



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ÇEVRE DOSTU SU BAZLI POLİÜRETAN NANOKOMPOZİT
VERNİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE FİLM
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
SONGÜL DUZAN**

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ YASEMİN TAMER

**YALOVA
HAZİRAN 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ÇEVRE DOSTU SU BAZLI POLİÜRETAN NANOKOMPOZİT VERNİKLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SONGÜL DUZAN
205101002

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ YASEMİN TAMER

YALOVA
HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Songül DUZAN



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını ve güler yüzlülüğünü asla esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Yasemin Tamer'e teşekkür ederim. İş hayatım ile birlikte yüksek lisans sürecimi yürütmem konusunda beni destekleyen ve akademik anlamda kendimi geliştirdiğim için takdirini hep hissettiğim sayın yöneticim Ragıp Rüştü Başer'e, tez sürecim boyunca motivasyon ve yardımıyla her zaman yanımda olan iş ve yakın arkadaşım Gülşah Demirak'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2021/YL/0022) teşekkür ederim.

Haziran – 2022

Songül DUZAN





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Su Bazlı Poliüretan.....	5
2.1.1. Su bazlı poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler	5
2.1.1.1. Poliöl	5
2.1.1.2. İzosiyanatlar	13
2.1.1.3. Zincir uzatıcılar	13
2.1.1.4. Katalizörler.....	14
2.1.1.5. Emülgatörler.....	14
2.1.2. Su bazlı poliüretan çeşitleri	15
2.1.2.1. Katyonik su bazlı poliüretan	15
2.1.2.2. Anyonik su bazlı poliüretan	15
2.1.3. Su bazlı poliüretan dispersiyonların sentez yöntemleri	16
2.1.3.1. Prepolimer prosesi.....	16
2.1.3.2. Aseton prosesi	16
2.1.3.3. Ketamin prosesi.....	17
2.1.3.4. Ketazin prosesi	17
2.1.3.5. Eriyik dispersiyon prosesi	17
2.1.3.6. Katı maddelerin kendiliğinden dispersiyon prosesi	18
2.1.4. Silan fonksiyonel su bazlı poliüretan dispersiyonlar	18
2.1.5. Su bazlı poliüretan nanokompozitler	20
2.1.5.1. Nanokristalin selüloz.....	20
2.2. Vernik.....	21
2.2.1. Poliüretan vernik.....	21
2.2.2. Akrilik vernik.....	21
2.2.3. Su bazlı vernik	22



3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1. Kullanılan Malzemeler	25
3.2. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonlarının Hazırlanması.....	25
3.2.1. Üzüm çekirdeği yağından poliöl eldesi	25
3.2.2. Nanokristalin selülozun fonksiyonlandırılması	26
3.2.3. Su bazlı poliüretan dispersiyonların sentezi ve filmlerin eldesi	26
3.2.4. Su bazlı poliüretan nanokompozit dispersiyonların sentezi	29
3.2.5. Su bazlı poliüretan vernik formülasyonlarının geliştirilmesi	31
3.3. Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar.....	32
3.3.1. UÇYOL poliölünün karakterizasyonu.....	32
3.3.1.1. FTIR-ATR analizi	32
3.3.1.2. ¹ H-NMR analizi	32
3.3.1.3. Molekül ağırlığı analizi	32
3.3.1.4. Hidroksil değeri analizi	32
3.3.2. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının analizi.....	33
3.3.2.1. Katı madde miktarının belirlenmesi.....	33
3.3.2.2. pH analizi	33
3.3.2.5. Yoğunluk analizi	33
3.3.2.3. Tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizi	33
3.3.2.4. Yüzey gerilim analizi	34
3.3.3. Su bazlı poliüretan filmlerinin analizi	34
3.3.3.1. FTIR-ATR analizi	34
3.3.3.2. Çapraz bağlanma yoğunluğu tayini.....	34
3.3.3.3. DSC analizi	35
3.3.3.4. TGA analizi.....	35
3.3.3.5. XRD analizi.....	35
3.3.3.6. Çekme testi analizi	35
3.3.3.7. SEM analizi.....	36
3.3.3.8. Temas açısı ölçümleri	36
3.3.3.9. Şişme özelliklerinin belirlenmesi.....	36
3.3.4. Su bazlı poliüretan verniklerin analizi.....	36
3.3.4.1. Vernik filmlerinin görünümü	36
3.3.4.2. Anti-Adezyon analizi	38
3.3.4.3. Su Dayanımı analizi	38
3.3.4.4. Kurşun kalem sertliği analizi	38



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Bitkisel Yağ Bazlı Poliol Karakterizasyonu.....	39
4.1.1. FTIR analizi	39
4.1.2. GPC analizi.....	40
4.1.3. ¹ H-NMR analizi	40
4.1.4. UCYOL poliolünün hidroksil değeri analizi	41
4.2. AEAPTMS ile Modifiye Edilmiş NCC Karakterizasyonu.....	42
4.2.1. FTIR-ATR analizi.....	42
4.2.1. XRD analizi	43
4.3. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonların Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi.....	44
4.3.1. Katı madde içeriği.....	45
4.3.2. pH değerleri ve yoğunluk	46
4.3.3. Tanecik boyutu ve dağılımı	47
4.3.4. Yüzey gerilimi	48
4.4. Su Bazlı Poliüretan Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi	49
4.4.1. FTIR analizi	49
4.4.2. Çapraz bağ derecesi	51
4.4.3. DSC analizi	52
4.4.4. TGA analizi	53
4.4.5. XRD analizi	55
4.4.6. Çekme testi	56
4.4.7 SEM analizi	58
4.4.8 Temas açısı	60
4.4.9 Şişme deneyleri.....	61
4.5. Su Bazlı Poliüretan Verniklerin Karakterizasyonu	62
4.5.1. Görünüm.....	62
4.5.2. Anti-Adezyon özelliği	63
4.5.3. Su dayanımı	64
4.5.4. Kurşun kalem sertliği	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	66

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

V	: Çözelti hacmi (ml)
ml	: Mililitre
kg	: Kilogram
g	: gram
%	: Yüzde
N	: Newton
kN	: Kilo Newton
sn	: Saniye
λ	: Dalga boyu, Lamda
nm	: Nanometre
cm ³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
°C	: Santigrat derece
m ²	: Metrekare
Mpa	: Mega paskal
kPa	: Kilo pascal
θ	: Teta



KISALTMALAR

AEAPTMS	: [3-(2-Aminoetil)aminopropil]trimetoksisilan
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
CAPU	: Katyonik Su Bazlı Poliüretan
DMPA	: 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDA	: Etilendiamin
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IPDI	: İzofor Diizosiyanat
NCC	: Nanoselüloz Kristal
PU	: Poliüretan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SNCC	: AEPTMS ile Fonksiyonlandırılmış NCC
TEA	: Trietilamin
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UCY	: Üzüm Çekirdeği Yağı
UCYOL	: Üzüm Çekirdeği Yağı Bazlı Poliol
VOCs	: Uçucu Organik Bileşikler
WPU	: Su Bazlı Poliüretan Dispersiyon
XRD	: X-Işını Kırınım Yöntemi



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1 Üzüm çekirdeği yağının yağ asidi bileşimi	8
Tablo 3.1 Poliüretan sentezi bileşenleri ve miktarları (g)	28
Tablo 3.2 Su bazlı poliüretan vernik eldesinde kullanılan katkı malzemeleri ve miktarları (g)	32
Tablo 4.1 Poliüretan dispersiyonların tanecik boyutu ve zeta potansiyeli değerleri.....	48
Tablo 4.2 Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının özellikleri	49
Tablo 4.3 Poliüretan dispersiyonların çapraz bağ dereceleri	51
Tablo 4.4 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerin DSC eğrilerinden belirlenen termal özellikleri	53
Tablo 4.5 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin termal bozunma verileri	55
Tablo 4.6 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin mekanik özellikleri.....	58
Tablo 4.7 Suyun WPU filmleri ile yaptığı temas açıları.....	61
Tablo 4.8 Saf ve NCC/SNC içeren WPU filmlerinin şişme deneyi sonuçları	62
Tablo 4.9 Su bazlı poliüretan verniklerin özellikleri	63



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Poliüretan sentezinin genel gösterimi [10]	2
Şekil 2.1 Trigliseritlerin yapısı [36]	7
Şekil 2.2 Bitkisel yağ bazlı polioller için üretim yöntemleri [46]	10
Şekil 2.3 Tiyol-en reaksiyonunun genel gösterimi	12
Şekil 2.4 Alifatik izosiyanatlar [58]	13
Şekil 2.5 TEA ile DMPA'nın nötralizasyon reaksiyonu [25].....	15
Şekil 2.6 Hibrit su bazlı poliüretan sentezi [76].....	19
Şekil 3.1 Tiyol-en fotoklik reaksiyonu ile üzüm çekirdeği yağı bazlı poliölün eldesi.....	26
Şekil 3.2 Poliüretan sentez düzeneği.....	27
Şekil 3.3 AEAPTMS ile modifiye edilmiş su bazlı poliüretanların sentez şeması	29
Şekil 3.4 AEAPTMS gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları üzerinden çapraz bağlı WPU film yapısının oluşumu.....	31
Şekil 3.5 Krüss marka tensiyometre (K-20).....	34
Şekil 3.6 Soxhlet ekstraksiyon düzeneği.....	35
Şekil 3.7 Film kabına dökülen poliüretan verniklerin gösterimi.....	37
Şekil 3.8 Sırasıyla WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 su bazlı poliüretan nanokompozit vernik filmleri.....	37
Şekil 3.9 Vernik uygulanmamış ahşap örnekler	37
Şekil 3.10 Ahşaplara fırça ile poliüretan vernik uygulanması	38
Şekil 4.1 UCY bileşiği ve UCYOL poliölünün FTIR spektrumları.....	39
Şekil 4.2 UCY bileşiği ve UCYOL poliölünün GPC kromatogramları.....	40
Şekil 4.3 UCY bileşiği ve UCYOL poliölünün ¹ H-NMR spektrumları.....	41
Şekil 4.4 Ünilever yöntemi ile OH değeri tayini	42
Şekil 4.5 NCC'nin AEAPTMS ile modifikasyonunun şematik gösterimi.....	42
Şekil 4.6 NCC ve SNCC yapılarına ait FTIR spektrumları	43
Şekil 4.7 NCC ve SNCC yapılarına ait XRD spektrumları	44
Şekil 4.8 Üretim sonrası su bazlı poliüretan dispersiyonlar.....	45
Şekil 4.9 2 ay sonrasında gözlenen poliüretan dispersiyonlar	45
Şekil 4.10 Saf ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin FTIR spektrumları	50
Şekil 4.11 Saf ve NCC/SNCC içeren WPU dispersiyonlarının FTIR spektrumları.....	50
Şekil 4.12 Saf WPU dispersiyonunun detaylı FTIR spektrumu	51



Şekil 4.13 Farklı oranlarda NCC ve SNCC içeren WPU filmlerinin DSC diyagramları	52
Şekil 4.14 WPU filmlerine ait TGA eğrileri	54
Şekil 4.15 Farklı oranlarda NCC ve SNCC içeren WPU filmlerinin X-ışını kırınım diyagramları.....	56
Şekil 4.16 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin gerilim-gerinim eğrileri	57
Şekil 4.17 Saf ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.18 Su damlalarının WPU filmleri ile yaptıkları temas açıları.....	60
Şekil 4.19 Vernik uygulanmamış ahşap örnekler	63
Şekil 4.20 Sırasıyla WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 vernikleri uygulanmış ahşap örnekler.....	63





ÇEVRE DOSTU SU BAZLI POLİÜRETAN NANOKOMPOZİT VERNİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ahşap malzemelerin uzun yıllar sorunsuz bir şekilde kullanılabilmesi ve geliştirilmesi için çeşitli vernik ve kaplama malzemeleri kullanılmaktadır. Yüzey kaplama endüstrisinde önemli polimer sınıflarından birini oluşturan su bazlı poliüretanlar (WPU), oda sıcaklığında film oluşturabilme, üstün performans özelliği ve yapısal kontrol edilebilirlik avantajları ile minimum uçucu organik bileşen gereksinimlerini karşılayan çevre dostu bir malzeme olarak oldukça önem kazanmıştır. Son zamanlarda dünya ham petrol stoklarındaki hızlı azalış ve artan ham petrol fiyatları sebebiyle, yenilenebilir ve düşük maliyetli olmaları ve kolaylıkla modifiye edilebilmelerinden dolayı bitkisel kaynaklı yağlardan elde edilen poliollerin poliüretan üretiminde kullanımı sürdürülebilir gelişme için çok önemlidir. Diğer taraftan, su bazlı poliüretanların zayıf özelliklerinin iyileştirilerek kaplama uygulamalarında daha uzun süreli koruma ve dayanıklılık sağlamak amacıyla yeni ürün formülasyonlarının geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, bitkisel kaynaklı bir polioller kullanılarak, nanokristalin selüloz (NCC) ile takviyelendirilmiş kendi kendine çapraz bağlanabilen, üstün mekanik özelliklere sahip çevre dostu su bazlı poliüretan vernik malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında üzüm çekirdeği yağından tiyol-en reaksiyonu ile hidroksil sayısı 210 KOH/mg olan ve molekül ağırlığı 2075 g mol^{-1} olan polioller (UCYOL) eldesi gerçekleştirilmiş olup yapısı FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri ile ortaya konulmuştur. Elde edilen polioller ve izosiyanat olarak izoforon diizosiyanat (IPDI) kullanılarak bir diamin zincir uzatıcı olan [3-(2-aminoetil) amino propil] trimetoksisilan (AEAPTMS) varlığında kendi kendine çapraz bağlanan su bazlı poliüretan dispersiyonları (WPU) hazırlanmıştır. İstenilen özelliklerde kararlı WPU dispersiyonlarının elde edilebilmesi için optimum sentez koşullarını belirlemek amacıyla öncelikle bir seri deney yapılmıştır. Polioller/izosiyanat oranı 1/3 olarak sabit tutulmuş ve tüm deneyler için bu oran kullanılmıştır. NCC içeren WPU nanokompozitlerinin hazırlanmasında WPU matris ile NCC arasındaki etkileşimi arttırmak için, NCC nanotanecekleri AEAPTMS ile modifiye edilmiştir (SNCC). Modifikasyon işleminin elde edilen son ürün özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için, 3 farklı oranda NCC ve SNCC içeren WPU dispersiyonları hazırlanmıştır. Fonksiyonlu nanotanecek içeriğinin elde edilen WPU dispersiyonlarının ve filmlerinin fiziksel, mekanik ve termal özelliklerine etkisi çeşitli karakterizasyon metotları kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Genel olarak, SNCC ilavesinin WPU filminin çekme dayanımını, hidrofobikliğini, su direncini ve termal stabilitesini arttırdığı gözlenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen çeşitli su bazlı poliüretan dispersiyonların vernik olarak kullanılabilirliklerini test etmek üzere WPU dispersiyonlarına vernik yardımcı maddeleri olan ıslatıcı, köpük kesici, yapışma arttırıcı ve yardımcı çözücü eklenerek su bazlı vernik formülasyonları hazırlanmıştır. Elde edilen su bazlı vernik filmlerinin yüzey görünümü, su direnci, anti-adezyon özelliği ve kurşun kalem sertliği gibi özellikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Su bazlı poliüretan, Bitkisel yağ esaslı polioller, Nanokristalin selüloz, Kendiliğinden çapraz bağlanma, Vernik.



DEVELOPMENT OF ECO-FRIENDLY WATER-BASED POLYURETHANE VARNISH AND INVESTIGATION OF FILM PROPERTIES

ABSTRACT

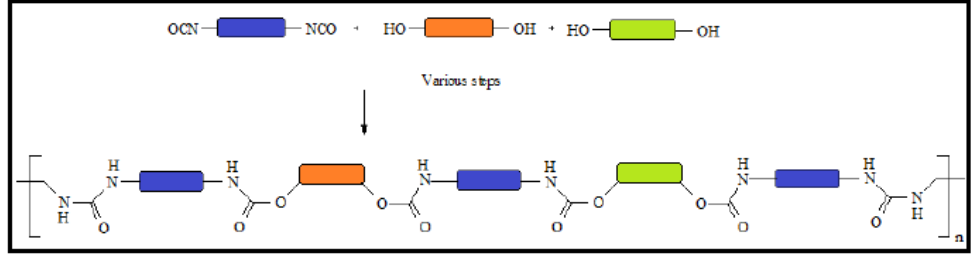
Various varnishes and coating materials are used to ensure that wood materials can be used and developed without any problems for many years. Water-based polyurethanes (WPU), one of the important polymer classes in the surface coating industry, have gained importance as an environmentally friendly material that meets the minimum volatile organic component requirements with the advantages of film forming at room temperature, superior performance and structural controllability. Due to the rapid decrease in world crude oil stocks and increasing crude oil prices recently, the use of polyols obtained from vegetable oils in polyurethane production is very important for sustainable development because they are renewable, low cost and can be easily modified. On the other hand, it is of great importance to develop new product formulations in order to improve the weak properties of water-based polyurethanes and provide longer-term protection and durability in coating applications.

In this thesis, it was aimed to develop environmentally friendly, plant-derived polyol-based and nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced water-based polyurethane varnish materials with superior mechanical properties. In the first stage of the study, polyol (UCYOL) with a hydroxyl number of 210 KOH/mg and a molecular weight of 2075 g mol⁻¹ was obtained by the thiol-ene reaction from grape seed oil, and its structure was revealed by FTIR and 1H-NMR analyses. Self-crosslinking water-based polyurethane dispersions (WPU) were synthesized in the presence of a diamine chain extender [3-(2-aminoethyl) amino propyl] trimethoxysilane (AEAPTMS) using the resulting polyol and isophorone diisocyanate (IPDI) as the isocyanate. In order to obtain stable WPU dispersions with desired properties, firstly, a series of experiments were carried out to determine the optimum synthesis conditions. The polyol/isocyanate ratio was kept constant as 1/3, which was used for all experiments. In order to increase the interaction between the WPU matrix and NCC in the preparation of NCC-containing WPU nanocomposites, NCC nanoparticles were modified with AEAPTMS to give SNCC-containing WPUs. WPU dispersions containing three different ratios of NCC and SNCC were prepared to investigate the effect of the modification process on the final product properties. The impact of functional nanoparticle content on the physical, mechanical and thermal properties of the obtained WPU dispersions and films was investigated in detail using various characterization methods. In general, it was observed that the addition of SNCC increases the tensile strength, hydrophobicity, water resistance and thermal stability of the WPU film. In order to test the usability of various water-based polyurethane dispersions obtained at the end of the study as varnish, water-based varnish formulations were prepared by adding auxiliary varnish agents such as wetting agent, defoamer, adhesion promoter and additional solvent to WPU dispersions. The surface appearance, water resistance, anti-adhesion properties and pencil hardness of the obtained water-based varnish films were determined.

Keywords: Waterborne polyurethane, Vegetable oil-based polyol, Nanocrystalline cellulose, Self-crosslinking, Varnish.

1. GİRİŞ

Her geçen gün yüksek performans gösteren, kolay uygulanabilir ve çevreci polimerik malzeme arayışı artmaktadır. 1937 yılında Otto Bayer tarafından keşfedilen poliüretanlar, sürekli büyüyen bir endüstri oluşturmuş ve beraberinde bu özellikleri karşılayan Poliüretan dispersiyonlar geliştirilmiştir. Poliüretan mükemmel tokluğa, aşınma direncine ve düşük sıcaklıkta darbe direncine sahiptir [1-3] ve bu nedenle esnek film ve kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Poliüretanlar, kimyasal yapılarının çeşitlendirilmesiyle geniş bir yelpazeye sahip olan polimer sınıfıdır. Genel olarak uçucu organik bileşiklere sahip olması sonucu çevresel ve insan sağlığı konusunda risk taşıması nedeniyle, yerini minimum uçucu organik bileşen (VOC) gereksinimlerini karşılayan Su Bazlı Poliüretanlara bırakmıştır [4,5]. Son yıllarda su bazlı poliüretanlar (WPU), yanmazlık, oda sıcaklığında film oluşturma, yüksek esneklik, yapısal kontrol edilebilirlik avantajı, minimum uçucu organik bileşen (VOC) gereksinimlerini karşılayan çevre dostu bir malzeme olması nedeniyle dikkat çekmiştir. Üretiminin kolaylığı, çevre mevzuatlarına uygun oluşu, yüksek moleküler ağırlık, düşük viskozite, iyi uygulanabilirlik, atmosfere solvent emisyonlarının azaltılmasına yönelik çevresel husus özellikleri ile geniş bir uygulama yelpazesinde önem kazanarak [6,7] kaplamalarda, yapıştırıcılarda, mürekkeplerde, deri kaplamasında, tekstil kompozitleri vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliüretanlar, sentezleri sırasında kullanılan hammaddelerin değişmesiyle çok bileşenli sisteme sahip olabilirler. Poliüretanlar iki ya da daha fazla hidroksil grubu içeren diol veya poliol ile iki ya da daha fazla izosiyanat grubu içeren diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu oluşurlar [8]. Kimyasal yapı olarak poliüretanlar yumuşak ve sert olmak üzere iki ayrı bölümden oluşmaktadır. Yumuşak kısmı Polioller olarak adlandırılan oligomerik dioller oluştururken, sert kısmı ise izosiyanat ve zincir uzatıcılar oluşturmaktadır. Yumuşak ve sert segmentlerin dağılımı ile oynanarak malzemenin fiziksel, mekanik özellikleri ve biyouyumluluğu çeşitlendirilebilir [9]. Sentez sırasında yardımcı olarak poliüretanların çeşitliliğini sağlamak için kullanılan bileşenler ise zincir uzatıcılar, katalizörler, emülgatörler, stabilizatörler, nötralleştiriciler ve yüzey aktif maddeler olarak sıralanmaktadır. Aşağıdaki şekilde polimer sentezinin genel gösterimi yer almaktadır [10].



Şekil 1.1 Poliüretan sentezinin genel gösterimi [10]

Poliüretan üretiminde kullanılan diizosiyanat ve diol başlangıç malzemelerinin çoğu, petrol bazlı kaynaklardan elde edilmektedir. Dünyanın ham petrol stoğunun tükenmesi ve artan çevresel kaygılarla birlikte, küresel ölçekte çabalar, petrol bazlı muadillerinin yerini alacak yeni polioller için yenilenebilir bir kaynak bulmaya adanmıştır [11]. Bunlar arasında, düşük toksisite göstermeleri, düşük maliyetli olmaları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve ulaşılabilirliklerinden dolayı bitkisel kaynaklı yağlar (Ayçiçek yağı, üzüm çekirdeği yağı, keten tohumu yağı, soya yağı, zeytinyağı, mısır yağı vb.) sürdürülebilir gelişme için çok önemlidir. Ancak yaygın olarak kullanılan ve sıklıkla gıda olarak tüketilen ayçiçek, soya, keten tohumu yağlarının bu amaca yönelik üretimi sınırlı tarım alanlarının amaç dışı kullanımını gerektireceğinden alternatif başka kaynaklar üzerine olan ilgi giderek artmaktadır.

Uygun ekolojik ve iklim özelliklerine sahip olması nedeniyle ülkemiz, bağcılık alanında dünyanın en önemli ülkelerinden biri olup yıllık ortalama 4 milyon ton üzüm üretimi ile dünyada 6. sırada yer almaktadır. Bu üzümün sanayide üzüm suyu, pekmez, şıra, sirke ve şarap gibi çeşitli ürünler üretmek üzere işlenmesi sonucu yaklaşık yüzde 25'i atık olarak ayrılmaktadır. Çevreye çöp olarak atılacak olan açığa çıkan bu üzüm posasındaki çekirdek ve kabuk atıklarının değerlendirilerek ülke ekonomisine kazandırılması sağlanmalıdır. Üzüm çekirdeğinin yaklaşık %15-20 oranında yağ içerdiği ve atık üzüm çekirdeklerinden elde edilen üzüm yağının protein, karbonhidrat ve fenolik bileşikler bakımından da oldukça zengin olduğu bilinmektedir. Üzüm çekirdeği yağı bu sebeple kozmetik ve yağ sanayi gibi çeşitli sanayi kollarında üretimde yer alabilmektedir. Bu çalışmada, ülkemizde önemli derecede üretim kapasitesine sahip olan bu endüstride üzümün işlenmesi sonucunda açığa çıkan çekirdek atıklarından elde edilen üzüm çekirdeği yağının poliüretan sanayinin ana bileşeni olan poliollerde kullanılması ile hem ticari ürünlere alternatif bir ürün üretilecek olup hem de bu atıkların değerlendirilmesi ile katma değeri daha yüksek ürün elde edilmiş olacaktır.

Üzüm çekirdeği yağı yapısında yüksek oranda doymamışlık içerdiğinden dolayı poliüretan sanayinde farklı yapıdaki poliollerin eldesi için umut vadetmektedir. Bu çalışmada, üzüm çekirdeği yağından poliöl eldesinde çift bağların epoksidasyonu ve daha sonra hidroliz edilmesini içeren klasik yöntemle alternatif olarak çözücü içermemesi, yüksek verimliliğe sahip olması, tek adımda ilerlemesi, kısa reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyması ve kolay saflaştırılabilmesi nedeniyle daha çevreci bir yöntem olan tiyol-en reaksiyonu kullanılmıştır.

