

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOYA YAĞI ESASLI HİDROFOBİK POLİÜRETAN
DİSPERSİYONLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EMRAH SONER ÖZDEŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOYA YAĞI ESASLI HİDROFOBİK
POLİÜRETAN DİSPERSİYONLARININ
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

EMRAH SONER ÖZDEŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
INVESTIGATION OF PROPERTIES OF
SOYBEAN OIL BASED HYDROPHOBIC
POLYURETHANE DISPERSIONS**

EMRAH SONER ÖZDEŞ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/12/2019 tarih ve 2019/54 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/01/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emrah Soner Özdeş'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF.DR.FERDA HACİVELİOĞLU

ÜYE

:PROF.DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

:DOÇ.DR.BÜNYAMİN KARAGÖZ

[Handwritten signatures of the jury members]

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Doğal yağlarından elde edilen polioller petrol kaynaklı poliollere alternatif olabilme potansiyellerine sahiptir ve ayrıca hidrofob karakterleinden ötürü su itici özellik göstermektedirler. Bu tez kapsamında soya yağından elde edilen polioller kullanılarak çeşitli poliüretan dispersiyonları sentezlenmiştir ve bu polimerlerin fiziksel özellikleri incelenerek hidrofobik karakterleri araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak epoksi grupları içeren soya yağından poliöl elde edilmiştir. Daha sonra bu poliöl farklı yağ alkollerinden elde edilen monomerlerle modifiye edilmiştir. Nihai olarak elde edilen poliollerle poliüretan dispersiyonları sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR spektroskopisi ve GPC yöntemleriyle aydınlatılırken, termal özellikleri DSC yöntemi ile, fiziksel özellikleri Statik Test Cihazı ile ve hidrofobik karakteri Temas Açısı cihazı ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan Dispersiyon, Hidrofobik Su İtici Polimerler, Doğal Kaynaklı Polimerler.

SUMMARY

Polyols derived from natural resources are major candidates for alternatives of conventional petroleum based polyols. Not only they can replace petroleum based counterparts but also they boost hydrophobic and water repellent character of polymers. Within the scope of this thesis, a series of soybean based polyols and polyurethane dispersions were synthesized. The physical properties of polyurethanes were investigated in order to disclose the water repellency properties. For this purpose soybean oil based polyols were synthesized from epoxidized soy bean oil. Soy polyol was further modified with different monomers which were prepared with different fatty alcohols. Finally a series of polyurethane dispersions were synthesized from aforementioned modified polyols. The characterization of polymers were carried out with FT-IR, ^1H NMR and GPC spectroscopic methods. Thermal behaviours of polymers were investigated with Differential Scanning Calorimetry (DSC), physical properties were measured with Static Test Machine and water repellent behaviour were investigated by Drop Shape Analyzer.

Key Words: Polyurethane Dispersion, Hydrophobic Water Repellent Polymers, Bio-Based Polymers.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince her konuda destek ve ilgisini gördüğüm engin bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden değerli danışman hocam Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın bir kısmını laboratuvarında yürüttüğüm Pulcra Kimya ailesine ve desteklerini esirgemeyen M.Burak SÜDEMEN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisansım boyunca beni her konuda destekleyen başta eşim Gizem ÖZDEŞ ve oğlum Bulut ÖZDEŞ olmak üzere ailemin tüm fertlerine gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Poliüretanlar	3
2.1.1. Poliüretan Uygulamaları	3
2.1.2. Poliüretan Termoplastik Elastomerler	4
2.2. Poliüretan Kaplamalar	4
2.2.1. Poliüretan Hammaddeleri	5
2.2.2. Poliüretanların Üretim Yöntemleri	13
2.3. Biyolojik Esaslı Polimerler	16
2.4. Hidrofobiklik	18
2.5. Yüzey Enerjisi	18
2.6. Temas Açısı	19
2.7. Hidrofobik Polimerler	21
2.7.1. Florokarbon Esaslı Hidrofobik Polimerler	21
2.7.2. Silikon Esaslı Hidrofobik Polimerler	23
2.7.3. Hidrokarbon Esaslı Hidrofobik Polimerler	23
3. MALZEME ve YÖNTEM	25
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	25
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	26
4. DENEYSEL KISIM	27
4.1. Genel İşlemler	27
4.1.1. Oksiran Oksijen İçeriği Ölçümü	27

4.1.2. İzosiyanat Ölçümü	27
4.1.3. Hidroksil Sayısı Ölçümü	28
4.1.4. İnce Film Oluşturulması	28
4.1.5. Su Emme Testi	28
4.2. Sentez Çalışmaları	29
4.2.1. Soya Poliöl (SP) Sentezi	29
4.2.2. Modifiye Monomerlerin Sentezi	30
4.2.3. Modifiye Edilmiş Soya Poliöl (MSP) Sentezi	31
4.2.4. Soya Poliöl Esaslı Poliüretan Dispersiyonu (SPU) Sentezi	32
5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	34
5.1. Soya Poliöl (SP)	34
5.2. Modifiye Monomerler	37
5.2.1. Hegzan-3-il(3-izosiyanato-4-metilfenil)karbamat (MM-1)	37
5.2.2. Dodesil (3-izosiyanato-4-metilfenil)karbamat (MM-2)	39
5.2.3. Oktadesil (3-izosiyanato-4-metilfenil)karbamat (MM-3)	40
5.3. Modifiye Soya Polioller (MSP)	40
5.4. Soya Esaslı Poliüretan Dispersiyonları (SPU)	41
6. Soya Poliöl Esaslı Poliüretan Dispersiyonlarının (SPU) Özellikleri	43
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
TDI	: Toluendiizosiyanat
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
g	: Gram
-NCO	: İzosiyanat Grubu
MDI	: 4,4'-Metilendifenil Diizosiyanat
HDI	: Hegzametilen Diizosiyanat
IPDI	: İzoforon Diizosiyanat
H ₁₂ MDI	: Disiklohegzilmetan-4,4'-diizosiyanat
THF	: Tetrahidrofuran
PTHF	: Politetrahidrofuran
UV	: Ultraviyole
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
MEK	: Metil Etil Keton
DMF	: Dimetilformamid
NMP	: N-Metil Pirolidon
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DPGDME	: Dipropilenglikol Dimetileter
MFFT	: Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı
EDA	: Etilendiamin
PUD	: Poliüretan Dispersiyon
PVC	: Polivinilklorür
PDMS	: Polidimetilsiloksan
-OH	: Hidroksil Grubu
mL	: Mililitre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa:</u>
1.1:	Yıllara göre biyolojik esaslı polimerlerle ilgili olarak atıfta bulunulan a) patent ve b) makale sayıları.	1
2.1:	Üretan grubunun yapısı.	3
2.2:	İzosiyanat grubunun rezonans yapısı.	5
2.3:	TDI'nın izomerleri.	6
2.4:	Endüstriyel PU üretiminde yaygın kullanılan diizosiyanat türlerinin yapısı.	6
2.5:	İzosiyanat grubunun nükleofilik bileşiklerle olan reaksiyonu.	7
2.6:	İsosiyanat ve alkol reaksiyonu.	7
2.7:	İzosiyanat ve amin reaksiyonu.	7
2.8:	İzosiyanat ve su reaksiyonu.	8
2.9:	İzosiyanat ve karboksilik asit reaksiyonu.	8
2.10:	Allofanat ve Biuret yapılarının oluşumu.	9
2.11:	İzosiyanatların dimerizasyon ve trimerizasyon reaksiyonları.	10
2.12:	Polieter poliollerin eldesi.	11
2.13:	Poliester poliollerin eldesi.	11
2.14:	Polikaprolakton poliollerin eldesi.	12
2.15:	Polikarbonat poliollerin eldesi.	12
2.16:	Çözelti prosesi.	14
2.17:	Pre-polimer prosesi.	15
2.18:	Trigliserit yapısı.	16
2.19:	Epoksit içerikli yağların metanol(a), akrilik asit(b), su (c), HBr(d), HCl(e), ve katalitik hidrojenasyon (f) ile halka açılma reaksiyonları.	18
2.20:	Hidrofilik(a) ve Hidrofobik(b) yüzey.	19
2.21:	Damlaya etki eden dikey ve yatay kuvvetler.	19
2.22:	Wenzel(A) ve Cassie-Baxter(B) modelleri.	20
2.23:	Florokarbon esaslı bir hidrofobik polimer.	22
2.24:	Silikon esaslı bir hidrofobik polimer.	23
4.1:	Oksiran Oksijen Test Metodu Prensibi.	27

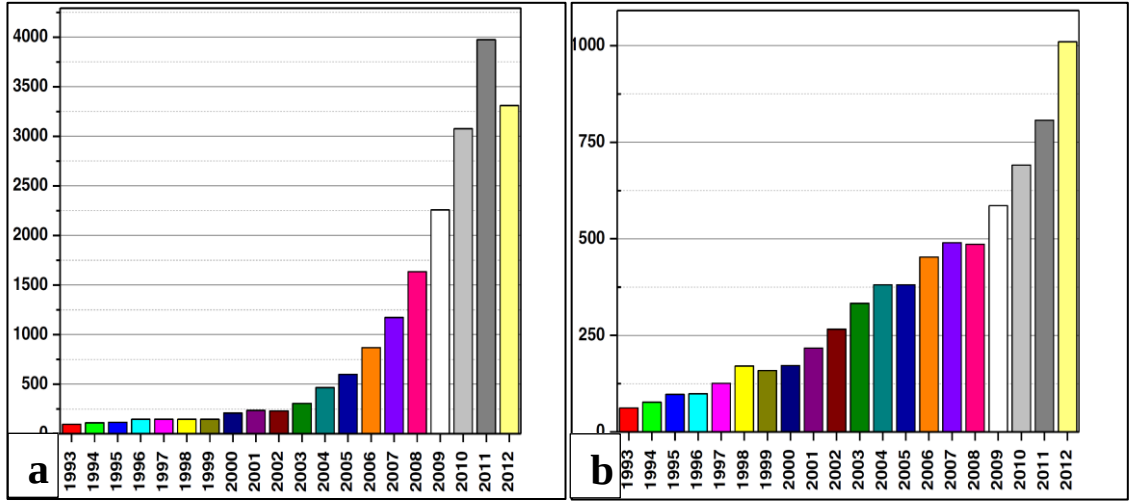
4.2:	Soya Poliol (SP) Sentezi.	29
4.3:	Modifiye Monomerlerin Sentezi.	30
4.4:	Modifiye edilmiş Soya Poliol (MSP) Sentezi.	31
4.5:	Soya Poliol Esaslı Poliüretan Dispersiyonu Sentezi.	32
5.1:	Epoksit içerikli Soya Yağına ait ^1H NMR Spektrumu.	34
5.2:	Soya Poliole ait ^1H NMR Spektrumu.	35
5.3:	ESY ve SP karşılaştırmalı FT-IR Spektrumu.	36
5.4:	ESY (mavi) ve SP (kırmızı) bileşiklerinin karşılaştırmalı GPC Kromatogramları.	37
5.5:	Modifiye Monomer-1'e (MM-1) ait ^1H NMR Spektrumu.	38
5.6:	MM-1 ve 2-Etilhegzanol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	39
5.7:	MM-2 ve Lauil Alkol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	39
5.8:	MM-3 ve Stearil Alkol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	40
5.9:	MSP poliollerine ait FT-IR spektrumu.	41
5.10:	SPU-1-6 polimerlerine ait FT-IR spektrumları.	41
5.11:	SPU-6-12 ve PU-1 polimerlerine ait FT-IR spektrumları.	42
6.1:	Polimerlerin Gerilim-Gerinim Eğrileri.	44
6.2:	Polimerlerin Su Emme Grafiği.	44
6.3:	Polimerlerin Uzama ve Kopma Kuvveti Grafiği.	45
6.4:	Polimerlerin Temas Açısı Grafiği.	45
6.5:	a) PU-1, b) SPU-2 ve c) SPU-11 polimer filmlerine ait Temas Açısı.	45
6.6:	Poliüretan Filmlerine ait DSC Eğrileri.	47

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa:</u>
2.1: Bazı bitkisel yağlardaki yağ asidi dağılımı.	17
3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	25
3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	26
4.1: Modifiye Soya Polioller.	32
4.2: Soya Esaslı Poliüretan Dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları.	33
6.1: Sentezlenen Polimer Filmlerine ait Su Emme, Uzama, Kopma Kuvveti ve Temas Açısı Değerleri.	43
6.2: Sentezlenen Polimer Filmlerine ait Camsı Geçiş Sıcaklıkları (Tg).	46

1.GİRİŞ

Biyolojik esaslı-biyobozunur polimerler araştırmacıların son zamanlarda ilgisini çeken konuların başında gelmektedir. Özellikle bitkisel yağ kaynaklarının polimerik malzemelerde hammadde olarak kullanılması konusunda birçok çalışma yürütülmektedir (Şekil 1.1). Petrol kaynağına alternatif olarak doğadan elde edilen hammaddelerle sentezlenen biyolojik esaslı polimerler, sürdürülebilir ve çevreci bir yaklaşım göstermelerinin yanında ekonomik olmaları nedeni ile de tercih edilmektedir [1].



Şekil 1.1:Yıllara göre biyolojik esaslı polimerlerle ilgili olarak atıfta bulunulan a) patent ve b) makale sayıları.

Poliüretan elastomerler fiziksel ve mekanik avantajlarının yanında elastik yapıda olmalarından ötürü kaplama alanında kullanılan vazgeçilmez bir polimer türüdür. Bu elastomerlerin su içerisindeki dispersiyonları uçucu organik çözücü barındırmamalarından dolayı depolama, kullanım kolaylığı maliyet ve güvenlik konularında avantajlar sağlamaktadır [2]. Poliüretan matrisi üzerinde değişik modifikasyonlar gerçekleştirerek kaplamalara yanmazlık, hidrofobiklik gibi teknik özellikler kazandırılabilir [3], [4].

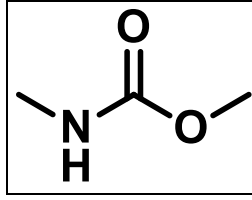
Günümüzde hidrofobik özellik gösteren polimerlerin büyük bir çoğunluğu yüksek performansları nedeni ile florokarbon esaslıdır. Fakat son yıllarda florokarbon bileşiklerine ilişkin çevre ve sağlık hususundaki kısıtlamalar nedeni ile araştırmacılar daha farklı hidrofob polimerlere yönelme ihtiyacı duymuşlardır. Florokarbona alternatif olarak geliştirilen hidrofob polimerler genellikle silikon ya da hidrokarbon (yağ) esaslı olup literatürde bu konular üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Hidrofob polimerlerde genel olarak akrilik esaslı bir ana zincir vardır ve bu akrilik polimerler çeşitli fonksiyonel monomer, çözücü ve taşıyıcı matrislerle modifiye edilir [6], [7]. Su itici polimerler konusunda poliüretan matrisinin kullanılmasına ise literatürde göreceli olarak daha az rastlanmaktadır. Poliüretan matrisi kullanarak fiziksel mukavemeti yüksek, çok geniş camsı geçiş sıcaklığı aralığında ve çok farklı yüzeylere uygulanabilecek hidrofobik polimerler hazırlamak mümkündür [8].

Bu tez çalışmasında soya yağından elde edilmiş polioller kullanılarak hidrofob poliüretanların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin yapısal analizi FT-IR ve ^1H NMR gibi spektroskopik yöntemlerle incelendi. Termal davranışları DSC tekniğiyle, fiziksel özellikleri Statik Malzeme Test Cihazı ile ve hidrofobik özellikleri Temas Açısı cihazı ile araştırıldı. Ayrıca sentezlenen polimerlerin deri ve tekstil gibi değişik yüzeylerde uygulanabilme potansiyeli incelendi.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Poliüretanlar

Poliüretanlar yapısında üretan bağı bulunan farklı yapı ve özellikteki polimerlere verilen genel bir isimdir. Üretan grubu temel olarak bir karbamik asit esteridir (Şekil 2.1). Poliüretanlar izosiyanat ve hidroksil fonksiyonel bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu ile üretilir.



Şekil 2.1:Üretan grubunun yapısı.

Poliüretanların ticari potansiyeli, I.G Farben firmasında çalışan Otto Bayer ve arkadaşları tarafından 1930 yılında bulunana kadar tam anlamıyla keşfedilmemişti [9]. Daha sonraları poliüretanların elyaf, yapıştırıcı, kaplama ve köpük alanlarındaki potansiyelleri araştırılmaya başlanmıştır [10]. Poliüretanın potansiyelinin farkına varılması ile birlikte araştırmacılar, alifatik bir izosiyanatın bir glikol ile reaksiyonu sonucunda elde edilen bu yeni malzemenin elyaf ve plastik üretiminde kullanılabilecek ilginç bir ürün olduğunu gösterdiler. Bu yolla Du-Pont ve ICI firmaları 1940 yılında endüstriyel ölçekte elastik özelliklere sahip elyaf üretimine başladılar [11].

Poliüretanların kaplama malzemesi olarak ticari hale gelmesi ise Toluen Diizosiyanat (TDI) hammaddesinin endüstriyel boyutta üretilmesiyle başladı [12]. Poliüretan kaplaması konusundaki gelişmeler 1970’lerde otomobil uygulamaları sonrasında hızla artarak günümüze kadar gelmiştir [13].

2.1.1. Poliüretan Uygulamaları

Poliüretanlar sertlikle beraber yüksek esneklik, sürtme haslığı, kimyasal dayanım, hava şartlarına dayanıklılık ve düşük sıcaklıkta kurluşma gibi ilginç özelliklerinden ötürü birçok endüstride kullanılır [14]-[20]. Poliüretanlar otomobil

koltuğunda ve yataklardaki köpükten yapıştırıcıya, deri ve tekstil kaplamalarından plastik sektörüne kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir.

2.1.2. Poliüretan Termoplastik Elastomerler

Poliüretan elastomerler termoplastik maddeler sınıfına giren en önemli polimerlerdendir [21]. Yüksek sürtme ve kimyasal dayanımı, kusursuz mekanik ve elastikiyet gibi özellikleri poliüretan elastomerleri diğer polimer türleri karşısında ön plana çıkarır.

Poliüretanlar genel olarak düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip “yumuşak” ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve kristaliniteye sahip “sert” kısımlardan oluşur. Yumuşak kısımları molekül ağırlığı 400-4000 g/mol arasındaki polioller, sert kısımları ise diizosiyanatlar, dioller ve zincir uzatıcı diaminler oluşturur [22], [23]. Sert ve yumuşak kısımlarda kullanılan kimyasalların türleri ve miktarları değiştirilerek farklı fiziksel özelliklere sahip elastomerler elde etmek mümkündür [24].

2.2. Poliüretan Kaplamalar

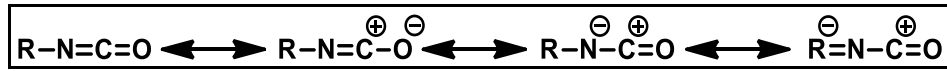
Yüksek sürtme ve kimyasal dayanımla birlikte gelen mekanik mukavemet ve esneklik, poliüretan elastomerlerin birçok farklı sektörde kaplama elemanı olarak kullanılmasına sebebiyet vermiştir. Bu alanlara tekstil, deri, ahşap, zemin, plastik ve metal gibi örnekler verilebilir. Kaplama alanında kullanılan poliüretan elastomerler tek veya çift komponent olarak bulunmaktadır. Tipik bir çift komponentli sistemde poliöl, pigment, çözücü ve katkı maddeleri ilk komponentte, izosiyanat ise ikinci komponentte yer alır. Bu iki komponent uygulama öncesi karıştırılarak kullanılır ve bir araya gelen komponentler çapraz bağlanarak polimeri oluşturur. İki komponentli sistemlerin dezavantajı kısa raf ömürleridir [25]. Tek komponentli sistemler ise ikinci bir reaktanta ihtiyaç duymazlar ve genelde bulk, çözelti ya da dispersiyon şeklinde kullanılır[26].

2.2.1. Poliüretan Hammaddeleri

Poliüretan sentezinde çok çeşitli monomerler kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri izosiyanatlar ve hidroksil fonksiyonel kimyasallardır. Bunların dışında katalizörler de poliüretan sentezinde önemli bir reaktif sınıfını oluşturur.

