dokusuna entegre olamamış diğer yağ kısımlarının plastifiyan etkisi göstermesi olabilir. Kayıp modül eğrilerinin altında alan miktarının azalması daha elastik olarak davranması ve dolayısı ile plastifiyan etkisinin daha az olması ve çapraz bağ yoğunluğunun artması anlamına gelmektedir. Bu artış eğilimi şişme testlerinde de kendisini göstermektedir (Şekil 7). Ayrıca kayıp modül grafiğinde  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında daha küçük boyda çapraz bağ dokusuna dahil olmamış alkil zincirlerinin “sub Tg” geçişleri görülmektedir.



Şekil 6. Kurlenmiş filmlerin DMA grafikleri



Şekil 7. Kürlenmiş filmlerin şişme eğrileri

## SONUÇ

Bu çalışma da epoksitlenmiş soya yağı ve alil alkolün Montmorillonit K10 katalizörü ile epoksi halka açılma reaksiyonu ve sonrasında tetratiyol ile termoset film eldesi araştırılmıştır. Epoksi halka açılma reaksiyonunun takibi epoksi gruplarının  $830\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki sinyalinin kaybolması ve alil alkolün doymamışlığından kaynaklanan  $3079\text{ cm}^{-1}$ ,  $1645\text{ cm}^{-1}$  ve  $918\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarındaki sinyallerinin ortaya çıkması gözlemlenerek yapılmıştır. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının Epoksi oksijen içeriğinin 0, iyot sayısının 38.5 olması, GPC kromatogramından elde edilen sonuca göre molekül ağırlığının  $1228\text{ gr mol}^{-1}$  değerlerinin bulunması ve  $^1\text{H-NMR}$  grafiğinden elde edilen verilerin integrasyonu yapıldıktan sonra bir soya yağı molekülüne ortalama 2.2 adet alil alkol molekülü takıldığı göstermektedir. 2. aşamada doymamışlık içeren alillenmiş epoksitlenmiş soya yağı ve çapraz bağlayıcı tetratiyol bileşiği UV ışığı altında kürleştirilmiştir. Kürleşme ile elde edilen 3 adet filmi kimyasal, termal ve mekanik testleri ile karakterize edilerek, karşılaştırma yapılmıştır. Filmlerin kürleşme sonrasında çekilen FT-IR grafiklerindeki  $3079\text{ cm}^{-1}$ ,  $1645\text{ cm}^{-1}$  ve  $918\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen azalmalar bize alil alkolün çapraz bağlayıcı tiyol ile reaksiyona girerek fotopolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. DMA analizinden elde edilen değerler incelendiğinde fotobaşlatıcı miktarı artmasıyla tüm camsı geçiş sıcaklık türlerinde az miktarda da olsa azalmalar olduğu ve kayıp modül eğrilerinin altında alan miktarının azalmasından dolayı çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Şişme eğrilerinden elde edilen sonuç ise fotobaşlatıcı miktarının artırılması ile filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun arttığı teyit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

Aoyagi S, Shimasaki T, Teramoto M, Shibata M, 2018. Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerization of allylated L-glutamic acids and L-tyrosines. European Polymer Journal, 101: 151-158.