Diğer taraftan, poliüretan malzemelerin darbe dayanımlarının iyi olmaması, düşük aşınma dirençleri ve çevresel etkileşimleri kaplama uygulamalarını sınırlandırmakta ve daha uzun ömürlü, kalıcı estetik özellik kazandırma gibi iyileştirmelere ihtiyaç duymaktadırlar. Aynı zamanda kaplama endüstrisinin sürekli iyileştirme ihtiyacının karşılanması ve ahşaba daha fazla koruma ve dayanıklılık sağlayan yeni ürün formülasyonlarının geliştirilmesi için nanoteknoloji güçlü bir alternatif oluşturmaktadır. Bu konudaki literatür çalışmaları incelendiğinde yapıya organik veya inorganik esaslı farklı nanotaniciklerin eklenmesiyle hazırlanan su bazlı poliüretanlardan film veya kaplama formülasyonları geliştirilebilmektedir [12-16]. Günümüzde üzerine birçok çalışma yapılan ve biyo-takviye özelliğiyle karşımıza sıkça çıkan nanokristalin selüloz (NCC), doğal ve çevre dostu bir tür biyopolimerdir ve kristal yapısı ve üstün özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [17,18]. Uygun bir polimer matrisi ile birlikte, selüloz nanolif ağı, üstün özelliklere sahip biyo-bazlı kompozitler sentezlemek için bir takviye malzemesi olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Son zamanlarda nanokristalin selüloz ve su bazlı poliüretanlar ile sentezlenen nanokompozitler, çekme mukavemeti ve Young modülündeki gelişmeler nedeniyle çok dikkat çekmiştir [19-21]. Su bazlı poliüretan matrisin nanokristalin selüloz ile katkılandırılmasının mekanik dayanımı iyileştirilmiş üstün performans özellikleri gösteren bir poliüretan vernik üretilmesine olanak sağlayacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada üzüm çekirdeği yağından elde edilen bitkisel kaynaklı bir poliöl kullanılarak, kendi kendine çapraz bağlanabilen, üstün mekanik özelliklere sahip, çevre dostu su bazlı poliüretan vernik malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Silan grupları içeren bir zincir uzatıcının ve fonksiyonlandırılmış nanokristalin selülozun yapıya katılması ile elde edilecek vernik malzemesinin gelişmiş mekanik özelliklere sahip olması, güçlü yapışma performansı göstermesi ve suya karşı dayanıklı olması beklenilmektedir.



2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Su Bazlı Poliüretan

Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının hazırlanması için çeşitli işlemler geliştirilmiştir. Bu işlemlerin tümünde, ilk adım olarak; uygun diollerin veya poliollerin (genellikle polieterler veya poliesterler gibi makrodioller), diizosiyanat veya poliizosiyanat ile bir emülgatör varlığında reaksiyona sokulmasıyla orta moleküler ağırlıklı bir polimer (prepolimer) oluşturulur. Sonrasında ise prepolymer zinciri uzatılır ve hidrofilik çözücü gruplar ile suda farklı yollarla dispers hale getirilir [22]. Poliüretan omurgasında tekrarlayan ana birimler üretan grupları olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca bu omurga üre, eterler, esterler ve bazı aromatik bileşikler gibi başka gruplara da sahip olabilmektedir [23].

Poliüretan partikülleri genellikle suda çözünür partiküller değildir. Bu nedenle, poliüretan sentezi sırasında, poliüretan iyonomeri olarak tanımlanmış omurga yapısına hidrofilik bileşenler veya yüzey aktif maddeler eklenmektedir. İyonik gruplara sahip bu tür polimerler, hidrofobik zincirler arasında emülgatör rolü oynamaktadır [24,25]. Su bazlı poliüretanlarda hidrofilik segmentlerin yapısına bağlı olarak, katyonik, anyonik ve noniyonik olmak üzere 3 tür bulunmaktadır [26,27].

2.1.1. Su bazlı poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler

2.1.1.1. Poliöl

Poliüretan üretiminde kullanılan en önemli hammaddelerden biri de hidroksil son gruplu bileşikler olan poliollerdir. Yapısında en az iki ve daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşikler olan polioller veya dioller, poliüretanın esneklik, yumuşaklık, düşük sıcaklık özellikleri ve proses edilebilirlik gibi özelliklerini belirlemektedir. Dioller olarak yaygın olarak kullanılan bileşikler, polieterler ve poliesterlerdir. Poliollerin moleküler ağırlıkları 200-10.000 g/mol arasında değişmektedir [28,29].

Poliüretanın esnek özellikte olmasını sağlayan segment “yumuşak segment” olarak tanımlanır. Yumuşak segmentin toplam moleküler ağırlığı, nihai ürünün sertliğini ve esnekliği kontrol ederken, molekül ağırlığı ne kadar düşükse, sert fazın oluşumu da o kadar yüksek olur. Poliüretan sentezi için kullanılacak poliölün seçimi yapılırken son nihai ürünün hangi alanlarda kullanılacağına dikkat ederek seçim yapılmalıdır. Örneğin, polieter diol seçiminde hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip

poliüretanlar elde edilirken, poliester diol seçiminde çözücü direnci yüksek ve fiziksel özellikleri iyi olan poliüretanlar elde edilmektedir [30].

Poliollerin üretimi genel olarak petrol ürünleri ile gerçekleşir. Fakat petrol ürünlerinden poliöl üretiminin zaman içerisinde maliyetinin yüksek olması, üretim için çok fazla enerji harcanması ve ayrıca çevre adına olan zararları göz önüne alındığında bu konu üzerine yoğunlaşarak çalışmaların artmasına neden olmuştur. Araştırmalar poliollerden daha ucuz ve çevre dostu olan petrol kökenli olmayan yenilenebilir kaynaklar üzerinde ilerlemiştir [31]. Yapılan araştırmalara göre biyobazlı poliollerin doğaya daha az zararlı olduğu ve maliyetinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [32].

Bitkisel yağ bazlı polioller

Günümüzde gelişmiş endüstriyel biyoteknoloji ve ileri kimyasal üretim teknikleri sayesinde yenilenebilir kaynakları kullanarak bitkisel bazlı poliöl hammaddeleri geliştirmek için birçok fırsat bulunmaktadır. Poliöl üretimine yönelik çalışmalar poliüretan alanına göre çeşitlilik göstermektedir. Poliollerin sentezinde bitkisel tohum yağlarının kullanımı, izosiyanat reaktif gruplar oluşturmak için ek bir hidrokarbon kaynağı sağlamaktadır [33]. Hint haricindeki diğer doğal bitkisel yağlar, hidroksil grupları içermemektedir. Bitkisel yağlar, poliöl üretimi için hammadde olarak kullanıldığında hidroksil gruplarını yapılarına sokmak için kimyasal olarak değiştirilebilmektedir. Bitkisel yağların içerisinde bulunan yağ asidi esterlerinden veya yağ asitlerinden polioller elde edilebilmektedir. Bitkisel yağların yapılarında karbon-karbon çift bağları ve ester bağları olmak üzere iki ana fonksiyonel bulunmaktadır. Bitkisel yağ bazlı poliöl üretimi için epoksidasyon, oksiran halka açma, hidroformilasyon, hidrojenleme, ozonoliz, tiyol-ene bağlama, transesterifikasyon ve amidasyon gibi gerekli reaksiyonlar bu iki fonksiyonel gruplarının birinden başlamakta ve devam etmektedir. Poliöl sentezi için bu yöntemlerin yanı sıra, yağ asitlerinin dimerizasyonu ve yağ asidi esterlerinin hidrosilasyonu gibi başka yöntemler de, yağ asitlerini veya yağ asidi esterlerini işlevselleştirmek için geliştirilmiştir [33]. Bitkisel yağ bazlı poliöl ile hazırlanan poliüretanlar, ahşap gibi dekoratif amaçlı kaplamalarda fırça, rulo veya püskürtme yöntemi ile yüzeylere uygulanabilmektedir. Bitkisel yağ bazlı poliüretanlar, uygulamanın kolay olması, kimyasallara ve korozyona dayanımı olması, mekaniksel dayanımı, kolay silinebilme, kolay döşeme ve kolay yapışma gibi mükemmel olanaklar sunması nedeniyle kaplamalarda sıklıkla tercih

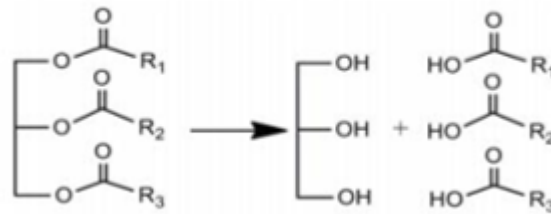
edilmektedir. Bu özelliklerinin yanında yüksek mekanik dayanıklılık ve ekonomik olması nedeniyle de tercih edilmektedir [34].

Bitkisel yağ bazlı poliöl kullanılarak yapılan poliüretan üretiminde, bitkisel yağ bazlı poliölün karışımındaki miktarı arttıkça molekül ağırlığının düştüğü gözlemlenmiştir. Bitkisel yağlardan elde edilen poliölün molekül ağırlığının düşmesiyle de mekanik mukavemetin azaldığı görülmüştür. Molekül ağırlığı arttıkça çapraz bağların yapısının ise güçlendiği gözlemlenmiştir [35].

Bitkisel yağlar ve kimyasal bileşimi

Yenilenilebilir kaynaklardan elde edilen bitkisel yağ temelli polimerler, çevresel ve ekonomik sebeplerden dolayı günümüzde ilgi odağı olan bir konudur. Yeni monomerler ve polimerler geliştirmek için kullanılabilen hammaddeler olan bitkisel yağlar, yağ asitlerinin trigliseritleridir. Bu bileşiklerin poliüretan sentezinde kullanılabilmesi için poliöl şeklinde fonksiyonlandırılmaları gereklidir.

Gliserine bağlı yağ asitlerinin esterleri olan trigliseritler, bitkisel yağların yapı taşıdır (Şekil 2.1). Bitkisel yağlar üzerinde bulunan çift bağların sayısı ve konumları, yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir [36].



Şekil 2.1 Trigliseritlerin yapısı [36]

Yağ asitleri genellikle doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri olmak üzere gruplandırılmaktadır [37]. Doymuş yağ asitleri kararlı iken doymamış asitleri ise oksidasyona duyarlıdırlar. Yapıda çift bağlar ne kadar fazla olursa duyarlılık da o kadar yüksek olmaktadır. Dolayısıyla, doymamış yağ asitleri inert gaz atmosferi altında tutulmalı ve serbest radikallerin oluşumuna neden olan oksidantlardan ve bileşiklerden uzak tutulmalıdır [38].

Poliüretan endüstrisinde çok önemli bir hammadde olan poliöl, epoksitlerin anyonik halka açılma veya katılma polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Ancak son zamanlarda, çevresel kaygılar, dünya ham petrol stoklarındaki hızlı azalış ve artan ham

petrol fiyatları poliüretan üretimi için biyo tabanlı kaynakların kullanılmasına yönelik ilgiyi arttırmıştır. Bu konuya yönelik yapılan çalışmalarda ortak görüş ise en ideal alternatif hammadde kaynağının, doğal bitkisel ve hayvansal yağlar olduğudur. Bu amaçla yenilenebilir ve düşük maliyetli olmaları ve kolaylıkla modifiye edilebilmelerinden dolayı bitkisel kaynaklı yağların (ayçiçek yağı, keten tohumu yağı, soya yağı, zeytinyağı, mısır yağı vb.) polimer malzeme sentezinde kullanımı sürdürülebilir gelişme için çok önemlidir [39]. Bu çalışmada meyve ve içecek olarak yaygın kullanıma sahip olan üzümün işlenmesinden arta kalan üzüm çekirdeğinden elde edilen bitkisel kaynaklı üzüm çekirdeği yağından tiyol-en reaksiyonu kullanılarak yüksek hidroksil sayısına sahip poliöl sentezi gerçekleştirilecektir.

Üzüm çekirdeği yağı

Dünyanın ham petrol stoğunun tükenmesi ve artan çevresel kaygılarla birlikte, küresel ölçekte çabalar, petrol bazlı muadillerinin yerini alacak yeni polioller için yenilenebilir bir kaynak bulmaya adanmıştır. Yenilenebilir kaynaklar arasında yer alan üzüm çekirdeği yağının poliöl eldesinde kullanılması mümkündür. Üzüm çekirdeği, sahip olduğu zengin biyoaktif bileşenleri sayesinde meyve suyu ve şaraphane işletmelerinin ekonomik açıdan önemli bir geri dönüşüm ürünüdür. Dünya’da yaklaşık 7 milyon hektar alanda, 58 milyon ton üretimiyle en çok yetiştirilen meyvelerden biri olan üzümün işlenmesinden sonra, her hasat döneminde onlarca ton posa açığa çıkmaktadır [39].

Yıllık ortalama 4 milyon ton üzüm üretimine sahip olan Türkiye; İspanya, İtalya, Rusya ve Fransa’dan sonra dünyada beşinci sırada yer almaktadır. Üzüm işleme tesislerinde üzüm suyu, pekmez, sirke, şıra gibi birçok ürün elde etmek için işlenilen üzümün presleme sonucunda yaklaşık %25’i üzüm kabuğu ve çekirdekleri şeklinde atık olarak çıkmaktadır. Çevreye çöp olarak giden bu atık ürünlerden özellikle üzüm çekirdeklerinden basınç veya çözücü ekstraksiyonu ile yaklaşık olarak ağırlıkça %20’ye varan bir yağ verimi elde edilebilir [40]. Bu şekilde atık üzüm çekirdeklerinden elde edilen yağ, çeşitli üzüm kaynaklı ürünlerin üretiminden elde edilen yan ürünlerin değerlendirilmesi için ekonomik bir alternatif oluşturmaktadır.

Yaklaşık olarak %7-20 civarında yağ içeren üzüm çekirdekleri, ağırlıklı olarak lifli yapı, proantosiyanidinler, proteinler, su ve iz miktarlarda şeker ve minerallerden oluşmaktadır [41]. Yağın kalitesinde önemli bir rol oynayan doymamış yağ asitleri,

üzüm çekirdeği yağının oldukça yüksek bir kısmını (yaklaşık %90) oluşturmaktadır. Bu yağ önemli miktarda serbest yağ asitleri, linoleik asit (C18:2), oleik asit (C18:1), linolenik asit (C18:3), palmitoleik asit (C16:1), mono ve digliseritleri içermektedir. Ayrıca, bileşiminin yaklaşık %10'unu da doymuş yağ asitleri olan palmitik (16:0) ve stearik (18:0) asitler oluşturur [40].

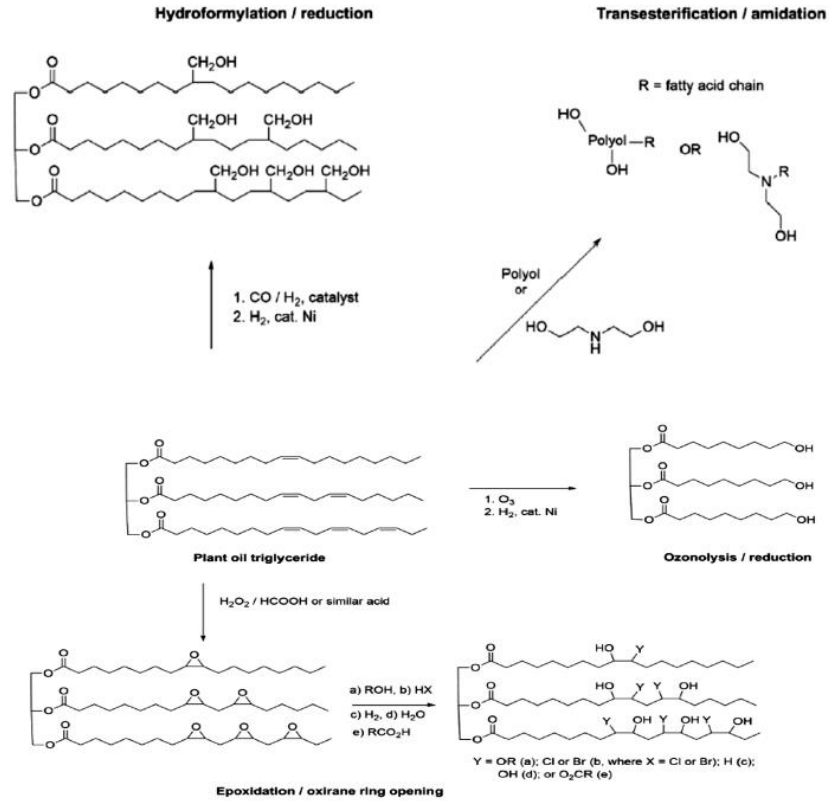
Tablo 2.1 Üzüm çekirdeği yağının yağ asidi bileşimi

Yağ asidi	Yapısı	Yüzde bileşim (%)
Palimitik	C16:0	6,9
Palmitoleik	C16:1	0,1
Stearik	C18:0	4,0
Oleik	C18:1	19,0
Linoleik	C18:2	69,1
Araşidik	C20:0	0,3
Gadoleik	C20:1	0,3
Diğerleri		0,3

Bitkisel yağlardan poliöl sentezi

Bitkisel yağlar, poliüretan malzemesi için önemli bir ana hammadde olan poliöl sentezi için umut verici olmuş ve bitkisel yağ ürünleri kullanılarak elde edilen poliollerin kullanım ihtiyacı, sadece petrokimya sektöründe yükselen maliyetlerden dolayı değil, aynı zamanda çevre dostu ürünler geliştirmek için 2004 yıllarında dikkat çekmeye başlamıştır [42].

Yağ moleküllerinin reaktivitesinin artmasında rol oynayan bitkisel yağların üzerinde bulunan çift bağlar ve bununla birlikte yağ asitleri içerisinde bulunan hidroksil grupları, artan reaktivite sayesinde kimyasal modifikasyonlar için olanak sağlamaktadırlar [43-45]. Doğal bitkisel yağlardan poliöl üretiminde bazı yöntemler bulunmaktadır. Bitkisel yağların poliole dönüştürülmesinde en önemli yöntemler ise hidroformilasyon, ozonlama, transesterifikasyon, epoksidasyon/oksiran halka açılması yöntemleri olarak sıralanmaktadır. Şekil 2.2'de yöntemlerin özet şeklinde görseli yer almaktadır.



Şekil 2.2 Bitkisel yağ bazlı polioller için üretim yöntemleri [46]

Bitkisel yağların hidroformilasyonu ile poliöl sentezi

Tohum yağındaki doymamışlığın hidroformilasyonu, her olefin grubunda bir aldehit oluşturmaktadır. İki basamak ile yürüyen bu proses sonucunda birincil dereceden hidroksil grupları yapıya katılmaktadır. Aldehit oluşumu sonrasında ise her aldehit yerine birincil dereceden hidroksi metil grubu oluşturmak üzere indirgenebilmektedir [46]. Reaksiyon, hidrojen veya karbon monoksit akışı altında gerçekleşmektedir ve reaksiyon sıcaklığı genellikle 110°C' dir. İkinci adımda ise Raney nikeli ile hidrojenasyon yapılmaktadır. Hidroformilasyon reaksiyonu rodyum ve kobalt katalizörleriyle de gerçekleştirilebilir ancak kobalt katalizörlerinin verimi oldukça düşük olduğundan ve düşük mekanik özellikte poliüretan oluşumuna sebep olmasından dolayı tercih edilmezler [47]. Bu yöntem ile elde edilen polioller primer alkol gruplarına sahiptir ve bu da tek tip reaktiviteye sahip poliester poliöl yapı taşları ile sonuçlanmaktadır [46].

Bitkisel yağların ozonlanması ile poliol sentezi

Bir tohum yağı modifikasyon tekniği olan ozonlama, çok sayıda polimerizasyon yapı taşına yol açmaktadır. Bitkisel yağlardaki çift bağların ozonlama yöntemi ile ayrılma işleminde öncelikle primer alkol grupları ortaya çıkmaktadır. Bir trigliseritte üç yağ asidi ozonlama ile yükseltgenme sonrasında üç aldehit grubuna dönüşmektedir. Sonra ki adımda ise indirgeme reaksiyonu ile elde edilmiş aldehit gruplarının Raney nikel katalizörü varlığında alkole indirgenmesi ile poliol üretimi sağlanmış olur [47]. Ozonlama yönteminde tek basamaktada poliol üretimi mümkündür. Tek adımda gerçekleşen bu reaksiyonda bitkisel yağ asitlerinin ozonlanması, yapısında hidroksil grubu bulunduran etilen glikol veya gliserol gibi alkollerle ve bir katalizör (sodyum hidroksit, kalsiyum karbonat veya sülfürik asit) yardımı ile gerçekleşmektedir. Tek adımlı ozonlama yöntemi basit bir yöntemdir ve düşük maliyetli olmasından dolayı daha avantajlıdır [48].

Bitkisel yağların transesterifikasyonu ile poliol sentezi

Transesterifikasyon yöntemi, bitkisel yağlardan poliol eldesinde karbonil grubu reaksiyonları sınıfında yer almaktadır. Bitkisel yağ bazlı poliollerin elde edilme yöntemlerinde ortak olan durum reaksiyonların bitkisel yağların çift bağ kısımlarında gerçekleşmesidir. Transesterifikasyon yönteminde ise, bitkisel yağların yapılarındaki ester kısımları poliol üretmek için kullanılmıştır. Bu poliol eldesinde farklı bir yaklaşımdır [49]. Transesterifikasyon kelimesinin anlamı potasyum hidroksit ve sodyum metoksit gibi alkali katalizörler eşliğinde bitkisel yağdaki trigliseritin küçük molekül kütleli alkolle reaksiyona girerek alkolik uç grupları oluşturmalarıdır [47,50]. Transesterifikasyon tepkimesi poliol üretiminde etkili bir yol olsa da bu yöntemin dezavantajı, yağ asidi yan grubunun, polimer yapısında sarkan bir zincir olarak bulunması sebebiyle plastikleştirici etki yaratma ve bu nedenle polimerin termal ve mekanik özelliklerini olumsuz etkilemesidir [51,52].

Epoksi halka açılması ile poliol sentezi

Bitkisel yağlardan poliol eldesinde önemli yöntemlerden biri halka açılma reaksiyonudur ve iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adım yağ asitlerinin ya da trigliseritlerin epoksidasyon işlemi, diğer adım ise halka açılması reaksiyonudur. Epoksidasyon işlemi, homojen ve heterojen kataliz altında, aktif bir oksijen sağlayıcı ile birlikte veya çözelti halinde gerçekleştirilebilmektedir [53]. Bitkisel yağlardaki çift

bağlar perasetikler ile hidrojen peroksitin reaksiyonuyla iyon değiştirme reçinesi katalizör varlığında peroksitlere dönüşmektedir. Su maliyet olarak en uygun halka açıcı reaktantı olduğundan, epoksi halkalar formik asit, asetik asit ve perklorik asit varlığında su ile hidrolize edilebilmektedir. Asitler ise bir diğer bir halka açılma reaktanıdır ve fosforik asit bunlardan biridir. Bu şekilde gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan poliollerdeki hidroksil grubu sayısı, hesaplanan teorik değerin yarısı kadardır. Epoksi grupları tetrafloroborik asit ve floroborik asit gibi güçlü asitlerin varlığında alkollerle de açılabilir [54].

Tiyol-en reaksiyonu

Bitkisel yağların poliol sentezinde kullanılabilmeleri için işlevselleştirilmeleri gerekmektedir. Epoksidasyon, hidroformilasyon, ozonoliz ve transesterifikasyon, trigliserit veya yağ asitlerinin doymamışlığını değiştirmek için yaygın olarak kullanılan sentez yollarıdır. Bu sentez süreçlerinin gerçekleştirilmesi için ise çok aşamalı reaksiyonlar veya pahalı katalizörler gerekmektedir [55]. Son zamanlarda, yüksek verimliliği, kolay saflaştırılmaları, kısa süreli ve basit reaksiyon koşullarına sahip olması nedeniyle tercih edilen Tiyol-en reaksiyon yönteminde, bir foto başlatıcı tarafından radikaller üretilir ve ardından radikallerin bir tiyol molekülü ile reaksiyonu sonrası tiil radikallerinin oluşumu izlenir. Tiil radikalleri, yayılma aşamasında karbon-karbon çift bağı ile birleşir. Bu çoğalan türler, başka bir tiyol molekülünden hidrojeni koparır ve bir tiyol-en ürünü oluşturur [56]. Bu reaksiyon, yüksek reaksiyon hızı, ihmal edilebilir yan ürünler, solventsiz reaksiyon ve safsızlıklara karşı tolerans gibi ek faydaları olan, ekonomik olarak endüstride kullanılabilecek tek adımlı bir işlemdir. Bitkisel kaynaklı yağlardan tiyol-en reaksiyonuyla elde edilen poliollerin poliüretan üretiminde kullanılması ile poliüretan matrise istenilen farklı ürün özellikleri kazandırmak mümkündür. Bu çalışmada, bir tiyol-en reaksiyonu ile üzüm çekirdeği yağı bazlı poliollerin hazırlanması için çözücü içermeyen bir yöntem kullanılacaktır.



Şekil 2.3 Tiyol-en reaksiyonunun genel gösterimi

Bir başka zincir uzatıcı olan silan, su bazlı poliüretanlara hidrofobik yapı ve kendiliğinden çapraz bağlanabilme özelliği kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır. Silan içeren zincir uzatıcılar günümüzde üzerinde durulan bir çalışma konusudur. Bu çalışmada Poliüretan matrisin yapısında bulunan silanlı bileşikler sayesinde kendiliğinden çapraz bağlanabilen bir poliüretan vernik üretilecektir. Kimyasal yapılarından dolayı hem organik hem de inorganik maddelerle bağ kurabilmelerinden dolayı silan grubu içeren zincir uzatıcının poliüretan yapısına katılması ile su bazlı poliüretan ve nanokristalin selüloz arasındaki uyumluluğun arttırılması ve böylelikle elde edilecek filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi beklenmektedir.