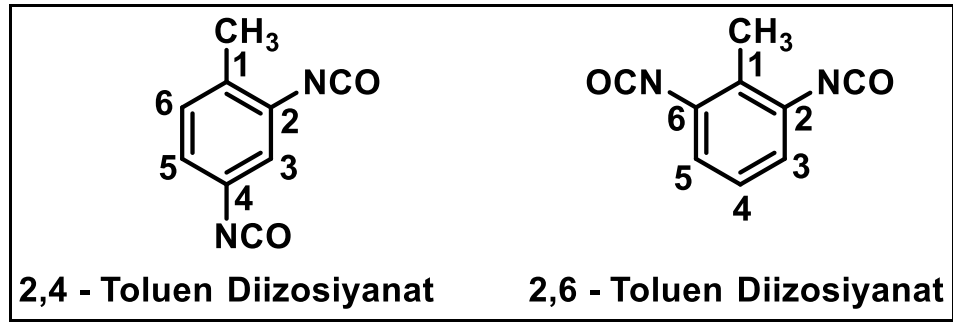
2.2.1.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar ilk olarak 1848 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir [27]. Bu bileşikler bir veya birden fazla, oldukça reaktif olan –NCO (izosiyanat) gruplarına sahiptir. İzosiyanatların farklı reaktivite derecelerine sahip alifatik ve aromatik türleri vardır. İzosiyanatın rezonans yapısı incelendiğinde karbon atomunun nükleofilik saldırılara açık bir pozitif karaktere sahip olduğu görülmektedir. (Şekil 2.2)



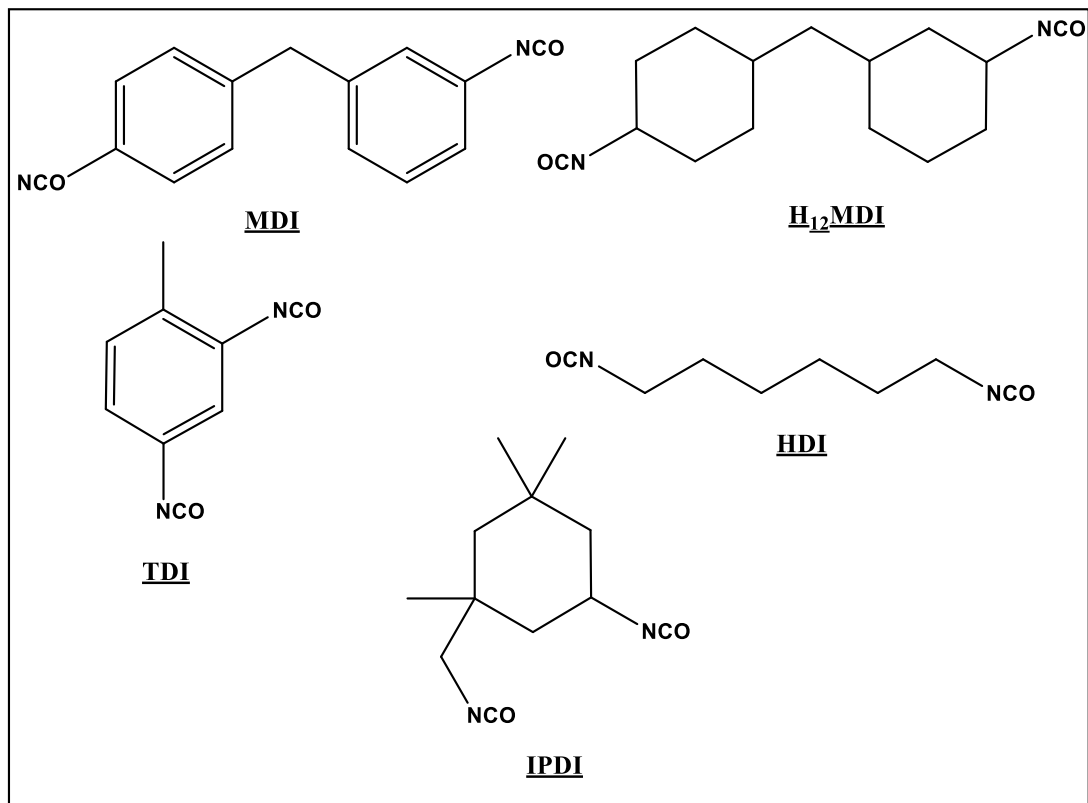
Şekil 2.2: İzosiyanat grubunun rezonans yapısı.

Aromatik izosiyanatlarda azot ve oksijen üzerinde delokalize olan negatif yük ayrıca aromatik halka içinde de delokalize olabilir ve bu durum aromatik izosiyanatların alifatik olanlara göre daha reaktif olmasını açıklar [28]. Günümüzde en çok tüketilen izosiyanatlar TDI ve 4,4'-metilendifenildiizosiyanat (MDI) gibi aromatik olanlardır. TDI yapısında iki farklı izomeri barındırır. TDI, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi %80 2,4-TDI ve %20 2,6-TDI olmak üzere iki farklı izomerden meydana gelir. TDI üzerindeki izosiyanat gruplarının reaktiviteleri sıcaklığa bağlı olarak değişir. Oda sıcaklığında para pozisyonundaki –NCO grubu orto pozisyonundakine kıyasla 10 kat daha reaktiftir. Sıcaklık arttıkça reaktivite farkı giderek azalır ve yaklaşık 100 °C'de fark tamamen ortadan kalkar [29]. TDI çoğunlukla UV dayanımının gerekli olmadığı köpük ve yapıştırıcı gibi sektörlerde kullanılır.



Şekil 2.3:TDI'n izomerleri.

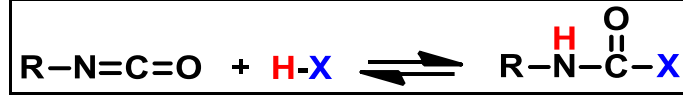
Endüstride en çok kullanılan alifatik izosiyanatlar ise 1,6 – hegzametildiizosiyanat (HDI), izoforondiizosiyanat (IPDI) ve 4,4'-disiklohegzilmetan diizosiyanat (H₁₂MDI)'dır. Alifatik izosiyanatlar daha çok boya, deri, tekstil gibi kaplama sektöründe tercih edilmektedir [30]. Şekil 2.4'te yaygın biçimde kullanılan diizosiyanat türlerinin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.4: Endüstriyel PU üretiminde yaygın kullanılan diizosiyanat türlerinin yapısı.

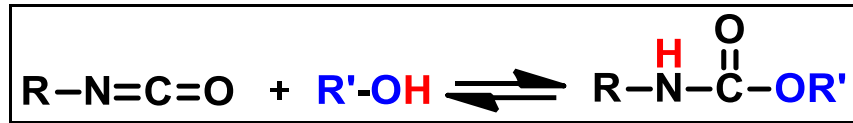
İzosiyanatlar nükleofilik bileşiklerle farklı türde reaksiyonlar verir. Bunlardan en önemlisi C=N çift bağına nükleofilik katılma reaksiyonlarıdır ve bunun sonucunda

ortaya karbamik asit esterleri ortaya çıkar (Şekil 2.5). Gerekli reaksiyon sıcaklığı reaktantların nükleofilik karakterine göre değişir ve nükleofilik karakter arttıkça gereken reaksiyon sıcaklığı azalır [31].

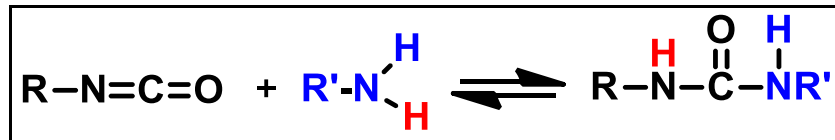


Şekil 2.5:İzosiyanat grubunun nükleofilik bileşiklerle olan reaksiyonu.

İzosiyanat reaksiyonlarının üç türü vardır. Bunlar primer, sekonder ve kendi kendine katılma reaksiyonlarıdır. Primer reaksiyonlar izosiyanatların alkol, amin, su ve karboksilik asit gruplarıyla girdiği reaksiyonlardır. İzosiyanat ve alkol reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve sonucunda ürean bağları oluşur [31] (Şekil 2.6). İzosiyanatların aminlerle olan reaksiyonu ise alkollerle olanlara kıyasla çok daha hızlıdır ve anlık gelişir. Bu reaksiyon için katalizör gerekmez ve reaksiyon sonucunda ürean bağları yerine üre bağları oluşur (Şekil 2.7).

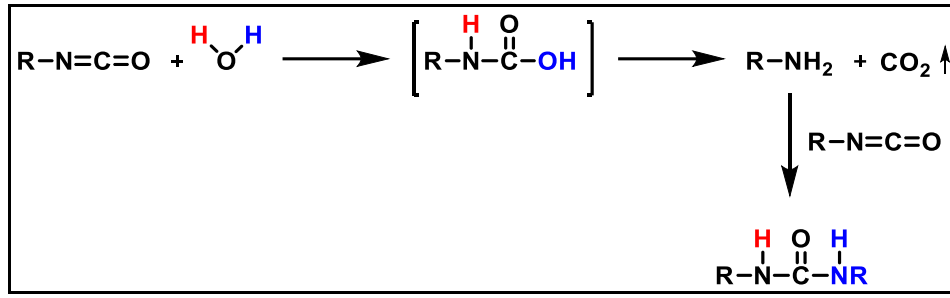


Şekil 2.6:İzosiyanat ve alkol reaksiyonu.



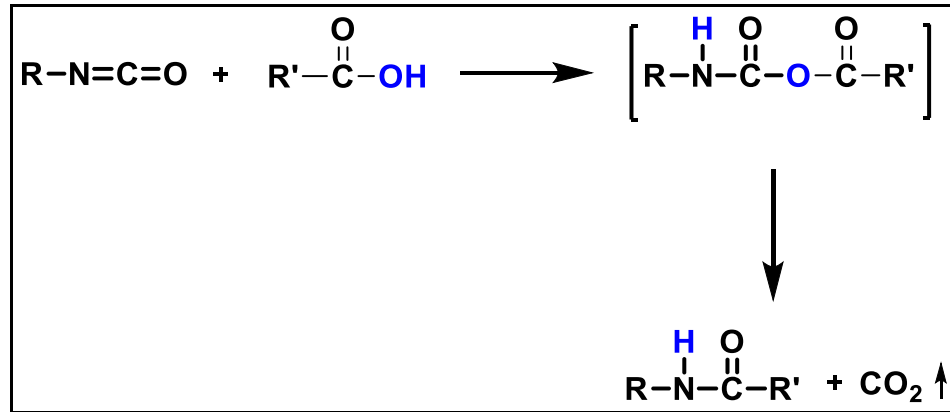
Şekil 2.7:İzosiyanat ve amin reaksiyonu.

İzosiyanatların suyla reaksiyonu amin ve alkolden biraz daha farklıdır. İzosiyanatlar su molekülleriyle reaksiyona girerek ara ürün olarak karbamik asit oluşturur. Bu ürünün ara ürün olarak adlandırılmasının sebebi kararlı olmadığındandır. Karbamik asit oluşur oluşmaz amin ve karbondioksit bozunur. Ortaya çıkan amin molekülü serbest izosiyanatlarla reaksiyona girerek Şekil 2.8'deki gibi üre bağları oluşturur.



Şekil 2.8:İzosiyanat ve su reaksiyonu.

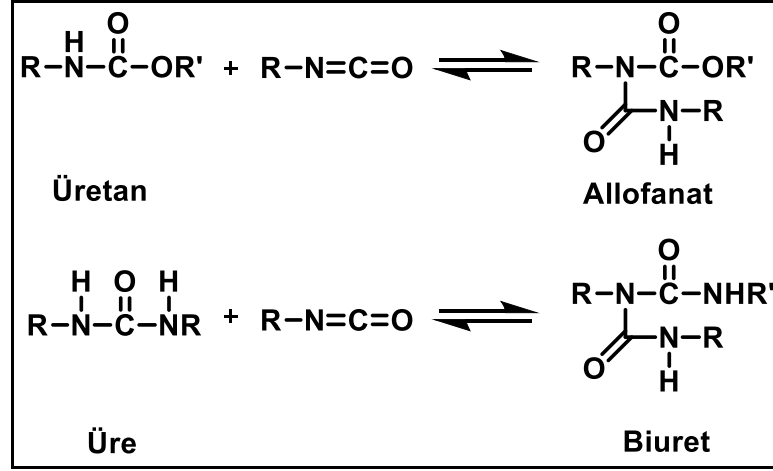
Reaksiyonda oluşan karbondioksit gazı şişirme ajanı görevi gördüğü için bu reaksiyon genellikle poliüretan köpük üretiminde köpüğün yoğunluğunu azaltmak amacıyla kullanılır. Fakat bu reaksiyonun dezavantajı izosiyanatların saklanması konusunda ortaya çıkar. Su ile kontaminasyon durumunda izosiyanatların saflık derecesi azalır. Ayrıca termoplastik poliüretan üretiminde yan reaksiyonların engellenerek yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edebilmek için, ortamdaki suyun vakumlanarak uzaklaştırılması gerekmektedir [32],[33]. Primer reaksiyonların sonuncusu ise karboksilik asitle olandır. Bu reaksiyon sonrasında amid ve karbondioksit gazına bozulan ara ürün oluşur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9:İzosiyanat ve karboksilik asit reaksiyonu.

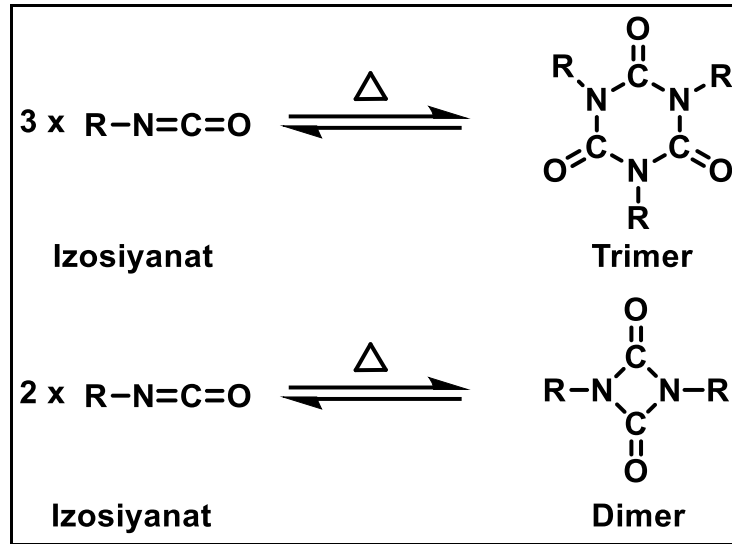
Sekonder reaksiyonlar üre/üretan bağı üzerindeki serbest hidrojenlerin serbest izosiyanatlarla verdikleri reaksiyonlardır. Fakat bu reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken sıcaklık primer reaksiyonlara nazaran çok daha yüksektir. Bunun sebebi aktif hidrojenin etrafındaki sterik engellerdir. Sekonder reaksiyonlar sonucu oluşan yapılara allofanat ve biuret ismi verilir. Şekil 2.10'da görüleceği gibi allofanatlar izosiyanatın üretan bağındaki, biuret ise üre bağındaki hidrojenle reaksiyona girmesi sonucu ortaya

çıkar. Allofanat ve biuret yapılarının oluşması için gerekli sıcaklık aralığı sırasıyla 120 °C – 150 °C ve 100 °C – 150 °C’dir [34].



Şekil 2.10:Allofanat ve Biuret yapılarının oluşumu.

İzosiyanat reaksiyonlarının son türü olan kendi kendine katılma reaksiyonlarının iki çeşidi vardır. Bunlar Şekil 2.11’de görüleceği üzere dimerizasyon ve trimerizasyondur. Dimerizasyon reaksiyonu polar bir ortamda alkali bir katalizör eşliğinde gerçekleşir. Çoğu zaman başlangıç maddelerine depolimerize olduğu için endüstriyel manada dimerizasyon ürünü bulunmamaktadır. Ticari olarak en büyük öneme sahip dimerizasyon ürünleri TDI esaslıdır. Trimerizasyon ise çok daha yaygın bir tekniktir ve dimerizasyon ürünlerine göre daha kararlı olan yüksek fonksiyoneliteye sahip izosiyanat halkaları eldesinde kullanılır [35].

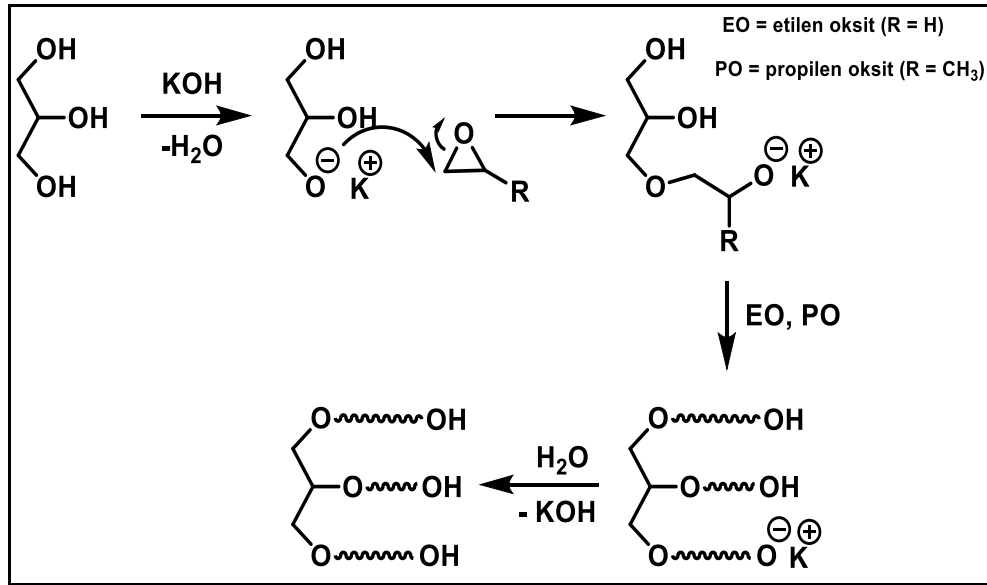


Şekil 2.11:İzosiyanatların dimerizasyon ve trimerizasyon reaksiyonları.

2.2.1.2. Polioller

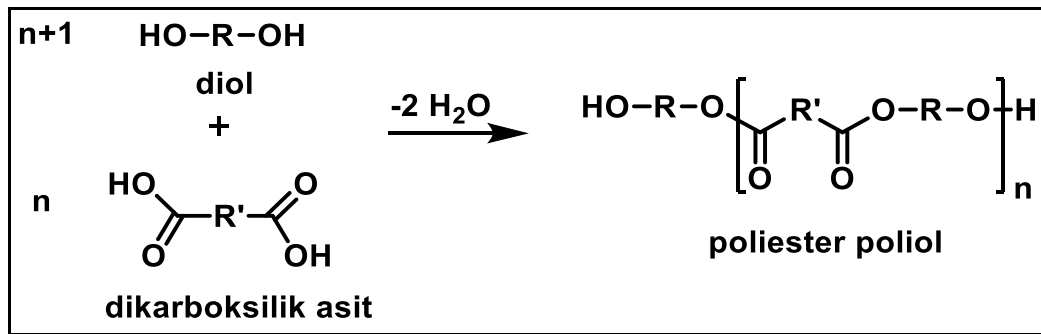
PU üretiminde izosiyanatlarla beraber en çok reaksiyona sokulan bileşikler poliollerdir. Polioller yapılarında polieter, poliester, poliakrilat veya yağ gibi gruplara sahip hidroksi fonksiyonel polimerlerdir. Genelde molekül ağırlıklarıyla ters orantılı olan hidroksil sayılarıyla karakterize edilen polioller, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere 400 – 8000 g/mol aralığında olabilirler. Poliölün türü ve molekül ağırlığı poliüretanların nihai özellikleri üzerinde çok büyük etkisi vardır. Örneğin elastomer sentezinde yüksek molekül ağırlıklı ve difonksiyonel alkoller kullanılırken, sert köpük uygulamalarında düşük molekül ağırlıklı ve çok fonksiyonlu polioller tercih edilir [36].

Polieter polioller en çok tüketilen poliöl türü olup küresel poliöl tüketiminin %90'ını oluşturur. Bu polioller Şekil 2.12'deki gibi glikol başlatıcılara alkilen oksit birimlerinin eklenmesiyle elde edilir. Polipropilen glikol için propilen oksit birimleri, polietilen glikol içinse etilen oksit monomerleri kullanılır. Kullanılan bir diğer polieter poliöl ise tetrahidrofuran (THF) bileşiğinin katyonik halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen politetrahidrofuran (PTHF)'tir. PTHF genellikle "Spandex" adı verilen elastik elyaf üretiminde kullanılır [37].



Şekil 2.12:Polieter poliollerin eldesi.

Poliester polioller poliüretan pazarında en çok tüketilen ikinci tür polioldür. Poliesterpolioller Şekil 2.13’te gösterildiği gibi di/polikarboksilik asitler ve di/poli hidroksi fonksiyonel bileşiklerin kondenzasyonu sonucu elde edilir. Farklı alanlarda kullanılan 4 farklı sınıfta poliester polioller bulunur;



Şekil 2.13:Poliester poliollerin eldesi.