- Bassett AW, La Scala JJ, Stanzione JF, 2016. Richard P. Wool's contributions to sustainable polymers from 2000 to 2015. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45): 43801.
- Biermann U, Bornscheuer U, Meier AMR, Metzger JO, Schäfer HJ, 2011. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(17): 3854-3871.
- Chandrashekhara K, Sundararaman S, Flanigan V, Kapila S, 2005. Affordable composites using renewable materials. *Mater. Sci. Eng., A* 412(1-2): 2-6.
- Chang SP, 1979. Allyl esters and allyl epoxy esters from crambe oil. *J. Am. Oil Chem. So C.*, 56(9): 855-856.
- Chen Z, Chisholm BJ, Patani R, Wu JF, Fernando S, Jogodzinski K, Webster DC, 2010. Soy-based UV-curable thiol-ene coatings. *J. Coat. Technol. Res.*, 7(5): 603-613.
- Eren T, Küsefoğlu SH, 2004. Hydroxymethylation and polymerization of plant oil triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6): 4037-4046.
- Eren T, Küsefoğlu SH, 2004. Synthesis and polymerization of the bromoacrylated plant oil triglycerides to rigid, flame-retardant polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4): 2700-2710.
- Esen H, Küsefoğlu S, Wool R, 2007. Photolytic and free-radical polymerization of monomethyl maleate esters of epoxidized plant oil triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1): 626-633.
- Esen H, Küsefoğlu SH, 2003. Photolytic and free-radical polymerization of cinnamate esters of epoxidized plant oil triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(14): 3882-3888.
- Firger SM, Shabanova AG, Khenven OY, Bryukhanova TA, Gotshtein KL, Klygina RV, 1984. Preparation of modified water-thinned alkyd-epoxy oligomers. *Lakokras. Mater. Ikh Primen.*, (1): 10-11.
- Gan LH, Ooi KS, Goh SH, Chee KK, 1992. Polymerization of allyl esters derived from long-chain fatty acids and palm olein. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(2): 329-338.
- Guzmán D, Ramis X, Fernández-Francos X, Flor DS, Serra A 2017. New bio-based materials obtained by thiol-ene/thiol-epoxy dual curing click pro Cedures from eugenol derivates. *European Polymer Journal*, 93: 530-544.
- Guzmán D, Serra A, Ramis X, Fernández-Francos X, Flor DS, 2019. Fully renewable thermosets based on bis-eugenol prepared by thiol-click chemistry. *Reactive and Functional Polymers*, 136: 153-166.
- Hoyle CE, Lee TY, Roper T, 2004. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(21): 5301-5338.
- Dusek K, 1982. *Developments in Polymerization*. Applied Science Publishers, Londra-İngiltere.
- Luo Q, Liu M, Xu YJ, Ionescu M, Petrovic ZS, 2011. Thermosetting Allyl Resins Derived from Soybean Oil. *Macromolecules*, 44(18): 7149-7157.
- Morgan CR, Magnotta F, Ketley AD, 1977. Thiol/ene photo Curable polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 15(3): 627-645.
- Nagashima S, Shimasaki T, Teramoto N, Shibata M, 2014. Trehalose-incorporated polymer network by thiol-ene photopolymerization. *Polymer Journal*, 46(10): 728-735.
- Nagendrappa G, 2002. Organic synthesis using clay catalysts. *Resonance*, 7(1): 64-77.
- Roffey C.G, 1997. *Photogeneration of reactive species for UV curing*. Wiley, New York- ABD.
- Schnabel W, 2007. *Photopolymerization, Polymers and Light Fundamentals and Technical Applications* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s.273-304, Weinheim-Almanya.
- Shibata M, Sugane K, Satoh A, 2018. Photo-thermally cured eugenol-derived epoxy resins by simultaneous thiol-ene/thiol-epoxy/thiol-maleimide triple "click" reactions. *Journal of Polymer Research*, 25(11): 234-244.
- Shirsalkar MM, 1981. *Developments in water-borne paints at Regional Research Laboratory (Hyderabad) (RRL(H))*. *J. Colour So C.*, 20(2): 64-71.
- Silverstein RWF, Kiemle D, Bryce D, 2014. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York-ABD.
- Wang T, 2011. Soybean Oil. *Vegetable Oils in Food Technology*: 59-105.
- Weil ED, Pappas SP, 1993. *Radiation curing: Science and technology*, Plenum Press, New York-ABD
- Yoshimura T, Shimasaki T, Teramoto N, Shibata M, 2015. Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerizations of allyl-etherified eugenol derivatives. *European Polymer Journal* 67: 397-408.