2.1.1.4. Katalizörler

Serbest radikal, katyonik, anyonik ve katılma polimerizasyonlarında oldukça önemli bir role sahip olan katalizörler, üretan üretiminde, zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağın oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki ederler [63]. Poliüretan üretiminde kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organik metal tuzları olmak üzere iki kısımda incelenir. Yaygın olarak en çok kullanılan tersiyer amin katalizörleri Trietilen diamin, Dimetiletanolamin, N- alkil morfolin, Tetrametilbütan diamin ve Trietil amin verilebilir. [64]. Metal bazlı katalizörler ise toplam hammadde miktarının % 0,05 i kadar sisteme kadar katılırlar. En sık kullanılan metal katalizörler Kalay okteat, Dibutil kalay dilaurat, Kalay oleat, Kalay oktoat, Kurşun benzoat, Kobalt naftenat (%6'lık), Kobalt benzoat (%6'lık) dır. Kaplama ürünü olarak kullanılacak poliüretanlarda katalizör olarak özellikle Dibutylkalay Dilaurat (DBKDL) kullanılır. DBKDL reaksiyonun allofanat biçimine ve/veya trimerizasyona kaymadan üretan oluşumu yönünde ilerlemesini sağlar. DBKDL katalizör olarak kullanıldığında ortaya çıkan ürün sadece üretandır. [65].

2.1.1.5. Emülgatörler

Poliüretanların hidrofobik karakterli olmasından dolayı su bazlı poliüretanları suda dispers edebilmek için emülgatörlere ihtiyaç vardır. Emülgatörler, iç ve dış olarak ikiye ayrılmaktadır. İç, yani sentez sırasında verilen emülgatörlerin kullanımı daha avantajlıdır. İç emülgatörler iyonik yapılarına göre anyonik, nonyonik ve katyonik olmak üzere üçe ayrılır. Kullanılan emülgatör tipine göre poliüretan dispersiyonun parçacık boyutu 10 ile 200 nm arası değişmektedir. Çözeltideki iyonik grupların yani emülgatörlerin artışı parçacık boyutunun düşmesini sağlarken viskozite artışına da

neden olmaktadır. Düşük parçacık boyutu kaplamada penetrasyonun artmasını sağlamaktadır, bu durumda kaplama dayanımı için önem arz etmektedir [66].

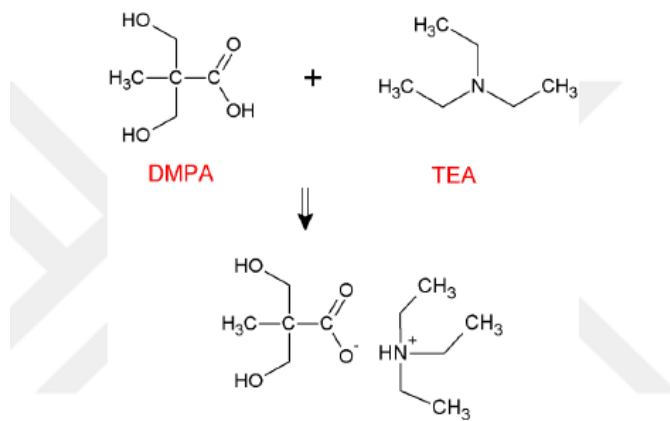
2.1.2. Su bazlı poliüretan çeşitleri

2.1.2.1. Katyonik su bazlı poliüretan

Katyonik su bazlı poliüretanlar (CAPU), suda dağılabilir zincirlere sahip olabilmek için polimer omurgalarına bir katyonik grubu dahil ettikleri su bazlı poliüretan türlerinden biridir. Yapıştırıcılar, membranlar ve suni deri uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar. Katyonik su bazlı poliüretanın fiziksel özellikleri, hem sert hem de yumuşak segmentlere ve ayrıca zincir uzatıcı ve dağıtma merkezine bağlıdır. Yumuşak bölüm filme ince esneklik ve hava koşullarına karşı dayanıklılık sağlarken, sert bölüm çekme mukavemeti ve sertlik özelliklerini sağlar [67].

2.1.2.2. Anyonik su bazlı poliüretan

Poliüretanların sulu dispersiyonları yaygın olarak anyonik PU'lardan hazırlanmaktadır. Anyonik PU'ların hazırlanması için, bir tuz oluşturmak üzere trietilamin (TEA) gibi bir üçüncül amin bileşiği ile kolayca nötralize edilen ön polimer sentez adımı en verimli hammaddelerden biri olan dimetilol-propiyonik asit (DMPA) kullanılır [22,25]. Kaplama için hidrofobikliği etkileyen DMPA'nın ağırlık yüzdesi, stabilite ve parçacık boyutu için önemlidir. Etkili bir kaplama ürünü oluşturabilmek için optimum DMPA miktarı dikkate alınmalıdır [28,68,69].



Şekil 2.5 TEA ile DMPA'nın nötralizasyon reaksiyonu [25]

2.1.3. Su bazlı poliüretan dispersiyonların sentez yöntemleri

İzosiyanat gruplarının suya karşı yüksek reaktivitelerinden dolayı su bazlı poliüretanlar, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi geleneksel sentez yöntemleri ile elde edilemezler. Sentez için birçok proses geliştirilmiştir. Bu prosesler; Prepolimer karıştırma yöntemi, aseton yöntemi, eriyik dispersiyon yöntemi, katıların kendiliğinden dispersiyon yöntemi, ketamin yöntemi ve ketazin yöntemi olarak sıralanabilmektedir. [70]

2.1.3.1. Prepolimer prosesi

Günümüzde daha az çözücü kullanılan veya hiç çözücü içermeyen prosedürler giderek daha önemli hale gelmektedir. Ekonomik bir bakış açısından, düşük viskoziteli ön-polimeri dağıtmak daha avantajlı olan ve sıklıkla kullanılan bir metot olan Prepolimer karıştırma yöntemi, solvent kullanımı az veya hiç olmayan sentez yöntemi olarak dikkat çekmektedir ve daha az solvent kullanımından dolayı umut verici yöntemlerden biridir. Bu işlemde hidrofilik olarak modifiye edilmiş serbest izosiyanat grupları ile prepolimer hazırlanır ve daha sonra iyonik gruplar omurgaya verilir. Bu proses düşük viskoziteli prepolimerler için uygundur ve ürün oda sıcaklığında ve 50°C’de kolaylıkla karıştırılabilir. Az miktarda solvent ilavesi ile viskozite düşürülebilir [71]. Sisteme su verilir ve prepolimer su içinde dağıtılır. Prepolimerin su ile karıştırılması ardından kendiliğinden dağılma gerçekleşir. Zincir uzatma sulu sistemde yapılır ancak hidrofilik prepolimerin su ile reaksiyona girme riski vardır. Bu nedenle, genellikle zincir uzatma bir diamin ile hızlı bir şekilde yapılır. Prepolimer karıştırma yöntemi yüksek miktar solvent kullanımının önüne geçmektedir [25].

2.1.3.2. Aseton prosesi

Poliüretan dispersiyonlar temelde süreksiz bir poliüretan fazı ve sürekli su fazı olan ikili koloidal sistemlerdir [25]. Aseton, metil etil keton ve tetrahidrofuran gibi polar çözücülerdeki poliüretan iyonomerlerin çözeltileri, su ile karıştırıldığında kendiliğinden dispersiyonlar oluşturur. Aseton işlemi, sıfır VOC içerikli sulu poliüretanların sentezine izin vermektedir. Aseton prosesi iki adımdan oluşmaktadır. İlk adımda prepolimer sentezi ile yüksek molekül ağırlıklı iyonik poliüretan zincirleri aseton ortamında elde edilir. İkinci adımda ise iyonik poliüretan/aseton çözeltisi yüksek karıştırma devri altında su ortamına aktarılır ve bu durumda lateks parçacıklarını oluşturur. Son olarak aseton sistemden vakum distilasyon ile

uzaklaştırılır ve VOC içermeyen poliüretan dispersiyonu elde edilir. Prepolimer oluşturulduktan sonra, asetonda çözünme viskoziteyi azaltmaktadır [70].

2.1.3.3. Ketamin prosesi

Ketamin prosesi, düşük maliyetli proses olan prepolimer karıştırma yöntemi ile prosesinin kalitesi ile bilinen aseton prosesini birleştirmektedir. NCO prepolimeri ile zincir uzatıcı aminler su varlığında oldukça reaktiftirler. Ancak aminler ile tersinir bir şekilde reaksiyona giren ketonlar, bu reaktivliği yani reaksiyon hızını yavaşlatabilmektedirler. Aseton NCO prepolimeri ile aminlerin reaksiyon hızını düşürmek için oldukça etkili bir malzemedir. Çözücü miktarını azaltmak amacı ile sisteme aseton eklenir. Eklenen aseton ile amin bağlanır ve bis-ketamin ya da mono-ketamin oluşur. Ketamin, başka bir reaksiyon olmadan NCO prepolimerleri ile karıştırılabilmektedir. Bu sisteme su eklenerek kararlı bir formda dispersiyon oluşur. Hidrolize olarak polimer zincirlerinin uzamasını sağlayan ketamin, bir zincir uzatıcı amin oluşturur. Aseton prosesinde elde edilen poliüretanları, daha az solvent kullanarak ketamin prosesi ile de elde etmek mümkündür [25].

2.1.3.4. Ketazin prosesi

Ketazin yöntemi, ketamin yöntemine benzer ve NCO ön polimerini maskeleme mantığı ile çalışmaktadır. Maskeleme ajanları ise aldazine (aldazine) veya hidrazona (hydrazone) olarak değişmektedir [25].

Öncelikle prepolimer, su eklenmeden önce ketazin ile reaksiyona girmektedir. Böylece ketazin daha yavaş hidrolize ile sonuçlanır. Hidroliz hızı ketamine göre daha düşüktür. Bu durum aromatik NCO gruplarının reaksiyon sistemine girmesi için avantajlıdır. Ayrıca başka diğer bir avantaj ise karbazid gruplarının stabilize edici olmasıdır. Böylece ürün UV ışığına ve oksidasyona karşı dirençli olmaktadır [6].

2.1.3.5. Eriyik dispersiyon prosesi

Poliüretan üretim yöntemlerinden biri olan eriyik dispersiyon yönteminde ilk olarak bir NCO prepolimeri, molekül ağırlığı 1500-5000 olan bir poliester ya da polieter diol, diizosiyanat ile bir üçüncül amino grubu içeren bir glikolden eriyik içinde hazırlanır. İkinci olarak elde edilen ön polimer üre ile reaksiyona girerek biüre grupları elde edilir ve sonrasında bis-biüre iyonememlerinin oluşması için alkilleyici ajan ile muamele edilir. Bu yapı, formaldehit ile metilasyonda homojen bir fazın oluşmasını sağlayan

hidrofilik gruplara sahiptir. Elde edilen metillenmiş oligoüretan bis-biüre, 50 °C ile 130 °C arasındaki bir sıcaklıkta istenilen miktarda su ile seyreltilebilir, böylece stabil bir dispersiyon oluşturur [71].

2.1.3.6. Katı maddelerin kendiliğinden dispersiyon prosesi

Katıların kendiliğinden dağılması prosesi, yüksek iyonik grup içerikli oligomerlerin dispersiyonu fikrinden yola çıkmaktadır. Poliüretan iyonomeri, molekül ağırlıkları 3000 ila 10000 aralığında NCO grupları içermeyen yüksek vizkoziteli bir eriyik ise sistem soğutulur, yarı çözünme işlemi suda gerçekleşir ve dispersiyon oluşur. Sıcaklığın azaltılması ile serbest NCO grupları soğur ve bu da yarı-çözünme sürecinin başlamasını sağlar. Bu aşamada oligomer/su sisteminin termodinamik olarak kararlı bir formu vardır. Bu sayede %100 katı madde içerikli ürün elde edilebilir. %100 katı içeriğe su ilave edilir ve uygun çapraz bağlayıcılar (melamin reçine, bazı poliisosiyanatlar (örneğin bloke poliizosiyanatların emülsiyonları) vb.) ile yüzeye aktararak kaplama yapılabilir [25].

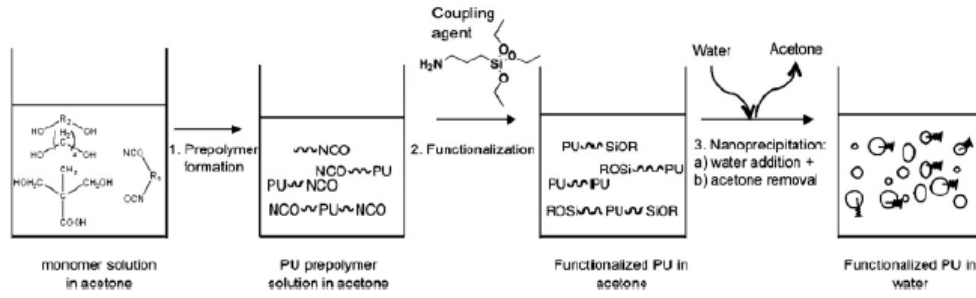
2.1.4. Silan fonksiyonel su bazlı poliüretan dispersiyonlar

Günümüz çalışmalarında su bazlı poliüretanların uygulandığı yüzeylerde hidrofobikliği ve su direncini arttırmaya yönelik olmaktadır. Bu araştırmalar arasında en önemli süreçlerden biri de, inorganik-organik hibrit malzemelerin geliştirilmesidir. [72,73]. Silanlara monomerik silikonlar denir. En az bir karbon-silikon bağından ($\text{CH}_3\text{-Si-}$) oluşan bir silan, kararlı, polar olmayan bir bağ olan ve aynı zamanda düşük yüzey enerjisine, hidrofobik etkilere yol açan organosilan olarak adlandırılmaktadır. Silikon hidrit (-Si-H), reaktif silanol (-Si-OH) bileşenleri üretmek için suyla reaksiyona giren ve yeni karbon-silikon bazlı kimyasallar elde etmek için karbon-karbon çift bağları ekleyecek çok reaktif bir yapıdır. Kararlı metil veya etil eter türleri, karbon bileşiği üzerindeki metoksi veya etoksi grubu tarafından silikona bağlanarak reaktif ve hidrolize edilebilir bir metoksi silan veya etoksi silan yapısı vererek elde edilebilmektedir. Vinil silanlar (-Si-CH=CH_2) ve silikon hidritler (-Si-H), reaktif bileşik doğrudan silikon atomuna bağlı olmasına rağmen, silikon kimyasında faydalı reaktif silan gruplarıdır [74].

Su bazlı poliüretanlara hidrofobik yapı ve kendiliğinden çapraz bağlanabilme özelliği kazandırmak amacı ile kullanılan silan içeren zincir uzatıcılar günümüzde üzerinde durulan bir çalışma konusudur. Son yayınlarda, Subramani ve çalışma arkadaşları,

NCO-sonlu hidrofilik PU prepolimer sentezlemişlerdir ve yapıya 3-aminopropil trimetoksisilan (APTMS) dahil edilerek sentezi sonlandırmışlardır. Normal PU'lar ile karşılaştırıldığında, silan yapısı dahil edilen su bazlı poliüretan 'da ortam nemi ile kürlenme, çeşitli yüzeylere iyi yapışma, gelişmiş hava koşullarına dayanıklılık ve ışık direnci gibi önemli özellikler gözlenmiştir [75].

H. Sardon ve ark. ise aseton yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) kullanarak Şekil 2.6' da gösterilen oda sıcaklığında kendi kendine kürlenebilen hibrit su bazlı PU'lar sentezlemişlerdir. Araştırmada, PU'lar, kurutma işlemi sırasında silanol gruplarının yoğunlaşması nedeniyle oda sıcaklığında küreleşerek kovalent olarak bağlı bir organik/inorganik hibrit film oluşturabilmiştir. PU'ların oda sıcaklığında kürlenmesinden sonra NMR, FT-IR ve jel içeriği ölçümleri rapor edilmiştir ve çapraz bağlanmanın polimerizasyon sırasında değil, kurutma işlemi sırasında meydana geldiğini ortaya koymuştur [76].



Şekil 2.6 Hibrit su bazlı poliüretan sentezi [76]

T. Zhang ve ark. zincir uzatıcı olarak aminoetilaminopropiltrimetiloksisilan (AEAPTMS) ile etilendiamin (EDA) kullanarak kendi kendine çapraz bağlanabilen poliüretan-üre sentezlemiştir. Çeşitli karakterizasyon testlerinden elde edilen sonuçlar, trimetiloksisiloksan gruplarının hidrolizi nedeniyle silseskioksan yapısının oluştuğunu göstermiştir [77].

PU'ların silan kullanılarak işlevselleştirilir hale getirilmesi, iki uç gruplu düşük molar kütleli lineer zincirlerle sınırlıdır. Bu tezde, su bazlı poliüretan dispersiyonun uyumu arttırmak için NCC silan ve diamin içerikli bir monomer olan N-[3-(Trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine kullanılarak arttırılmıştır. Fonksiyonlandırılmış WPU çeşitli katkı malzemeleri katılarak kaplama malzemesi olan WPU verniğe dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Silan grupları içeren bir zincir uzatıcının yapıya katılması ile elde edilecek vernik malzemesinin güçlü yapışma performansı göstermesi, kendi kendine

çapraz bağlanması, korozyon direnci, UV dayanımının yüksek olması, suya karşı dayanıklı olması ve çizilme direncinin yüksek olması beklenilmektedir.

2.1.5. Su bazlı poliüretan nanokompozitler

2.1.5.1. Nanokristalin selüloz

Kaplama endüstrisinin sürekli iyileştirme ihtiyacının karşılanması ve ahşaba daha fazla koruma ve dayanıklılık sağlayan yeni ürün formülasyonlarının geliştirilmesi için nanoteknoloji güçlü bir alternatif oluşturmaktadır. Poliüretanların çeşitli uygulamalardaki performansını artırmak için, poliüretan nanokompozitlerinin gelişimi, kaplama endüstrisinin sürekli iyileştirme ihtiyacının karşılanmasına yardımcı olmaktadır. Bu konudaki literatür çalışmaları incelendiğinde su bazlı poliüretanlarda, yapıya organik veya inorganik esaslı farklı nanotaneçiklerin eklenmesiyle çeşitli film veya kaplama formülasyonları geliştirilebilmektedir [78-82]. Günümüzde üzerine birçok çalışma yapılan ve biyo-takviye özelliğiyle karşımıza sıkça çıkan selüloz, dünya çapında bulunabilirliği, üstün özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle ilgi çeken bir malzemedir. Doğal ve çevre dostu bir tür biyopolimer olan selülozdan elde edilen nanokristalin selüloz (NCC) kristal yapısı ve üstün özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [17-18,28]. Son zamanlarda nanokristalin selüloz ve su bazlı poliüretanlar ile sentezlenen nanokompozitler, çekme mukavemeti ve Young modülündeki gelişmeler nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Poliüretan yapısına nanofibriller ve mikro fiber selülozun dahil edilmesinin, poliüretan kaplamalarda daha iyi ısı stabilitesi ve mekanik özellikler sağladığı bulunmuştur [83].

Yapılan bir çalışmada Sanna ve ark. su bazlı ve solvent bazlı iki bileşenli poliüretan vernik kaplamalara katkı maddesi olarak selüloz nanofibrillerin eklenmesinin, poliüretan kaplamanın aşınma direncini, mukavemetini ve elastikiyetini iyileştirdiğini bildirmiştir [84]. Bu tezde su bazlı poliüretan matrisin nanokristalin selüloz ile katkılandırılmasının mekanik dayanımı iyileştirilmiş üstün performans özellikleri gösteren bir poliüretan vernik üretilmesine olanak sağlayacağı öngörülmektedir.

2.2. Vernik

Ağaçtan elde edilen malzemeyle yapılmış ahşap malzemeler, tarih öncesi çağlardan günümüze kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ahşabın korunarak uzun zaman kullanılabilmesi ve estetikliğinin artırılabilmesi için malzemeye yapılan yüzey işlemlerinden biri de vernik uygulamasıdır. Vernikler kuruma özelliklerine göre poliüretan vernik, akrilik vernik ve su bazlı vernikler olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2.1. Poliüretan vernik

İki komponentli vernikler olan poliüretan vernikler, kimyasal tepkimeli vernikler grubundadır. İnceltici sıvı buharlaşırken elemanları kimyasal tepkimeye girer. Bunlar alkollenmiş kuruyan yağlar, polieterler ve poliesterler ile kastor yağı türevleri gibi bünyesinde hidroksil (OH-) bulunduran bileşenlerin izosiyanatlarla reaksiyonu sonucu meydana gelen ve yapısında izosiyanat bulunduran bileşiklerdir [85]. Poliüretan vernikler, kuruma sistemlerine bağlı olarak yağ modifiyeli, nem kürlenmeli, bloke sistemli, ön polimer-katalizörlü ve iki bileşenli olarak beş çeşit üretilmektedir. Günümüzün piyasasında kullanılan iki bileşenli poliüretanlar, uygulandığı alana dolgu, parlak, mat ve ipek mat özellikler sağlamaktadır. Verdiği estetik görüntünün yanında aynı zamanda ahşabı mekanik etkilere karşı koruyarak, ahşabın asit ve bazlara, su, nem, kuru ve ıslak sıcaklık etkilerine dayanıklı olmasını sağlamaktadır [85,86]. Poliüretan vernikler, polimerleşme reaksiyonlarını uygulandığı yüzeyde sürdürür ve tamamlarlar. Bu durum önemli bir üstünlük olup, verniğin ahşap yüzeyle bağlantı gücünü (adezyon) artırıcı etki yapmaktadır. Kullanım alanı olarak ise banyo hariç iç dekorasyon ve bütün mekânlarda kullanılabilir. Ancak su ile temas eden yüzeylerde kullanılmak istenirse, yüzeyin tamamının vernikle kaplanması gerekmektedir [87].

2.2.2. Akrilik vernik

İki bileşenli akrilik reçine esaslı olan akrilik vernikler, mobilya sanayisinde özellikle renk değişikliği ve sararmanın istenmediği pahalı kaplamalarda kullanılmak için geliştirilmiştir [88]. Akrilik verniğin ilk bileşeni, akrilik ve metakrilik asitlerin polimer veya kopolimerleri olan akrilik ester reçinesidir. Akrilik vernikte ikinci bileşen poliizosiyanat olup, toluenden geliştirilmiştir. Tiner karışımı, reçinenin özelliğine göre hazırlanmaktadır. Normal sıcaklığın üzerinde bazı çözücülerle yumuşatılabilen akrilik

ester reçineleri aynı zamanda birçok çözücüde de çözünebilmektedirler. Akrilik esterler, yaşlanma sonucu bozulmaya dayanıklılığı, su beyazı orijinal rengi, renk değişmesine (sararma) ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gibi özelliklere sahip olmasından dolayı boya ve vernik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [89].

2.2.3. Su bazlı vernik

Su bazlı vernik, akrilik ürethan reçinelerden elde edilen renksiz bir verniktir ve çok küçük polimer damlacıklarının suyun içerisinde homojen şekilde dağıldığı bir sistemden oluşmaktadır. Hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) grubu bulunduran reçinelerden üretilen su çözücülü verniklerin reaksiyonları genel olarak iki molekülün kaynaşması veya iki parçaya ayrılmış elemanların iyonları arasında bağ kurulması şeklindedir. İki molekülün kaynaşmasında suyun buharlaşması ile polimer tanecikleri birbiri ile birleşerek kuru bir film oluşturmaktadır [90]. Su çözücülü vernikte, çözelti ve emülsiyon polimerizasyonu temel iki reaksiyon türüdür. Polimerizasyonda monomer damlalarından difüzyonla geçen monomerler kuruma boyunca polimer taneciklerini beslerken, emülsiyon reaksiyonunda monomer, aktiflenmiş misel ve aktif misellerin bir radikalle polimerleştirilmesine dayanır. Su çözücülü vernikler, ağaç malzemenin rengini değiştirmeyen, kokusuz üretilen ve sararmayan kimyasal reaksiyon kurumalı verniklerdir. Reaksiyonla sertleştikleri için dönüşümsüz katman verirler [91]. Üretimdeki bağlayıcı, poliüretan ve akrilik reçinelerde solvent olarak su ve eter glikol kullanılmaktadır. Parlak vernik üretiminde ise bileşime pigment katılmazken yarı mat olanlarda matlaştırıcı maddeler kullanılmaktadır [92]. Yüzey işlemleri sistemlerinde VOC düzeyi 0.321–0.489 gr/m³ olup, bu miktar gelişmiş Batı ülkelerinde bugün geçerli olan yönetmelik ve tüzüklere göre yüksek bir değerdir. VOC miktarının çok daha düşük düzeylere çekilmesi gerekmektedir [93]. Su çözücülü sistemler, düşük VOC içeren yaygın kullanım alanına sahip olan çevre dostu sistemlerdir. Su çözücülü sistemlerin üretim, tüketim ve kullanımlarının son yıllarda ortalamanın oldukça üstünde bir hızla artış göstermesi, su çözücülü sistemlerin üretiminde kullanılan farklı özellikteki reçinelerin üretilmesinden kaynaklanmaktadır. Söz konusu reçineler oldukça çeşitli olup, alkid, poliester, epoksi, akrilik ve poliüretan esaslı olabilmektedir. Bu bağlayıcılar arasında PU bağlayıcılar, gerek son ürüne kazandırdıkları özellikler gerekse kullanım alanlarının çeşitliliği açısından, özel bir önem arz etmektedir [94].

Poliüretan yüzey kaplama malzemeleri, esnek olmaları, kimyasal maddelere, plastikleştiricilere ve sürtünmeye olan dayanımları, reaktife edilebilme olasılıkları, dokunmada yumuşak hissedilmeleri, düşük sıcaklık darbe dayanımlarının yüksek olması, plastikleştirici göçüne bariyer olarak davranmaları, fırın kurumalı olarak işlenebilmeleri, çapraz bağlanabilmeleri, kabartma işçiliğine yatkınlığı gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Böylece PU katmanları, pek çok kullanım alanı için istenilen özellikleri sağlayabilmekte ve çeşitli kullanım alanları için su çözücülü sistemler formüle edilebilmektedir. Uygulama alanları plastiklerin ve elyafların yüzeylerinin kaplanmasından, parke ve mobilya cilalarına ve otomobil boyalarına kadar geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır. PU bağlayıcı içeren su çözücülü sistemlerin süratle gelişmesinin bir başka nedeni de, PU bağlayıcıların sentezi ve modifikasyonu için gereken yapı blokları durumundaki kimyasal maddelerin, çok geniş bir yelpazede ticari olarak üretiliyor olmasıdır. PU bağlayıcıların bir diğer avantajı ise, bu bağlayıcılardan hazırlanan dispersiyonların akrilikler gibi başka bazı bağlayıcılarla hazırlanan dispersiyonlarla karıştırılarak veya kopolimerizasyon yoluyla farklı özelliklerde kaplamalar elde edilmesine olanak sağlayabilen su çözücülü sistemler elde edilebilmesidir. Böylece PU bağlayıcılı su çözücülü sistemlerden yumuşak, esnek deri gibi sert zımparalanabilen camsı vb. özelliklerde kaplamalar elde edilebilmektedir [94].