- Alifatik Poliester Polioller

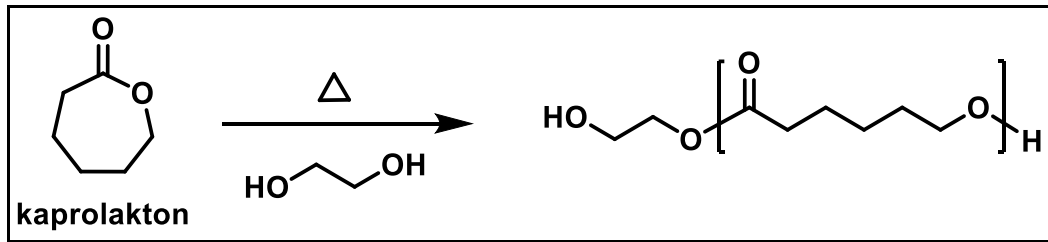
Bu sınıftaki polioller genellikle adipik asit ve farklı glikoller kullanarak sentezlenir. Daha çok elastomer ve kaplama alanında kullanılır. Kullanılan dikarboksilat ve glikoller polimerin nihai özelliklerini belirler.

- Aromatik Poliester Poliöl

Bu tip polioller çoğunlukla sert köpük ve ultraviyole(UV) dayanımının gerekli olmadığı kaplama uygulamalarında kullanılır. Kullanılan dikarboksilat ve glikoller polimerin nihai özelliklerini belirler.

- Polikaprolakton Poliöl

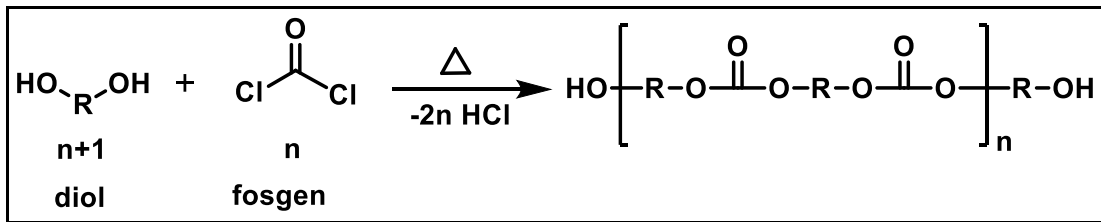
Polikaprolakton polioller doğrusal alifatik poliester poliollerin yeterli olmadığı durumlarda yüksek mekanik özellikleri nedeni ile kullanılır. Bu tür poliollerin sentezi Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



Şekil 2.14:Polikaprolakton poliollerin eldesi.

- Polikarbonat Poliöl

Polikarbonat polioller yüksek mekanik özellikleri ve çizilmeye karşı dayanımları sebebi ile tercih edilir. Şekil 2.15’de görüldüğü üzere fosgen ve diol reaksiyonu sonucunda elde edilir.



Şekil 2.15:Polikarbonat poliollerin eldesi.

Bunların dışında poliakrilat poliöl ve yağ esaslı polioller de farklı spesifik uygulamalarda kullanılan poliöl türlerindedir [38].

2.2.1.3. Katalizörler

Katalizörlerin izosiyanat ve poliol arasındaki reaksiyonlarda büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir [39]. Katalizörler sadece izosiyanat ve poliol arasındaki reaksiyonu hızlandırmakla kalmaz, ayrıca polimerin nihai özellikleri üzerine de etki eder [40]. Poliüretan endüstrisinde metal tuzu ve tersiyer amin olmak üzere iki tip katalizör kullanılmaktadır. Metal tuzları daha çok elastomer uygulamaları için tercih edilirken tersiyer amin katalizörleri ise köpük uygulamalarında kullanılır [41]. Kullanılan en önemli metal tuzları kalay esaslıdır. Fakat son yıllarda kalayın insan vücuduna zararı farkedildikten sonra insan vücuduyla temas edecek ürünlerde kalay esaslı ürünlerin kullanımı yasaklanmıştır. Bu nedenle poliüretan üreticileri daha güvenli alternatifler olan bizmut ve zirkonyum tuzu esaslı katalizör kullanımına geçmişlerdir.

2.2.2. Poliüretanların Üretim Yöntemleri

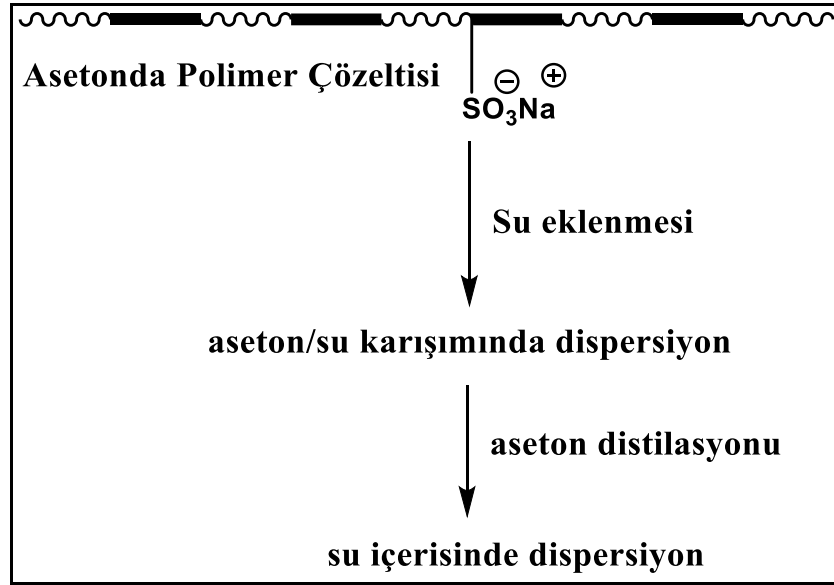
Poliüretanların üretiminde birbirinden farklı üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar çözelti, eriyik dispersiyon, prepolimer ve ketimine – ketazin prosesleridir. Bunların arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler ise çözelti ve prepolimer prosesidir.

2.2.2.1. Çözelti Prosesi

Bu proseste izosiyanat ve aktif hidrojen bileşiği (poliol) 20 - 120 °C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona sokulur. Sıcaklık kullanılan çözücü, poliolün yapısı, katalizör kullanımı ve izosiyanat türüne göre değişiklik gösterir. Solvent esaslı poliüretanlarda metil etil keton (MEK) ve dimetilformamid (DMF) gibi polar aprotik çözücüler kullanılır [42].

Çözelti prosesi, su esaslı poliüretan dispersiyon üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Su esaslı poliüretan dispersiyon eldesinde düşük kaynama sıcaklığına sahip ve su ile karışabilen çözücüler kullanılır ve en çok tercih edilen çözücü asetondur. Su esaslı dispersiyonlarda polar çözücülerin kullanılmasının bir sebebi de polimerin viskozitesini ayarlamaktır. Yüksek molekül ağırlıklı veya fazlaca

çapraz bağlanmış poliüretanların yüksek vizkozitesi düzenli bir karışıma ve sonrasında stabil bir dispersiyona engel olmaktadır [43],[44]. Su esaslı poliüretan dispersiyonları tekstil, deri ve otomotiv gibi sektörlerde kullanılırken, solvent esaslı olanlar sentetik deri ve mobilya gibi alanlarda kullanım alanı bulur. Çözelti prosesine ait genel şema Şekil 2.16’da verilmiştir.

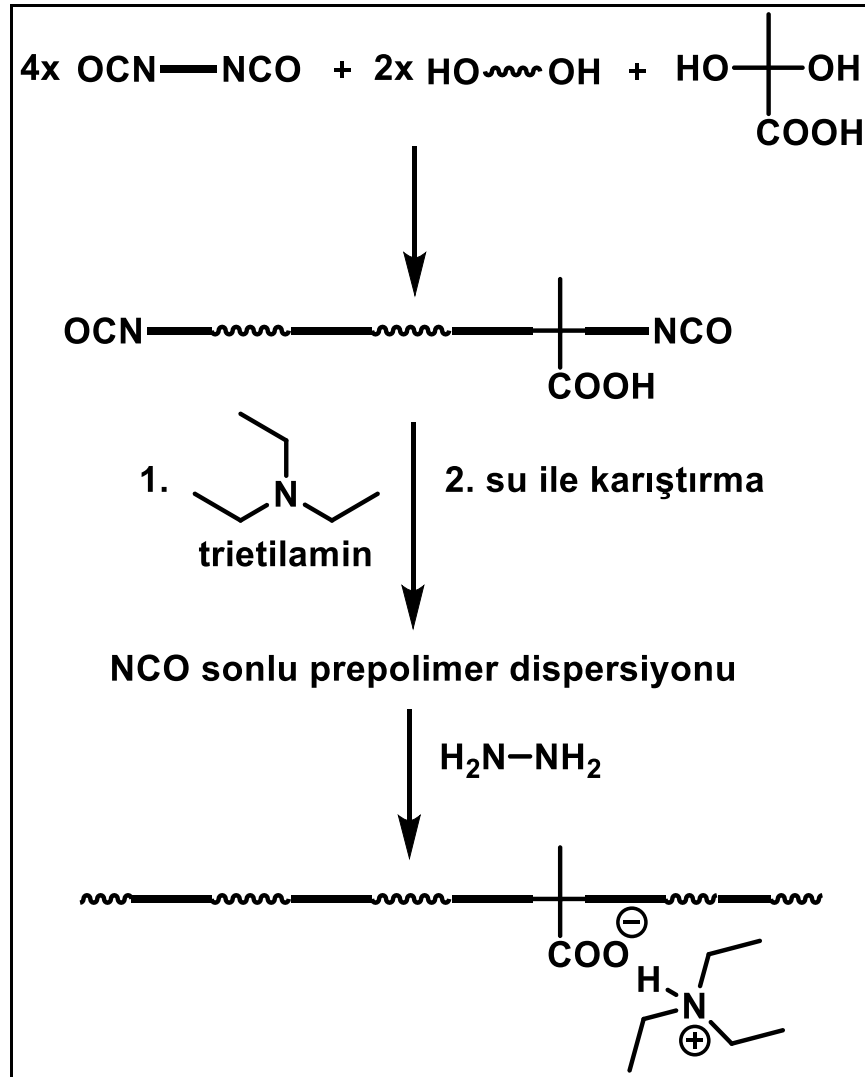


Şekil 2.16:Çözelti prosesi.

2.2.2.2.Prepolimer Prosesi

Prepolimer prosesi su esaslı, solvent esaslı ve termoplastik poliüretan sentezinde kullanılan bir diğer yaygın yöntemdir. Bu yöntemin tercih edilmesinin arkasındaki en büyük etken solvent kullanımının çok az olması ya da hiç olmamasıdır. Bu yöntemin çözelti prosesine göre dezavantajı ise dispersiyon öncesi prepolimer viskozitesinin çok yüksek olmasıdır. Bazı durumlarda N-metil pirolidon (NMP) veya dipropilenglikol dimetileter (DPGDME) gibi aprotik çözücüler kullanılarak prepolimerin viskozitesi azaltılır ve bu sayede hem karıştırma daha kolay hale gelir hem de daha homojen bir dispersiyon elde edilir. Kullanılan çözücü ayrıca polimerin minimum film oluşturma sıcaklığını da (MFFT) düşürür. Bu yöntem çözelti prosesine göre çok daha kolay uygulanabilse de bu yöntemle elde edilen polimerler çözelti prosesiyle üretilen polimerlere kıyasla performans ve kalite olarak aynı seviyeyi yakalayamamaktadır.

Bu yöntemde poliol bileşeni izosiyanat bileşeninin stokiyometrik olarak fazlası ve dihidroksil fonksiyonel bir iyonomer ile reaksiyona sokulur ve $-NCO$ ile sonlandırılmış “prepolimer” adı verilen oligo-üretan yapı elde edilir. Prepolimer üzerinde bulunan iyonomer grupları daha sonra nötralize edilerek hidrofil hale getirilir ve su ile dispers edilir. Dispersiyon sonrası $-NCO$ ile sonlandırılmış prepolimer, hidrazin ve etilendiamin (EDA) gibi diamino fonksiyonel bileşiklerle zincir uzatma işlemine tabi tutulur ve bu şekilde yüksek molekül ağırlıklı poliüretan elde edilir [45]. Prepolimerdeki terminal $-NCO$ grupları su ile reaksiyona girebileceğinden, zincir uzatma işlemi olabildiğince çabuk gerçekleştirilmelidir [46]. Solvent esaslı ve termoplastik poliüretanlarda ise iyonomer kullanımına gerek yoktur. Prepolimer prosesine ait genel sentez yöntemi Şekil 2.17’de verilmiştir.

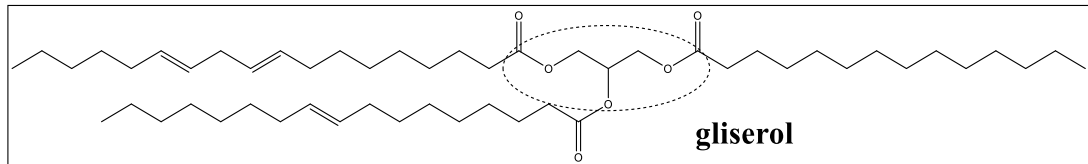


Şekil 2.17:Pre-polimer prosesi.

2.3. Biyolojik Esaslı Polimerler

Daha önce açıklandığı üzere sulu poliüretan dispersiyonları, organik çözücü içerenlere kıyasla daha fazla avantaj sunar. Fakat tıpkı polietilen, polipropilen, poliesterler, polietiler ve polivinilklorür polimerlerindeki gibi, Poliüretan Dispersiyonu (PUD) sentezi için gerekli olan hammaddeler fosil kaynaklardan elde edilmektedir ve bu kaynakların önümüzdeki yüz yıl içerisinde biteceği ön görülmektedir [47]. Petrol fiyatlarının yükseldiği, kaynakların hızla azaldığı, küresel ısınma ve çevresel kaygıların çokça tartışıldığı bir ortamda petrol kaynağından yenilenebilir tarım kaynaklarına yönelme ihtiyacı doğmuştur [48],[49]-[51]. Bitkisel yağlar yapıları gereği foksiyonel ve reaktif olmalarının yanında biyobozunabilirlik ve düşük toksisiteleriyle sürdürülebilir polimer elde etmede kullanılabilecek ideal hammaddelerin başında gelir [52], [53]-[56]. Bu nedenle araştırmacılar yenilenebilir hammaddeler kullanarak çevre dostu ve düşük maliyetli polimerler sentezleme konusuna oldukça fazla ilgi göstermektedirler. Literatüre bakıldığı zaman bitkisel kaynaklar kullanarak epoksi reçineler [57]-[59], alkid reçineler, vinil polimerler [60],[61]-[64], akrilik polimerler [65]-[67] ve poliüretanlar [60],[58],[68]-[72] gibi farklı çeşitlerde polimerler sentezlenmiştir.

Bitkisel yağların yapısındaki en büyük bileşen trigliseritlerdir. Trigliserit yapısı Şekil 2.18’de görüleceği üzere bir mol gliserin ve 3 mol yağ asidinin esterleşme ürünü olarak tanımlanabilir. Trigliseritlerin ağırlık olarak %95’ini yağ asitleri oluşturduğu için, trigliseritlerin özelliklerini ve reaktivitelerini belirleyen en önemli unsur yağ asidi kompozisyonudur.



Şekil 2.18:Trigliserit yapısı.

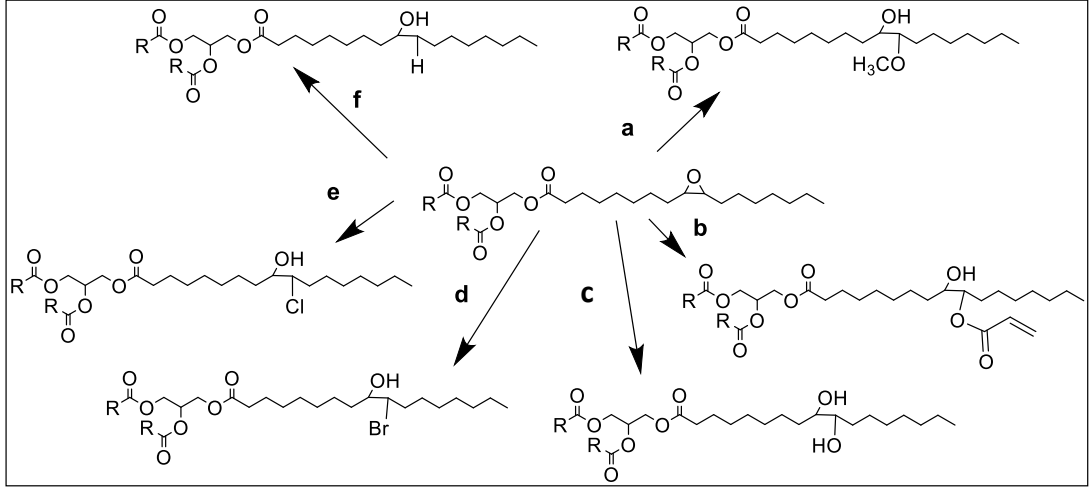
Yağların birçoğu 14-22 arası karbona sahip yağ asitlerinden oluşur ve yapılarında 0-3 arası çift bağ barındırır. Bazı bitkisel yağlardaki yağ asidi dağılımı Tablo 2.1’de görülmektedir.

Tablo 2.1: Bazı bitkisel yağlardaki yağ asidi dağılımı.

R(x:y)	(%)						
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Ayçiçek	-	-	6	4	28	61	-
Palm	50	15	7	2	15	1	-
Keten Tohumu	-	-	5	4	22	15	52
Soya	-	-	10	5	21	53	8
Mısır	-	-	11	2	25	61	1
Kanola	-	0,5	4	1	60	20	9
x: Karbon Atomu Sayısı y: Çift Bağ Sayısı							

Bazı bitkisel yağlar yapısı gereği doğrudan polimerize edilebilmektedir. Örneğin keten tohumu yağı yapısındaki yüksek miktardaki doymamışlıktan ötürü atmosferdeki oksijenle çapraz bağlanma reaksiyonu vererek bir polimer ağı oluşturabilir. Bu tip polimerler boya, kaplama ve mürekkep sektöründe reçine olarak kullanılılmaktadır [73]. Soya ve mısırozü gibi bitkisel yağlardaki çifte bağların katyonik polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerler ise stiren ve divinilbenzen gibi yardımcı monomerler kullanılarak belli özelliklere sahip hale gelebilmiştir [74].

Doğrudan polimerize edilebilir yağlarla elde edilen polimerlerin özellikleri genelde istenilen düzeyde olmaz. Bunun nedeni çifte bağların ve hint yağındaki sekonder hidroksil gruplarının düşük reaktivitesidir. Reaktiviteyi arttırmak ve elde edilen polimerlerin performansını arttırmak için bazı modifikasyonlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu modifikasyonlar hidroformilasyon sonrası hidrojenasyon [75], epoksidasyon sonrası halka açılması [76], ozonoliz sonrası hidrojenasyon [77]-[79] veya mikrobiyal dönüşüm [80] şeklinde olabilir. Bunların arasında en büyük öneme sahip olan epoksidasyon birçok farklı yöntemle verimli bir şekilde gerçekleştirilebilir. Epoksit içerikli bitkisel yağlar hâlihazırda polivinilklorür (PVC) polimerlerinde plastifiyan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğrudan katyonik olarak polimerize edilebilir veya polioller, diaminler veya anhidritlerle çapraz bağlanabilir [81]. Fakat epoksit içerikli bitkisel yağların en ilgi çeken tarafı makromonomer sentezinde ara ürün olarak kullanılabilmeleridir. Şekil 2.19'da epoksit içerikli bitkisel yağlardan halka açılma reaksiyonu sonucu elde edilebilen en önemli ürünler gösterilmiştir.



Şekil 2.19:Epoksit içerikli yağların metanol(a), akrilik asit(b), su (c), HBr(d), HCl(e), ve katalitik hidrojenasyon (f) ile halka açılma reaksiyonları.

2.4. Hidrofobiklik

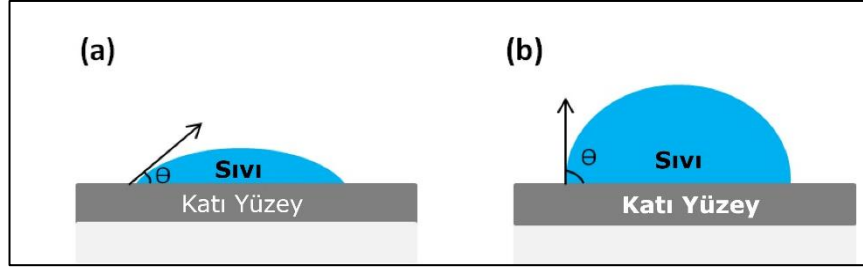
Katı yüzeyler su tarafından ıslatılma durumuna göre hidrofilik ya da hidrofobik yüzey olarak tanımlanılabilirler. Su tarafından kolayca ıslatılabilen yüzeyler hidrofilik olarak nitelendirilirken, su ile ıslatılamayan yüzeyler ise hidrofobik olarak adlandırılır. Bu tarz farklı davranışlar gerek su moleküllerinin gerekse de katı yüzeyin yüzey enerjisi ile alakalı bir durumdur. Yüzeylerin ıslanma davranışını etkileyen diğer faktörler ise gözeneklilik, pürüzlülük, kimyasal heterojenlik ve reaktivite gibi faktörlerdir [82].

2.5. Yüzey Enerjisi

Sıvılar için yüzey serbest enerjisi genelde yüzey gerilimi olarak adlandırılır ve bu enerji değeri meteryal içerisindeki molekül içi kuvvetlere bağlı olarak değişir. Moleküller arası güçlü etkileşimlere sahip materyaller yüksek yüzey serbest enerjisine sahipken tam tersi zayıf etkileşime sahip olanların serbest yüzey enerjisi daha düşüktür. Örnek olarak su kendi içinde kuvvetli hidrojen bağları oluşturabildiği için yaklaşık 73mN/m gibi yüksek bir yüzey gerilimine sahiptir [83].

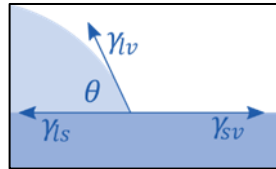
2.6. Temas Açısı

Katı bir yüzeyin su tarafından ıslanabilme durumu deneysel olarak yüzeye bir su damlası damlatıp temas açısını ölçmekle karakterize edilebilir. Şekil 2.20’de görüldüğü gibi, genel olarak temas açısı 90°’den küçük olan katı yüzeyler hidrofilik, 90 °’den büyük olanlar ise hidrofobik olarak adlandırılır.



Şekil 2.20: Hidrofilik(a) ve Hidrofobik(b) yüzey.

Pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen bir yüzeydeki damlanın temas açısı teorik olarak Young denklemiyle (I) hesaplanabilir. Eğer yüzey üzerindeki damla kusursuz biçimde denge halindeyse o damlaya etki eden dikey ve yatay kuvvetler eşittir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21: Damlaya etki eden dikey ve yatay kuvvetler.

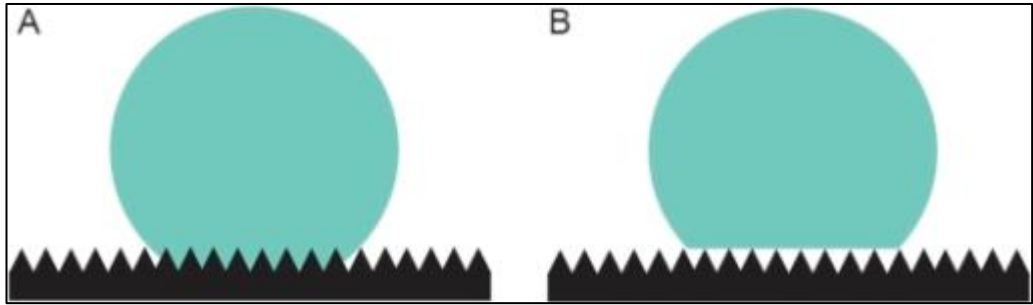
$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.1)$$

(2.1) eşitliği “θ” değerini verecek şekilde yeniden hesaplandığında karşımıza Young Denklemi olarak adlandırılan denklem çıkar. Bu denklemdeki γ_{sv} katı-gaz, γ_{sl} katı-sıvı ve γ_{lv} ’de sıvı-hava arayüz enerjisini ifade eder ve bu üç yüzeyi ayıran sınırların kesiştiği noktada oluşan açı “θ” temas açısıdır [84].

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \quad (2.2)$$

Su molekülleri için pürüzsüz ve en düşük katı-hava arayüzey enerjisine sahip ortamda elde edilebilecek en yüksek temas açısı değeri 120° civarındadır [85]. Temas açısı değerini bu değerin üzerine çıkartmak için yüzey topolojisinin de değiştirilmesi şarttır. Sıvı damlalarının pürüzlü yüzeylerdeki davranışı biraz daha farklıdır. Yüzey pürüzlülüğünün yüzeylerin ıslanması üzerine etkilerini 1936 yılında Wenzel, Cassie-Baxter ise 1944 yılında incelemiştir.

Wenzel modelinde (Şekil 2.22A) pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası pürüzleri dolduracak şekilde durur [86].



Şekil 2.22: Wenzel(A) ve Cassie-Baxter(B) modelleri.

Bu durumdaki gerçek temas açısı değeri (2.3) eşitliği elde edilir:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2.3)$$

Bu denklemde θ_w gerçek temas açısı değeri, θ Young denkleminde pürüzsüz yüzeydeki temas açısı, “r” ise gerçek yüzey alanı ile matematiksel alanının oranını veren sayısal bir değerdir. Bu denkleme göre yüzeydeki pürüzlülük, yüzey hidrofilse hidrofilitesini veya hidrofobsa hidrofobitesini artırır. Cassie-Baxter modelinde (Şekil 2.22B) ise pürüzlü yüzey üzerindeki su damlasının boşlukları doldurmadığı kabul edilir ve damlanın boşlukta hava ile temas ettiği kabul edilir. Bu durumda hem havanın hem de yüzeyin sıvı ile etkileşimi dikkate alınarak (2.4) eşitliği elde edilir [87].

$$\cos \theta_c = f_1(1 + \cos \theta - 1) \quad (2.4)$$

Denklemdeki θ_c gerçek temas açısını, θ Young denkleminde pürüzsüz yüzeydeki temas açısı f_1 ve f_2 ise bu materyallerin alan fraksiyonlarını ifade eder.

2.7. Hidrofobik Polimerler

Hidrofobik polimerik kaplamalarda kullanılan polimerlerin yapıları, temelde birbiriyle kıyaslanabilir durumdadır. Polimerik ana zincir üzerinde değişik yapıda modifikasyonlar sağlanarak polimere hidrofob özellik kazandırılır. Bu modifikasyonlar genelde ana zincire bağlanan hidrofobik yan zincirler, polimere eklenen inorganik partiküller veya dendrimerler şeklinde olur. Bu apolar yan zincirler hidrokarbon(yağ) [88], silikon veya florokarbon temelli [89] olabilir ve bu yan zincirlerin etkili biçimde su itebilmesi için sıkı biçimde dizilerek şemsiye benzeri bir yapı oluşturmaları gerekir.

Terminal CF_3 (yan zinciri florlanmış polimerler) ve CH_3 (hidrokarbon ve silikon esaslı polimerler) grupları organik kimyadaki en hidrofobik gruplar olduğu için bu grupların kaplanacak yüzeye sık bir şekilde dizilmesi etkili bir su itme performansı için önemlidir ve bu ilke bütün hidrofobik polimerler için geçerlidir [90]. Yapı üzerindeki konformasyonel değişimler daha az hidrofobik olan $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CF}_2$ gibi grupları yüzeye getirebilir ve bu da su itme performansının azalmasına sebep olabilir. Ayrıca hidrofobik yan zincirlerin yüzeyi polar su moleküllerinden koruması için belirli bir uzunlukta olması gerektiği de bilinmektedir [91]. Bir kaplamanın hidrofobikliğinin yanında bu özelliğinin kalıcı olması da bir o kadar önemli bir parametredir. Kaplamalarda kalıcılığın sağlanması için polimerlerin yüzeyle fiziksel ya da kimyasal biçimde bir bağ kurması gereklidir. Bu nedenle kalıcı hidrofobik polimerler yapılarında yüzeyle bağ yapabilecek hidroksil, epoksi veya vinil grupları barındırabilir. Bu reaktif gruplar ya doğrudan ya da çapraz bağlayıcılar (örn.; diizosiyanatlar) sayesinde substrat ile bağ kurarak kaplamanın kalıcılığını artırır.

2.7.1. Florokarbon Esaslı Hidrofobik Polimerler

Perfloroalkil veya polifluroalkil yan zincirli hidrofobik polimerler bilinen en etkili su itici polimerik kaplamalardır. Bu kaplamaların bir diğer avantajı da hidrofobikliğin yanında yağ iticiliği de (oleofobite) sunmalarıdır. Florlu yan zincir genelde alkol fonksiyonelitesine sahiptir ve florsuz ana polimer zincirine ester bağlarıyla bağlıdır. Bu tip polimerik kaplamalarda ana zincir genelde akrilik, metakrilik veya poliüretan esaslıdır [92]-[94] ve genelde flor içermeyen diğer

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{F}-\text{C}-\text{F} \\ | \\ \left(\text{F}-\text{C}-\text{F} \right)_m \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{X}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R} \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{F}-\text{C}-\text{F} \\ | \\ \left(\text{F}-\text{C}-\text{F} \right)_m \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R} \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{F}-\text{C}-\text{F} \\ | \\ \left(\text{F}-\text{C}-\text{F} \right)_m \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{Y} \\ | \\ \text{R} \end{array}
 \end{array}$$

Florokarbon esaslı hidrofobik kaplamalar genelde yüksek performans istenen uygulamalarda tercih edilir. Perfloroalkil zincirlerinin yüksek sıvı iticiliğini anlamak için flor atomuna yakından bakmak gerekir. Flor atomu bağlı olduğu zincirdeki hidrojen atomlarına kıyasla daha büyük atom yarıçapı ve elektronegativiteye sahiptir ($R_F:1,46 \text{ nm}$ $R_H:1,10 \text{ nm}$) [96]. Bu nedenle polimerdeki perfloroalkil parçaları bükülmüş sarmal yapılar meydana getirir [97] ve flor atomları bir bakıma karbon iskelet üzerinde muhafaza sağlamış olur. Florokarbon segmentlerinin sıkı biçimde dizilmesi ise florofilik etkileşimler sayesinde olur [98] ve bu etkileşimler segmentlerin uzunluğuyla doğrudan alakalıdır. Kristalize olmuş yan zincirli optimal bir yapı için genelde perfloro edilmiş sekiz veya daha fazla karbon gerektirir [99]. Fakat son yıllarda perflorooktanoik asit ve perflorooktan sülfonate bileşiklerinin çevre ve insan sağlığı üzerine negatif etkileri keşfedildiği için bu bileşiklere bozunabilecek diğer kimyasalların kullanılması yasaklanmıştır [100],[101]. Bu nedenle son senelerde florokarbon esaslı hidrofobik kaplamalarda temel odak noktası, görece iyi olmayan performanslarına rağmen 6 ve 4 karbonlu perfloroalkil bileşikleri olmuştur.

dallanma kristaliniteyi azaltacağından lineer alkil zincirleri içeren bileşikleri kullanmak daha çok tercih edilir. Hidrokarbon esaslı hidrofobik kaplamaların kalıcılığının diğer alternatiflere kıyasla daha düşük seviyede olması yüzeyle ilave kovalent bağ ihtiyacını beraberinde getirir [108].

Günümüzde hidrokarbon esaslı hidrofobik polimerler ise akrilik kopolimerlerinden meydana gelir ve farklı komonomerler sayesinde kalıcılık gibi özellikler kazandırılır [109]. Ana zincirden uzanan n-alkil grupları sayesinde hidrofobik özellik kazanan bu polimerlerde zincirlerin kristalize olabilmesi için genelde 12 karbondan uzun olmaları gerekmektedir [110].

Bunların dışında son yıllarda dendrimer esaslı su iticiler geliştirilmiştir. Bu yapılar “hiper dallanmış” yapılardır ve genelde ester veya poliüretan segmentlerinden meydana gelmiştir. Bu dendrimerlerin yüzeyleri yağ asitleri, perfloroalkil grupları veya polialkilsiloksanlarla modifiye edilerek bu yapılara değişik özellikler kazandırılabilir [111]. Ayrıca dendrimerlerin yüzeylerinde serbest hidroksil veya epoksi grupları bırakarak bu noktalardan çapraz bağlanma aracılığıyla yüzeyde kovalent bağlanma sağlanabilir [112].

3.MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Tetraetilamonyumbromür (TEAB)	Merck	8.22147	>99,0
Asetik Asit	Merck	1.01830	>99,7
Perklorik Asit (Asetik Asit içerisinde)	Merck	1.09065	0,1 N
Kristal Viyola İndikatör (Asetik Asit içerisinde)	Merck	1.15940	-
Diklorometan	Merck	1.06044	>99,9
Epoksit içerikli Soya Yağı	CHS Endüstriyel	-	-
Metanol	Merck	1.06007	>99,9
Tetrafloroborik Asit	S. Aldrich	207954	
Amonyak		1.05432	25 %
Bizmut Esaslı Katalizör	King Industries	-	-
İzoforondiizosiyanat(IPDI)	Vencorex	-	-
1-4 Bütandiol	BASF	-	-
Aseton	Merck	1.00020	>99,8
EPS	Raschig	-	-
Etilendiamin(EDA)	Dow	-	-
2-Etilkegzanol (2-EHA)	BASF	-	-
Lauril Alkol	BASF	-	-
Stearil Alkol	BASF	-	-
Toluendiizosiyanat (TDI)	Vencorex	-	-

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR	Varian 500 MHz	GTU
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100	Pulcra Kimya
Temas Açısı	Attension Theta Lite	Pulcra Kimya
DSC	Perkin Elmer DSC 6000	Pulcra Kimya
Statik Test Cihazı	Zwick 5kN Pro-Line	Pulcra Kimya
GPC	Agilent 1260 Infinity	Pulcra Kimya

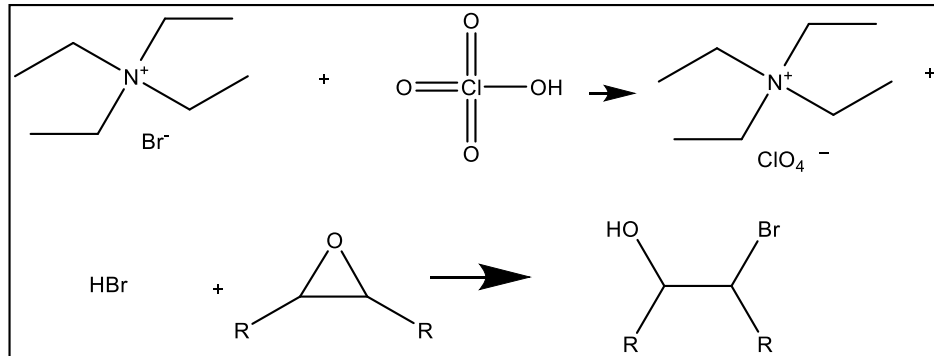
4.DENEYSEL KISIM

4.1. Genel İşlemler

Sentezlenen polimerler ve kullanılan kimyasallar havanın oksijeninden ve neminden etkilenmemesi için işlemler kuru azot altında yapıldı.

4.1.1. Oksiran Oksijen İçeriği Ölçümü

Epoksit içerikli soya yağlarında epoksidasyon derecesini gösteren parametrelerden en önemlisi oksiran oksijen değeridir. Test sırasında temel olarak Şekil 4.1'deki reaksiyon gerçekleştirilir. Titrasyonun sonunda ortamda oksiran(epoksit) oksijeni kalmadığında serbest hidrobromik asit ile titre edilerek oksiran oksijen içeriği tayin edilir.



Şekil 4.1:Oksiran Oksijen Test Metodu Prensibi.

4.1.2. İzosiyanat Ölçümü

İzosiyanat ölçümü poliüretan dispersiyon sentezi sırasında reaksiyon takibi için ölçülmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Test sırasında temel olarak serbest izosiyanatlar, n-dibütilaminin fazlası ile reaksiyona sokulur ve fazla kalan amin hidroklorik asit ile geri titre edilir.

4.1.3. Hidroksil Sayısı Ölçümü

Hidroksil sayısı ölçümü sentezlenen poliollerin karakterizasyonu için gereken en önemli değerlerden biridir. Analizde temel olarak poliol üzerindeki hidroksil (–OH) grupları asetillendirilir ve oluşan asetik asit, sodyum hidroksit ile titre edilir.

4.1.4. İnce Film Oluşturulması

Sentezlenen su esaslı poliüretan dispersiyonlarının fiziksel özelliklerinin incelenmesi için 10x15 cm boyutlarında cam panellere 40 g polimer çözeltisi döküldü ve paneller 30°C sıcaklık altında 48 saat bekletilerek filmleri hazırlandı.

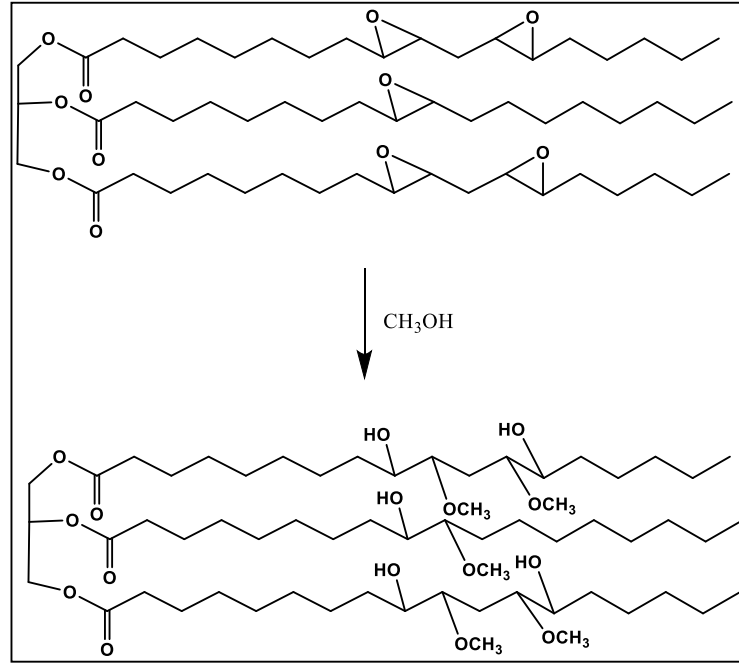
4.1.5. Su Emme Testi

Sentezlenen poliüretanlardan elde edilen filmlerden 0,5 gram civarı numuneler alınarak 100mL’lik beher içerisindeki 60 mL de-iyonize su içine alındı. 48 saat sonra sudan çıkarılan film numuneleri bir bezle kurutuldu ve tartıldı. Polimer filmlerinin su emme oranları yüzde cinsinden aşağıdaki şekilde hesaplandı:

$$Su\ Emme\ (\%) = \frac{Son\ Ağırlık - İlk\ Ağırlık}{İlk\ Ağırlık} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2. Sentez Çalışmaları

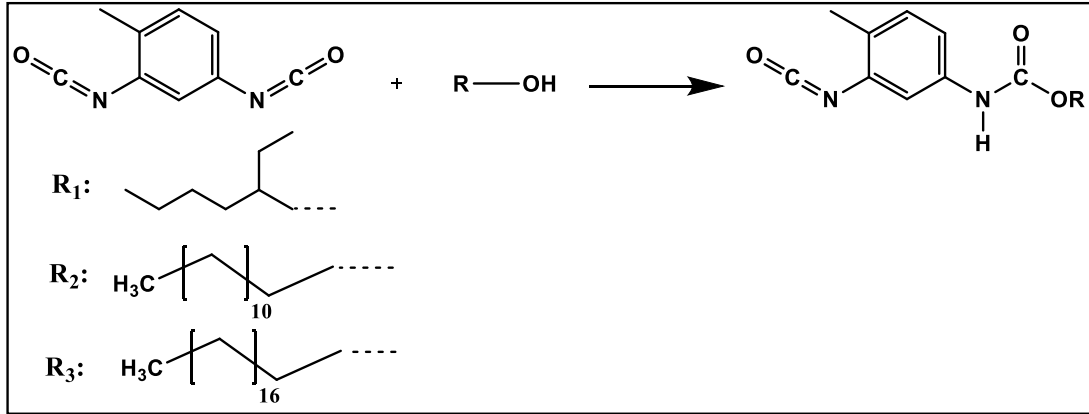
4.2.1. Soya Polioli (SP) Sentezi



Şekil 4.2:Soya Polioli (SP) Sentezi.

Soya polioli (SP) literatür verilerine [52] benzer şekilde epoksit içerikli soya yağının (ESY) metanol ile tetrafloroborik asit katalizörlüğünde halka açılması metoduyla sentezlendi (Şekil 4.2). Üzerinde kondenser, mekanik karıştırıcı ve termometresi bulunan beş boyunlu cam reaktör balon ısıtıcıya yerleştirildi ve içine 760 g metanol (23,7 mol) eklendi. Üzerine 1,36 g (0,015 mol)(toplam ağırlığın %1'i kadar) tetrafloroborik asit katalizörü karıştırılarak ilave edildikten sonra reaksiyon kaynama (65°C) sıcaklığına ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına damlatma hunisi aracılığıyla 600 gr ESY yarım saat içinde ilave edildi. 1 saat sonra reaksiyondan alınan numunede oksiran oksijeni ölçümü yapıldı. Ortamdaki oksiran oksijeni değerinin %0,1'den az olduğu görüldü ve ısıtma kapatılarak oda sıcaklığına gelen karışıma katalizörü nötralize etmek amacıyla 0,65 gr amonyak (%25'lik sulu çözelti) ilave edildi. Ortamdaki fazla metanol döner buharlaştırıcı aracılığıyla yarım saat 60°C 'de daha sonra da 1 saat 95°C 'de yaklaşık 260 mmHg vakum altında uzaklaştırılarak SP sentezlendi (Verim %96,9).