3. DENEYSEL KISIM

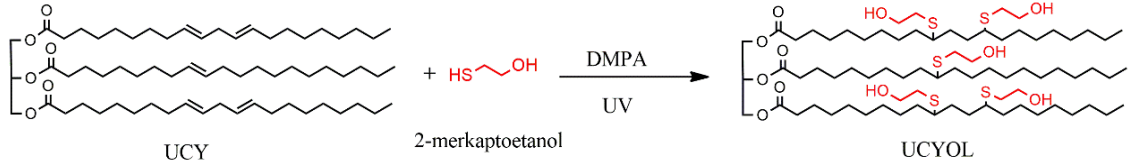
3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada izosiyanat kaynağı olarak kullanılan izoforon diizosiyanat (IPDI), katalizör olarak kullanılan dibütildin dilaurat (DBTL), hidrofilleştirici ajan olarak kullanılan 2,2-dimetilol propiyonik asit (DMPA), trietilamin (TEA) ve etilendiamin (EDA) ticari bir firmadan temin edilmiştir. Silan içerikli bir zincir uzatıcı olan [3-(2-Aminoetil) amino propil] trimetoksisilan (AEAPTMS), 2-merkaptetanol (ME) ve foto başlatıcı 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA, Irgacure 651) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Su bazlı poliüretan bazlı verniklerin hazırlanmasında kullanılan yardımcı malzemeler olan kıvamlaştırıcı ajan Coatex BR 100 P, köpük kesici ajan TEGO Airex 902W, ıslatıcı ajan BYK 346 ve yardımcı çözücü DOWANOL DPM Betek Boya Kimya ve Sanayi A.Ş firmasından temin edilmiştir. Kristallilik derecesi %92 olan, 10-20 nm genişliğinde ve 300-900 nm uzunluğundaki nanokristalin selüloz Nanografi firmasından satın alınmıştır. Son olarak soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen üzüm çekirdeği yağı Arifoğlu firmasından satın alınmıştır.

3.2. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonlarının Hazırlanması

3.2.1. Üzüm çekirdeği yağından poliöl eldesi

Üzüm çekirdeği yağı bazlı poliöl bir foto reaktör kullanılarak tiyol-en fotoklik reaksiyonu yoluyla elde edilmiştir (Şekil 3.1). 10 g miktarında üzüm çekirdeği yağı üzerine 4:1 tiyol:çift bağ oranı olacak şekilde 16 g 2-merkaptetanol eklendi. Başlatıcı olarak ağırlıkça %2 oranında 0.52 g DMPA eklendi. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 3 saat boyunca 300 W cıva lambası ile UV ışığı altında tutuldu. Uygun süreden sonra reaksiyon karışımı 50 ml etil asetat ile seyreltilerek doymuş NaCl çözeltisi ile 5 kez yıkandı ve ardından organik faz ayrıldı. Susuz MgSO₄ ile kurutulan poliöl içeriğindeki organik çözücü döner buharlaştırma ile uzaklaştırılmıştır. 24 saat vakum altında kurutma işleminden sonra uçuk sarı renkte elde edilen diol UCYOL olarak adlandırıldı.



Şekil 3.1 Tiyol-en fotoklik reaksiyonu ile üzüm çekirdeği yağı bazlı poliölün eldesi

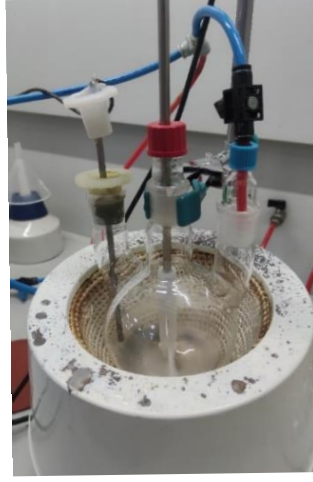
Karakterizasyon işleminden sonra bitkisel bir yağ olan üzüm çekirdeği yağından elde edilen yüksek fonksiyonalliteye ve düşük viskoziteye sahip olan bir poliöl olan UCYOL, su bazlı poliüretan sentez çalışmalarında kullanılmıştır.

3.2.2. Nanokristalin selülozun fonksiyonlandırılması

NCC'nin kimyasal modifikasyonu, [3-(2-Aminoetil) amino propil] trimetoksisilan (AEAPTMS) kullanılarak sağlandı. Çalışmada, 2 g NCC örneği üzerine 100 mL etanol malzemesi yavaşça eklendi ve 5 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen homojen karışıma 1,5 mL AEAPTMS damlalar halinde ilave edildi ve sonrasında 0,1 M HCl ile pH değeri 3-4 değerleri arasında olacak şekilde ayarlandı. Malzeme, 60°C'de 3 saat süre boyunca reaksiyon gerçekleştikten sonra oda sıcaklığında 12 saat karıştırma işlemine devam edildi. Modifikasyon işleminin tamamlanmasının ardından elde edilen modifiye edilmiş NCC tanecikleri distile su ile ortamın pH'sı nötr olana kadar yıkandı. 9000 rpm'de 30 dakika boyunca santrifüj edilerek çözeltiden ayrılan tanecikler -50°C'de vakum altında dondurularak kurutuldu. Elde edilen AEAPTMS modifiye nanokristalin selüloz SNCC olarak adlandırıldı.

3.2.3. Su bazlı poliüretan dispersiyonların sentezi ve filmlerin eldesi

Anyonik yapıdaki su bazlı poliüretan dispersiyonları aseton yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentez, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi azot ortamında 250 ml'lik 3 boyunlu cam balonda IKA RW 16 markalı mekanik karıştırma altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 Poliüretan sentez düzeneği

İlk olarak üzüm çekirdeği yağından elde edilen poliöl ve bir miktar aseton içerisinde çözünen 2,2-dimetilol propiyonik asit (DMPA) reaktör kabına kondu ve mekanik karıştırıcı ile 150 rpm hızında 70°C sıcaklığa kadar ve homojen olana kadar karışmıştır. Ardından izofor diizosiyanat (IPDI) daha önce belirlenen miktarda katalizör reaksiyon kabına damla damla kontrollü bir şekilde konularak 80°C sıcaklıkta ve 170 rpm hızında iki saat boyunca karışmıştır. NCO ile sonlandırılmış ön-polimerin sentezi, 2260 cm^{-1} 'de NCO (izosiyanat) pik şiddetinde bir azalmaya ve 1711 cm^{-1} 'de üretan karbonil (C=O) pik şiddetinin görünümüne dayalı olarak FT-IR spektroskopisi ile izlenmiştir. FTIR spektroskopisinde gözlenen azalma sabitlendiğinde ve teorik NCO değerine eşit olduğunda reaksiyon tamamlanmıştır. Bu çalışmada ideal viskozite ve molekül ağırlığına ulaşmak için NCO/OH oranı 1,5 olarak belirlenmiştir. Ön polimer reaksiyonunun tamamlanmasından sonra [3-(2-Aminoethylamino) propyl] trimethoxysilane damlalar halinde ortama eklenip 5 dk süre boyunca karışmaya devam etmiştir. Bu aşamada zincir oluşumu başladığından viskozite artışı meydana gelmiş ve bunu kontrol altına almak için bir miktar aseton eklenmiştir. Sonrasında nötralizasyon aşaması için yüksek karıştırma devri altında bir miktar aseton içerisinde çözünen trietilamin (TEA), reaksiyon kabına konularak yarım saat boyunca karışmıştır. Karışma süresi boyunca ürünün viskozitesi takip edildi ve viskozite arttıkça belirli bir miktar aseton damla damla reaktöre eklenmiştir. Ardından bir miktar aseton içerisinde çözülmüş etilendiamin (EDA) reaktöre beslenerek minimum 10 dk boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Bu kısımda yine zincir oluşumu nedeniyle viskozite artışı meydana geldiğinden damla damla aseton eklemeye devam edilmiştir. Son olarak devir hızı 250 rpm' çıkarıldı ve yüksek devir altında kontrollü

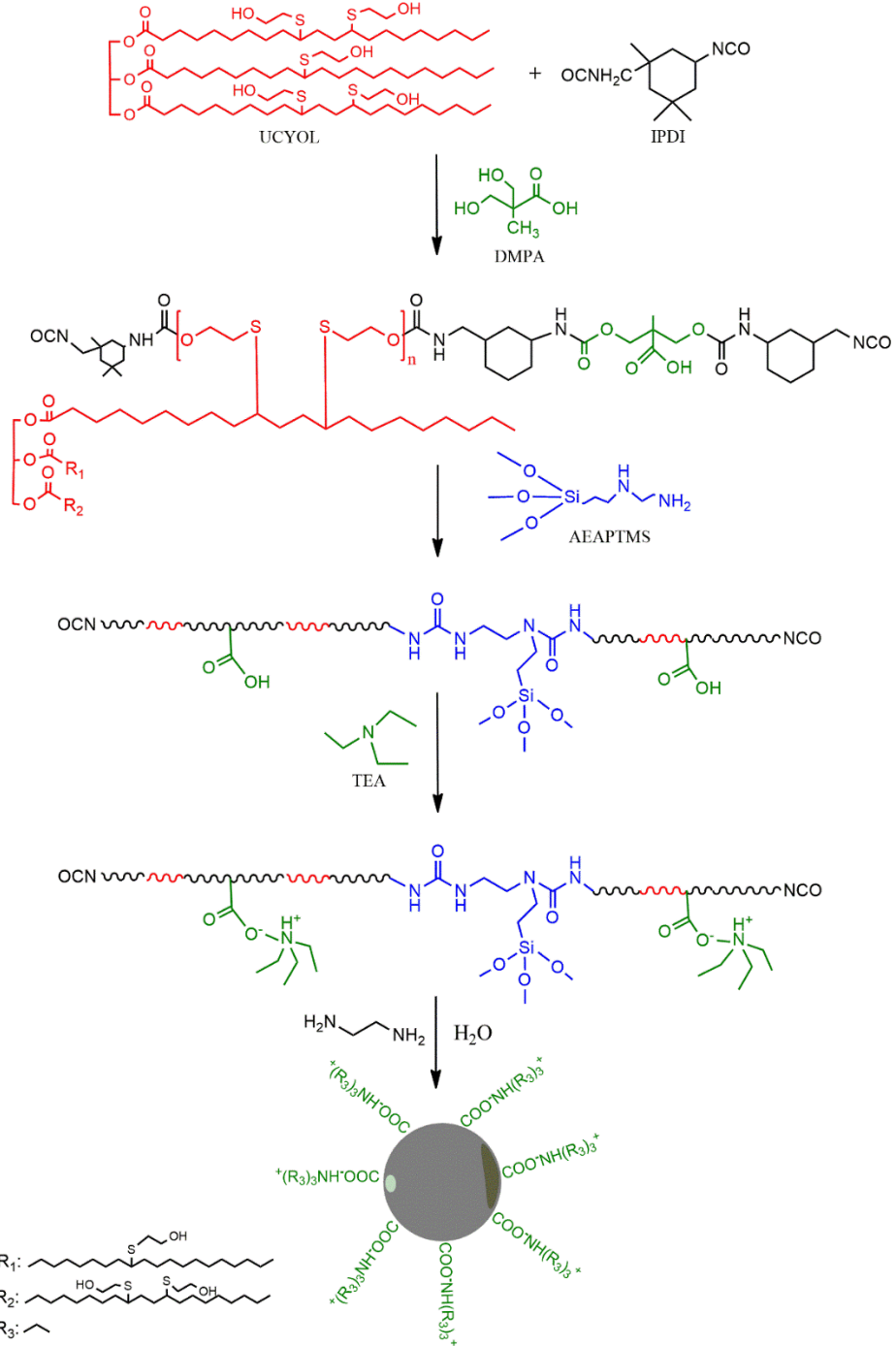
bir şekilde reverse ozmos su reaktöre beslenmiştir. Su içerisinde dağıtılan polimer 1 saat boyunca yüksek devir altında karışmaya devam etmiştir. Su bazlı poliüretanların sentez şeması ve hazırlanmasında kullanılan bileşenler sırasıyla Şekil 3.3 ve Tablo 3.1’de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1 Poliüretan sentezi bileşenleri ve miktarları (g)

NUMUNELER	POLİOL	DMPA	IPDI	KATALİZÖR
WPU	11,75	1,59	7,96	0,02
WPUNCC-1	11,46	1,55	7,77	0,02
WPUNCC-2	10,99	1,49	7,45	0,02
WPUNCC-3	12,40	1,68	8,41	0,02
WPUSNCC-1	11,99	1,63	8,13	0,02
WPUSNCC-2	11,04	1,50	7,48	0,02
WPUSNCC-3	12,31	1,67	8,35	0,02

Tablo 3.1 (Devam) Poliüretan sentezi bileşenleri ve miktarları (g)

NUMUNELER	SİLİLANLI ZİNCİR UZATICI	NCC	SNCC	TEA	EDA	DEİYOİZE SU
WPU	1,14			1,19	0,30	46,25
WPUNCC-1	1,11	0,03		1,17	0,29	45,13
WPUNCC-2	1,06	0,07		1,12	0,79	43,26
WPUNCC-3	1,20	0,11		1,26	0,31	48,84
WPUSNCC-1	1,16		0,04	1,22	0,30	47,22
WPUSNCC-2	1,07		0,07	1,12	0,28	43,47
WPUSNCC-3	1,19		0,11	1,25	0,31	48,47



Şekil 3.3 AEAPTMS ile modifiye edilmiş su bazlı poliüretanların sentez şeması

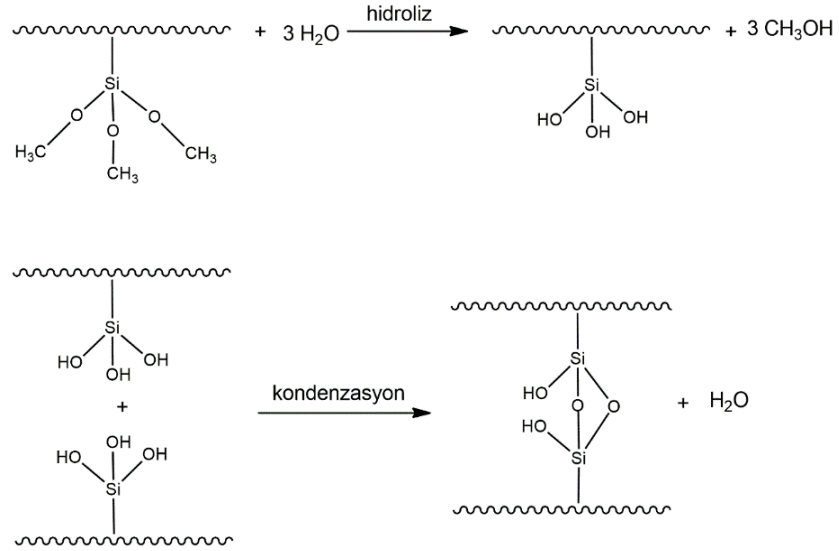
3.2.4. Su bazlı poliüretan nanokompozit dispersiyonların sentezi

NCC ve SNCC içeren su bazlı polüretan dispersiyonları Bölüm 3.2.3’ de verilen yöntem ile sentezlenmiştir. Sisteme farklı oranlarda modifiye edilmiş ve edilmemiş NCC eklenmesi AEAPTMS ekleme aşamasından sonra gerçekleşmiştir. Ağırlıkça toplam kütleinin % 0,25, 0,5 ve 0,75 olacak şekilde NCC ve SNCC ilavesi yapılarak homojen su bazlı Poliüretan nanokompozit dispersiyonların eldesi gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle dispersiyona ağırlıkça toplam kütlenin %1 oranında ayrı ayrı NCC ve SNCC eklendikten sonra aseton ekleme ile kontrol altına alınamayan yüksek vizkozitede bir ürün elde edilmiş ve reaksiyon yarıda durdurulmuştur. Bu nedenle çalışmaya ağırlıkça toplam kütlenin %0,25, 0,5 ve 0,75 NCC ve SNCC oranları ile devam edilmiştir. %0,25 NCC ve SNCC eklenmesi ile artan vizkozite artışının önüne geçilebilmesi için sisteme kontrollü bir şekilde aseton eklenmiştir ve vizkozite kontrol altına alınabilmiştir. NCC ve SNCC oranlarının artmasıyla vizkozite artışı paralel bir şekilde artmaya devam etmiştir. İdeal olan maksimum %0,75 oranında NCC ve SNCC eklemesi yapılarak dispersiyonlar tamamlanmıştır.

Bu çalışmada silanol grupları, APTES'in alkil-oksijen gruplarının hidrolize edilmesiyle elde edildi. NCC'nin yüzeyi bol miktarda hidroksil gruplarıyla kaplandı. NCC'nin hidroksil grupları, kararlı kovalent bağların oluşumu ile hidrolize edilmiş APTES'e ikame edildi. NCC'nin şişmesi, WPU ve yüzeyi modifiye edilmiş NCC partikülleri arasında çapraz bağlı ağlar olarak APTES'ten gelen hidrokarbon zincirleri tarafından kısıtlanmıştır. Yapıya NCC ve SNCC malzemelerinin katılması ile hidrojen bağı etkileşimleri ve NCC-WPU matrisi arasındaki etkileşimler artmış, meydana gelen vizkozite artışı ile istenilen %30 katı içeriğine ulaşılmıştır. Dispersiyonların tamamlanmasının ardından poliüretan nanokompozitlerden asetonun uzaklaştırması evaporator döner buharlaştırıcı yardımı ile gerçekleşmiştir. Asetonun tamamıyla uzaklaşmasının ardından dispersiyonların pH, katı içeriği (%), yüzey gerilimi ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Çalışma sonunda bulanık beyaz renkte dispersiyonlar elde edilmiştir.

Son olarak elde edilen su bazlı poliüretan nanokompozit dispersiyonlar alüminyum film kalıplarına döküldü ve 7 gün oda sıcaklığında tutularak meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonların yardımı ile su bazlı poliüretan kompozit filmleri elde edilmiştir.



Şekil 3.4 AEAPTMS gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları üzerinden çapraz bağlı WPU film yapısının oluşumu

3.2.5. Su bazlı poliüretan vernik formülasyonlarının geliştirilmesi

Su bazlı poliüretan vernik hazırlamak için WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 kodlu su bazlı poliüretan dispersiyonlar seçilmiştir. Seçilen poliüretan nanokompozit dispersiyonlar 30 gr miktarında tartılmıştır. Dispersiyonların içerisine 5 mL reverse ozmos su eklendi ve 5 dk süre boyunca karışması sağlanmıştır. Ardından vernik oluşumunun sağlanması için belirli katkı malzemeleri eklenmiştir. İlk olarak köpük oluşumunu önlemek için köpük kesici eklendi ve ürün 5 dk süre boyunca karışmaya devam etmiştir. İkinci olarak poliüretan verniğin uygulama sırasında kolaylıkla püskürme, yayılma kabiliyeti, yüzeye nüfuz etme, ıslatıcılık ve örtücülük gibi niteliklerini iyileştirmek için ıslatıcı ajan eklendi ve karışmaya devam etmiştir. Üçüncü olarak malzemenin dayanıklılık ve bağlayıcı özelliğinin artırılması için adezyon artırıcı ajan eklendi ve yeniden karışmaya devam etmiştir. Son olarak verniğin çökmesinin önlenmesi, stabilitesini koruması ve askıda tutunmayı sağlamak için kıvamlaştırıcı ajan katkı malzemesi eklendi ve vernikler minimum 15 dk süre boyunca bir balık yardımıyla karışmaya devam etmiştir. Katkı malzemelerin eklenmesi % miktarları aşağıda yer alan Tablo 3.2’de verilmektedir.

Hazırlanan su bazlı vernikler bir film kabına dökülerek serbest film örnekleri hazırlanmış ve elde edilen filmler karakterize edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen poliüretan vernikler 6 cm çapındaki yuvarlak ahşap malzemeler üstüne bir fırça yardımı ile uygulanmıştır.

Tablo 3.2 Su bazlı poliüretan vernik eldesinde kullanılan katkı malzemeleri ve miktarları (g)

NUMUNELER	İSLATICI (%)	KÖPÜK KESİCİ (%)	KIVAMLAŞTIRICI AJAN (%)	YAPIŞTIRMA AJANI (%)
WPU	1	1	1	1
WPUNCC-3	1	1	1	1
WPUSNCC-3	1	1	1	1

3.3. Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri ve Kullanılan Cihazlar

3.3.1. UCYOL poliolünün karakterizasyonu

3.3.1.1. FTIR-ATR analizi

Üzüm çekirdeği yağı ve elde edilen poliolün FTIR-ATR spektrumları, Universal ATR donanımı ile $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ölçüm yapan Perkin Elmer marka Spectrum One model FTIR Spektrofotometresi kullanılarak alındı.

3.3.1.2. ^1H -NMR analizi

Üzüm çekirdeği yağı ve elde edilen poliolün ^1H -NMR ölçümleri 400 MHz'lik Bruker AVANCE-3 ULTRASHIELD cihazında çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak alındı.

3.3.1.3. Molekül ağırlığı analizi

Üzüm çekirdeği yağı ve elde edilen poliolün moleküler ağırlığı Viscotek GPC Max ve 2001 marka Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC) sistemi kullanılarak yapıldı. Ölçümlerde çözücü olarak 1.0 mL/dakika akış hızında THF kullanılmıştır. Dedektör, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip PS standartlarına göre kalibre edilmiştir

3.3.1.4. Hidroksil değeri analizi

UCYOL poliolünün hidroksil değeri Unilever yöntemi kullanılarak belirlenmiştir [95]. Bu amaçla 1 g UCYOL üzerine 10 g asetik anhidrit ve piridin karışımı (ağırlıkça 1:9) ilave edildi. Elde edilen karışımın geri soğutucu altında $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kuvvetli karıştırma altında reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyona 25 mL piridin ve 10 mL distile su ilave edildikten sonra 25 dakika daha devam edilerek asetik anhidritin asetik aside dönüşümü sağlandı. Karışım soğutulduktan sonra ortama 5 mL %95 etanol

eklendi. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım fenolftalein indikatörü kullanılarak 0,5 M potasyum hidroksit çözeltisi ile titre edildi. Aynı yöntemle bir de poliol içermeyen şahit numune analizi gerçekleştirildi.

3.3.2. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının analizi

3.3.2.1. Katı madde miktarının belirlenmesi

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonlarının katı madde miktarları Sartorius MA160 marka katı madde cihazı ile bulundu. WPU dispersiyonları için bulunan deneysel katı madde miktarları ve teorik değerleri kullanılarak polimerizasyonun % verimi aşağıda verilen Denklem 3.1 kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Deneysel katı madde miktarı}}{\text{Teorik katı madde miktarı}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.2.2. pH analizi

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonların pH değerleri Mettler Toledo 34 S210-U marka bir masaüstü pH metre kullanılarak belirlendi.

3.3.2.5. Yoğunluk analizi

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonların yoğunlukları piknometre (10 mL'lik) yardımı ile ölçülmüştür.

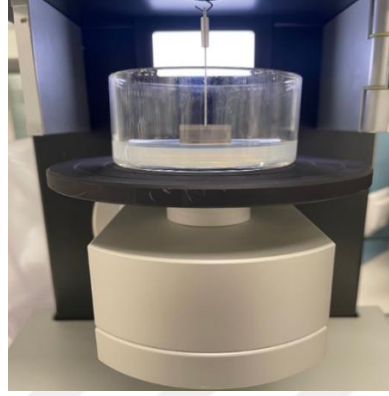
3.3.2.3. Tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizi

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonların tanecik boyutu ve dağılımı, poliüretanın kırılma indisi 1.50 ve su 1.30 olan üç dalga boyu dedektörünün polarize ışığına sahip bir partikül boyutu analizörü (ZetaSizer, Nano ZS) kullanılarak analiz edildi. Yaklaşık 0.1 mL WPU dispersiyonu, uygun hücrede deiyonize su içinde seyreltildi ve 25°C'de karakterize edildi.

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonların zeta potansiyeli, 1:100 oranında seyreltilen dispersiyonlar kullanılarak ZetaSizer, Nano ZS model cihaz ile Zeta PLUS modunda oda sıcaklığında ölçüldü.

3.3.2.4. Yüzey gerilim analizi

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonların yüzey gerilimi değerleri plate metodu kullanılarak Krüss Marka Tensiyometre (K-20) cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.5 Krüss marka tensiyometre (K-20)

3.3.3. Su bazlı poliüretan filmlerinin analizi

3.3.3.1. FTIR-ATR analizi

Saf WPU ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonlarından hazırlanan filmlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) cihazı ile yapıldı. Karşılaştırma amaçlı su bazlı poliüretan dispersiyonlarına da FTIR analizi uygulanmıştır.