4.2.2. Modifiye Monomerlerin Sentezi



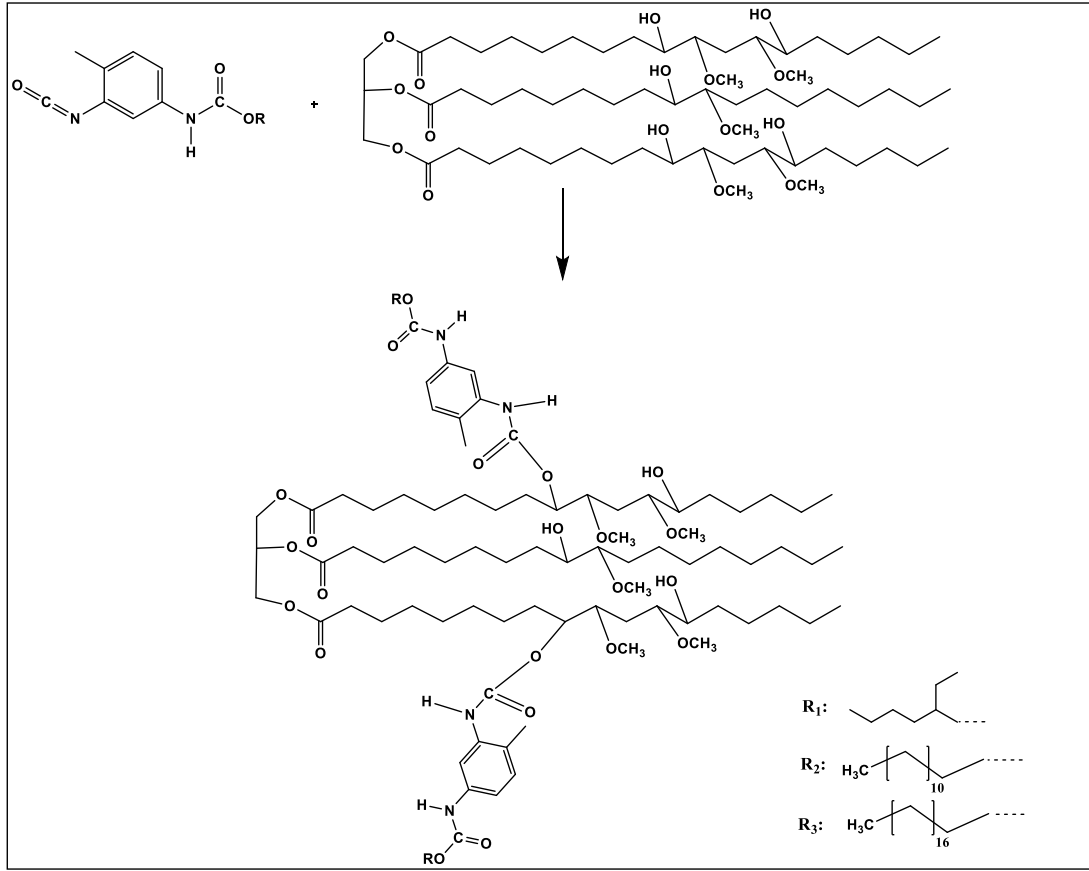
Şekil 4.3:Modifiye Monomerlerin Sentezi.

Modifiye Monomer sentezi üç farklı yağ alkolü kullanılarak gerçekleştirildi. Böylelikle üç farklı modifiye monomer sentezlendi. Üzerinde kondenser, mekanik karıştırıcı, azot hattı ve termometresi bulunan beş boyunlu reaktör buzlu su banyosuna yerleştirildi. Reaktörün içerisine 174,2 gr TDI ($\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$) (2 mol) ve 0,5 gr bizmut esaslı katalizör [$\text{Bi}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)$] (0,14 mmol) ilave edildi. Karıştırma altında 1 mol yağ alkolü, damlatma hunisi ile sıcaklık 20°C 'yi geçmeyecek şekilde TDI'nın üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi izosiyanat ölçümü yapılarak takip edildi ve teorik % NCO değerine gelindiğinde durduruldu. Bitmiş ürün içerisine azot gazı doldurularak plastik şişelerde saklandı. Modifiye monomer sentezinde kullanılan yağ alkollerini ve bu yağ alkollerinin yapısında bulunan karbon atomu sayısı Tablo 4.1'de verildi.

Tablo 4.1:Modifiye Monomerler ve kullanılan Yağ Alkolü.

Makromonomer	Yağ Alkolü	Karbon Sayısı
MM-1	2-Etilhegzanol	C 8
MM-2	Loril Alkol-Miristil Alkol	C 12-14
MM-3	Stearil Alkol	C 18

4.2.3. Modifiye Edilmiş Soya Poliöl (MSP) Sentezi



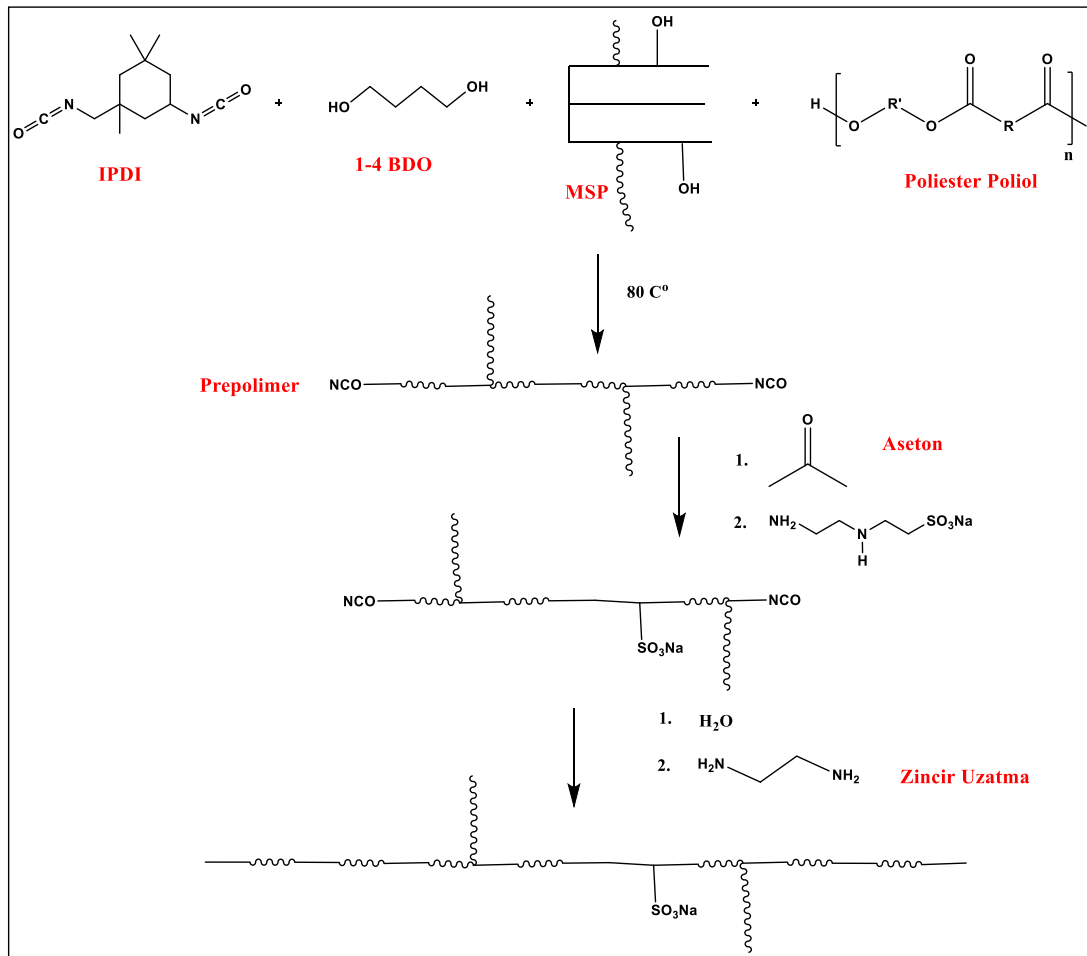
Şekil 4.4: Modifiye edilmiş Soya Poliöl (MSP) Sentezi.

Sentezlenen SP farklı monomerler kullanılarak modifiye edildi. Bu şekilde farklı fonksiyonalliteye sahip modifiye soya polioller (MSP) elde edildi. Üzerinde kondenser, mekanik karıştırıcı, azot hattı ve termometresi bulunan beş boyunlu reaktör yağ banyosuna yerleştirildi. Soya poliöl reaktöre ilave edildi ve 60°C'ye ısıtıldı. 0,5 gr Bizmut esaslı katalizör (0,14 mmol) eklendikten sonra modifiye monomer ilavesi yapıldı ve sıcaklık 80°C'ye çıkartıldı. Bu sıcaklıkta yaklaşık 2 saat reaksiyon devam ettirildi ve FT-IR cihazında izosiyanat piki takip edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Tablo 4.2'de sentezlenen modifiye soya poliollerde kullanılan modifiye monomer miktarları ve poliollerin hesaplanan ortalama fonksiyonelliteleri verilmiştir.

Tablo 4.2:Modifiye Soya Polioller.

Modifiye Soya Polioli	SP(g)	MM-1(g)	MM-2(g)	MM-3(g)	Ortalama Fonksiyonallite
MSP-1	953,6	276,45	-	-	2
MSP-2	953,6	389,62	-	-	1,65
MSP-3	953,6	-	342,19	-	2
MSP-4	953,6	-	478,91	-	1,65
MSP-5	953,6	-	-	422,92	2
MSP-6	953,6	-	-	584,18	1,65

4.2.4. Soya Polioli Esaslı Poliüretan Dispersiyonu (SPU) Sentezi



Şekil 4.5:Soya Polioli Esaslı Poliüretan Dispersiyonu Sentezi.

Poliüretan dispersiyonlarının sentezi Şekil 4.5'te verildi. Üzerinde kondenser, mekanik karıştırıcı, azot hattı ve termometresi bulunan beş boyunlu reaktör yağ banyosuna yerleştirilerek Tablo 4.3'te belirtilen miktar MSP₁₋₆, 1-4 bütandiol (BDO) ve poliester polioli (Mw=2000g/mol) ilave edildikten sonra sıcaklık 60°C'ye çıkartıldı

ve bizmut katalizörü (0,5 g) eklendi. Daha sonra reaksiyon karşımına izoforon diizosiyanat (IPDI) ilave edilerek sıcaklık 80°C'ye ayarlandı. Teorik izosiyanat yüzdesine ulaşılnca, ısıtma kontrol edilerek prepolimerin 70°C'ye soğuması sağlandı. Soğuyan prepolimerin üzerine belirtilen miktarda aseton ilave edilerek sıcaklık 40°C'ye gelinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Prepolimerin üzerine belirtilen miktarda EPS ilave edildi ve 15 dk sonra yüksek hızlı karıştırma ile belirtilen miktarda su ilave edilerek dispersiyon oluşumu sağlandı. Elde edilen dispersiyon üzerine belirtilen miktarda etilendiamin (EDA) ilave edilerek zincir uzatma işlemi gerçekleştirildi. Polimer dispersiyonu içerisindeki aseton döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.

Sentezlenen poliüretan dispersiyonlarını karşılaştırabilmek için bütün polimerlere toplam kuru madde oranı %40 olacak şekilde su ilavesi gerçekleştirildi. Diğer yandan PU dispersiyonlarında NCO/OH oranını sabit tutmak için bazı sentezlerde az miktarda 1-4 butandiol (1-4 BDO) kullanıldı. Ayrıca, tez kapsamında sentezlenen SPUlar (SPU₁₋₁₂) ile kıyaslama yapabilmek amacıyla %100 petrol esaslı poliester poliöl kullanılan bir poliüretan (PU-1) sentezlendi.

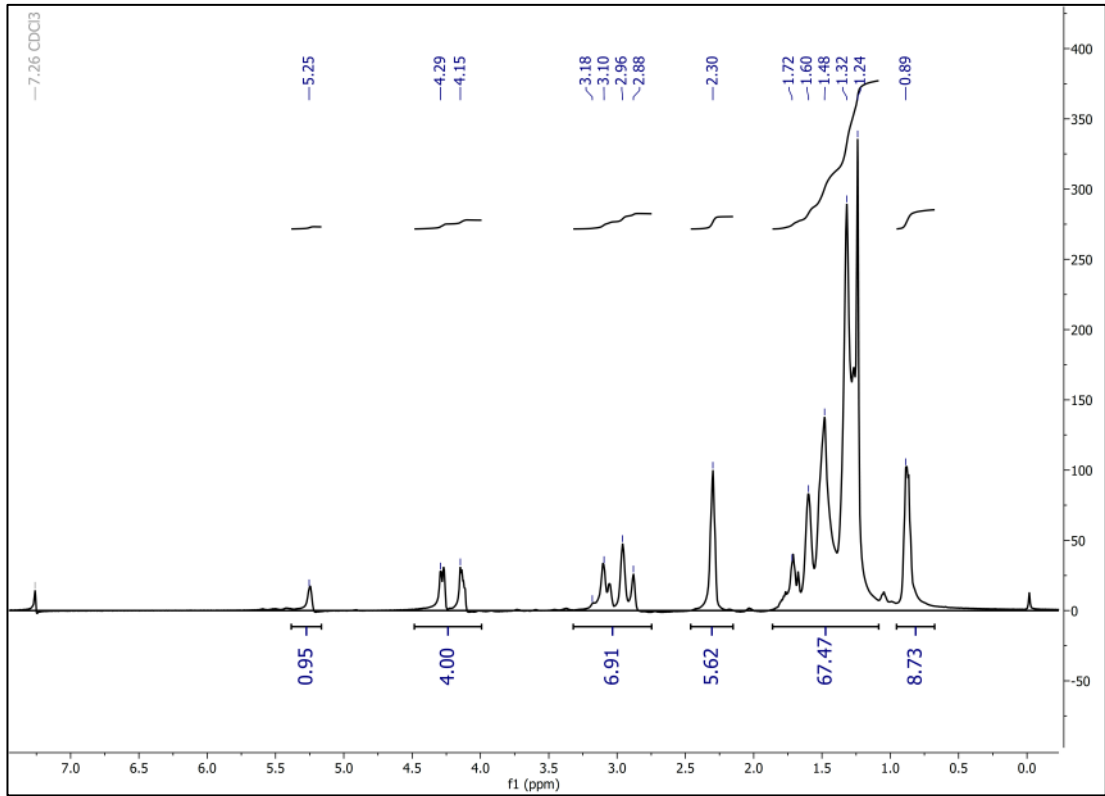
Tablo 4.3:Soya Esaslı Poliüretan Dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanılan reaktif oranları.

Kullanılan MM	SPU	PES (g)	Kullanılan MSP	MSP (g)	IPDI(g)	EPS(g)	EDA(g)	Acetone(g)	Su (g)
MM-1	SPU-1	253	MSP-1	75	64,5	22,1	2,5	466,7	609
	SPU-2	228	MSP-1	100	66,5	22,1	2,5	466,7	612
	SPU-3	253	MSP-2	75	64,5	22,1	2,5	466,7	609
	SPU-4	228	MSP-2	100	66,5	22,1	2,5	466,7	612
MM-2	SPU-5	253	MSP-3	75	63,5	22,1	2,5	466,7	609
	SPU-6	228	MSP-3	100	65,5	22,1	2,5	466,7	612
	SPU-7	253	MSP-4	75	63,5	22,1	2,5	466,7	609
	SPU-8	228	MSP-4	100	65,5	22,1	2,5	466,7	612
MM-3	SPU-9	253	MSP-5	75	63,5	22,1	2,5	466,7	609
	SPU-10	228	MSP-5	100	65,5	22,1	2,5	466,7	612
	SPU-11	253	MSP-6	75	63,5	22,1	2,5	466,7	609
	SPU-12	228	MSP-6	100	65,5	22,1	2,5	466,7	612
	PU-1	328	-	-	64,5	22,1	2,5	466,7	609

5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

5.1. Soya Poliöl (SP)

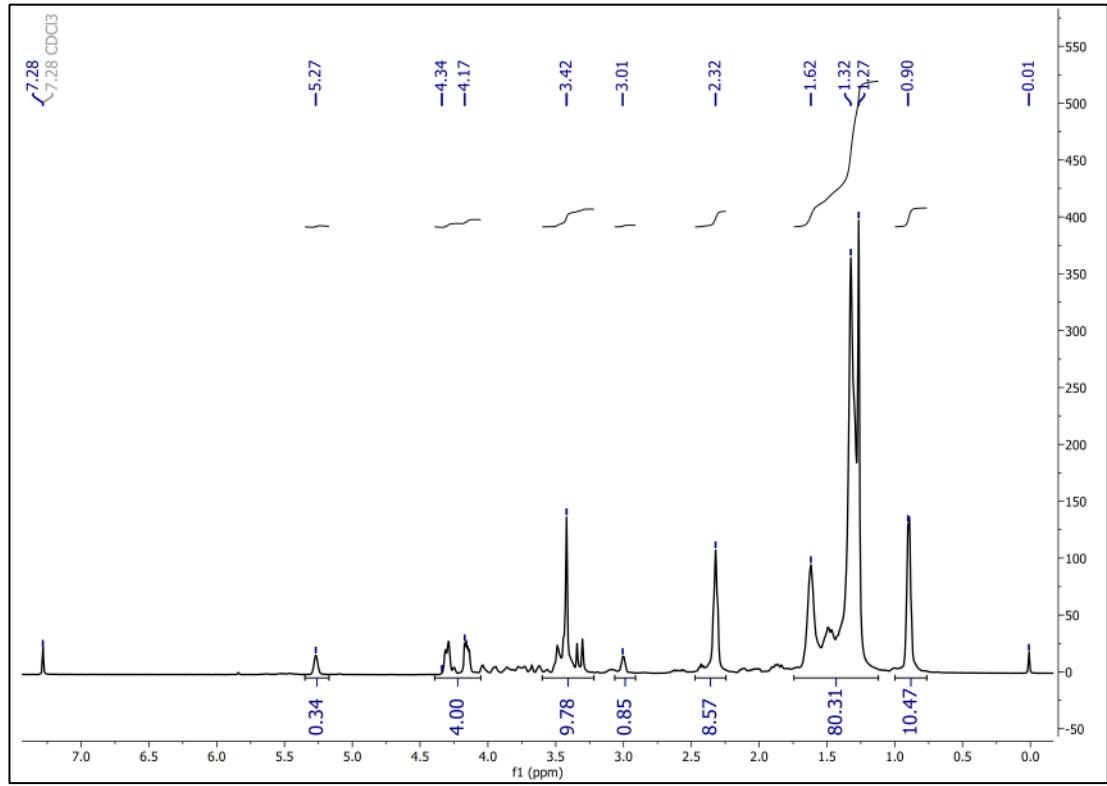
Şekil 5.1’de verilen epoksit içerikli soya yağının (ESY) oda sıcaklığında CDCl_3 ’te alınan ^1H NMR spektrumunda; $\delta = 5.24$ ppm’de gözlenen pik eser miktarda kalan epoksit olmamış doymamış çift bağ ($-\text{CH}=\text{CH}-$) göstermektedir. $\delta = 4.12$ ve 4.29 ppm’de gözlenen dublet piklerin gliserin yapısındaki ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$) metilen protonlarına, $\delta = 3.05$ ppm’de gözlenen multiplerin oksiran grubundaki protonlara, $\delta = 0.88$ ppm’de görülen multipler metil protonlarına ve $\delta = 1.20-1.80$ ppm arasındaki multipler ise yağ asitleri üzerindeki lineer metilen gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu bilgiler ESY bileşiğinin yapısını desteklemektedir.



Şekil 5.1: Epoksit içerikli Soya Yağına ait ^1H NMR Spektrumu.

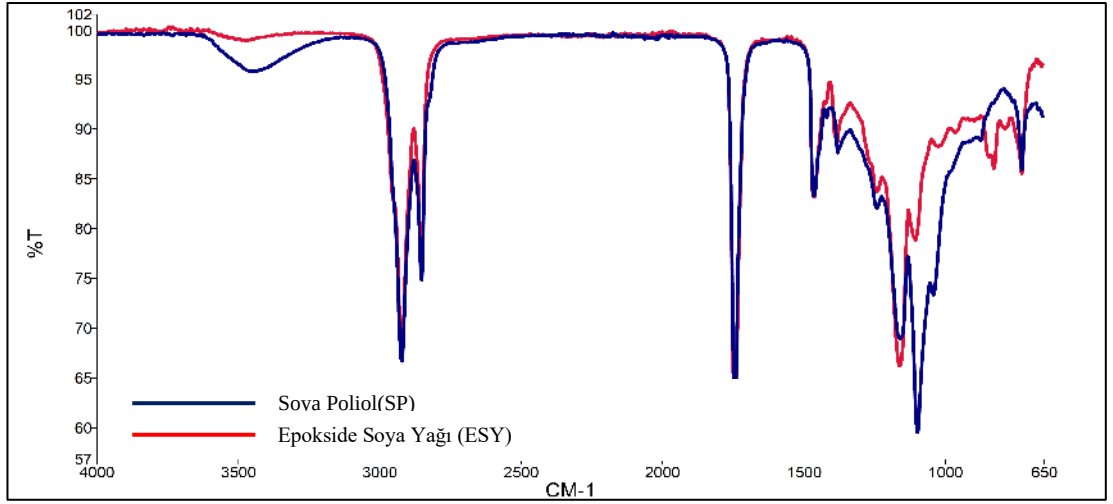
Şekil 5.2’de verilen Soya Poliöl (SP) bileşiğine ait oda sıcaklığında CDCl_3 ’te alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; epoksit içerikli soya yağında gözlenen $\delta =$

2.88-3.18 ppm'deki pik ortadan kaybolmuştur. Ayrıca $\delta = 3.42$ ppm'de ortaya çıkan yeni piklerin -OH protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.



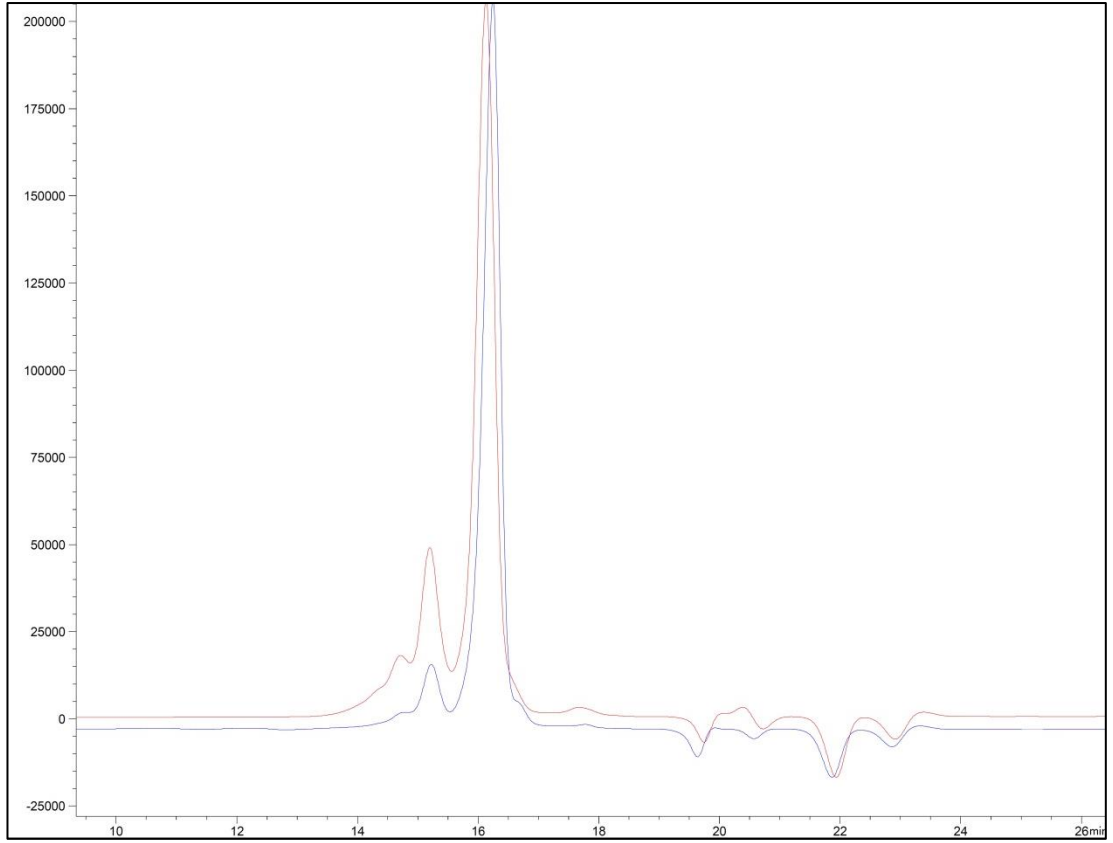
Şekil 5.2: Soya Poliole ait ¹H NMR Spektrumu.

Epoksit içerikli soya yağı (ESY) ve reaksiyon sonucunda elde edilen soya Poliöl (SP) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.3'te verildi. FT-IR (ATR, ν , cm⁻¹) spektrumunda; SP bileşiğinde 3460 cm⁻¹ gözlenen O-H titreşimlerinin ait olan yayvan pik ESY'de gözlenmemektedir. ESY bileşiğinde epoksi gruplarının karakteristik titreşim frekansı olan 823 cm⁻¹ piki, reaksiyon sonucu oluşan SP bileşiğinde gözlenmemektedir. Bunların dışında 2971-2930 cm⁻¹ piki alifatik C-H titreşimlerine, 1760 cm⁻¹ piki ise SP ve ESY bileşiklerinde trigliserit yapısındaki karbonil gruplarına aittir.



Şekil 5.3:ESY ve SP karşılaştırmalı FT-IR Spektrumu.

ESY ve SP bileşiklerinin GPC kromatogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 5.4). Kromatogramlar incelendiğinde ESY ve SP ürünlerinin GPC kromatogramaları üst üste çakışmaktadır. Bu da epoksi halkalarının açılması sırasında oligomer oluşumu veya başka yan polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmediğini göstermektedir.

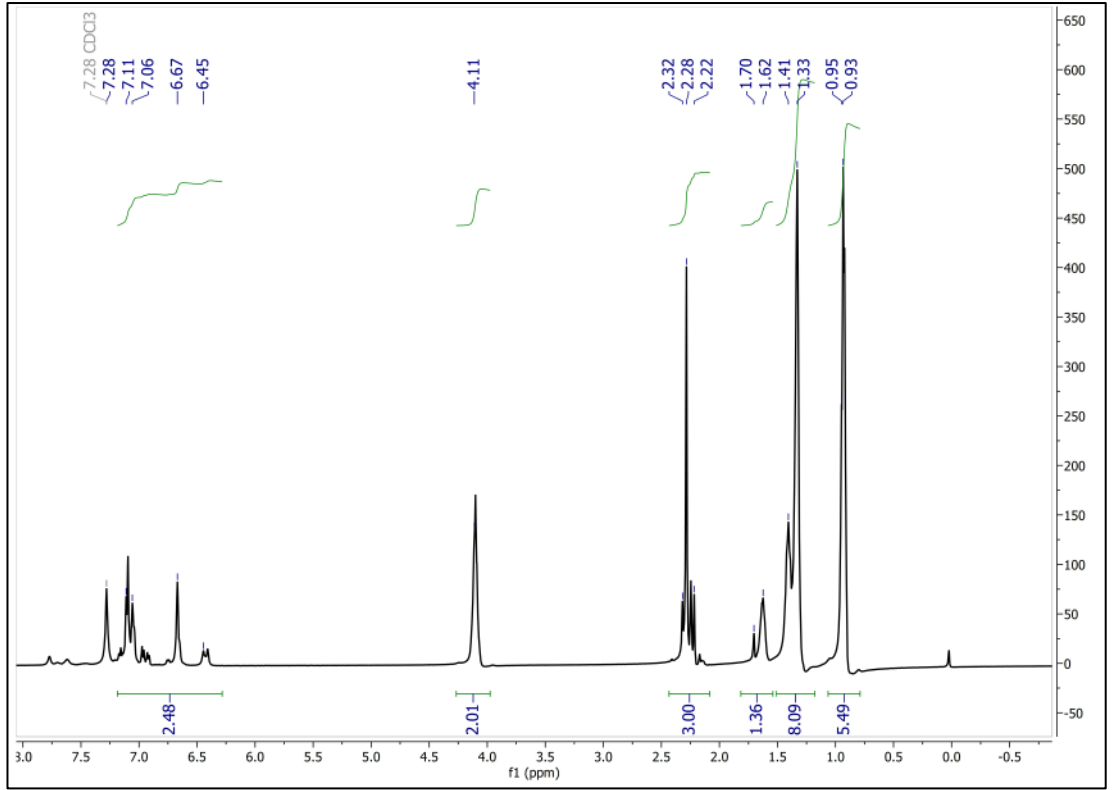


Şekil 5.4: ESY (mavi) ve SP (kırmızı) bileşiklerinin karşılaştırmalı GPC Kromatogramları.

5.2. Modifiye Monomerler

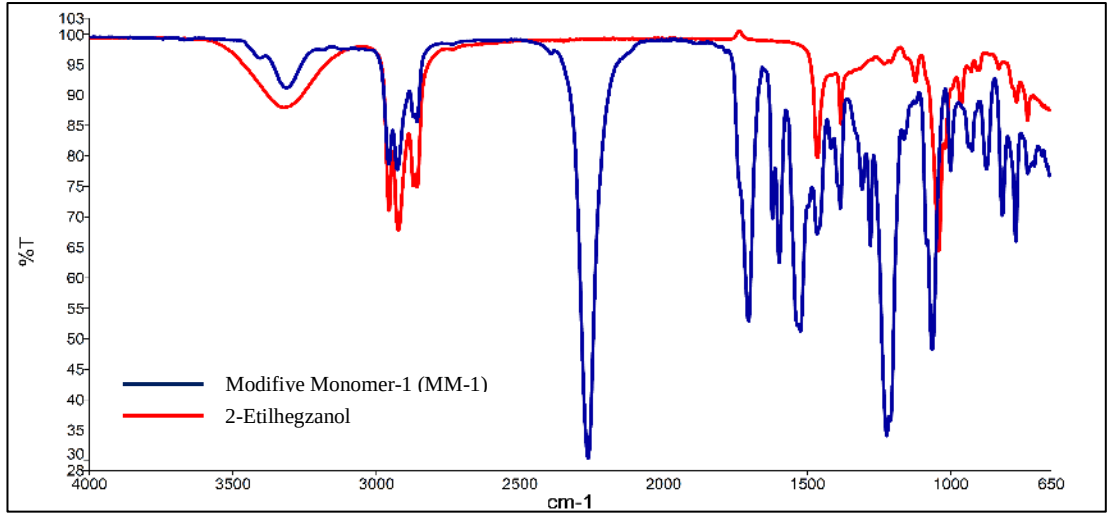
5.2.1. Hegzan-3-il(3-izosiyanato-4-metilfenil)karbamat (MM-1)

Şekil 5.5’te verilen Modifiye monomer-1’in (MM-1) oda sıcaklığında CDCl_3 ’te alınan ^1H NMR spektrumunda; $\delta = 6.5-7.1$ ppm arasında gözlemlenen çoklu pikler aromatik protonlara, $\delta = 2.24$ ppm’de gözlenen çoklu pik benzen halkası üzerindeki metil protonlarına, $\delta = 4.11$ ppm’de gözlenen tekli pik üretiler bağındaki protona ve $\delta = 0.93-1.61$ ppm aralığındaki çoklu pikler ise 2-etilhegzanol yapısından gelen alifatik protonlara aittir.



Şekil 5.5: Modifiye Monomer-1'e (MM-1) ait ^1H NMR Spektrumu.

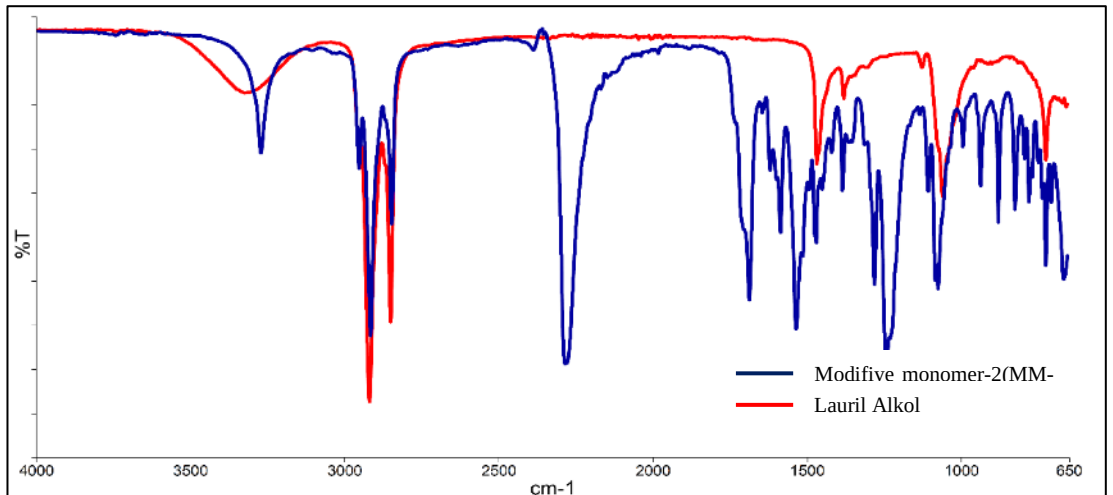
MM-1 bileşiğinin Şekil 5.6'da verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde 2-etilhegzanolde gözlemlenen 3120 cm^{-1} dalga boyundaki $-\text{OH}$ piki kaybolmuş ve reaksiyon sonucunda oluşan üretan bağından kaynaklanan $-\text{NH}$ titreşimleri oluşmuştur. Ayrıca reaksiyon sırasında oluşan üretan bağına ait karbonil piki 1710 cm^{-1} de gözlenmektedir. 2250 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik şiddetli pik ise $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (izosiyanat) grubuna aittir.



Şekil 5.6:MM-1ve 2-Etilhegzanol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

5.2.2. Dodesil (3-izosiyanato-4-metilfenil)karbamat (MM-2)

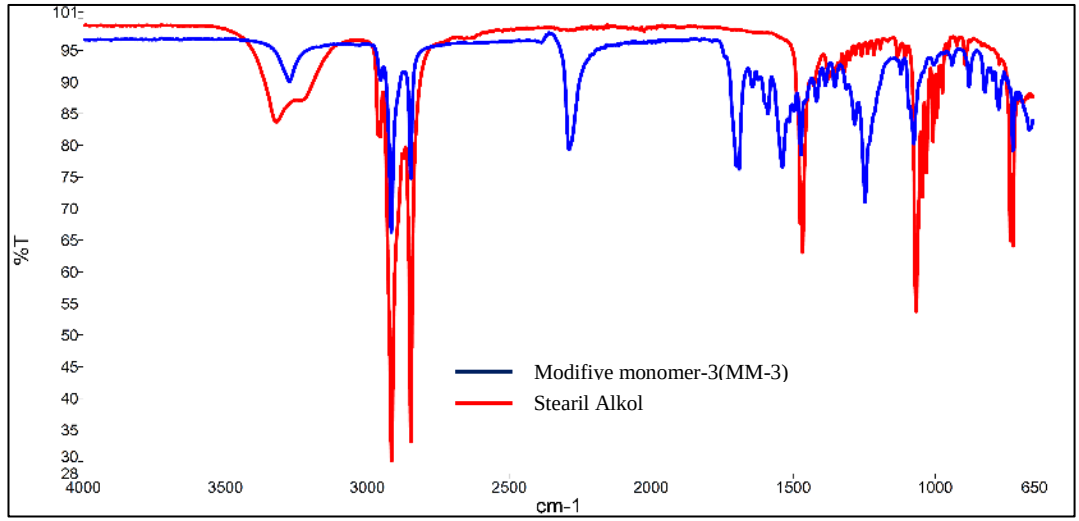
Sentezlenen Modifiye Monomer-2 (MM-2) bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 5.7’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde lauril alkolde gözlemlenen 3120 cm^{-1} dalga boyundaki –OH piki kaybolmuş ve benzer dalga boyunda reaksiyon sonucunda oluşan üretan bağından kaynaklanan –NH titreşimleri oluşmuştur. Ayrıca reaksiyon sırasında oluşan üretan bağına ait karbonil piki 1710 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. 2250 cm^{-1} dalga boyundaki keskin pik ise $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ grubuna aittir.



Şekil 5.7: MM-2 ve Lauil Alkol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

5.2.3. Oktadesil (3-izosiyanato-4-metilfenil)karbamat (MM-3)

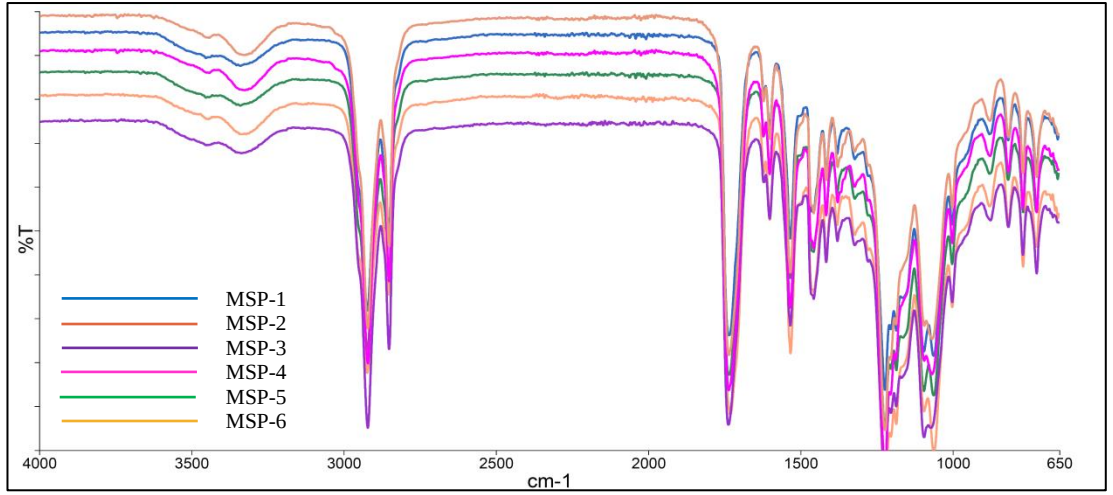
Sentezlenen Modifiye Monomer-3 (MM-3) bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde stearil alkolde gözlemlenen 3120 cm^{-1} dalga boyundaki –OH piki kaybolmuş ve benzer dalga boyunda reaksiyon sonucunda oluşan üretan bağından kaynaklanan –NH titreşimleri oluşmuştur. Ayrıca reaksiyon sırasında oluşan üretan bağına ait karbonil piki 1710 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. 2250 cm^{-1} dalga boyundaki keskin pik ise $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ grubuna aittir.



Şekil 5.8:MM-3 ve Stearil Alkol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

5.3. Modifiye Soya Polioller (MSP)

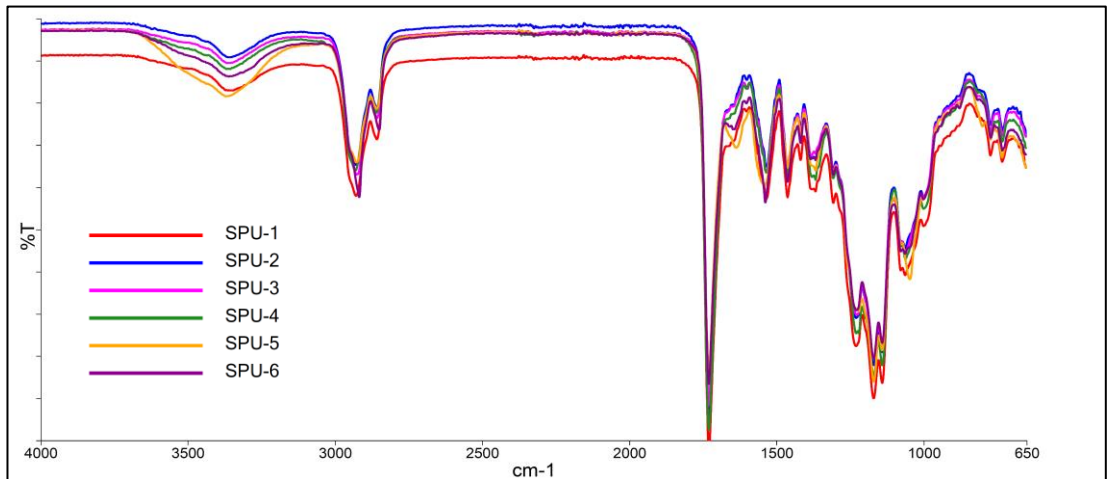
Sentezlenen Modifiye Soya Poliollere ait (MSP-1– MSP-6) FT-IR spektrumları Şekil 5.9’da verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde soya poliolde gözlemlenen 3120 cm^{-1} dalga boyundaki –OH piki şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca Modifiye monomerlerde (MM1-MM-3) 2250 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen karakteristik izosiyanat piki, Modifiye Soya Poliollerde kaybolmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda Modifiye monomerlerdeki fonksiyonel izosiyanat grubu ile Soya Polioldeki hidroksi gruplarının reaksiyona girdiği söylenebilir.