3.3.3.2. Çapraz bağlanma yoğunluğu tayini

WPU filmlerinin jel içeriği, soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile belirlendi (Şekil 3.6). Çözücü olarak aseton kullanıldı ve ekstraksiyon 24 saat boyunca 80°C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Yaklaşık 1 g (M_0) bir polimer filmleri cihazın içine yerleştirildi. 24 saatlik ekstraksiyondan sonra numuneler vakum altında kurutuldu ve kurutulan polimer film örnekleri (M_1) kütlesi tekrar ölçüldü. Son olarak, çapraz bağlama yoğunluğu aşağıda verilen Denklem 3.2 ile ölçülmüştür:

$$\text{Jel içeriği (\%)} = \frac{M_1}{M_0} \times 100$$

(3.2)



Şekil 3.6 Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

3.3.3.3. DSC analizi

WPU filmlerinin DSC ölçümleri, Seiko DSC 7020 marka bir Diferansiyel Taramalı Kalorimetre kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşık 5 mg numune içeren alüminyum kaplar azot atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızıyla -80 °C'den 200°C'ye kadar ısıtıldı. Birinci ısıtma çalışması film örneklerinin termal geçmişini elimine etmek için uygulandı. WPU filmlerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri ikinci ısıtma çalışmasından elde edildi.

3.3.3.4. TGA analizi

WPU filmlerinin TGA analizi, Seiko Marka 6300 Model Termal Gravimetrik Analiz / Dinamik Termal Analiz (TG/DTA) sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Film numuneleri (4–5 mg) 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar azot atmosferi altında ısıtıldı. Ağırlık kaybı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildi.

3.3.3.5. XRD analizi

Su bazlı poliüretan nanokompozit filmlerinin kimyasal içeriklerini ve yapılarını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analizler, Empyrean Malvern Panalytical Difraktometre cihazı ile 40 mA ve 40 kV koşullarında gerçekleştirilmiştir. Cihaz, kırınım açısı $2\theta = 2-80^\circ$ arasında ve tarama hızı 1°/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.3.3.6. Çekme testi analizi

WPU filmlerinin çekme testleri, 1 kN yük uygulayan ve 25 mm/dk çapraz kafa hızına sahip ASTM D1708-10 standart test yöntemine dayalı evrensel bir çekme test cihazı

Zwick Roell Z100 UTM ile ölçüldü. Çekme testleri numunelere 50 mm/dk'lık bir çapraz kafa hızı ile oda sıcaklığında uygulanmıştır. Test numunelerinin boyutu 80x50x1 mm olup en az üç numune test edildi ve gerilim-gerinim sonuçları verildi.

3.3.3.7. SEM analizi

WPU filmlerinin morfolojileri kesit görüntülerini incelemek için FEI Inc. Inspect S50 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) (SUPRA, LEO, Almanya kullanıldı. Bu amaçla çekme testi sonrasında filmlerin kırılma yüzeyleri altın ile kaplanarak 5kV'lık hızlandırma voltajı altında ölçümler gerçekleştirildi.

3.3.3.8. Temas açısı ölçümleri

Saf ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonları 22x22 mm boyutunda cam lameller üzerine bir cetvel yardımıyla ince tabaka halinde çekilerek film oluşturulması sağlandı. Bu filmlerin saf su ile yaptıkları temas açıları bir Attention Theta Flex Goniometre ile oda sıcaklığında ölçüldü. Temas açısının değeri, sol ve sağ temas açılarının ortalama değerinden bulunmuştur.

3.3.3.9. Şişme özelliklerinin belirlenmesi

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar film kaplarına dökülerek oda sıcaklığında bir hafta boyunca beklemiştir. Ardından poliüretan filmler kaplarından çıkartıldı ve şişme testi yapılması için 2x2 cm kare boyutta kesilerek 10 mL miktarında reverse ozmos su içinde minimum 72 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre boyunca 8-16-2-72. saatlerde tartım alınarak ağırlık değişimleri not edildi. Aşağıda verilen Denklem 3.3 ile poliüretanların suda şişme miktarları ölçülmüştür.

$$\text{Şişme Miktarı (\%)} = \frac{\text{Son ağırlık} - \text{İlk Ağırlık}}{\text{İlk Ağırlık}} \times 100$$

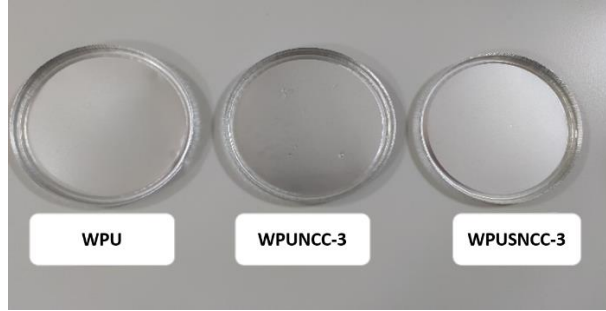
(3.3)

3.3.4. Su bazlı poliüretan verniklerin analizi

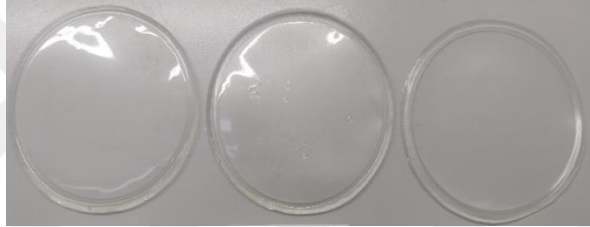
3.3.4.1. Vernik filmlerinin görünümü

Hazırlanan WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 kompozitlerine katkı malzemeleri (ıslatıcı ajan, köpük önleyici ajan, kıvamlaştırıcı ajan, yapıştırma ajan) eklenerek

malzemeler verniğe dönüştürülmüştür. Hazırlanan su bazlı vernikler bir film kabına dökülerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan filmler kapından çıkartıldıktan sonra filmler ikiye katlandı ve üzerine 2 kg'lık bir ağırlık konarak 50°C ayarında olan etüvde bekletildi. Ve görsel olarak filmler incelendi.



Şekil 3.7 Film kabına dökülen poliüretan verniklerin gösterimi



Şekil 3.8 Sırasıyla WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 su bazlı poliüretan nanokompozit vernik filmleri

Elde edilen poliüretan kompozit vernikler 6x6 cm boyutunda yuvarlak ahşap malzemeler üstüne bir fırça yardımı ile uygulanmıştır. Uygulamadan sonra 24 saat oda sıcaklığında ahşap üzerinde kuruyan vernikler görsel olarak incelenmiştir.



Şekil 3.9 Vernik uygulanmamış ahşap örnekler



Şekil 3.10 Ahşaplara fırça ile poliüretan vernik uygulanması

3.3.4.2. Anti-Adezyon analizi

Su bazlı verniklerin anti-adezyon özelliğini (yapışma-yapışmama) belirlemek için film haline getirilen örnekler ortadan ikiye katlanarak üzerlerine 2 kg ağırlık yerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan deney düzeneği 50°C’de etüve yerleştirilerek 24 saat boyunca bekletildi [96]. Deney süresi sonunda vernik film örneklerinin yüzeylerinin yapışkan olup olmadıkları el ile yapılan karşılaştırma testleri ile kontrol edildi.

3.3.4.3. Su Dayanımı analizi

Su bazlı verniklerin suya karşı dayanımları, örnekler 24 saat boyunca oda sıcaklığında distile suda bekletilerek belirlendi. Vernik örneklerinin suda çözülüp çözülmedikleri ve çözülmedikleri takdirde sudan çıkarılıp kurutulduktan sonra yapısında herhangi bir değişiklik olup olmadığı gözlemlendi.

3.3.4.4. Kurşun kalem sertliği analizi

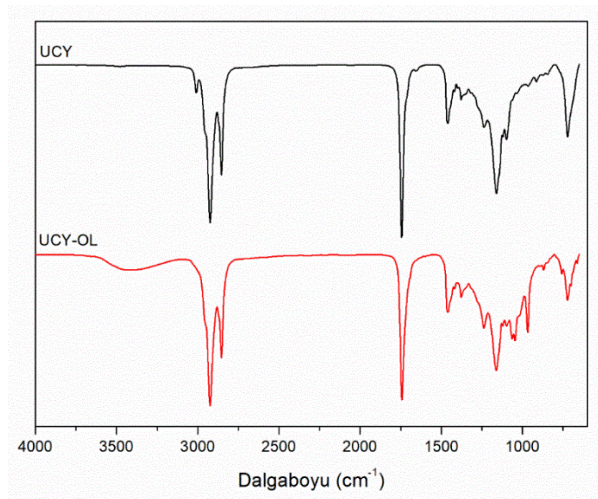
Su bazlı verniklerin kalem sertliği, ASTM D3363-20 standardına göre yumuşaktan sert 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H şeklinde farklı sertliklerde kalemler kullanılarak kaplanmış yüzeylerin çizilmeye karşı dirençleri belirlenerek test edildi. Kaplanmış plakalar üzerine kalem sertliği aparatına 45°açı ile yerleştirilen test kalemleri kullanılarak en yumuşak olan kalemde başlanarak çizgiler çizilir. Kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan yani yüzeyde çizik oluşturan en yumuşak sertlikteki kalemin derecesi, o kaplamanın sertliği olarak belirlenir. Sonuçlar her bir numune için yapılan 5 farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edildi [97].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Bitkisel Yağ Bazlı Poliöl Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR analizi

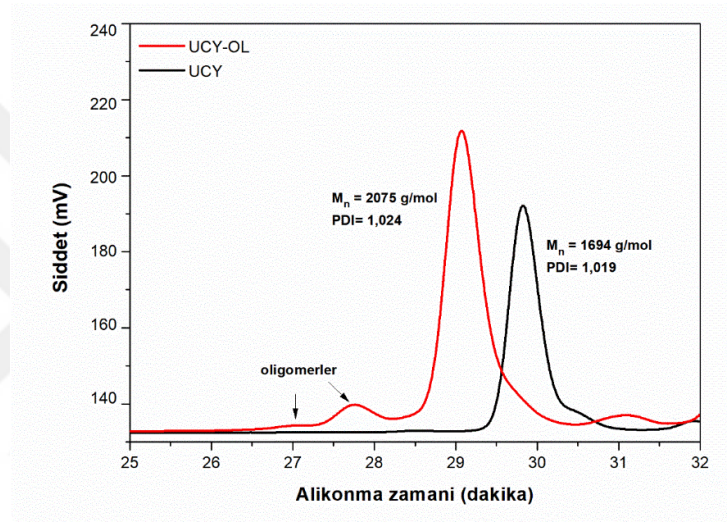
Elde edilen UCYOL bileşiğinin kimyasal yapısı ve moleköl ağırlığı FTIR, GPC ve ^1H NMR analizleri kullanılarak karakterize edildi. Şekil 4.1’ de UCY ve UCYOL bileşiklerinin FTIR spektrumu verilmektedir. Üzüm çekirdeği yağının FTIR spektrumu incelendiğinde 3008 cm^{-1} ’de yağ asidi zincirlerindeki çift bağların gerilme titreşimleri, 2923 ve 2852 cm^{-1} ’de alifatik CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1744 cm^{-1} ’de trigliseritlerin ester fonksiyonluluğuna ait karbonil gruplarının gerilme titreşimleri, 1655 cm^{-1} ’de cis-olefinlerin $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri ve 1235 ile 1096 cm^{-1} aralığında ise C-O eter gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. UCYOL bileşiğinin FTIR spektrumunda, tiyol-en fotoklik reaksiyonundan sonra 3008 cm^{-1} ’de yağ asidi zincirlerindeki çift bağların gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikin ve 1655 cm^{-1} ’deki cis-olefinlerin $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait küçük pikin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca 3400 cm^{-1} ’de 2-merkaptetanöl aracılığıyla yapıya eklenen hidroksil gruplarına ait yeni geniş bir bandın görülmesi üzüm çekirdeği yağından ilgili UCYOL poliölünün başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.1 UCY bileşiği ve UCYOL poliölünün FTIR spektrumları

4.1.2. GPC analizi

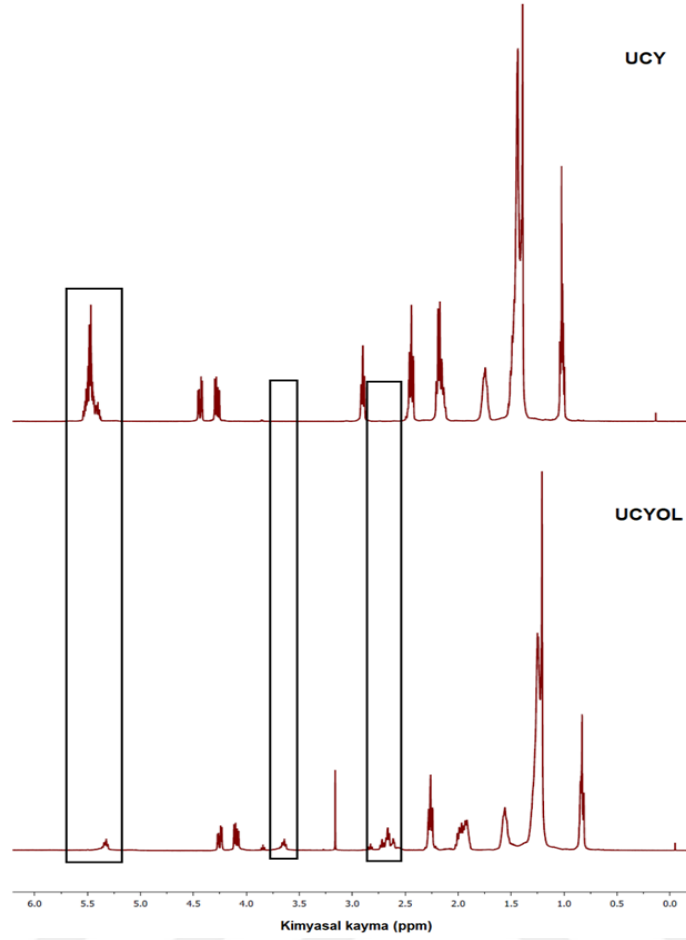
UCY bileşiği ve UCYOL poliolünün GPC kromatogramları Şekil 4.2' de verilmektedir. Üzüm çekirdeği bazlı poliol için elde edilen GPC spektrumu UCY bileşiğine ait piklerle karşılaştırıldığında tepe noktalarının daha kısa sürelerle kaydığı ve bir miktar genişlediği görülmekte olup bu değişim artan moleküler ağırlığına atfedilebilmektedir. Spektrumda 30. dakikadaki pik tamamen kaybolurken, 29. dakikada moleküler ağırlıkların arttığını gösteren yeni bir pik ortaya çıkar. Ayrıca, 27,8. dakikada ve 27. dakikada, yağların oksidasyonundan kaynaklanan yağların trimer ve dimerlerine karşılık gelebilecek iki yeni zayıf tepe gözlemlenmektedir [98].



Şekil 4.2 UCY bileşiği ve UCYOL poliolünün GPC kromatogramları

4.1.3. ¹H-NMR analizi

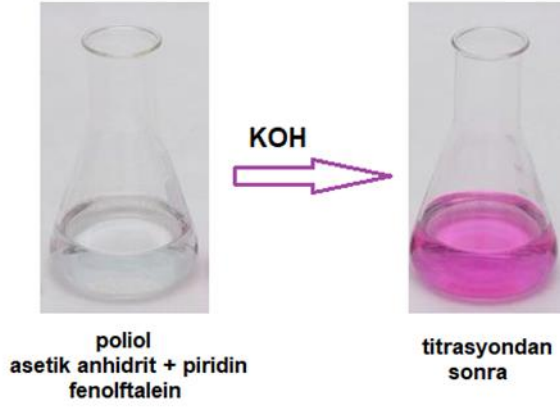
Şekil 4.3' de UCY bileşiği ve UCYOL poliolünün ¹H-NMR spektrumları verilmektedir. Üzüm çekirdeği yağının spektrumunda 5,2 ile 5,4 ppm arasında görülen yağ asidi zincirlerinin karbon-karbon çift bağlarına ait piklerin 3 saat UV ışığına maruz bırakılarak elde edilen UCYOL poliolünün spektrumunda neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Aynı zamanda UCYOL'e ait spektrumda 2,6 ile 2,8 ppm arasında ve 3,6 ile 3,8 ppm arasında gözlenen yeni piklerin UCY bileşiğine aşılana 2-merkaptotanolün iki metilen bileşiğine karşılık geldiği düşünülmektedir. Tüm bu sonuçlar, tiyolün yağ asidi zincirlerine başarılı bir şekilde bağlandığını ve üzüm çekirdeği yağı bazlı poliol oluşumu sırasında karbon-karbon çift bağlarının tüketildiğini göstermektedir. Böylelikle, FTIR ve GPC'den elde edilen sonuçlarla tutarlı olarak UCYOL poliolünün başarılı bir şekilde hazırlandığı doğrulanmaktadır.



Şekil 4.3 UCY bileşiği ve UCYOL poliölünün ¹H-NMR spektrumları

4.1.4. UCYOL poliölünün hidroksil değeri analizi

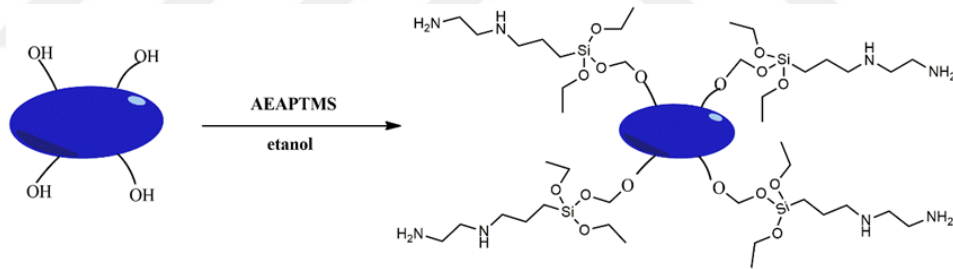
Endüstriyel öneme sahip poliollerin genellikle düşük viskoziteye ve yüksek hidroksil değerine sahip olması gerekir. Poliollerin hidroksil değerinin hesaplanmasında genellikle Unilever yöntemi kullanılmaktadır (Şekil 4.4). Bu yöntemde asetik anhidritin piridin içinde hazırlanan çözeltisi kullanılır. OH değeri 1 g numune ile asetilasyon yoluyla birleşebilen asetik asit miktarını nötralize etmek için gereken potasyum hidroksit sayısı olarak tanımlanır. Bu tez çalışmasında tiyol-en yöntemi ile elde edilen UCYOL poliölünün hidroksil değerinin 210 mg KOH/g olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.4 Unilever yöntemi ile OH değeri tayini

4.2. AEAPTMS ile Modifiye Edilmiş NCC Karakterizasyonu

Nanokristalin selüloz, su bazlı poliüretanla olan uyumluluğun artırılması ve ayrıca poliüretan yapısına katılarak homojen dispersiyonların elde edilebilmesi amacıyla silanlı bir diamin bileşiği olan [3-(2-Aminoetil)aminopropil]trimetoksisilan (AEAPTMS) ile modifiye edildi (Şekil 4.5). NCC modifikasyonunu doğrulamak için çeşitli analizler yapıldı.



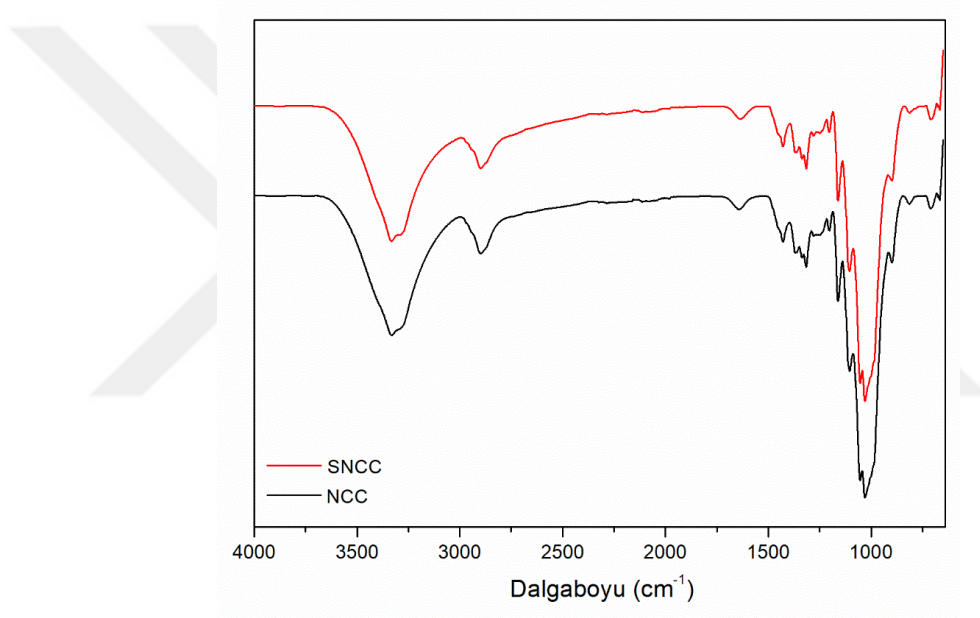
Şekil 4.5 NCC'nin AEAPTMS ile modifikasyonunun şematik gösterimi

4.2.1. FTIR-ATR analizi

Şekil 4.6, NCC ve SNCC ye ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Modifiye edilmemiş NCC'ye ait spektrum incelendiğinde molekül içi hidrojen bağı oluşması nedeniyle $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilmelerine ait olan geniş bir bant ve $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_2$ gruplarının simetrik C-H titreşimlerine ait olan bant gözlenir. 1631 cm^{-1} 'de gözlenen küçük şiddetteki pik nanotaneciklerin yapısına absorblanan su moleküllerinin $-\text{OH}$ gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanokristalin selülozun yapısındaki polisakkarit halkalarındaki C-H ve C-O gruplarının bükülme titreşimleri $1300-1370\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Ayrıca $1050-1110\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe

noktası, C-O-C eter yapısının eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, glikoz halkaları ve selüloz zincirleri arasındaki β -glukozik bağın karakteristik zirvesi 898 cm^{-1} 'de gözlenmektedir [99].

SNCC'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde yukarıda bahsedilen selülozik nanokristale ait karakteristik bantlar açıkça görülmektedir. Ancak modifikasyon işleminin sonucu olarak FTIR spektrumunda belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir. 3330 ve 3280 cm^{-1} aralığında ve 1564 cm^{-1} 'de AEAPTMS grubunun $-\text{NH}_2$ gruplarının gerilme ve bükülme titreşimlerine ait olan piklerin ve ayrıca Si-O bağlarının tipik absorpsiyon piklerinin selüloz bantlarının C-O eğilme titreşimleri ile çakıştığı düşünülmektedir.



Şekil 4.6 NCC ve SNCC yapılarına ait FTIR spektrumları

4.2.1. XRD analizi

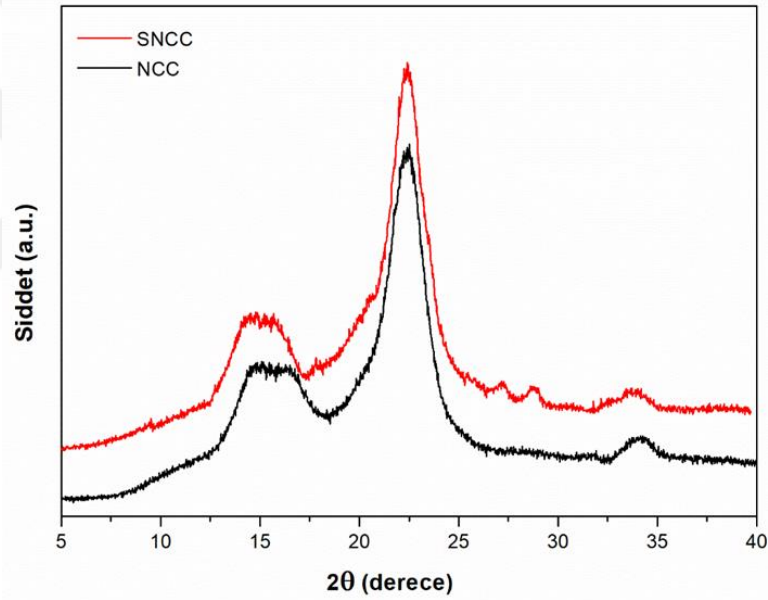
NCC ve SNCC'nin kristalin yapısını belirlemek için yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 4.7' de gösterilmektedir. NCC, selüloz yapısının tipik kırınım pikleri olan $2\theta = 14.6^\circ$ (110), 16.5° (110), 22.7° (200) ve 34.6° (004) 'da dört kırınım piki göstermektedir [102]. Ayrıca, SNCC'ye ait XRD spektrumu incelendiğinde, NCC'nin kırınım modelinde gözlemlenen kristal pikler modifikasyon işleminden sonra NCC'nin kristal karakterinin değişmediğini ortaya koymaktadır.

NCC ve SNCC'nin kristallik indeksi (I_c), Segal pik yüksekliği yöntemi kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$I_c(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100$$

(4.1)

Denklem 4.1' de I_{200} $2\theta = 22.7$ civarındaki selülozun kristalin ve amorf kısımlarını gösterirken, I_{am} ise $2\theta = 18$ civarında olan selülozun amorf kısmını temsil eder [100]. XRD analiz sonuçlarından NCC ve SNCC'nin kristallığı %89,2 ve %84,7 olarak hesaplanmıştır. Modifikasyon işleminden sonra NCC'nin kristallık indeksinde gözlenen düşüşün AEAPTMS bileşiğinin amorf kısımlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, modifiye edilmiş numunelerin XRD pikleri, NCC nanotaneçiklerinin yapısının korunduğunu ve modifikasyon işleminin kristal yapıyı bozmadığını kanıtlamıştır.



Şekil 4.7 NCC ve SNCC yapılarına ait XRD spektrumları

4.3. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonların Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Su bazlı poliüretan dispersiyonlar bitkisel kaynaklı bir yağ olan üzüm çekirdeği yağından elde edilen UCYOL poliolü ve diizosiyanat olarak IPDI kullanılarak bir diamin zincir uzatıcı silan bileşiği olan AEAPTMS varlığında hazırlanmıştır. İki amin grubu ve üç metoksisilan grubu içeren AEAPTMS, poliüretan eldesi sırasında prepolimerdeki izosiyanat grubu ile reaksiyona giren bir zincir uzatma ajanıdır. Yapıdaki amino grupları, hidrojen atomunun izosiyanat grubu ile reaksiyona girmesini sağlar ve böylelikle poliüretan yan zincirine trimetoksisilan grupları dahil edilmiş olur.

Yan zincirdeki bu trimetoksisilan grupları emülsifikasyon işlemi sırasında suda hidroliz olarak Si-O-Si bağlarının oluşumu ile çapraz bağlı bir yapı oluşumunu destekler. NCC ve AEAPTMS ile modifiye edilmiş NCC (SNCC) miktarı monomerlerin kütlece %0,25 ile %0,75 arasında değiştirilerek bir seri su bazlı nanokompozit dispersiyon elde edilmiştir. Su bazlı dispersiyonların hazırlanması sırasında herhangi bir faz ayrımı, koagülasyon veya çökelme gözlenmemiştir. Elde edilen son ürünlerin homojen bir görünüme sahip olmaları yapılarındaki NCC/SNCC'nin iyi bir dağılım gösterdiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Üretim sonrası su bazlı poliüretan dispersiyonlar

Hazırlanan poliüretan dispersiyonlar 50 mL'lik cam kavanozlara konup 2 ay boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. 2 ay sonra numuneler tekrar incelendiğinde pH değerlerinde farklılık gözlenmemiş olup faz ayrımı veya bulanıklık gibi herhangi bir fiziksel değişiklik saptanmamıştır (Şekil 4.9). Böylelikle numunelerin geçen süre boyunca stabilitesini korudukları söylenebilir.



Şekil 4.9 2 ay sonrasında gözlenen poliüretan dispersiyonlar

4.3.1. Katı madde içeriği

%30 teorik katı madde miktarı hedefiyle hazırlanan su bazlı poliüretan dispersiyonların deneysel katı madde miktarları ve Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanan verimleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Saf WPU dispersiyonunun katı madde içeriği %27,86 olup verimi %92,87 seviyelerinde iken, dispersiyona NCC veya SNCC ilavesinin katı madde içeriğini ortalama %29,40 ve polimerizasyon verimini yaklaşık 97,86 olarak geliştirdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan dispersiyon ortamına

dahil edilen NCC nanotaneceğinin varlığının katı madde içeriği ve polimerizasyon verimi üzerinde etkisinin olduğu, ancak değişen NCC oranının veya modifikasyon işleminin etkisinin olmadığı görüldü.

WPU dispersiyonlarının katı madde miktarı değerlerinin poliüretan sentez aşamasında vizkozite artışını engellemek için ortama çözücü olarak asetonun eklenmesiyle değişiklik gösterdiği düşünülmektedir. Çünkü dispersiyon ortamına özellikle SNCC ilavesi çapraz bağ yoğunluğunu artırarak vizkozite artışına neden olmuş ve bu nedenle sentez sırasında eklenen aseton miktarı da artmıştır. Eklenen aseton miktarının değişkenlik göstermesi sebebiyle bu durumun katı madde miktarı değerlerini etkilediği düşünülmektedir.

4.3.2. pH değerleri ve yoğunluk

Saf ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonlarının pH değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Su bazlı dispersiyonların pH değeri taneciklerin yüzey yükünü ve dispersiyonunu etkilediği için son ürünün stabilitesini doğrudan etkilemektedir. Elde edilen pH değerleri 7,31 ile 7,69 arasında değişmekte olup bu değerler ticari tipik su bazlı poliüretan dispersiyonlarının stabil pH aralığı içindedir. Anyonik su bazlı poliüretan dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanılan dispersiyon ajanı genellikle bir bishidroksi karboksilik asit olduğundan dolayı alkali pH değerlerinde ($pH > 7$) kararlı oldukları bilinmektedir.

Tablo 4.2' den görüleceği üzere saf ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonların yoğunluklarının 1,008 ile 1,018 kg/m^3 arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan su bazlı poliüretan dispersiyonlarının yoğunluklarının NCC ve SNCC ilavesi ve artan oranlarıyla belirgin bir değişiklik göstermediği saptanmıştır.

4.3.3. Tanecik boyutu ve dağılımı

Su bazlı poliüretan dispersiyonlarındaki sağlamlık, kimyasal reaktivlik, opaklık, akışkanlık ve malzeme mukavemeti gibi özellikler, dispersiyonu oluşturan taneciklerin boyutu ve boyut dağılımı gibi karakteristiklerine bağlıdır. Bu nedenle bu çalışmada su bazlı poliüretan dispersiyonlar hazırlanırken poliüretan bileşiminin iyonik içeriğini optimize etmek büyük önem taşımaktadır. Saf ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonlarının dinamik ışık saçılması (DLS) yöntemi ile belirlenen ortalama tanecik boyutu değerleri Tablo 4.1’ de verilmektedir.

Su bazlı poliüretan dispersiyonların ortalama tanecik boyutu ve polidispersite (PDI) değerlerinin sırasıyla 47,08-124,4 nm ve 0,261-0,509 aralığında olduğu belirlendi. Saf WPU dispersiyonlarının tanecik boyutunun 73,87 nm, PDI değerinin ise 0,282 olduğu görülmektedir. Yapıya ağırlıkça %0,25 oranında NCC ve SNCC eklenmesi ile WPU dispersiyonlarının tanecik büyüklüklerinde hafif bir düşüş gözlenirken bu oranın iki katına çıkması ile WPUNCC-2 ve WPUSNCC-2 dispersiyonlarının tanecik büyüklüklerinde artış gözlemlendi. Bununla birlikte, % 0,75 oranında NCC ve SNCC içeren dispersiyonların tanecik büyüklüğü tekrar düşerek saf WPU dispersiyonuna yakın tanecik büyüklüğü elde edilmiştir.

Bu çalışmada artan SNCC miktarı ile su bazlı poliüretan dispersiyonların tanecik boyutunun artması öngörülmüştür. Çünkü modifikasyon işleminden sonra SNCC’nin yüzeyinde bulunan diamin grupları vasıtasıyla poliüretan zincirine dahil olarak poliüretan zincirinin uzunluğunu arttırması beklenmektedir. Aynı zamanda yapıdaki metoksisilan gruplarının suda kolayca Si-O-Si gruplarına hidroliz olarak su bazlı poliüretandaki iç çapraz bağlanma derecesini arttırarak tanecik boyutunun artması üzerinde etkisi olacağı bilinmektedir. Ancak yapıya eklenen SNCC oranının düşük olması ve poliüretan sentezi sırasında viskozite artışını engelleme amacı ile ortama eklenen ekstra asetonun parçacık boyutunda tutarlı bir artış gözlenmemesine sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

Tablo 4.1 Poliüretan dispersiyonların tanecik boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

	Tanecik boyutu (nm)	PDI	Zeta potansiyeli (mV)
WPU	73,87	0,282	-18,50
WPUNCC-1	47,08	0,509	-21,70
WPUNCC-2	124,4	0,472	-18,30
WPUNCC-3	73,09	0,292	-16,20
WPUSNCC-1	65,06	0,459	-14,20
WPUSNCC-2	99,08	0,401	-19,37
WPUSNCC-3	69,68	0,261	-15,80

Zeta potansiyeli koloidal sistemlerde taneciklerin yüzeyindeki toplam elektriksel yükü (pozitif, negatif veya nötr) tanımlamak için kullanılır. Bu değer artması dispersiyondaki tanecikler arasındaki itme kuvvetini arttırarak bu taneciklerin bir araya gelmesini zorlaştırır ve böylelikle kararlı sulu dispersiyonlar elde edilebilir. Saf ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonlarının Tablo 4.1’ de verilen zeta potansiyeli değerlerinin -14,20 ile -21,70 arasında olduğu görülmektedir. Elde edilen değerler beklenildiği üzere dispersiyondaki taneciklerinin negatif yüklü olduğunu gösterir. Çalışmada, anyonik su bazlı poliüretan dispersiyonlarının hazırlanmasında dispersiyon ajanı olarak kullanılan dimetilol-propiyonik asit yapısındaki karboksilik asit gruplarının varlığı elde edilen negatif yükü açıklamaktadır.

4.3.4. Yüzey gerilimi

Sulu polimer dispersiyonları genel olarak ağırlıkça %30-60 oranında polimer içerirler ve yüzey gerilimleri 20 mN m^{-1} ile suyun yüzey gerilimi olan 72.8 mN m^{-1} ’in arasında bir değere sahiptir. Bu çalışmada sentezlenen WPU dispersiyonlarının yüzey gerilimleri plate metodu kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür. Tablo 4.2’ de verilen değerler incelendiğinde bu dispersiyonların yüzey gerilimlerinin $36,2$ ile $4,3 \text{ mN m}^{-1}$ arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerler incelendiğinde, dispersiyon ortamına NCC ve SNCC ilavesi ile elde edilen nanokompozit WPU dispersiyonlarının yüzey gerilimlerinin genel olarak arttığı söylenebilir.

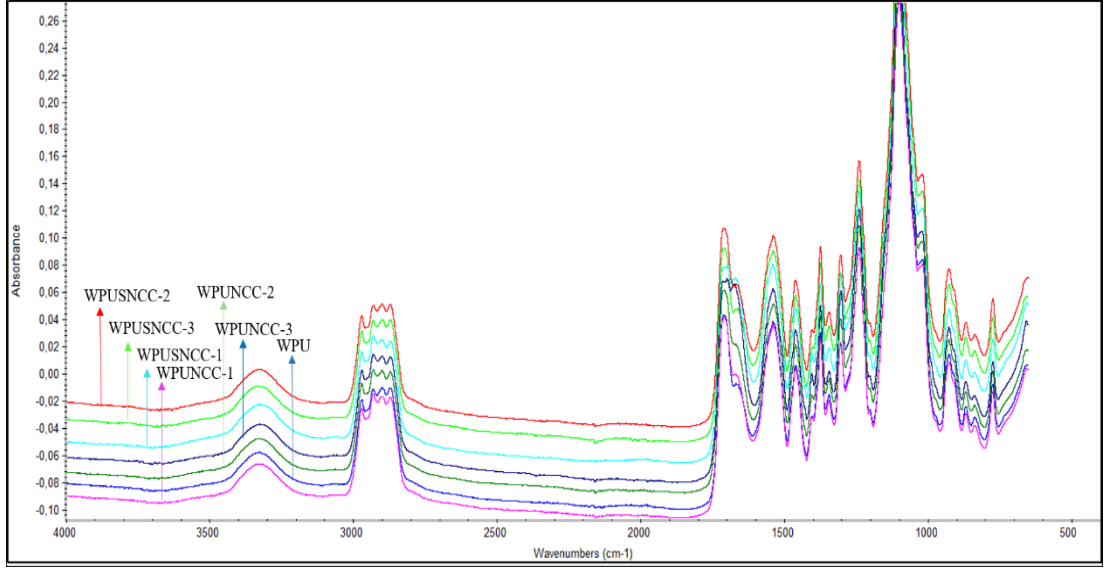
Tablo 4.2 Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının özellikleri

NUMUNELER	Katı madde içeriği (%wt.)	Verim (%)	pH	Yoğunluk (kg m ⁻³)	Yüzey Gerilimi (mN/m)
WPU	27,86	92,87	7,36	1,012	37,2 (±0,11)
WPUNCC-1	27,79	92,63	7,50	1,011	41,3 (±0,43)
WPUNCC-2	27,12	90,40	7,31	1,002	36,2 (±0,16)
WPUNCC-3	29,39	97,97	7,49	1,016	38,0 (±0,24)
WPUSNCC-1	29,50	98,33	7,69	1,017	39,4 (±0,33)
WPUSNCC-2	29,21	97,37	7,44	1,008	38,0 (±0,66)
WPUSNCC-3	29,33	97,77	7,34	1,018	36,8 (±0,11)

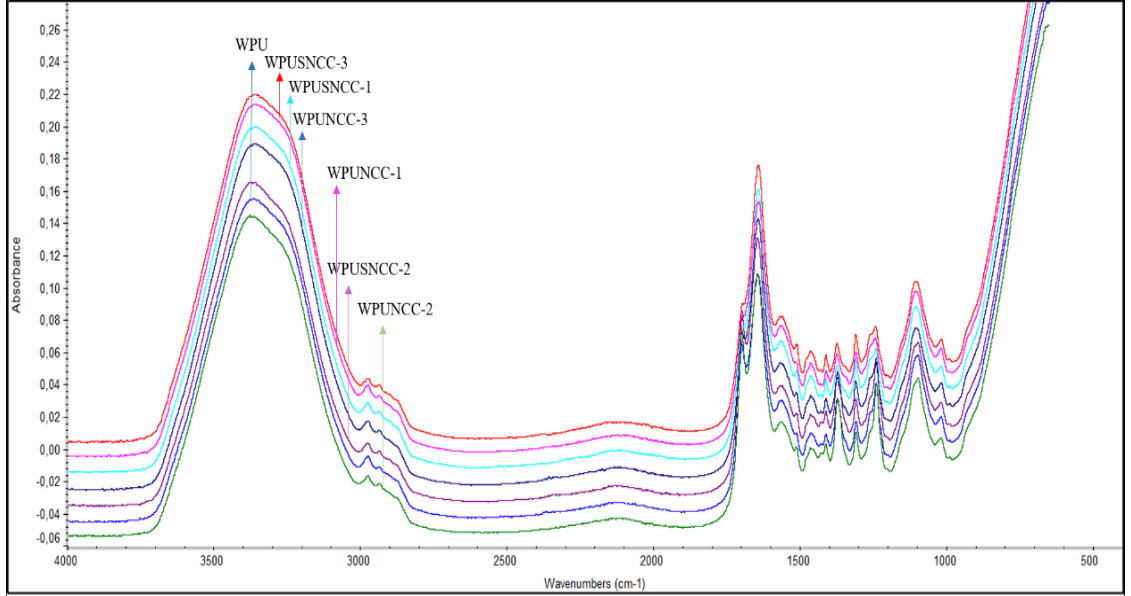
4.4. Su Bazlı Poliüretan Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1. FTIR analizi

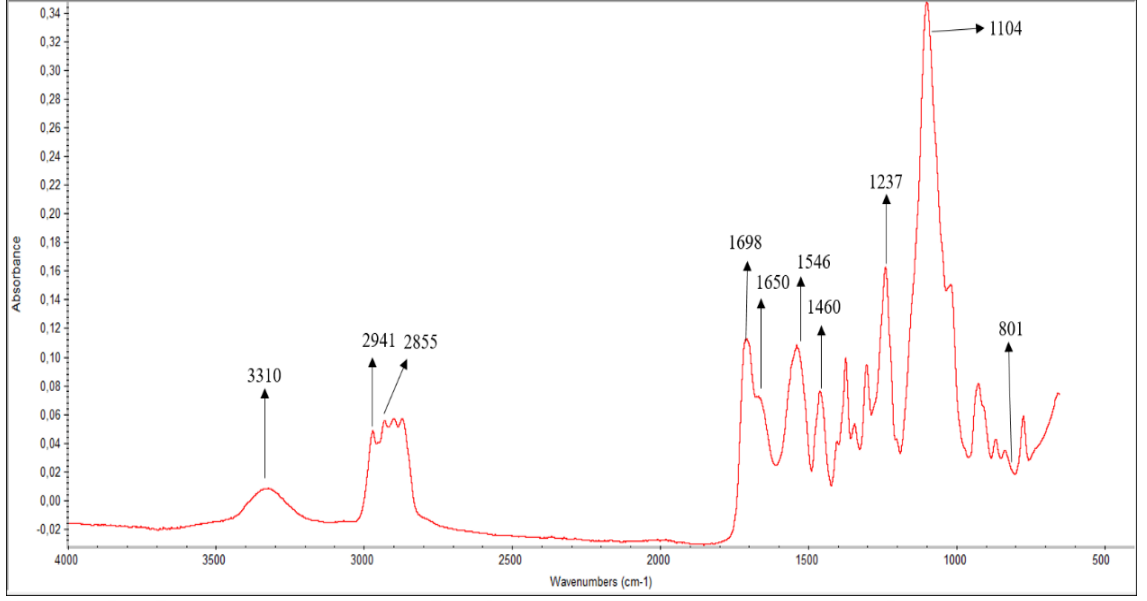
Saf ve NCC/SNCC içeren su bazlı poliüretan dispersiyonları ve bu dispersiyonlardan elde edilen filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’ de verilmektedir. Şekil 4.12 incelendiğinde, absorpsiyon bantlarının karakteristiği 3310 cm⁻¹ (NH- germe titreşimi), 2941 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹ (CH- germe), 1698 cm⁻¹ (C—O germe titreşimi), 1546 cm⁻¹ (C—N germe titreşimi), üretan gruplarının oluşumunu göstermektedir. 1650 cm⁻¹’deki gerilme titreşimi üre gruplarıyla bağlantılıdır. 1237 cm⁻¹’deki absorpsiyon zirvesi, üretan içindeki C—O bağının asimetric gerilme titreşimidir. 1104 cm⁻¹’deki gerilme titreşimindeki absorpsiyon zirvesi, poliol yapısından gelen C—O—C bağlarıyla ilgilidir. Bununla birlikte, 3310 cm⁻¹ ve 1698 cm⁻¹’de karakteristik absorpsiyon piklerinin varlığının ve 2270 cm⁻¹’deki absorpsiyon zirvesinin WPU, WPUNCC-1,2,3 ve WPUSNCC-1,2,3 spektrumlarında kaybolmasının silanli WPU’ların başarıyla hazırlandığını doğrulamıştır. Ek olarak, Si—C’nin germe titreşimi absorpsiyonuna ait olan tüm poliüretan eğrilerinde 801 cm⁻¹’de yeni bir pik gözlemlenmiştir. Bu gözlenen pik AEAPTMS’nin poliüretan omurgasına dahil edildiğini düşündürmektedir [101].



Şekil 4.10 Saf ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.11 Saf ve NCC/SNCC içeren WPU dispersiyonlarının FTIR spektrumları



Şekil 4.12 Saf WPU dispersiyonunun detaylı FTIR spektrumu

4.4.2. Çapraz bağ derecesi

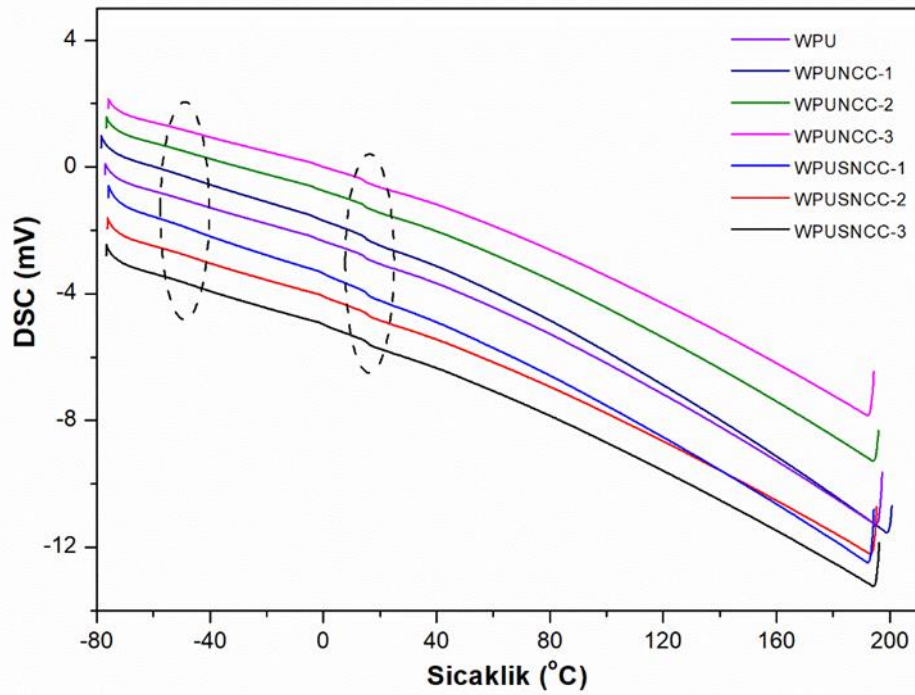
Filmlerin çapraz bağlanma derecesi sokslet ekstraksiyonu kullanılarak film yapısındaki çözünen kısmın oranı belirlenerek değerlendirildi. Tablo 4.3’ te görülebileceği gibi, saf WPU, NCC ve SNCC içeren WPU filmlerin çapraz bağlanma derecesi %76,34 ile %80,52 arasında değişmektedir. Yapıya SNCC ilavesi ile artan çapraz bağlanma derecesi, moleküler zincirdeki AEAPTMS kaynaklı Si-O-Si çapraz bağlanma ağının artmasına atfedilir. Bundan dolayı SNCC oranı arttıkça çapraz bağlanma derecesinin de arttığı görülmektedir.

Tablo 4.3 Poliüretan dispersiyonların çapraz bağ dereceleri

NUMUNELER	Çapraz bağ derecesi (%)
WPU	76,34
WPUNCC-1	76,81
WPUNCC-2	77,96
WPUNCC-3	77,12
WPUSNCC-1	79,08
WPUSNCC-2	79,24
WPUSNCC-3	80,52

4.4.3. DSC analizi

Saf WPU polimerinin ve nanokompozitlerinin termal özellikleri DSC analizi ile değerlendirildi. Şekil 4.13' te verilen -80 ila 200 °C arasındaki ikinci ısıtma çalışmasından elde edilen DSC eğrilerinden bulunan veriler Tablo 4.4' te listelenmiştir. WPU polimerlerinin DSC eğrileri, herhangi bir erime veya kristalleşme geçişi göstermeyip poliüretan yapısının yumuşak ve sert kısımlarına ait olmak üzere iki camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermektedir. Bu sonuç, üzüm çekirdeği yağından elde edilen su bazlı poliüretanların amorf yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.13 Farklı oranlarda NCC ve SNCC içeren WPU filmlerinin DSC diyagramları

Tablo 4.4' te verilen poliüretanın yumuşak kısmına ait olan ve düşük sıcaklıkta gözlenen T_g değerleri incelendiğinde, bu değerlerin WPU yapısının NCC veya SNCC varlığından veya farklı oranlarından etkilenmediği görülmektedir. Buna rağmen, poliüretan yapısının sert kısmına ait olan T_g değerlerinin açıkça değiştiği görülebilir. Yapıya ağırlıkça %0,25 oranında NCC ve SNCC eklendiğinde, sert kısmın camsı geçiş sıcaklığının saf WPU için 15,07°C'den sırasıyla 16,24°C ve 22,6°C 'ye arttığı görülmüştür. Ayrıca WPU film içerisindeki NCC veya SNCC oranı arttıkça filmin T_g değerinin daha da arttığı görülmektedir. En düşük T_g değeri saf WPU filmine ait iken, en yüksek T_g değeri ağırlıkça %0,75 SNCC içeren WPU filmine aittir. Bu sonuç, nanoselüloz ilavesinin poliüretan matrisin bölgesel zincir hareketliliğini kısıtlayarak

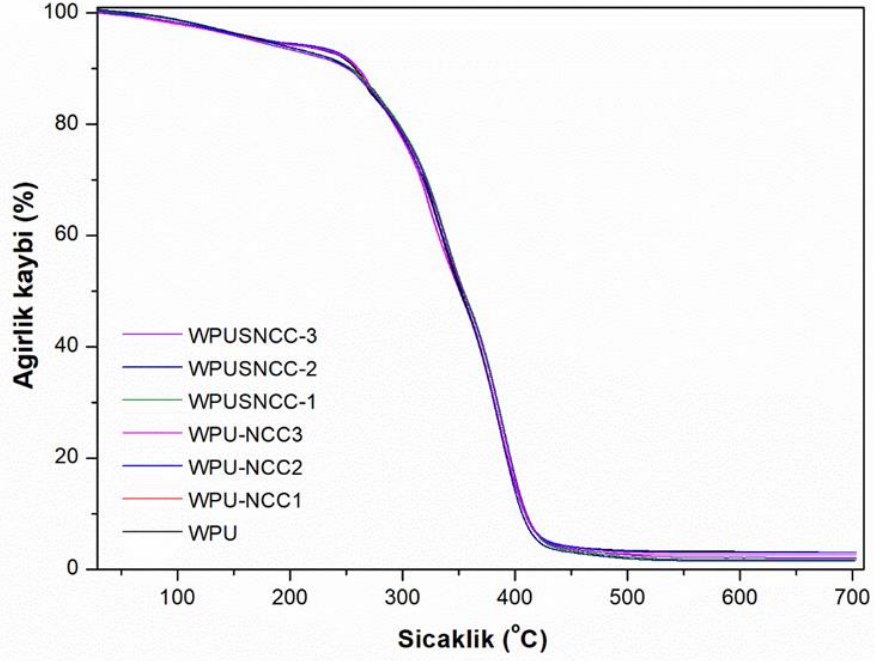
ısı geçişini zorlaştırdığı anlamına gelmektedir. SNCC yüzeyinde bulunan trimetoksisilan gruplarının hidroliz olarak WPU yapısına kimyasal olarak katılması moleküler zincirlerin çapraz bağ derecesinin bir miktar artmasına sebep olur ve bu da poliüretan zincirlerinin hareketini kısıtlayarak sert bölümlerin camsı geçiş sıcaklığını arttırır [102].

Tablo 4.4 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerin DSC eğrilerinden belirlenen termal özellikleri

Örnek	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)
WPU	-44,79	15,07
WPUNCC-1	-44,68	16,24
WPUNCC-2	-44,09	17,92
WPUNCC-3	-44,88	18,51
WPUSNCC-1	-44,59	20,12
WPUSNCC-2	-44,66	21,4
WPUSNCC-3	-44,58	22,6

4.4.4. TGA analizi

Saf WPU, NCC içeren WPU ve SNCC içeren WPU film örneklerinin ısıl bozunma özellikleri oda sıcaklığı ile 700 °C sıcaklık aralığında azot atmosferi altında elde edilen TGA termogramları kullanılarak ortaya konuldu (Şekil 4.14). Bu termogramlardan elde edilen Td₁₀ (%10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık), Td₅₀ (%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık) ve Td_{maks} (maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık) ve 700°C’de kül miktarları değerleri Tablo 4.5’ de özetlendi. Termogram eğrilerinden görülebileceği gibi tüm numuneler için ağırlık kaybı iki aşamada gerçekleşmektedir. 260°C civarında görülen ilk bozunma aşaması, WPU’nun sert bölümünün bozunmasına bağlanırken 350°C civarında görülen ikinci bozunma aşaması WPU’nun yumuşak segmentinin bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir [103]. Görüldüğü gibi WPU’nun sert bölümlerinin bozunma sıcaklığı yumuşak bölümlere göre daha düşüktür.



Şekil 4.14 WPU filmlerine ait TGA eğrileri

Tablo 4.5’ de görülebileceği gibi saf WPU’nun bozunması 268,2°C’de başlarken, NCC ve SNCC içeren film örneklerinin bozunması daha yüksek sıcaklıkta başlar. Dolayısıyla NCC veya SNCC nanotaneceklerinin yapıya eklenmesinin WPU filmlerinin termal kararlılığını bir derecede arttırdığı söylenebilir. Saf WPU ile karşılaştırıldığında, SNCC nanotaneceklerinin ilavesinden sonra Td_{10} değerlerinin arttığı görülmektedir. WPUSNCC filmlerinin, AEAPTMS modifikasyonu nedeniyle WPUNCC filmlerinden daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahip olduğu ve SNCC oranının ağırlıkça %0,25’ den %1’e çıkarılmasının daha iyi termal kararlılığa yol açtığı gözlemlendi. Bu artış, SNCC taneciklerinin sahip olduğu diamin grupları vasıtasıyla poliüretan yapısına bağlanarak oluşan çapraz bağların nihai ürünün termal kararlılığını geliştirmesi ile açıklanabilir. WPUSNCC-3 filminin en yüksek Td_{10} , Td_{50} ve Td_{maks} ve % kalıntı miktarı ile en yüksek ısıl kararlılığa sahip bileşim olduğu görülmektedir. Ayrıca 700°C’de oluşan kül kalıntısı miktarları incelendiğinde, NCC ve SNCC içeren film örneklerinin kalan kül miktarlarının daha az olduğu görülmektedir.

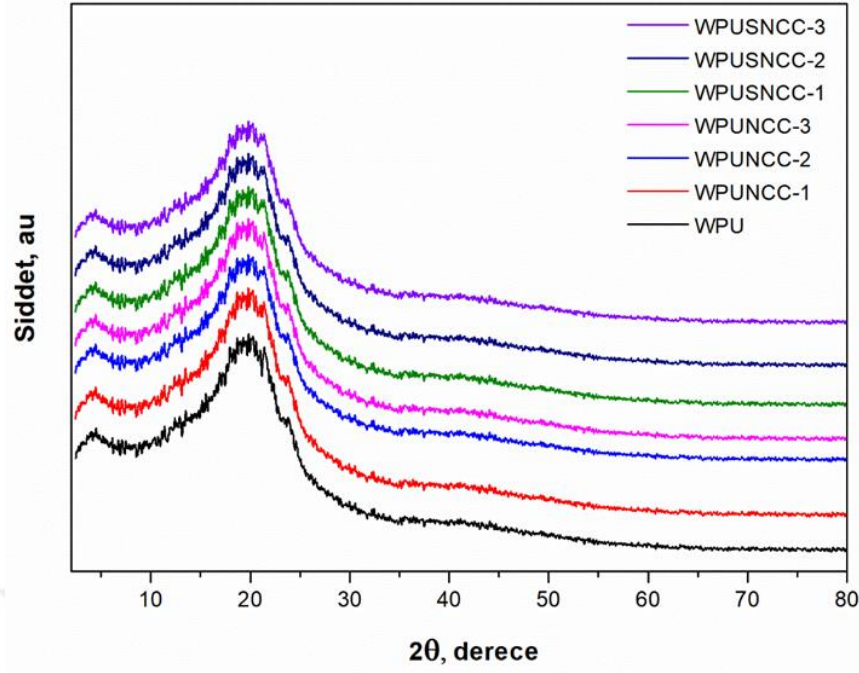
Tablo 4.5 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin termal bozunma verileri

Örnekler	Td ₁₀ (°C)	Td ₅₀ (°C)	Td _{maks} (°C)	700°C'de kül miktarı (%)
WPU	268,2	328,5	386,9	3,0
WPUNCC-1	270,4	347,0	383,1	2,4
WPUNCC-2	268,9	321,4	384,5	2,6
WPUNCC-3	270,2	323,5	382,2	2,7
WPUSNCC-1	279,5	334,6	387,2	2,1
WPUSNCC-2	280,8	340,9	389,7	1,9
WPUSNCC-3	281,3	341,1	390,8	1,3

4.4.5. XRD analizi

Saf WPU ve farklı oranlarda NCC ve SNCC içeren WPU filmlerinin kristallliği XRD analizleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.15' de verilen XRD eğrilerinin yaklaşık 19,5°'de güçlü bir karakteristik tepe noktasına sahip oldukları ve aralarında belirgin bir farkın olmadığı görülmektedir. Elde edilen bu tek pik, su bazlı poliüretanın yapısındaki yumuşak ve sert kısımların düzenli bir şekilde kümelenmelerini ve bu nedenle de elde edilen WPU filmlerinin amorf yapıda olduklarını gösterir. Moleküler yapıda oluşan güçlü hidrojen bağlarından dolayı poliüretanın moleküler zincirindeki yumuşak ve sert kısımlar arasında mikro faz ayrımlarının oluşması ve bu nedenle poliüretan yapısının belirli bir kristallik derecesine sahip olması beklenir [103,104]. Ancak XRD diyagramlarından da görüldüğü gibi bu kristallilik çok düşük olup tespit edilememiştir.

Ayrıca, WPU filmi yapısındaki SNCC oranı maksimum olduğunda 19.5° civarındaki kırınım piklerinin yoğunluğunun azaldığı yani filmin kristalleşme yeteneğinin zayıfladığı görülmektedir. AEAPTMS ile modifiye edilmiş NCC nanotanecekleri yüzeyindeki diamin grupları vasıtasıyla poliüretan yapısına katılabilmekte veya serbest Si-OCH₃ gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile Si-O-Si bağı oluşumu ile poliüretan zincirleri ile çapraz bağlanabilmektedir. Böylelikle WPU zincirlerinin hareketi ve dolayısıyla düzenlenmesi kısıtlanmakta ve WPU'daki yumuşak kısımların düzenlenmesi bozularak kristallilik azalmaktadır.



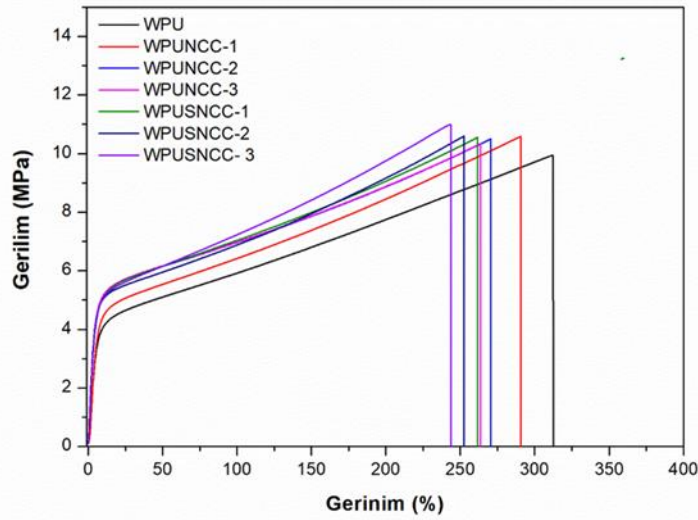
Şekil 4.15 Farklı oranlarda NCC ve SNCC içeren WPU filmlerinin X-ışını kırınım diyagramları

4.4.6. Çekme testi

Yapıya katılan NCC ve SNCC malzemelerinin WPU filmlerinin mekanik özellikleri üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğunu belirtmek önemlidir. Şekil 4.16, saf WPU ile farklı oranlarda NCC ve SNCC içeren filmlerin gerilim-gerinim eğrilerini göstermektedir. Tablo 4.6’ da ise bu eğrilerden elde edilen çekme dayanımı, elastik modül ve kopma anında uzama değerleri verilmiştir. Tablo 4.6’dan Saf WPU filminin 9,95 MPa’lık bir gerilme mukavemeti ve %312,52’lik bir kopma uzaması gösterdiği görülmektedir. Yapıya NCC veya SNCC nanotaneçiklerinin ilave edilmesi ile çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri artmakta ve kopma anındaki uzama değerleri azalmaktadır. Genel olarak SNCC içeren filmlerin çekme dayanımlarının NCC içeren örneklerle göre daha iyi olduğu söylenebilir. Örneğin, ağırlıkça %0,75 SNCC içeren su bazlı poliüretan örneğinin çekme dayanımının 9,95 MPa’dan 10,98 MPa’a arttığı gözlemlendi. Mekanik özelliklerdeki bu iyileşme, SNCC nanotaneçiklerinin yapılarındaki diamin grupları vasıtasıyla poliüretan yapısına dahil olmalarına ve böylelikle WPU matris içinde daha iyi dağılarak nanotaneçiklerin matris ile olan uyumluluğu nedeniyle oluşan güçlü polimer-SNCC etkileşimlerine bağlanabilir.

Beklenildiği üzere, nanokompozitlere ait elastik modül değerlerinin saf WPU filmi ile karşılaştırıldığında artmış olduğu görülmektedir. Genel olarak, yapıya eklenen NCC

nanotanecekleri takviyelendirme özelliğinin yanı sıra poliüretan moleküllerinin hareketlerini kısıtlayarak matrisin sertleşmesine yol açarak modül değerlerinde artışa sebep olmaktadır. Saf WPU filminin kopma anındaki uzama yüzdesinin yapıya NCC veya SNCC ilavesi ile azaldığı ve bu azalmanın bu nanotaneceklerin artan miktarı ile arttığı tespit edilmiştir. Yüksek kristalin yapıdaki selülozun yapıya ilave edilmesi poliüretan zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak WPU filmlerinin sünekliğini azaltır ve bu da WPU matrisler için elde edilen kopma uzaması değerlerini azaltır.



Şekil 4.16 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin gerilim-gerinim eğrileri

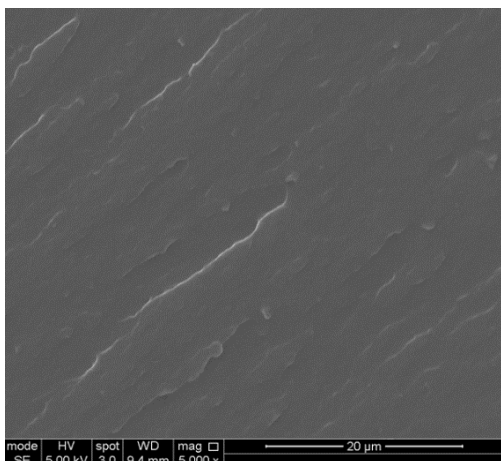
Ayrıca SNCC içeren kompozit filmlerin NCC içeren muadillerinden daha yüksek modül değerlerine ve daha düşük kopma uzaması değerlerine sahip olduğu görülmektedir. AEAPTMS ile modifiye edilmiş SNCC nanotanecekleri WPU yapısına dahil edildiğinde SNCC yüzeyindeki siloksan grubu poliüretan zincirinde veya başka bir SNCC nanotaneceği yüzeyinde bulunan siloksan grupları ile hidroliz olarak Si-O-Si bağları oluşturmakta ve böylece filmlerin çapraz bağlanma yoğunluğunu ve sertliğini arttırmaktadır. Oluşan bu molekül içi Si-O-Si çapraz bağlanma yapısı moleküler zincirlerin hareketliliğini sınırlandırarak WPU nanokompozit filmlerinin çekme dayanımı değerlerini geliştirerek kopma anındaki uzama değerlerini azaltmakta ve elastik modül değerlerini arttırmaktadır.

Tablo 4.6 Saf WPU ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin mekanik özellikleri

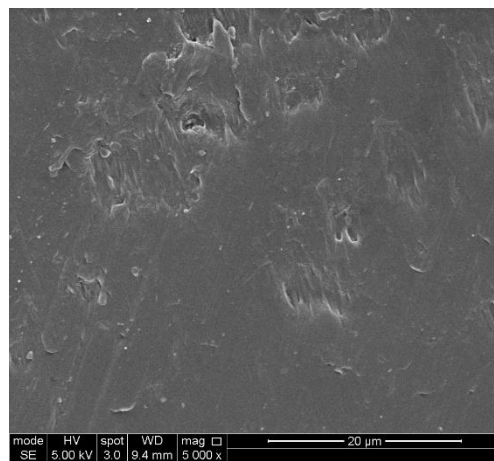
Örnek	Çekme dayanımı (MPa)	Elastik Modül (MPa)	Kopma uzaması (%)
WPU	9,95	1,63	312,52
WPUNCC-1	10,59	1,81	290,78
WPUNCC-2	10,45	1,87	270,58
WPUNCC-3	10,34	1,90	263,78
WPUSNCC-1	10,55	1,98	261,77
WPUSNCC-2	10,60	1,87	252,58
WPUSNCC-3	10,98	1,95	243,72

4.4.7 SEM analizi

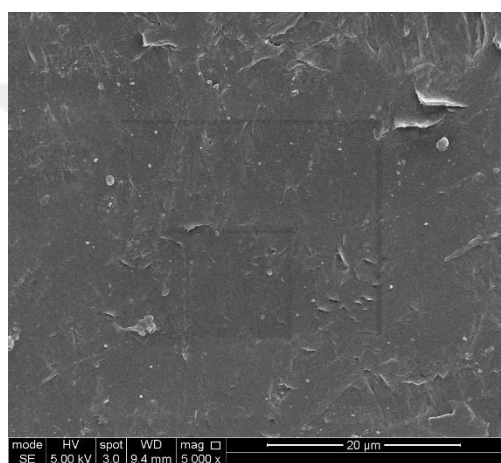
Üzüm çekirdeği yağı bazlı poliolden üretilen çapraz bağlı WPU filmlerinin mekanik test sonucu kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.17’ de verilmektedir. Saf WPU filminin kırılma yüzeyinin en az pürüzlülüğe sahip olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.17’ de verilen SEM görüntülerinden poliüretan matris içinde NCC veya SNCC dağılımı ile ilgili net bir yorum yapılamamakla beraber, WPU film yapısına NCC veya SNCC ilave edilmesiyle WPU filmlerinin genel olarak daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu ve bu nanotaneçiklerin artan oranlarıyla pürüzlülüğün arttığı söylenebilir.



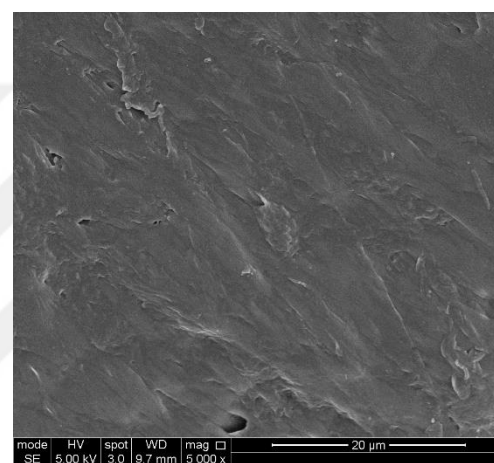
WPU



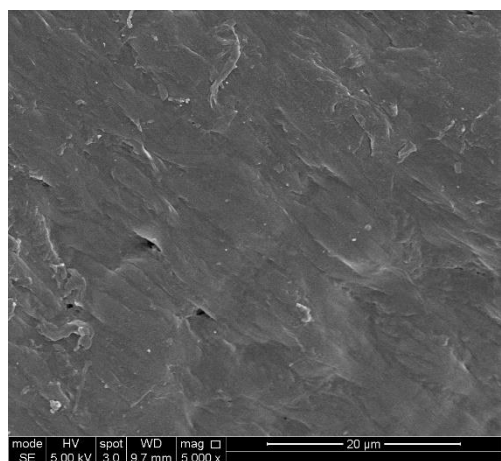
WPUNCC-1



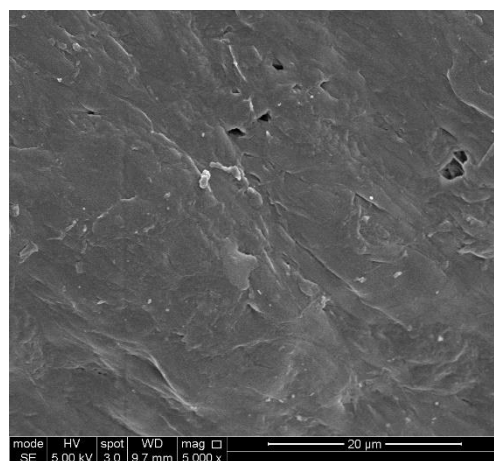
WPUNCC-2



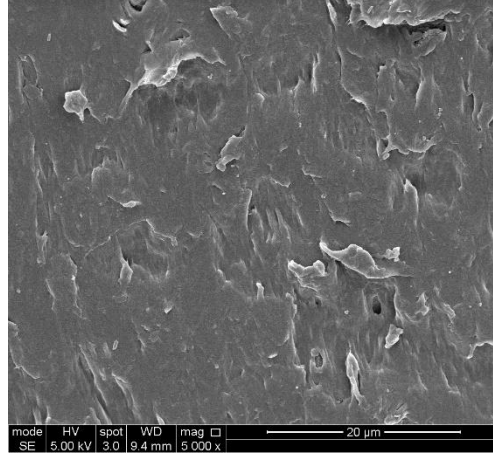
WPUNCC-3



WPUSNCC-1



WPUSNCC-2

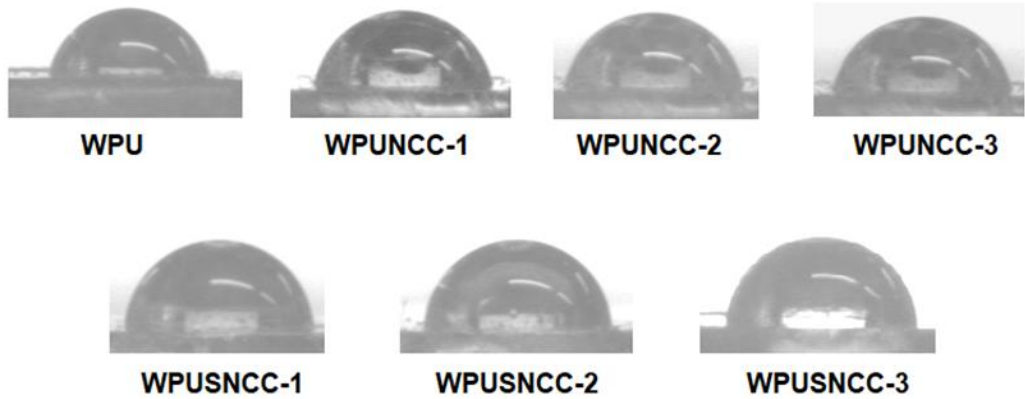


WPUSNCC-3

Şekil 4.17 Saf ve NCC/SNCC içeren WPU filmlerinin SEM görüntüleri

4.4.8 Temas açısı

NCC ve SNCC nanotaneceklerinin WPU filmlerinin ıslanabilirliği, su iticiliği dolayısıyla su direnci üzerindeki etkisini araştırmak için doğrulamak için WPU film yüzeyinde su temas açıları ölçülmüştür. Şekil 4.18, farklı oranda NCC ve SNCC içeriğine sahip WPU filmlerinin su damlacıkları ile olan etkileşimini göstermekte olup elde edilen temas açıları Tablo 4.7' de verilmiştir. Su ile polimer film arasındaki 0-30°'lik bir temas açısı hidrofilik yüzeyleri temsil ederken, 90°'ye yaklaşan temas açısı film yüzeyinin hidrofilik karakterinin giderek azaldığını ve filmin hidrofobik özelliklerinin geliştiğini ifade eder. Tablo 4.7' den de görüldüğü gibi hazırlanan WPU filmlerinin genel olarak düşük hidrofilik karakterde olup düşük yüzey enerjisine sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 4.18 Su damlalarının WPU filmleri ile yaptıkları temas açıları

Saf WPU filminin ortalama temas açısı $78,14^\circ$ olup WPUNCC-1, WPUNCC-2 ve WPUNCC-3 için ortalama temas açıları sırasıyla $78,52^\circ$, $77,24^\circ$ ve $78,40^\circ$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıya farklı oranlarda NCC eklenmesiyle temas açısının önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Diğer taraftan WPUSNCC-1, WPUSNCC-2 ve WPUSNCC-3 film örnekleri için $80,19^\circ$, $82,67^\circ$ ve $83,47^\circ$ olarak bulunan değerler AEAPTMS ile modifiye edilmiş NCC nanotaneciklerinin ortamda bulunması ve içeriğinin artmasının su temas açılarında önemli derecede bir artışa neden olduğunu kanıtlar. Modifikasyon işlemiyle NCC taneciklerinin yüzeyinde bulunan diamin ve Si-O-CH_3 grupları vasıtasıyla NCC nanotanecikleri su bazlı poliüretan içine yan zincirler olarak eklenip elde edilen filmlerin çapraz bağlanma derecesini arttırmaktadırlar. Dolayısıyla hem hidrofobik karakteri yüksek Silisyum atomlarının yapıya katılması hem de çapraz bağlanma derecesindeki artış filmin yüzey enerjisini azaltarak hidrofobik özelliklerini geliştirmekte ve su temas açısının artmasına yol açmaktadır [101].

Tablo 4.7 Suyun WPU filmleri ile yaptığı temas açıları

Örnekler	Temas açısı ($^\circ$)		
	Sol	Sağ	Ortalama
WPU	78,48	77,79	78,14
WPUNCC-1	78,32	78,71	78,52
WPUNCC-2	77,52	76,95	77,24
WPUNCC-3	78,51	78,29	78,40
WPUSNCC-1	80,50	80,87	80,19
WPUSNCC-2	82,43	82,99	82,67
WPUSNCC-3	83,58	83,36	83,47

4.4.9 Şişme deneyleri

Poliüretan nanokompozit filmlerin suya karşı direncini ölçmek için filmler 6x6 cm boyutunda kesilerek 10 mL su içinde 72 saat boyunca bekletilmiştir. Veriler incelendiğinde NNC ve SNCC içerikli poliüretanlar suya karşı direncini korumaya devam ederken, WPU örneği 54. saat sonunda parçalanmıştır. Tablo 4.8’ de poliüretan filmlerin şişme yüzdeleri verilmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde NCC ve SNCC miktarı arttıkça genel olarak şişme değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu artış, NCC ve SNCC nanotanecikleriyle beraber yapıya çok sayıda hidroksil grubunun

katılmasına atfedilebilir. Diğer taraftan, AEAPTMS'deki Si atomu, reaktif metoksi grupları açısından üç işlevlidir ve bu nedenle, PU polimer molekülleri arasında üç boyutlu bir kimyasal bağ oluşturabilmektedir. Bu durumda polimerin çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasına ve moleküler zincirin serbest hacminin azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle su moleküllerinin aralara nüfuz etmesi zorlaşır ve su direnci artar [101]. Bu özellik SNCC içeren poliüretan filmlerinin çapraz bağ yoğunluğuna katkı sağlayarak poliüretan filmlerin arasına nüfuz eden suyun içeride hapsolmesine ve poliüretan filmlerin parçalanmadan dayanıklı şekilde kalmasını sağladığı düşünülmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmış olmasına rağmen WPUSNCC örnekleri için elde edilen yüksek şişme değerlerinin NCC yüzeyindeki hidroksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.8 Saf ve NCC/SNC içeren WPU filmlerinin şişme deneyi sonuçları

ÖRNEK	Şişme miktarı (%)
WPU	268,55
WPUNCC-1	278,94
WPUNCC-2	225,60
WPUNCC-3	284,11
WPUSNCC-1	414,42
WPUSNCC-2	278,31
WPUSNCC-3	316,13

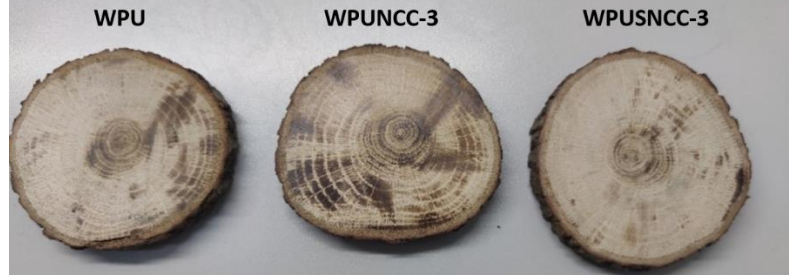
4.5. Su Bazlı Poliüretan Verniklerin Karakterizasyonu

4.5.1. Görünüm

Bu çalışma kapsamında üzüm çekirdeği yağından elde edilen poliöl kullanılarak hazırlanan ve yapısında modifiye edilmemiş ve silanli bir bileşik ile modifiye edilmiş NCC içeren su bazlı poliüretan örneklerinden sırasıyla WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 su bazlı verniklerin hazırlanmasında film oluşturuca matris olarak kullanılmıştır.

Elde edilen WPU Vernikler 3 tane ahşaba bir fırça yardımıyla uygulanmıştır. Örnekler uygulama sonrasında 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Aşağıda verilen görsellerde uygulama öncesi ve sonrası görüntüler yer almaktadır. Ahşaplar görsel

olarak incelendiğinde, hazırlanan WPU verniklerin ahşaplara uygulanması ve bekletilmesi sonrasında yüzeyde ele yapışmayan ince bir film halinde kaldığı ve ahşapların yüzeyine parlaklık verdiği görülmektedir.



Şekil 4.19 Vernik uygulanmamış ahşap örnekler



Şekil 4.20 Sırasıyla WPU, WPUNCC-3 ve WPUSNCC-3 vernikleri uygulanmış ahşap örnekler

Hazırlanan su bazlı verniklerin özellikleri Tablo 4.9’ da gösterilmektedir. Her üç formülasyon için de elde edilen filmlerin yüzeyi herhangi bir çatlak içermemekte olup pürüzsüz yapıdadır. Ayrıca film yüzeylerinde sararma görülmemiştir.

Tablo 4.9 Su bazlı poliüretan verniklerin özellikleri

Özellik	WPU	WPUNCC-3	WPUSNCC-3
Yüzey görünümü	Normal, sararma yok	Normal, sararma yok	Normal, sararma yok
Yüzey pürüzlülüğü	Pürüzsüz	Pürüzsüz	Pürüzsüz
Su dayanımı	Dayanıklı	Dayanıklı	Dayanıklı
Anti-adezyon	Yapışkan değil	Yapışkan değil	Yapışkan değil
Kalem sertliği	H	H	2H

4.5.2. Anti-Adezyon özelliği

Anti-adezyon test sonuçları değerlendirildiğinde, 2 kg yük altında 24 saat bekletilen film örnekleri katlı yerlerinden açıldığında yüzeylerinde herhangi bir değişkenlik olmadığı ve yüzeylerin yapışkan olmadıkları görülmüştür.

4.5.3. Su dayanımı

24 saat suda bekletilen filmlerin yüzeylerinde çatlama veya kabarcıklanma gözlenmemiş olup görünüm normal olarak değerlendirilmiştir.

4.5.4. Kurşun kalem sertliği

Kurşun kalem sertliği test sonuçlarına göre, tüm su bazlı vernik kaplamalarının sert uçlu kalemlere (H kategorisi) karşı dayanım gösterebilmekte oldukları görüldü. WPU ve WPUNCC-3 vernik kaplamalarının kalem sertliği H olarak bulunurken WPUSNCC-3 vernik kaplaması için bu değer 2H olarak saptandı. Vernik kaplamaları için elde edilen kalem sertliği genel olarak film oluşumu sırasında yüzeye göç eden silikon atomlarının yüzeyde birikerek yüzeyin güçlenmesine neden olması ile açıklanabilir. WPUSNCC-3 verniği durumunda, yapısında silanli gruplarla modifiye edilmiş NCC içermesinin ekstra silan gruplarının varlığından dolayı kalem sertliğinde bir miktar artış gözlenmesine neden olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde artan çevresel kaygılar, dünya ham petrol stoklarındaki hızlı azalış ve artan ham petrol fiyatları sebebiyle, yüzey kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılan su bazlı poliüretanların üretiminde yenilenebilir ve düşük maliyetli hammaddelerin kullanılması sürdürülebilirlik açısından büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında; üzüm çekirdeği yağından elde edilen bitkisel kaynaklı bir poliol kullanılarak, diamino zincir genişletici olan AEPTMS varlığında kendi kendine çapraz bağlanabilen çözücü içermeyen çevre dostu su bazlı poliüretan dispersiyonu ve farklı oranlarda saf ve modifiye edilmiş NCC içeren nanokompozit dispersiyonlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. NCC ve SNCC oranının WPU dispersiyonları ve filmlerinin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Saf ve NCC/SNCC içeren WPU dispersiyonları ve filmlerine yapılan karakterizasyonlar sonucunda:

- Hidroksil sayısı 210 KOH/mg ve molekül ağırlığı 2075 g mol^{-1} olan UCYOL poliolü üzüm çekirdeği yağından tiyol-en reaksiyonu ile başarılı bir şekilde elde edilmiş olup yapısı FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri ile ortaya konulmuştur.
- NCC nanotaneceklerinin yüzeyi AEPTMS monomeri ile modifiye edilmiş ve modifikasyon işlemi FTIR ve XRD analizleri ile doğrulanmıştır.
- UCYOL poliolü ve IPDI kullanılarak diamino zincir uzatıcı AEPTMS ile saf ve üç farklı oranda NCC ve SNCC içeren WPU dispersiyonları hazırlanmıştır. Genel olarak %90'ın üzerinde polimerizasyon verimine sahip olan WPU dispersiyonlarının homojen bir görünüme sahip oldukları ve herhangi bir faz ayrımı, koagülasyon veya çökme göstermedikleri saptanmıştır.
- FT-IR sonuçları değerlendirildiğinde tüm WPU örneklerinin başarıyla sentezlendiği ve AEPTMS'nin WPU zincirine dahil edildiği ortaya konulmuştur.
- Kararlı WPU dispersiyonlarının elde edilebilmesi için optimum sentez koşullarını belirlemek amacıyla yapılan ön denemeler sonucunda yapıya eklenen NCC ve SNCC miktarının su bazlı poliüretan dispersiyonlarının sentez koşullarını önemli derecede etkilediği ve özellikle ağırlıkça %1 NCC/SNCC ilavesinin aşırı viskozite artışına neden olarak homojen dispersiyonların eldesini zorlaştırdığı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple yapılan çalışmalarda %0,25, 0,5 ve 0,75 olmak üzere üç farklı NCC/SNCC oranı ile çalışıldı.
- WPU yapısında NCC/SNCC varlığı veya farklı oranlarının filmler için düşük sıcaklıkta gözlenen Tg değerlerini etkilemezken poliüretan yapısının sert kısmına ait olan Tg değerlerini arttırdığı ve özellikle ağırlıkça %0,75 oranında SNCC içeren

filmin Tg değerini 7°C yükselterek termal kararlılığı önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir.

- WPU filmlerinin çekme testi sonuçlarına göre NCC/SNCC ilavesi ile çekme mukavemeti ve elastik modül değerlerinin arttığı ve kopma anında uzama değerlerinin azaldığı ve genel olarak SNCC içeren filmlerin çekme dayanımlarının NCC içeren örneklere göre daha iyi olduğu görülmüştür.
- XRD sonuçlarına göre SNCC oranı maksimum olduğunda kırınım piklerinin yoğunluğunun azaldığı yani filmin kristalleşme yeteneğinin zayıfladığı görülmüştür.
- AEAPTMS ile modifiye edilmiş NCC içeriği en yüksek olan WPUSNCC-3 dispersiyonu kullanılarak hazırlanan vernik formülasyonundan elde edilen filmlerin daha üstün özellikler gösterdiği saptanmıştır.
- Yapılan bu çalışma ile üzüm sanayisinin çevresel bir atığı olan üzüm çekirdeklerinin ticari olarak kullanılabilme potansiyeli olan bir poliüretan kaplama malzemesine dönüştürülmesi ve bu kaplamanın özelliklerinin iyileştirilmesi ile çalışmanın amacına ulaştığı sonucuna varılmıştır.
- Bu çalışmanın, son ürün özelliklerine göre mat veya parlak vernik malzemelerinin elde edilmesi için kullanılabilcek katkı malzemelerinin çeşitlendirilmesi ile ve ayrıca ahşap üzerine uygulanan vernik kaplamasına yapılacak çeşitli karakterizasyonlar ile geliştirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Manvi, G. N.; Jagtap, R. N. J. Dispersion Sci. Technol. 31, 1376, 2010.
- [2] Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. Prog. Polym. Sci. 32, 352, 2007.
- [3] Garcia-Pacios, V.; Iwata, Y.; Colera, M.; Miguel Martin-Martinez, J. J. Adhes. Adhes. 2011, 31, 787. J. W. Tester, M. Modell, Thermodynamics and Its Applications. 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1997.
- [4] Chattopadhyay, D.K. and K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science. 32(3): p. 352-418, 2007.
- [5] Kim, B.K. and J.C. Lee, Waterborne polyurethanes and their properties. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 34(6): p. 1095-1104, 1996.
- [6] Kim B.K., Lee Y.M., Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments, J. Appl. Polym. Sci., 54, 1809-1815, 1994.
- [7] Kim C.K., Kim B.K., IPDI-Based polyurethane ionomer dispersions: Effect of ionic, Nonionic hydrophilic segments, and extender on particle size and physical properties of emulsion cast film, J. Appl. Polym. Sci., 43, 2295-2301, 1991.
- [8] Tsai, Y.M., Yu, T.L. and Tseng, Y.H. Physical Properties of Crosslinked Polyurethane, Polymer International, 47, 445-450, 1998.
- [9] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. and Swift, G. Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, U.S.A, 2005.
- [10] Doğan, N. Synthesis and Characterization of Novel Waterborne Polyurethane Dispersions (Yüksek Lisans Tezi). Sabancı Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 2014.
- [11] Zhang, C., Garrison, T.F., Madbouly, S.A., Kessler, M.R., Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. Prog. Polym. Sci, 2017.
- [12] Cao, X.; Dong, H.; Li, C.M. New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. Biomacromolecules 8, 899–904, 2007.
- [13] Madbouly, S.A.; Otaigbe, J.U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. Prog. Polym. Sci. 34, 1283– 1332, 2009.
- [14] Choi, S.H.; Kim, D.H.; Raghu, A.V.; Reddy, K.R.; Lee, H.I.; Yoon, K.S.; Jeong, H.M.; Kim, B.K. Properties of graphene/waterborne polyurethane nanocomposites cast from colloidal dispersion mixtures. J. Macromol. Sci. Part B Phys. 51, 197–207, 2012.
- [15] Fu, C.; Hu, X.; Yang, Z.; Shen, L.; Zheng, Z. Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process. Prog. Org. Coat. 84, 18–27, 2015.

- [16] Liao, L.; Li, X.; Wang, Y.; Fu, H.; Li, Y. Effects of surface structure and morphology of nanoclays on the properties of jatropha curcas oil-based waterborne polyurethane/clay nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 11689–11699, 2016.
- [17] Zaman, M., Xiao, H.N., Chibante, F. and Ni, Y.H., *Carbohydr. Polym.* 89(1–5): 163, 2012.
- [18] Eyley, S. and Thielemans, W., *Chem. Commun.* 14(47): 4177, 2011.
- [19] Liu, H., Cui, S.Q., Shang, S.B., Wang, D. and Song, J., *Carbohydr. Polym.* 96(2): 510, 2013.
- [20] Lin, S., Huang, J., Chang, P.R., Wei, S.W., Xu, Y.X. and Zhang, Q.X., *Carbohydr. Polym.* 95(1): 91, 2013.
- [21] Delpech, M.C. and F.M.B. Coutinho, Waterborne anionic polyurethanes and poly (urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing.* 19(8): p. 939-952, 2000.
- [22] Noble, K-L. Waterborne Polyurethanes, *Progress in Organic Coatings*, 32 131-136, 1997.
- [23] Akindoyo, J.O., et al., Polyurethane types, synthesis and applications—a review.
- [24] Chattopadhyay, D.K. and K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science.* 32(3): p. 352-418, 2007.
- [25] Dieterich, D., Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. *Progress in Organic Coatings.* 9(3): p. 281-340, 1981.
- [26] Narayan, R., et al., Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters. *Journal of applied polymer science.* 99(1): p. 368-380, 2006.
- [27] Zhu, Y. and D.X. Sun, Preparation of silicon dioxide/polyurethane nanocomposites by a sol–gel process. *Journal of applied polymer science.* 92(3): p. 2013-2016, 2004.
- [28] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M., *BioResources.* 3(3): 929, 2008.
- [29] Açıkalın, E. Preparation of Waterborne Polyurethane-Omt Nanocomposites. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [30] Gültekin, G. “Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi”, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [31] Roy G. S., Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils, Faculty of Forestry University of Toronto, 2009.

- [32] "A Further Examination of Soy-Based Polyols in Polyurethane Systems". ', Salt Lake City, UT: Alliance for the Polyurethane Industry Technical Conference. Retrieved on 2007-08-01.
- [33] F Gunstone, "Fatty Acids and Lipid Structure," in Lipid Technologies and Applications, F Gunstone and F Padley, Eds., Marcel Dekker, New York, NY, 1–18, 1997.
- [34] Karel, Y. Bitkisel Yağ Bazlı Polyol Üretimi ve Esnek Poliüretan Sünger Üretiminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [35] Ferrer, M. C. C., Babb, D. and Ryan, A. J. Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol, Polymer, 49: 3279-3287, 2008.
- [36] Xia Y., Larock R.C., Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, And Applications, Green Chemistry, 12, 1893-1909, 2010.
- [37] Orsavova J., Misurcova L., Ambrozova J.V., Vicha R., Mlcek J., Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids, Journal Of Polymer Science, 16, 12871-12890, 2015.
- [38] Rustan A.C., Drevon C.A., Fatty Acids: Structures and Properties, Polymer, 10, 1038, 2005.
- [39] Aranguren, M. I., Gonzalez, J. F. And Mosiewicki, M. A. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites, Polymer Testing, 31:7-15, 2012.
- [40] Demirtaş, İ., Pelvan, E., Özdemir, İ. S., Alasalvar, C., Ertaş, E., Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. Eur J Lipid Sci Tech 115: 641–647, 2013.
- [41] Fernandez, C.M., Ramos, M.J., Perez, A., Rodríguez, J.F., Production of biodiesel from winery waste: extraction, refining and transesterification of grape seed oil. Bioresour. Technol. 101, 7019e7024, 2010.
- [42] Garrison, T & Kessler, M., Plant oil-based polyurethanes. Bio-based plant oil polymers and composites, 2006.
- [43] Graboski M.S., McCormick R.L., Combustion Of Fat And Vegetable Oil Derived Fuels In Diesel Engines, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 24, pp. 125-164, 1998.
- [44] Fox N.J., Stachowiak G.W., Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation, Tribology International, 40, 1035–1046, 2007.
- [45] Erhan S.Z., Sharma B.K., Perez J.M., Oxidation And Low Temperature Stability Of Vegetable Oil-Based Lubricants, Industrial Crops and Products, 24, 292–299, 2006.

- [46] M Sonnenschein, M Greaves, A Sanders, Z Lysenko, G Spilman, G Frycek, J Phillips, A Schrock, and S Martin, Capped polyester polyol lubricant composition, Assignee Dow Global Technologies. US patent 201,000,087,350. 2008.
- [47] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products, *Polymer Reviews*. 52, 38–79, 2012.
- [48] Petrovic Z.S., Zhang W., Javni I., Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis, *Biomacromolecules*, 6, 713-719, 2005.
- [49] Li Y., Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives, *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability*, 10.1007/978-3-319-21539-62, 2005.
- [50] Srivastava, A. and Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4 111- 133, 2000.
- [51] Deka H., Karak N., Bio-based Hyperbranched Polyurethanes For Surface Coating Applications, *Progress in Organic Coatings*, 66, 192–198, 2009.
- [52] Dutta S., Karak N., Effect of the NCO/OH Ratio On The Properties Of Mesua Ferrea L. Seed Oil-Modified Polyurethane Resins, *Polymer International*, 55:49–56, 2006.
- [53] Li.Y, Luo. X. And Hu, S. Bio-based polyols and polyurethanes 79p, 2015.
- [54] Miao, S., Wang, P., Su, Z., Zhang, S., Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials, *Acta Biomateriala* 1692-1704, 2014.
- [55] G.B. Bantchev, J.A. Kenar, G. Biresaw, and M.G. Han, Free radical addition of butanethiol to vegetable oil double bonds. *J. Agric. Food Chem.* 57(4), 1282–1290, 2009.
- [56] Derboven, P., D’hooge, D.R., Stamenovic, M.M., Espeel, P., Marin, G.B., Du Prez, F.E., Reyniers, M.-F. Kinetic modeling of radical thiol–ene chemistry formacromolecular design: importance of side reactions and diffusionallimitations. *Macromolecules* 46, 1732–1742, 2013.
- [57] Gayki, B. K., Thorat, V. P. ve Tayde, S. S., A Review on Synthesis and Characterization of Castor oil Based Polyurethane Adhesive, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 2015.
- [58] Yücedağ, F. Antibakteriyel Poliüretan Film Üretimi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [59] G. Oertel. *Polyurethane Handbook*, 2nd Edit., Hanser Press, New York, 1993.

- [60] Sadoun, T., and Clouet, G., Polymers and copolymers of vinyl monomers with blocked isocyanate groups: Synthesis and characterization, *Pure Appl. Chem.*, A29(10), 939-952, 1992.
- [61] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. Swift, G., *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, U.S.A, 2005.
- [62] Açıkalın, E. Preparation of Waterborne Polyurethane-Omt Nanocomposites. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [63] Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes (2-6). USA: CRC Press, 1999.
- [64] Dwarakowska, S., Bogdal, D., Zaccheria, F., Ravasio, N., The Role of Catalysis in the Synthesis of Polyurethane Foams Based on Renewable Raw Materials, *Catalysis Today* 223, 148– 156, 2013.
- [65] Eroğlu, A. Yüzey Koruyucu Kaplamalarda Akrilik-Poliüretan Reçinelerin Kullanılması. (Yüksek Lisans Tez). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [66] Rahman, M. ve Kim, H-D. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups (I), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, 5684–5691 VVC Wiley Periodicals, Inc, 2006.
- [67] Tsai, H.C., P.D. Hong, and M.S. Yen, Preparation and Physical Properties of MDEA-based Polyurethane Cationomers and their Application to Textile Coatings. *Textile Research Journal*. 77(9): p. 710-720, 2007.
- [68] Kim, B., T. Kim, and H. Jeong, Aqueous dispersion of polyurethane anionomers from H12MDI/IPDI, PCL, BD, and DMPA. *Journal of Applied Polymer Science*. 53(3): p. 371-378, 1994.
- [69] Chen, Y. and Y.L. Chen, Aqueous dispersions of polyurethane anionomers: effects of counteraction. *Journal of applied polymer science*. 46(3): p. 435-443, 1992.
- [70] Yılmaz, C. Güç Tutuşur Su Bazlı Poliüretan Sentezi ve Polyester Kumaş Kaplaması Olarak İncelenmesi. Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [71] K. Asai et al., DOS 2 651 798 (13.11.75), Mitsui Toatsu Chem.
- [72] Chattopadhyay, D.K. and K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*. 32(3): p. 352-418, 2007.
- [73] Li, Q., et al., Synthesis of waterborne polyurethane containing alkoxysilane side groups and the properties of the hybrid coating films. *Applied Surface Science*. 377: p. 66-74, 2016.

- [74] Zhuang, Y. Novel Synthetic Route To Biobased Silylated Soybean Oil For Use As Coating Material. (Master of Science). Michigan State University, Chemical Engineering, 2011.
- [75] Subramani, S., et al., Synthesis and characterization of water-borne crosslinked silylated polyurethane dispersions. *Journal of applied polymer science*. 98(2): p. 620-631, 2005.
- [76] Sardon, H., et al., Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). *Polymer*. 51(22): p. 5051-5057, 2010.
- [77] Zhang, T., et al., Synthesis and properties of self-crosslinkable polyurethane-urea with silsesquioxane formation. *Journal of applied polymer science*. 91(1): p. 190-195, 2004.
- [78] Dieterich, U. S. Pat. 3 756 992 (27.3.68), Bayer AG.
- [79] Hu, J. K.; Li, L.; Zhang, S. W.; Gong, S. L. *J. Appl. Polym. Sci.* 130, 1611, 2013.
- [80] Osman, M. A.; Mittal, V.; Morbidelli, M.; Massimo, S.; Ulrich, W. *Macromolecules*. 36, 988, 2003.
- [81] Luo, Z.; Hong, R. Y.; Xie, H. D.; Feng, W. G. *Powder Tech-nol.* 218, 23, 2012.
- [82] Wang, W. C.; Jiang, F. D.; Jiang, Y.; Lu, Y. L.; Zhang, L. Q. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 789, 2012.
- [83] Ozgur, M., & Oksman, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, 68(3-4), 908-914, 2008.
- [84] Virtanen, S., Jamsa, S., Talja, R., Heikkinen, H., & Vuoti, S. Chemically modified cellulose nanofibril as an additive for two-component polyurethane coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(19), 2017.
- [85] Özdemir, T., “Önemli Bazı Ağaç Odunları Üzerine Çeşitli Verniklerin Etkileri” TÜBİTAK TOGTAG-2558, Trabzon, (2003)., 55. Şanıvar, N., “Ağaçışleri Üstyüzey İşlemleri”, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 222-227, 1978.
- [86] Bulut, H., “Ağaçışleri Endüstrisinde Kullanılan Verniklerin Soğuk Suya Karşı Dayanıklılıkları”, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1996.
- [87] Sönmez, A., Budakçı, M., “Tahta Koruyucunun Dış Cephe Verniklerinin Yapışma Direncine Etkisi”, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Ankara, 14(2): 305-314, 2001.
- [88] Dyo, Dewilux., Dewilux Fabrikaları, Teknik Bülten, İzmir, 1996.
- [89] Payne, H. F. “Organic Coating Technology” Peoria-İlliniois, I: 536-560, 1965.

- [90] Akzo Nobel Boya ve Vernik sanayi, Teknik Bülten, İzmir, 1998.
- [91] Yıldız, E., “Su Bazlı Boya ve Kaplamalar Beklentiler ve Su Bazlı Poliüretan Bağlayıcı Sistemleri”, TÜBİTAK, 235-240, 1999.
- [92] Özçiftçi, A., Atar, M., Uysal, B., “Ağaç Malzemede Renk Açmada Kullanılan Kimyasalların Yüzey Parlaklığına ve Verniklerin Yapışma Mukavemetine Olan Etkileri”, Journal of Agriculture and Forestry Ek Sayı 3: 763-770, 1999.
- [93] Johnson, R., “Waterborne coatings, An overview of water born coatings: A formulator’s perspective”, Journal of Coatings Technology, 69: 117–121, 1997.
- [94] Blanche, C., Used to Polyurethane and Polymers From Waterbased Systems, European Coatings Journal, May, 27-44, 1997.
- [95] Zhao, Y.H., Hupin, S., Lecamp, L., Vuluga, D., Afonso, C., Burel, F., Loutelier-Bourhis, C. Thiol-ene chemistry of vegetable oils and their derivatives under UV and air: a model study by using infrared spectroscopy and mass spectrometry. Rsc Adv. 7, 3343–3352, 2017.
- [96] K. Ishihara, H. Hanyuda, N. Nakabayashi, Synthesis of phospholipid polymers having a urethane bond in the side chain as coating material on segmented polyurethane and their platelet adhesion-resistant properties, Biomaterials 16 873–879, 1995.
- [97] ASTM. (2020). Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test (ASTM D3363-20). ASTM International. Türk Standartları Enstitüsü. TS EN ISO 2409 / Boyalar ve Vernikler – Çapraz Kesme Deneyi. Ankara: Kimya İhtisas Kurulu, 2012.
- [98] Seyedeh-Arefeh Safavi-Mirmahalleh. Mehdi Salami-Kalajahi. Hossein Roghani-Mamaqani, Effect of surface chemistry and content of nanocrystalline cellulose on removal of methylene blue from wastewater by poly (acrylic acid) / nanocrystalline cellulose nanocomposite hydrogels, Cellulose 26:5603–5619, 2019.
- [99] Extraction of Cellulose Nano Crystalline from Cotton by Ultrasonic and Its Morphological and Structural Characterization, International Journal of Materials Chemistry and Physics Vol. 1, No. 2, pp. 99-109, 2015.
- [100] M.A. P´erez-Limiñana, F. Ar´an-Aís, A.M. Torr´o-Palau, A.C. Orgil´es-Barcel´o, J. M. Mart´ın-Mart´ınez, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups, Int. J. Adhes. Adhes. 25 507–517, 2005.
- [101] Zhong, Z. Jiantao, L. Fuqiang, W. Zhimin, L. Yuejin, X. Di, Synthesis and properties of self-crosslinking waterborne polyurethane with side chain for water-based varnish, Progress in Organic Coatings 150, 05972, 2021.
- [102] K.M. Seenı Meera, R. Murali Sankar, S.N. Jaisankar, A.B. Mandal, Physicochemical studies on polyurethane/siloxane cross-linked films for

hydrophobic surfaces by the sol–gel process, *J. Phys. Chem. B* 117, 2682–2694, 2013.

- [103] C. Fang, X. Zhou, Q. Yu, S. Liu, D. Guo, R. Yu, J. Hu, Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder, *Prog. Org. Coat.* 77, 61–71, 2014.



ÖZGEÇMİŞ

İsim, Soyisim

Songül Duzan

EĞİTİM BİLGİLERİ

09/2020 – Devam

Yalova Üniversitesi – Polimer Malzeme Mühendisliği

09/2015 – 02/2020

Hacettepe Üniversitesi – Fen Fakültesi – Kimya Bölümü

İŞ VE STAJ TECRÜBELERİ

1. SANKO Tekstil İSKO İşletmeleri

Ar-Ge Mühendisi

Ağustos 2020-Devam Ediyor

2. Babacan Endüstri ve Kauçuk Ürünleri İmalat San. Tic. Ltd. Şti

Üretim Stajyeri

Ağustos 2019-Eylül 2019

3. Ravago Petrokimya TEKPOL Fabrikası

Ar-Ge Stajyeri

Haziran 2018-Temmuz 2018

BİLİMSEL MAKALE VE PROJELER

1. Duzan, S. Tamer, Y. (2022, Mayıs). *Development of Eco-friendly Water-based Polyurethane Varnish and Investigation of Film Properties*, sözlü bildiri, 5th International Conference On Life and Engineering Sciences, ICOLES 2022, Alanya, Türkiye.

2. Duzan, S. (2019). Plastik atıklar ve geri dönüşümü. Poliüretan Dergisi 'Geleceğin Şehirciliği Yeşil Çatılar'. Sayı 2, (Ağustos-Ekim).