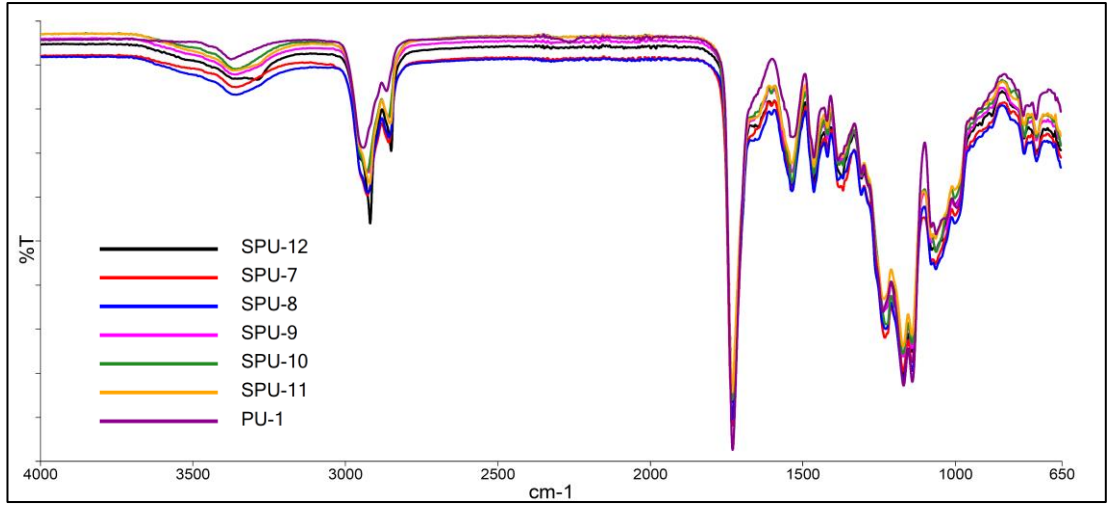
Şekil 5.9: MSP poliollerine ait FT-IR spektrumu.

5.4. Soya Esaslı Poliüretan Dispersiyonları (SPU)

Sentezlenen Soya Esaslı Poliüretan Dispersiyonlarına ait (SPU) FT-IR spektrumları Şekil 5.10 – Şekil 5.11 'de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde 3200-3400 cm^{-1} aralığındaki yayvan pik üre ve üretan bağlarındaki N-H titreşimlerine aittir. 2930-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1700 cm^{-1} bölgesindeki keskin pik üretan bağlarındaki karbonil grubuna, 1675-1700 cm^{-1} frekansındaki pikler ise üre bağlarında bulunan karbonil grubu titreşimlerine aittir.



Şekil 5.10:SPU-1-6 polimerlerine ait FT-IR spektrumları.



Şekil 5.11:SPU-6-12 ve PU-1 polimerlerine ait FT-IR spektrumları.

6. Soya Poliöl Esaslı Poliüretan Dispersiyonlarının (SPU) Özellikleri

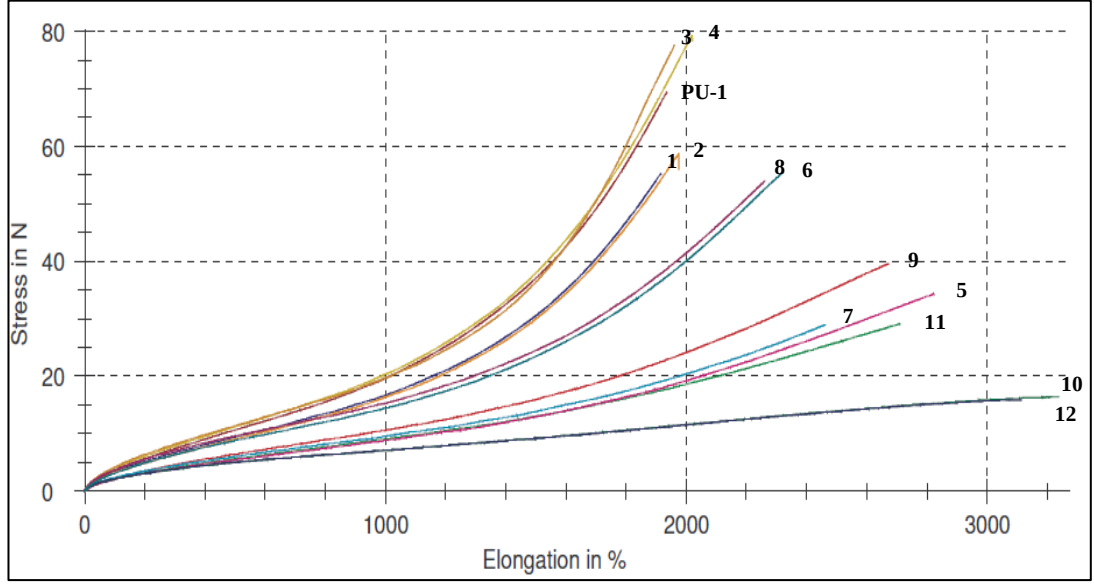
Sentezlenen Soya poliöl esaslı poliüretan dispersiyonlarına (SPU) ait fiziksel özelliklerin incelenmesi için 8x12 cm boyutlarındaki cam panellere 40 gram polimer dispersiyonu döküldü ve oda sıcaklığında 72 saat bekletilerek film oluşturmaları sağlandı. Daha sonra 50 °C'deki etüvde 12 saat daha bekletilerek yapıdaki suyun tamamen uzaklaştırılması sağlandı. Bu filmlerden yararlanılarak polimerlerin su emme oranları, uzama ve kopma kuvveti gibi özellikleri incelendi.

Bunların dışında poliüretanların hidrofobik karakterini incelemek için Temas açısı değerleri ölçüldü. Temas açısını ölçmek için 6x10 cm boyutlarındaki cam paneller, bir beher içindeki poliüretan dispersiyonuna daldırıldı ve 10 sn beklendi. Sonrasında 150 °C'deki etüvde 3 dk bekletilen cam paneller oda sıcaklığına geldikten sonra temas açısı cihazında analiz edildi. Bazı polimerlere ait Temas Açısı görüntüleri Şekil 6.4'te verilmiştir. Tablo 6.1'de elde edilen filmlere ait su emme oranları, uzama, kopma kuvveti ve temas açısı değerleri verilmiştir. Şekil 6.1'de ise polimerlere ait gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir.

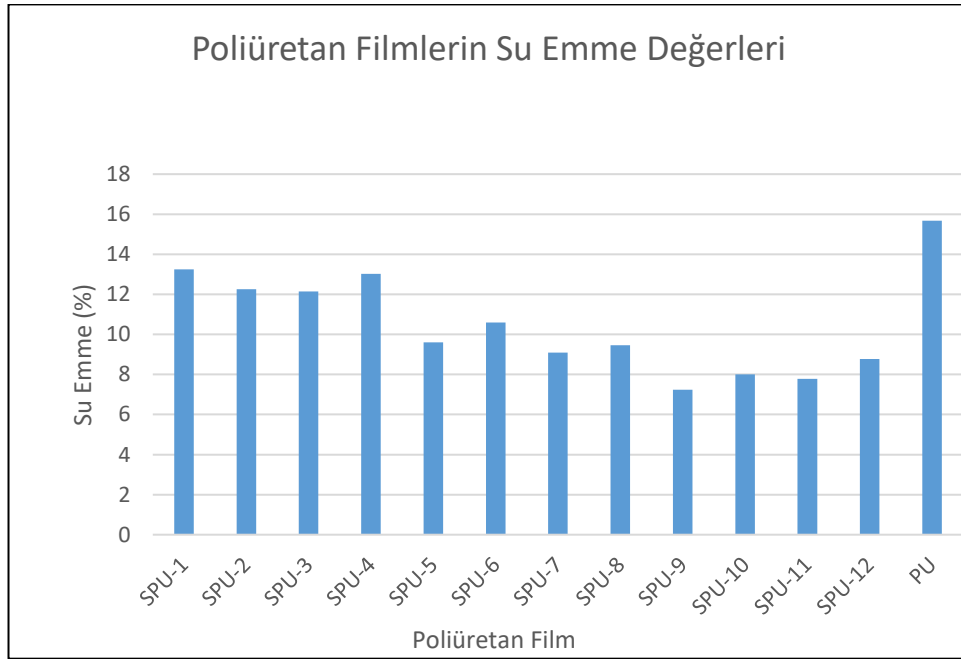
Tablo 6.1: Sentezlenen Polimer Filmlerine ait Su Emme, Uzama, Kopma Kuvveti ve Temas Açısı Değerleri.

Polimer	Su Emme (%)	Uzama (%)	Kopma Kuvveti (N/mm)	Temas Açısı (°)
SPU-1	13,24	1920	11,56	95,15
SPU-2	12,26	1854	10,17	95,75
SPU-3	12,14	2024	13,21	94,24
SPU-4	13,02	2186	12,24	95,68
SPU-5	9,61	2254	9,65	96,20
SPU-6	10,59	2326	6,57	97,28
SPU-7	9,09	2284	7,84	98,80
SPU-8	9,46	2537	6,12	96,34
SPU-9	7,24	2756	5,42	101,68
SPU-10	8,01	2932	4,42	100,94
SPU-11	7,78	2874	5,36	102,70
SPU-12	8,78	3251	4,69	105,84
PU-1	15,67	1850	12,56	85,04

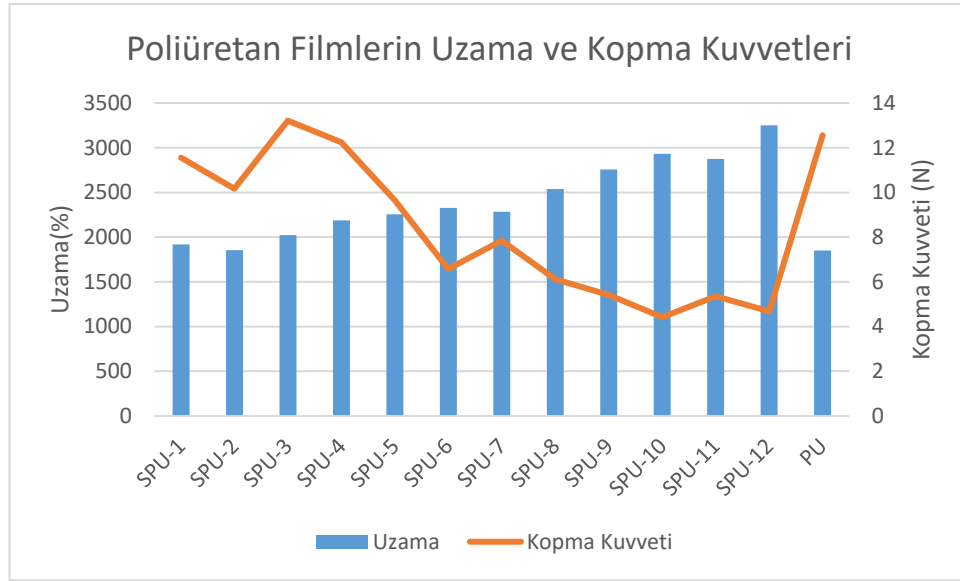
Bu değerlerden faydalanarak elde edilen grafikler Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te verilmiştir.



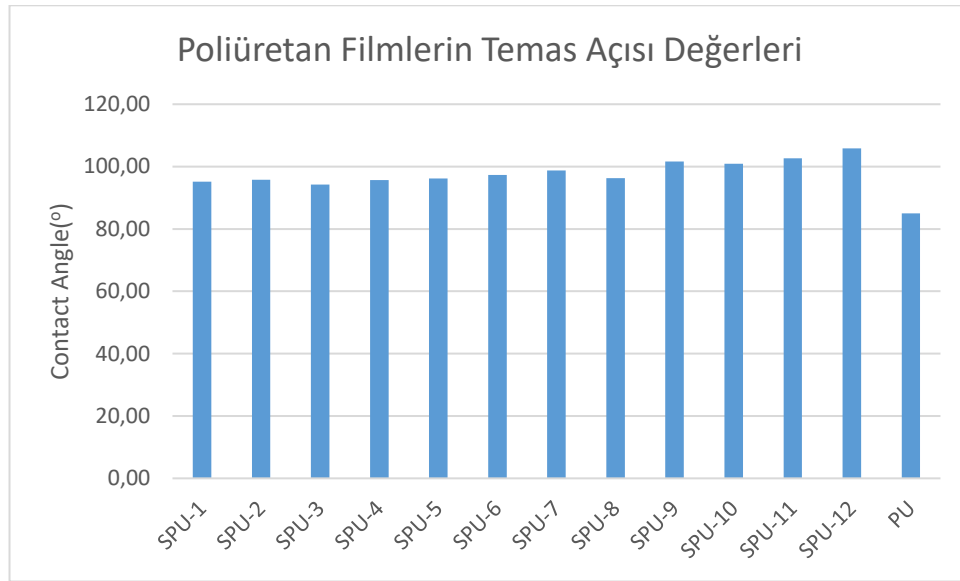
Şekil 6.1: Polimerlerin Gerilim-Gerinim Eğrileri.



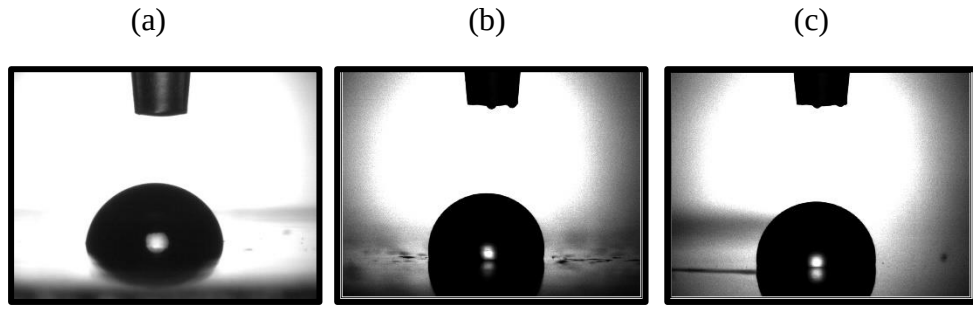
Şekil 6.2: Polimerlerin Su Emme Grafiği.



Şekil 6.3: Polimerlerin Uzama ve Kopma Kuvveti Grafiği.



Şekil 6.4: Polimerlerin Temas Açısı Grafiği.

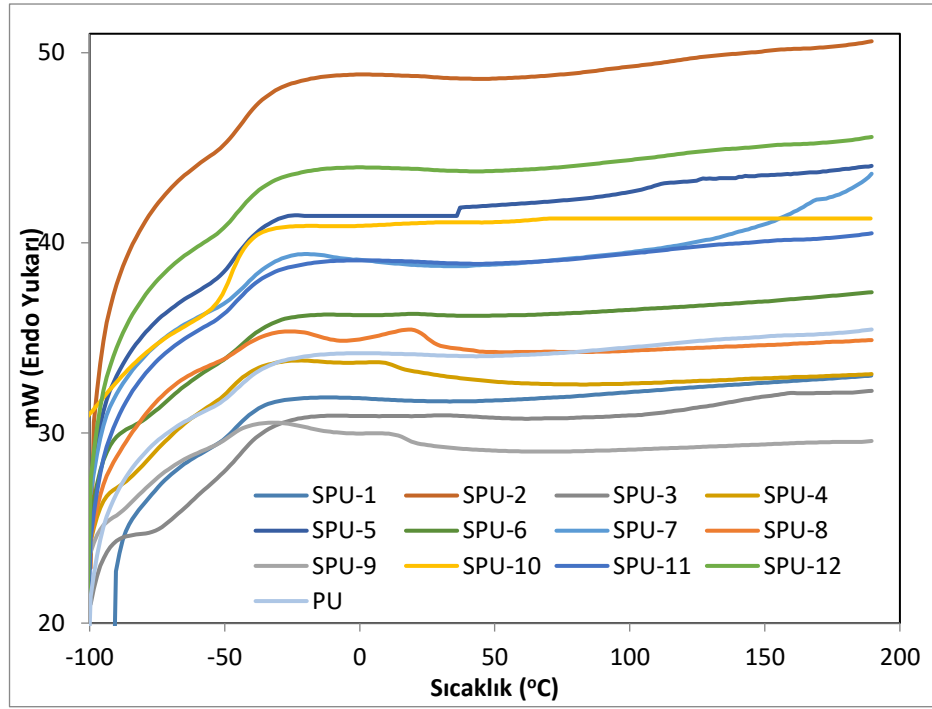


Şekil 6.5: a) PU-1, b) SPU-2 ve c) SPU-11 polimer filmlerine ait Temas Açısı.

Poliüretan filmlerinden alınan örneklerin termal özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak incelendi. Poliüretanlara ait DSC eğrileri Şekil 6.6 'da verildi. Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde (Tablo 6.2) hepsinin oda sıcaklığında elastik bir film yapıda olduğu görülmektedir. Ortalama fonksiyoneliyesi daha yüksek olan poliollerle sentezlenen poliüretanların camsı geçiş sıcaklıklarının biraz daha yüksek olduğu ve bunun sebebinin artan çapraz bağlanma olduğu düşünülmektedir. Ayrıca soya poliollerini modifiye etmede kullanılan modifiye monomerlerde kullanılan yağ alkollerindeki karbon sayısının arttıkça camsı geçiş sıcaklığının azaldığı görülmektedir. Bunun da uzun hidrokarbon segmentlerinin polimer zincirleri arasında serbest hacim yaratmasından ötürü olduğu düşünülmektedir.

Tablo 6.2: Sentezlenen Polimer Filmlerine ait Camsı Geçiş Sıcaklıkları (Tg).

Polimer	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
SPU-1	-43,7
SPU-2	-43,9
SPU-3	-44,2
SPU-4	-45,6
SPU-5	-47,3
SPU-6	-46,5
SPU-7	-45,6
SPU-8	-48,2
SPU-9	-49,5
SPU-10	-49,3
SPU-11	-48,1
SPU-12	-50,3
PU-1	-43,8



Şekil 6.6: Poliüretan Filmlerine ait DSC Eğrileri.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Çevresel kaygılar ve petrol kaynaklarının uzun vadede tükeneceğinin öngörülmesi polimerlerde kullanılan hammaddelerde doğal ve sürdürülebilir alternatif arayışını hızlandırmıştır. Kaplama alanında kullanılan en yaygın polimerlerden olan poliüretanlarda da doğal poliollerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

Bu tez kapsamında soya yağından elde edilen poliollerin, poliüretan dispersiyonu sentezinde kullanılabilirlik potansiyelleri araştırılmıştır. Epoksit içerikli soya yağından elde edilen soya polioller, bir yağ alkolü ve diizosiyanat reaksiyonu ile ortaya çıkan modifiye monomerler aracılığı ile modifiye edildi. Son olarak modifiye edilmiş polioller kullanılarak poliüretan dispersiyonları sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin karşılaştırılması amacı ile %100 poliester poliöl kullanılan bir poliüretan dispersiyonu da sentezlendi.

Modifiye monomer sentezinde kullanılan yağ asidinin karbon uzunluğu, soya poliöl fonksiyonallitesi ve mol oranı gibi parametrelerin poliüretanların hidrofobikliği üzerindeki etkisini incelemek için bir dizi polimer sentezlendi. Yapılan testlerde soya yağı ile modifiye edilmiş poliüretanların genel olarak geleneksel poliester poliöl esaslı ürüne göre su emme değerlerinin daha düşük ve temas açısının daha yüksek olduğu görüldü.

Böylece doğal soya yağından elde edilmiş polioller kullanılarak mevcut poliüretan dispersiyonlarının hidrofobik özelliklerinin arttırılabileceği gözlemlendi. Ayrıca soya esaslı poliüretanların mekanik ve termal özellikler açısından geleneksel poliester poliöl esaslı poliüretanlardan belirgin bir farklılığı olmadığı görüldü.

Bu tez kapsamında elde edilen veriler ışığında kullanılan soya poliölün kullanım oranının arttırılması ve böylece “%100 doğal” olarak nitelendirilebilecek bir polimer elde etmek bir sonraki amaç olacaktır. Ayrıca sentezlenen polimerlerin su iticilik özelliğinin önemli olduğu deri ve tekstil gibi yüzeylerde uygulama sonuçlarının incelenmesine ihtiyaç olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Babu R.P., O'Connor K., Seeram R., (2013) "Current progress on bio-based polymers and their future trends", *Progress in Biomaterials*, 2(1), 8.
- [2] Noreen A., K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, M. J. Saif, (2016) "Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(2), 388-400.
- [3] Park H.-S., Kim D.-W., Hwang K.-H., Yoon B.-S., Wu J.-P., Park J.-W., Hahm H.-S., Im W.-B., (2001), "Preparation and characterization of polyurethane flame-retardant coatings using pyrophosphoric lactone-modified polyesters/isophorone diisocyanate-isocyanurate", *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (12), 2316-2327.
- [4] Butruk-Raszeja B., Zietek P., Ciach T., (2011), "Simple method of fabrication of hydrophobic coatings for polyurethanes", *Central European Journal of Chemistry*, 9(6), 1039-1045.
- [5] Helmer D., Keller N., Kotz F., Stolz F., Greiner C., Nargang T. M., Sachsenheimer K., Rapp B. E., (2017), "Transparent, abrasion-insensitive superhydrophobic coatings for real-world applications", *Scientific Reports*, 7 (1), 15078.
- [6] Holmquist H., Schellenberger S., van der veen I., Peters G., Leonards P., Cousins I., (2016), "Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing", *Environment International*, 91, 251-264.
- [7] Özek Z.H., (2018), "7 - Silicone-based water repellents". In: J.Williams, "Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing", Woodhead Publishing.
- [8] Loghin C., Ciobanu L., Ionesi D., Loghin E., Cristian I. (2018),"1 - Introduction to waterproof and water repellent textiles". In: J.Williams, "Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing", Woodhead Publishing.
- [9] Mequanint K., (2001), "Self-assembling metal coatings from phosphated and silicone-modified polyurethane dispersions", *Doctoral Thesis, University of Stellenbosch*.
- [10] Hanford W., (1940), "Polymeric Material", U.S. Patent 2312966A
- [11] Schmitt F., Wenning A., Weiss J.-V., (1998), "Dimeric isocyanates in polyurethane powder coatings", *Progress in Organic Coatings*, 34 (1), 227-235.

- [12] Mequanint K., (1997), "Polyurethane Dispersions: Synthesis, Characterization and Application for Primers in Coil Coating", Master Thesis, University of Stellenbosch.
- [13] Santis G., (1970), "Polyurethane sealant-primer system", U.S. Patent 3779794A.
- [14] Oertel G., (1993) "Ed. Polyurethane Handbook, 2nd edition", Hanser.
- [15] Ito K., Tsuchida H., Hayashi A., Kitano T., Yamada E., Matsumoto T., (1985), "Reactivity of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Radical Copolymerization", *Polymer Journal*, 17, 827.
- [16] Dounis D. V., Wilkes G. L., (1997), "Structure-property relationships of flexible polyurethane foams", *Polymer*, 38 (11), 2819-2828.
- [17] Mahkam M., Sharifi-Sanjani N., (2003), "Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent", *Polymer Degradation and Stability*, 80 (2), 199-202.
- [18] Weiss K. D., (1997), "Paint and coatings: A mature industry in transition", *Progress in Polymer Science*, 22 (2), 203-245.
- [19] Qi H. J., Boyce M. C., (2005), "Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes", *Mechanics of Materials*, 37 (8), 817-839
- [20] Lu Q.-W., Macosko C. W., (2004), "Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU)", *Polymer*, 45 (6), 1981-1991.
- [21] Yeganeh H., Shamekhi M. A., (2004), "Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability", *Polymer*, 45 (2), 359-365.
- [22] Briscoe B. J., Kelly C. T., (1996), "The effect of structure on gas solubility and gas induced dilation in a series of poly(urethane) elastomers", *Polymer*, 37 (15), 3405-3410.
- [23] Pötschke P., Pionteck J., Stutz H., (2002), "Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins. Part I. Surface tension of melts of TPU model substances and polyolefins", *Polymer*, 43 (25), 6965-6972.
- [24] Xiu Y., Zhang Z., Wang D., Ying S., Li J., (1992), "Hydrogen bonding and crystallization behaviour of segmented polyurethaneurea: effects of hard segment concentration", *Polymer*, 33 (6), 1335-1338.

- [25] Jayakumar R., Nanjundan S., (2005), "Synthesis of zinc-containing poly(urethane-ether)s based on zinc salt of mono(hydroxypentyl)phthalate", *European Polymer Journal*, 41 (7), 1623-1629.
- [26] Pajerski, Anthony & Ahrens, G. (2009), "1K polyurethane for conventional 2K applications", *Paint and Coatings Industry*, 25, 34-40.
- [27] Twitchett H. J., (1974), "Chemistry of the production of organic isocyanates", *Chemical Society Reviews*, 3 (2), 209-230.
- [28] Pellizzer Gabriel L., Zavaglia C., Jardini A., Dias C., Filho R., (2014), "Isocyanates as precursors to biomedical polyurethanes", *Chemical Engineering Transactions*, 38, 253-258.
- [29] Delebecq E., Pascault J.-P., Boutevin B., Ganachaud F., (2013), "On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane", *Chemical Reviews*, 113 (1), 80-118.
- [30] Fukuoka S., Chono M., Kohno M., (1984), "A novel catalytic synthesis of carbamates by oxydative alkoxycarbonylation of amines in the presence of palladium and iodide", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (6), 399-400.
- [31] Touchet T. J., Cosgriff-Hernandez E. M. (2016), "1 - Hierarchal structure–property relationships of segmented polyurethanes". In: Stuart L., Guan J., "Advances in Polyurethane Biomaterials", Woodhead Publishing.
- [32] Britain J. W., Gemeinhardt P. G., (1960), "Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction", *Journal of Applied Polymer Science*, 4 (11), 207-211.
- [33] Wang T.-L., Hsieh T.-H., (1997), "Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas)", *Polymer Degradation and Stability*, 55 (1), 95-102.
- [34] Ma L., Song L., Wang H., Fan L., Liu B., (2018), "Synthesis and characterization of poly(propylene carbonate) glycol-based waterborne polyurethane with a high solid content", *Progress in Organic Coatings*, 122, 38-44.
- [35] Wicks D. A., Wicks Z. W., (2005), "Autoxidizable urethane resins", *Progress in Organic Coatings*, 54 (3), 141-149.
- [36] Wegener G., Brandt M., Duda L., Hofmann J., Kleszczewski B., Koch D., Kumpf R.-J., Orzesek H., Pirkl H.-G., Six C., Steinlein C., Weisbeck M., (2001), "Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry", *Applied Catalysis A: General*, 221 (1), 303-335.
- [37] Abd Elrehim. M, (2004), "Synthesis and Characterization of Hyperbranched poly(urea-urethane)s", *Doctoral Thesis, Technische Universität Dresden*.

- [38] Sonnenschein, M. F. (2014), "Special Topic". In: Sonnenschein, M. F., "Polyurethanes", 1st edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [39] Manvi G. N., Jagtap R. N., (2010), "Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31 (10), 1376-1382.
- [40] Honarkar H., Barmar M., Barikani M., (2016), "New Sulfonated Waterborne Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37 (8), 1219-1225.
- [41] Shin M., Lee Y., Rahman M., Kim H., (2013), "Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method", *Polymer*, 54 (18), 4873-4882.
- [42] Mishra A. K., Mishra R. S., Narayan R., Raju K. V. S. N., (2010), "Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions", *Progress in Organic Coatings*, 67 (4), 405-413.
- [43] Dombrow A., (1957), "Reinhold Plastics Applications Series", 1st edition, Chapman and Hall.
- [44] Lee D. K., Tsai H. B., Yang Z. D., Tsai R. S., (2012), "Polyurethane dispersions derived from polycarbonatediols by a solvent-free process", *Journal of Applied Polymer Science*, 126 (S2), E275-E282.
- [45] Harjunalanen T., Lahtinen M., (2003), "The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions", *European Polymer Journal*, 39 (4), 817-824.
- [46] Chen S.-A., Hsu J.-S., (1993), "Polyurethane anionomers. I. Structure-property relationships", *Polymer*, 34 (13), 2769-2775.
- [47] Lu Y., Larock R. C., (2008), "Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties", *Biomacromolecules*, 9 (11), 3332-3340.
- [48] Rengasamy S., Mannari V., (2013), "Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties", *Progress in Organic Coatings*, 76 (1), 78-85.
- [49] Andjelkovic D. D., Valverde M., Henna P., Li F., Larock R. C., (2005), "Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils—synthesis and their structure–property relationships", *Polymer*, 46 (23), 9674-9685.
- [50] Meier M. A. R., Metzger J. O., Schubert U. S., (2007), "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science", *Chemical Society Reviews*, 36 (11), 1788-1802.

- [51] Williams C. K., Hillmyer M. A., (2008), "Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews", *Polymer Reviews*, 48 (1), 1-10.
- [52] Dai H., Yang L., Lin B., Wang C., Shi G., (2009), "Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethandiol and 1,2-Propanediol", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (3), 261-267.
- [53] Guo A., Cho Y., Petrović Zoran S., (2000), "Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38 (21), 3900-3910.
- [54] Petrović Zoran S., Guo A., Zhang W., (2000), "Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38 (22), 4062-4069.
- [55] Lligadas G., Ronda J. C., Galià M., Cádiz V., (2007), "Poly(ether urethane) Networks from Renewable Resources as Candidate Biomaterials: Synthesis and Characterization", *Biomacromolecules*, 8 (2), 686-692.
- [56] Kong X., Narine S. S., (2007), "Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil", *Biomacromolecules*, 8 (7), 2203-2209.
- [57] Caillol S., Desroches M., Boutevin G., Loubat C., Auvergne R., Boutevin B., (2012), "Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114 (12), 1447-1459.
- [58] Monteavaro Luciane L., Silva Eduardo O., Costa Ana Paula O., Samios D., Gerbase Annelise E., Petzhold Cesar L., (2005), "Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82 (5), 365-371.
- [59] Xia Y., Lu Y., Larock R. C., (2010), "Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols", *Polymer*, 51 (1), 53-61.
- [60] Brasil Márcia C., Gerbase Annelise E., Luca Maria A., Gregório José R., (2007), "Organic-Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84 (3), 289-295.
- [61] Li F., Larock R. C., (2003), "Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil-Styrene-Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization", *Biomacromolecules*, 4 (4), 1018-1025.
- [62] Raghavachar R., Sarnecki G., Baghdachi J., Massingill J., (2000), "Cationic, thermally cured coatings using epoxidized soybean oil", *Journal of Coatings Technology*, 72 (909), 125-133.

- [63] La Scala J., Wool R. P., (2005), "Property analysis of triglyceride-based thermosets", *Polymer*, 46 (1), 61-69.
- [64] Khot Shrikant N., Lascalea John J., Can E., Morye Shantaram S., Williams George I., Palmese Giuseppe R., Kusefoglu Selim H., Wool Richard P., (2001), "Development and application of triglyceride-based polymers and composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (3), 703-723.
- [65] Sharmin E., Ashraf Syed M., Ahmad S., (2007), "Epoxidation, hydroxylation, acrylation and urethanation of *Linum usitatissimum* seed oil and its derivatives", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109 (2), 134-146.
- [66] Behera D., Banthia A. K., (2008), "Synthesis, characterization, and kinetics study of thermal decomposition of epoxidized soybean oil acrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (4), 2583-2590.
- [67] Rengasamy S., Patel J., Mannari V., (2013), "Shedding light on greener resins: UV-curable PU dispersions with renewable content offer high performance", *European Coatings Journal*, (4), 125-129.
- [68] Jain J. P., Sokolsky M., Kumar N., Domb A. J., (2008), "Fatty Acid Based Biodegradable Polymer", *Polymer Reviews*, 48 (1), 156-191.
- [69] Zhong N., Yuan Q., (2012), "Preparation and properties of molded blends of wheat gluten and cationic water-borne polyurethanes", *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (1), 460-469.
- [70] Lozada Z., Suppes Galen J., Tu Y. C., Hsieh F. H., (2009), "Soy-based polyols from oxirane ring opening by alcoholysis reaction", *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (4), 2552-2560.
- [71] Sharmin E., Ashraf S. M., Ahmad S., (2007), "Synthesis, characterization, antibacterial and corrosion protective properties of epoxies, epoxy-polyols and epoxy-polyurethane coatings from linseed and *Pongamia glabra* seed oils", *International Journal of Biological Macromolecules*, 40 (5), 407-422.
- [72] Wang C., Yang L., Ni B., Wang L., (2009), "Thermal and mechanical properties of cast polyurethane resin based on soybean oil", *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (3), 1122-1127.
- [73] Fornof A. R., Onah E., Ghosh S., Frazier C. E., Sohn S., Wilkes G. L., Long T. E., (2006), "Synthesis and characterization of triglyceride-based polyols and tack-free coatings via the air oxidation of soy oil", *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (1), 690-697.
- [74] Alam M., Akram D., Sharmin E., Zafar F., Ahmad S., (2014), "Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article", *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (4), 469-479.

- [75] Petrović Zoran S., Guo A., Javni I., Cvetković I., Hong Doo P., (2007), "Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil", *Polymer International*, 57 (2), 275-281.
- [76] A Gao C., Xu X., Ni J., Lin W., Zheng Q., (2008), "Effects of castor oil, glycol semi-ester, and polymer concentration on the properties of waterborne polyurethane dispersions", *Polymer Engineering & Science*, 49 (1), 162-167.
- [77] A Patel A., Patel C., Patel M. G., Patel M., Dighe A., (2010), "Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content", *Progress in Organic Coatings*, 67 (3), 255-263.
- [78] A Zhong B., Shaw C., Rahim M., Massingill J., (2001), "Novel coatings from soybean oil phosphate ester polyols", *Journal of Coatings Technology*, 73 (915), 53-57.
- [79] Petrović Z. S., Zhang W., Javni I., (2005), "Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis", *Biomacromolecules*, 6 (2), 713-719.
- [80] Hou C. T. (1995), "Microbial Oxidation of Unsaturated Fatty Acids". In: Neidleman S. L, Laskin A. I., Editors, "Advances in Applied Microbiology", Academic Press.
- [81] Earls J. D., White J. E., López L. C., Lysenko Z., Dettloff M. L., Null M. J., (2007), "Amine-cured ω -epoxy fatty acid triglycerides: Fundamental structure–property relationships", *Polymer*, 48 (3), 712-719.
- [82] A Guo Y., Jiang D., Zhang X., Zhang Z., Wang Q., (2010), "Room temperature synthesis of water-repellent polystyrene nanocomposite coating", *Applied Surface Science*, 256 (23), 7088-7090.
- [83] A Chakradhar R. P. S., Dinesh Kumar V., (2012), "Water-repellent coatings prepared by modification of ZnO nanoparticles", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94, 352-356.
- [84] A Mahadik S. A., Pedraza F., Mahadik S. S., (2017), "Comparative studies on water repellent coatings prepared by spin coating and spray coating methods", *Progress in Organic Coatings*, 104, 217-222.
- [85] Shibuichi S., Yamamoto T., Onda T., Tsujii K., (1998), "Super Water- and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure", *Journal of Colloid and Interface Science*, 208 (1), 287-294.
- [86] Akamatsu Y., Makita K., Inaba H., Minami T., (2001), "Water-repellent coating films on glass prepared from hydrolysis and polycondensation reactions of fluoroalkyltrialkoxysilane", *Thin Solid Films*, 389 (1), 138-145.

- [87] Whitney H. M., Poetes R., Steiner U., Chittka L., Glover B. J., (2011), "Determining the Contribution of Epidermal Cell Shape to Petal Wettability Using Isogenic *Antirrhinum* Lines", PLoS ONE, 6 (3), e17576.
- [88] Wu W., Zhu Q., Qing F., Han C. C., (2009), "Water Repellency on a Fluorine-Containing Polyurethane Surface: Toward Understanding the Surface Self-Cleaning Effect", Langmuir, 25 (1), 17-20.
- [89] Callies M., Quere D., (2005), "On water repellency", Soft Matter, 1 (1), 55-61.
- [90] Dechant J., (1985), "Chemical processing of fibers and fabrics. Functional finishes: Part B". In: Lewin M., Stephen B., "Handbook of fiber science and technology. Vol. II.", Marcel Dekker, Inc.
- [91] Baran J. R., (2001), "Fluorinated Surfactants and Repellents: Second Edition, Revised and Expanded Surfactant Science Series", Marcel Dekker, Inc.
- [92] Wang J., Mao G., Ober C. K., Kramer E. J., (1997), "Liquid Crystalline, Semifluorinated Side Group Block Copolymers with Stable Low Energy Surfaces: Synthesis, Liquid Crystalline Structure, and Critical Surface Tension", Macromolecules, 30 (7), 1906-1914.
- [93] Web 1, (2018), https://outdoorindustry.org/pdf/FINAL_ZDHC_P05_DWR%20Research_No_v2012.pdf, (Erişim Tarihi 11/09/2017)
- [94] Franchina, J.G., (2002), "High-Durability, Low-Yellowing Repellent for Textiles", U.S. Patent 6479605B.
- [95] Robert, E., Stuart, R., (1970), "Oil and Water Repellent Polymers", United States Patent 3645990A.
- [96] Jing N., Chen L., (2005), "Highly water repellent fluoropolymer coating", U.S. Patent 8632856B2.
- [97] Castelvetro V., Aglietto M., Ciardelli F., Chiantore O., Lazzari M., Toniolo L., (2002), "Structure control, coating properties, and durability of fluorinated acrylic-based polymers", Journal of Coatings Technology, 74 (928), 57-66.
- [98] Batsanov S. S., (2001), "Van der Waals Radii of Elements", Inorganic Materials, 37 (9), 871-885.
- [99] Logothetis A. L., (1989), "Chemistry of fluorocarbon elastomers", Progress in Polymer Science, 14 (2), 251-296.
- [100] Skotheim, T.A., (1997), "Handbook of Conducting Polymers", 4th edition, CRC Press.
- [101] Renner R., (2006), "The long and the short of perfluorinated replacements", Environmental Science & Technology, 40 (1), 12-13.

- [102] Wang Z., Cousins I. T., Scheringer M., Hungerbühler K., (2013), "Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAAs) and their potential precursors", *Environment International*, 60, 242-248.
- [103] Mark J. E., (2004), "Some Interesting Things about Polysiloxanes", *Accounts of Chemical Research*, 37 (12), 946-953.
- [104] Jones R. G., (1997), "Silicon-Containing Polymers", *Journal of the American Chemical Society*, 119 (38), 9086-9086.
- [105] Frolov Y. L., Voronkov M. G., Strashnikova N. V., Shergina N. I., (1992), "Hydrogen bonding involving the siloxane group", *Journal of Molecular Structure*, 270, 205-215.
- [106] Koch K., Ensikat H.-J., (2008), "The hydrophobic coatings of plant surfaces: Epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly", *Micron*, 39 (7), 759-772.
- [107] Dora S. K., Wandelt K., (2011), "Recrystallization of tubules from natural lotus (*Nelumbo nucifera*) wax on a Au(111) surface", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 261-267.
- [108] Schindler, W.D., Hauser, P.J., (2004), "Chemical Finishing of Textiles", 1st Edition, Woodhead Publishing.
- [109] Fuchs, A., Artner, W., Zwikirsch, B., (2010), "Flourine-Free Aqueous Dispersion for Treating Textile Fabrics", United States Patent 8969492B2.
- [110] Greenberg S. A., Alfrey T., (1954), "Side Chain Crystallization of n-Alkyl Polymethacrylates and Polyacrylates¹", *Journal of the American Chemical Society*, 76 (24), 6280-6285.
- [111] Tang W., Huang Y., Meng W., Qing F.-L., (2010), "Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers capable as highly hydrophobic and oleophobic coating materials", *European Polymer Journal*, 46 (3), 506-518.
- [112] Hu, J., Nie, K., Meng, Q., Zheng, G., (2007), "Multifunction Finishing Liquids Containing Dendrimers and the Application of the Liquids in Textile Finishing", United States Patent 20080282480A1.
- [113] Atav R., Bariş B., (2016), "Dendrimer Technology for Water and Oil Repellent Cotton Textiles". In: J.Williams, "Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing", Woodhead Publishing.
- [114] Hedegard A., (2014), "Durable Oil and Water Repellent Outdoor Fabrics by Atmospheric Plasma Treatment", Master Thesis, Chalmers University of Technology.

ÖZGEÇMİŞ

Emrah Soner ÖZDEŞ, 1 Mart 1987 tarihinde İstanbul’da doğdu. Lise eğitimini Özel Amerikan Robert Lisesinde bitirdi. Lisans eğitimini 2006 yılında başladığı Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümünü 2010 yılında başarıyla tamamlayıp lisansüstü eğitimine 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı.