MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-ESASLI UV İLE KÜRLENEBİLEN POLSYESTER AKRİLATLARLAR VE KAPLAMALARI

CANER ARAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Cemil DIZMAN

İSTANBUL, 2023

MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES

BIO-BASED UV-CURABLE POLYESTER ACRYLATES AND COATINGS

CANER ARAR

MASTER THESIS
Department of Polymer Science and Technology

Thesis Supervisor

Prof. Dr. Mehmet Vezir KAHRAMAN

Thesis CO-Supervisor
Dr. Cemil DIZMAN

ISTANBUL, 2023

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan, akademik bilgi birikimi ve bilimsel fikirleri ile beni yönlendiren; tüm kariyer hayatım boyunca iletişimde kalmayı her zaman istediğim, saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Vezir KAHRAMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen, akademik ve sektörel bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, bana her konuda yardımcı olan ikinci tez danışmanım Sayın Dr. Cemil DIZMAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarıma imkan ve ortam sağladığı için, geçtiğimiz dönemlerde bünyesinde çalışma şansı bulduğum sevgili İZEL KİMYA firmasına ve ARGE birimindeki çalışma arkadaşlarıma tüm içtenliğim ile teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans süresince hem ders döneminde hem de tez çalışmalarım için her izin almam gerektiğinde bana anlayışla yaklaşan, hala bünyesinde çalışmakta olduğum Kayalar Kimya A.Ş.ye ve sevgili iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak bugüne dek maddi manevi her anlamda yanımda olan sevgili aileme herşey için çok teşekkür ederim.

ARALIK 2023 **Caner ARAR**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
ÖZET ..... **vi**
ABSTRACT ..... **vii**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **viii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
SEMBOLLER/SYMBOLS ..... **xi**
KISALTMALAR/ABBREVIATIONS ..... **xii**
1.GİRİŞ **1**
2.GENEL BİLGİLER **3**
2.1. Polyesterler **3**
2.1.1 Polyester tarihi 3
2.1.2 Polyester reçinelerin sentetik metodu 4
2.1.3 Denge polyesterleştirmeleri 5
2.1.4 Dengesiz Polyesterleştirme 6
2.1.5 Hidrolitik Kararlılık 7
2.1.6 Doymuş Polyesterler 8
2.1.6.1. Linear Doymuş Polyesterler 8
2.1.7. Doymamış Polyesterler 9
2.1.8. Polyester Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 10
2.2. Polioller **13**
2.2.1. Polieter Polioller 13
2.2.2. Polyester Polioller 14
2.2.3. Akrilik Polioller 15
2.2.4. Polisiloksan Polioller 16
2.2.5. Polibütadien Polioller 16
2.3. BİYO BAZLI REÇİNELER **17**
2.3.1 Biyo Bazlı Reçine Uygulaması 17
2.3.2 İtakonik Asit Bazlı Reçineler 18
2.3.3. İzosorbid Bazlı Reçine 19
2.4. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEN KAPLAMALARIN GENEL BİLEŞENLERİ **20**
2.4.1 Reaktif Oligomerler 20
2.4.2. Epoksi Oligomerler 21
2.4.3. Tiyol-Dien Oligomerler 21
2.4.4. Doymamış Polyester/Stiren Oligomerler 22
2.4.5. Akrilik Oligomerler 22
2.4.6. Reaktif Çözücüler 22
2.4.7. Fotobaşlatıcılar 22
2.4.8. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları 23

3. MATERYAL ve METOD 24
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 24
K) Diklorometan 28
3.1.2. Kullanılan Cihaz Ve Aletler 28
3.2.YÖNTEM 30
3.2.1. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi 30
3.2.2. Teflon Kalıplarda Kürlenebilen Filmlerin Hazırlanması 32
3.2.3. İnce Film Oluşturulması 34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 36
4.1. Oligomer Sentezine Ait Karakteristik Sonuçlar 36
4.1.1. Polyester Akrilat Oligomerinin FTIR Karakterizasyonu 36
4.1.2. Polyester Akrilat Oligomerinin NMR Karakterizasyonu 36
4.1.3. Polyester Akrilat Oligomerinin TGA Karakterizasyonu 37
4.1.4. Polyester Akrilat Oligomerinin GPC Karakterizasyonu 38
4.1.5. Polyester Akrilat Oligomerinin DSC Karakterizasyonu 39
4.2. Serbest Filmlerin Karakterizasyon ve Sonuçları 39
4.2.1. Serbest Film FTIR Spektrumu 39
4.2.2. Serbest Filmlerin Foto DSC Karakterizasyonu 40
4.2.3. Kürlenmiş Film DSC Karakterizasyonu 41
4.2.4. Serbest Filmlerin TGA sonuçları 43
4.2.5. Serbest Filmlerin Çekme Germe Sonuçları 44
4.2.6. İnce Filmlerin Mekanik Test Sonuçları 45
4.3. Akrilat Oligomerinin Boya Formülasyonu 48
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 49
KAYNAKLAR/REFERENCES 51
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÖZET

BİYO-ESASLI UV İLE KÜRLENEBİLEN AKRİLİK POLİESTERLERİN SENTEZİ VE KAPLAMA UYGULAMALARI

Son yıllarda, polimerik malzemeler çoğunlukla petrol türevli kaynaklardan üretilmektedir. Ancak, petrol ve petrol türevi kaynakların yenilenebilir olmaması, çevreye verdiği zarardan ve kısıtlı olmasından dolayı yenilenebilir doğal kaynaklardan polimer malzeme üretimine son dönemlerde ilgi artmıştır. Polyesterler polihidrik alkoller ile dibazik asitlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen polimerik malzemelerdir. Kaplama ürününde istenilen özelliğe göre yaygın olarak kullanılan dibazik asitler izoftalik asit, ftalik anhidrit, adipik asit; polihidrik alkoller ise neopentil glikol, etilen glikol, propilen glikol, penta eritritol vb.'dir. Belirtmekte olduğumuz bu hammaddeler petrol türevli olmaları sebebiyle bizleri, itakonik asit, suksinik asit, laurik asit ve gliserin izosorbid gibi biyo-esaslı hammadde kullanımına yöneltmiştir. Bu tez çalışmamızda dibazik asit olarak biyo esaslı itakonik asit alkol olarak ise izosorbid farklı sitokiyometrik oranında reaksiyona sokularak OH sonlu polyester akrilat oligomeri elde edilecektir. Polyester zincirinde bulunan akrilat yapıları UV (Utra viyole) ışığı ile kürleme işlemi gerçekleştirmemize olanak sağlayacaktır. Silan grupları ile elde edilecek kaplamaların yapışma ve esneklik gibi özelliklerinin arttırılması hedeflenmektedir. Sentezi gerçekleştirilen UV kürlenebilir polyester akrilat ürünü vernik ve boya formülasyonlarında kullanılacak ve elde dilen kaplamaların sertlik, parlaklık, yapışma vb. fiziksel testleri ile Termal gravimetrik analiz (TGA), Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ,Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) cihazlarıyla karakterizasyon analizleri yapılacaktır.

2023 **Caner ARAR**

ABSTRACT

SYNTHESIS AND COATING APPLICATIONS OF BIO-BASED UV-CURABLE ACRYLIC POLYESTERS

In recent years, polymeric materials are mostly produced from petroleum-derived sources. However, interest in the production of polymer materials from renewable natural resources has increased recently due to the fact that petroleum and petroleum-derived resources are not renewable, damage to the environment and are limited. Polyesters are polymeric materials obtained as a result of the condensation reaction of polyhydric alcohols and dibasic acids. Dibasic acids, which are widely used in the coating product according to the desired feature, are isophthalic acid, phthalic anhydride, adipic acid; polyhydric alcohols are neopentyl glycol, ethylene glycol, propylene glycol, penta erythritol, etc.

Since these raw materials we have mentioned are petroleum-derived, they have led us to use bio-based raw materials such as itaconic acid, succinic acid, lauric acid and glycerine isosorbide. In this thesis, OH-terminated polyester acrylate oligomer will be obtained by reacting bio-based itaconic acid as dibasic acid and isosorbide as alcohol at different cytoichiometric ratio. Silane-terminated polyester acrylate oligomers will be obtained by reacting the hydroxyl groups at the end of the chain.

The acrylate structures in the polyester chain will allow us to perform the curing process with UV (Utra violet) light. It is aimed to increase the properties such as adhesion and flexibility of the coatings to be obtained with silane groups. The synthesized UV curable polyester acrylate product will be used in varnish and paint formulations, and the obtained coatings' hardness, gloss, adhesion, etc. Physical tests, thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), characterization analyzes will be made with Fourier transform infrared (FTIR) devices.

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi	30
Tablo 3.2. Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonları (silansız)	32
Tablo 3.3. Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonları (silanlı)	32
Tablo 3.4. Yeni Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonları (silan+/TGF-)	33
Tablo 3.5. Yeni Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonu (silan+ / TGF+)	33
Tablo 4.1 Serbest filmlerin Tg değerleri	39
Tablo 4.2. Akrilat Oligomerinin Boya Formülasyonu	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Yön Polimerizasyonuyla Polyester Sentezi	5
Şekil 2.2. Ester Grubu Hidrolizi	7
Şekil 2.3. Doymuş Polyester Reaksiyonu	7
Şekil 2.4. Doymamış Polyester Kürlenme Mekanizması	9
Şekil 2.5. Polyester Sentezinde Kullanılan Önemli Polioller	10
Şekil 2.6. Polyester Üretiminde Kullanılan Asitler	11
Şekil 2.7. PPG ve PTMEG	13
Şekil 2.8. Polyester Poliol Reaksiyonu	13
Şekil 2.9. Polikaprolakton Sentezi	14
Şekil 2.10. Akrilik Poliol Sentezi	15
Şekil 2.11. Polisiloksan Sentez Metodu	16
Şekil 2.12. Polibütadien Sentezi	16
Şekil 2.13. İtakonik Asit ve Maleik anhidritin Kimyasal Yapısı	18
Şekil 2.14. İzosorbidin Kimyasal Yapısı	19
Şekil 2.15. Akrilat Gruplarının UV Işını ile Polimerleşmesi	19
Şekil 2.16. Epoksilerin Katyonik Polimerizasyonu	20
Şekil 3.1. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi Mekanizması	30
Şekil 3.2. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi	30
Şekil 3.3. Kürlenebilen Filmlerin Hazırlanması	32
Şekil 4.1. Sentezlenen Polyester Akrilat Oligomerinin FTIR Karakterizasyonu	34
Şekil 4.2. Polyester Akrilat Oligomerinin NMR Karakterizasyonu	35
Şekil 4.3. Polyester Akrilat Oligomerinin TGA Karakterizasyonu	35
Şekil 4.4. Polyester Akrilat Oligomerinin GPC Karakterizasyonu	36
Şekil 4.5. Polyester Akrilat Oligomerinin DSC Karakterizasyonu	37
Şekil 4.6. Kürlenmiş Filmin FTIR Spektrumu	37
Şekil 4.7. F1-F5 Formüllerinin Foto DSC Sonuçları	38
Şekil 4.8. F6-F9 Formüllerinin Foto DSC Sonuçları	38
Şekil 4.9. F3 formülasyonuna ait serbest filmin DSC Karakterizasyonu	39
Şekil 4.10. F5 formülasyonuna kürlenmiş filmin DSC Karakterizasyonu	40
Şekil 4.11. F6 formülasyonuna kürlenmiş filmin DSC Karakterizasyonu	40
Şekil 4.12. F9 formülasyonuna kürenmiş filmin DSC Karakterizasyonu	40
	41

Şekil 4.13. Serbest film TGA sonuçları 41
Şekil 4.14. Çekme Basma Sonucu (F9) 42
Şekil 4.15. Çekme Basma Sonucu (F6) 43
Şekil 4.16. Kürlenmiş İnce Filmlerin Cross Cut ve Darbe Testleri 45
Şekil 4.17. Kürlenmiş İnce filmlerin Sertlik Sonuçları 46
Şekil 4.18. Kaplamaların Temas Açıları

SEMBOLLER/SYMBOLS

Kısaltma/Simge	Tanım
°C	:Santigrat derece
EDTA	:Etilendiamintetraasetikasit
EtOH	:Etanol
FRET	:Floresan Rezonans Enerji Transferi
gr	:Gram
lt	:Litre
mg	:Miligram
rpm	:Dakikadaki Dönme Sayısı
Tris-HCl	:Tris (hidroksimetil) Aminometan Hidroklorit
µg	:Mikrogram
µm	:Mikrometre
MPa	:Megapaskal
%	:Yüzde
µl	:Mikrolitre

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS

Kısaltma/Simge	Tanım
NPG	: Neopentil glikol
TMA	: Trimetilol akrilat
PDMS	: Polidimetil Siloksan
TMPADE	: Trimetilolpropan dialileter
PET	: Polietilen teraftlat
TEGMA	: Trietilen glikol metil akrilat
HEMA	: Hidroksil etil metil akrilat
TMPTA	: Trimetil propan tri akrilat
NVP	: N- Vinil pirolidin
DBTO	: Dibutilin Oxide
MEG	: Mono etilen glikol
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz cihazı
NMR	: Nükleer manyetik rezonans

1.GİRİŞ

Biyo esaslı kaplamalar, genellikle çevre dostu ve biyo bozunur özelliklere sahip kaplama malzemelerini ifade eder. Bu tür kaplamalar, geleneksel sentetik kaplamalara göre çevre üzerinde daha az etki bırakır ve daha sürdürülebilir bir seçenek olarak değerlendirilir. İzosorbid ve itakonik asit içeren kaplamalar da bu tür biyo esaslı kaplamalardan birkaçına örnek teşkil edebilir. İzosorbid, organik bir bileşiktir ve genellikle ilaç sanayisinde, özellikle kalp hastalıklarının tedavisinde kullanılır. Biyo esaslı kaplamalarda izosorbid, kaplamanın biyolojik olarak çevreye dost ve toksik olmayan bir yapıya sahip olmasına katkı sağlayabilir [1].

İtakonik asit ise, diğer reaktiflerle tepkimeye girerek polimerler oluşturabilen bir bileşiktir. Bu nedenle biyo esaslı kaplamalarda itakonik asit, kaplama malzemesinin biyolojik olarak parçalanabilir ve çevre üzerinde daha az zararlı etkisi olan bir yapıya sahip olmasına yardımcı olabilir. Özellikle son yıllarda, polimerik malzemeler çoğunlukla petrol türevli kaynaklardan üretilmektedir. Ancak, petrol ve petrol türevi kaynakların yenilenebilir olmaması, çevreye verdiği zarardan ve kısıtlı olmasından dolayı yenilenebilir doğal kaynaklardan polimer malzeme üretimine son dönemlerde ilgi artmıştır, bu nedenle biyo esaslı kaplamalar üzerine geçmişte birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir [2,3].

Biyoesaslı polyester akrilat kaplamaları biyo esaslı polyester akrilatlar aşağıda belirtilen avantajlar sunmaktadır.

Yenilenebilir ve Sürdürülebilir: Doğal kaynaklardan elde edildiği için fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltır ve daha sürdürülebilir çevre dostu ortama katkıda bulunur.

Biyobozunurluk: Kullanılan hammaddeler biyoesaslı olduğu için biyolojik olarak parçalanabilir yapıdadır ve buda çeşitli biyo esaslı uygulamalar için uygun hale getirir.

Geliştirilmiş Performans: Biyo bazlı polyester akrilatlar arzu edilen mekanik ve termal özellikler sunabilir ve bu da onları çeşitli kaplama ve yapıştırıcı uygulamaları için uygun hale getirir.

UV Kürlenebilirlik: Akrilat fonksiyonel grupların varlığı, polimerin UV ışınları ile çapraz bağlanmasına izin vererek, hızlı kürlenmeyi mümkün kılar ve son ürünün performansını arttırır.

Biyo bazlı polyester akrilatların sentezi tipik olarak iki ana adımı içerir;

Polikondenzasyon: Bu adımda, biyo bazlı polioller veya dioller, biyo bazlı bir

polyester omurga oluşturmak için biyo bazlı dikarboksilik asitlerle reaksiyona sokulur. Çoklu yoğuşma reaksiyonu, su moleküllerinin ortadan kaldırılmasını içerir ve elde edilen polyester genellikle zincir uçlarında hidroksil gruplarına sahiptir.

Akrilasyon: Biyo bazlı polyester elde edildikten sonra akrilat grupları ile daha da fonksiyonel hale getirilebilir. Bu polyester üzerindeki hidroksil gruplarının akrilik asit veya türevleri ile reaksiyona sokulması, ester bağları oluşturulması ve polimer zinciri boyunca akrilat fonksiyonel gruplarının eklenmesiyle elde edilir.

Bu tez çalışmamızda dibazik asit olarak yapısında çift bağ bulunduran itakonik asit; alkol olarak ise yapısında iki adet hidroksil grubu bulunan izsosorbid, DBTO katalizörlüğünde 180 C de 20 saat reaksiyona sokularak zincir sonlarında -OH grubu bulunan polyester akrilat oligomeri elde edilecektir. Yapısında akrilat grubu bulunduğundan dolayı UV ışınları ile kürlemeye elverişlidir. Daha sonra elde edilen polyester oligomeri kaplama çalışmaları için TEGMA, TMPTA NVP HEMA vb. gibi kimyasallar ile belirli oranda karıştırılarak teflon kaba döküm yapılarak Irgagure 184 başlatıcı eşliğinde kürleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve sonrasında kaplama çalışmaları için pleksi cam, ahşap ve alüminyum yüzeydeki etkileşimleri gözlemlenmiştir. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar FTIR, TGA, NMR, Foto DSC gibi cihazlar ile karakterizasyon analizi gerçekleştirilmiştir [3,4].

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Polyesterler

Polyesterler, ester tekrar birimlerini içeren polimerlerdir. Polyesterler çok çeşitli reaksiyonlarla elde edilebilir ve önemli reaksiyonlardan biri de dibazik asitler ve dioller arasındaki polyesterleştirmedir.

Kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılan polyesterler, genellikle çeşitli diasit ve diollerin polikondensasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Kaplama endüstrisinde kullanılan polyesterlerin çoğu düşük moleküler ağırlığa (oligomer) sahip olup amorf yapılıdır.

Polyesterler genellikle izosiyanatlar, melamin veya epoksi grupları ile termal kürleme işlemi yoluyla çapraz bağlanır ve kaplama uygulamalarında kullanılır.

Polyester esaslı organik kaplamalar, esneklikle birlikte yüksek çekme dayanımı gibi kayda değer mekanik özelliklere sahiptir. Ancak polyesterlerin omurgasında ester bağlarının varlığı, onları hidrolize karşı savunmasız hale getirir [5].

2.1.1 Polyester tarihi

İlk polyesterler 1847'de Berzelius tarafından tartarik asit ve gliserolün reaksiyonuyla sentezlendi. 1901'de gliftal polyesterler ilk olarak gliserol ve ftalik anhidritin ısıtılmasıyla üretildi. İlk ısıtmada, iki birincil hidroksil grubunun gliserol içinde reaksiyonu ve daha fazla ısıtma yoluyla lineer polyester oluşturuldu; üçüncü alkolün reaksiyonuyla çapraz bağlı polyesterler oluşturulmuştur. Piyasada bulunan ilk polyester Glyptals™ 1920'lerde GE tarafından yapılmıştır.

Gliptaller başlangıçta kaplama uygulaması için geliştirildi ve şimdi yaygın olarak alkid reçineleri olarak biliniyor. Gliptaller, gliserol, ftalik anhidrit ve çeşitli yağların yağ asitlerinin reaksiyonlarıyla üretildi. Yağların yağ asitlerindeki çift bağlar, çapraz bağlı bir ürün vererek daha da oksitlenebilir 2. Daha sonra Monoetilen Glikol (MEG), propilen glikol, pentaeritritol gibi diğer polioller ve maleik anhidrit, İzoftalik Asit (Alkid reçinesinin özelliklerini değiştirmek için IPA), Tereftalik Asit (TPA) kullanıldı.

1920'lerin sonlarında, W. H. Carothers ve işbirlikçileri, alifatik diasitlerin diollerle reaksiyonundan moleküler ağırlığı 2500 ile 5000 arasında olan polyesterler yapmaya başladılar. Polyesterlerin modern tarihi, 1930'larda polimerizasyon, dönüşüm, işlevsellik ve jel noktası arasındaki ilişkiyi kurduğu zaman başladı. Bununla birlikte, Carothers'in polyesterleri düşük bir erime noktasına ve zayıf hidrolitik stabiliteye sahipti.

1940'ların başında Whinfield ve Dickson, alfatik asitler yerine alifatik dioller ve aromatik asitler kullanarak polyesterleri sentezlediler. Bu yüksek erime noktalı polyesterler arasında, Poli (Etilen Tereftalat) (PET) ve Poli (Bütilen Tereftalat) (PBT) ekonomik açıdan en önemli türlerdir.

1930'ların sonlarında, doymuş ve doymamış dibazik asitlerin veya anhidritlerin alifatik diollerle karışımlarını içeren polikondenzasyon reaksiyonlarıyla doymamış polyestere dayalı yeni bir ısıyla sertleşen reçine türü hazırlandı [6].

Bu tür doymamış polyesterin stiren içinde çözülmesiyle ısıyla sertleşen reçine oluşturuldu. Şimdi, doymamış polyesterler, cam elyaf takviyeli kompozitler için önemli matris reçineleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. 1950'lerin sonlarında ve 1960'larda poliüretan kimyasının ve teknolojisinin gelişmesiyle alifatik polyesterler ilk olarak ticari uygulamalarını bulmuşlardır. 1970'lerde blok kopolimerlere ve 1980'lerde yüksek performanslı tamamen aromatik polyesterlere büyük ilgi gösterildi. 1990'lı yıllarda, artan çevresel koşullar nedeniyle poli (laktik asit) (PLA), poli (ε-kaprolakton) (PCL), poli (hidroksialkanoatlar) (PHA'lar) gibi geri dönüştürülebilir ve/veya biyolojik olarak parçalanabilir polyesterler üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmıştır.

Bu süre zarfında, yeni bir tür polyester aşırı dallanmış poliaril esterler ortaya çıktı. Hiper dallanmış polimerler, daha düşük viskozite, daha iyi çözünürlük, daha düşük kristallik ve daha fazla sayıda son işlev grubu sağlayan dendritik polimerler sınıfına aittir. Şimdiye kadar alifatik polyesterler, aromatik ve alifatik polyesterler, tam aromatik polyesterler olmak üzere çeşitli polyesterler hazırlanmıştır. Ve bu polyester malzemeler, elyaflar, mühendislik plastikleri, yüksek performanslı polimerler, ısıyla sertleşen reçineler, elastomerler ve kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [7,8].

2.1.2 Polyester reçinelerin sentetik metodu

Genel olarak, polyesterleri hazırlamanın üç yolu vardır:

- Dengeli polyesterleştirmeler
- Dengesiz polyesterleştirmeler
- Polyesterleştirmeme

Denge polyesterleştirmeleri, denge sabiti genellikle düşük olduğu için denge sürecidir (karboksilik asit-alkol reaksiyonları için $K \approx 4$); bu polyesterleştirmeler genellikle hidroksilkarboksil reaksiyonları, hidroksil-ester ve karboksil-ester değişim reaksiyonları yoluyla toplu polimerizasyon yoluyla yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir.

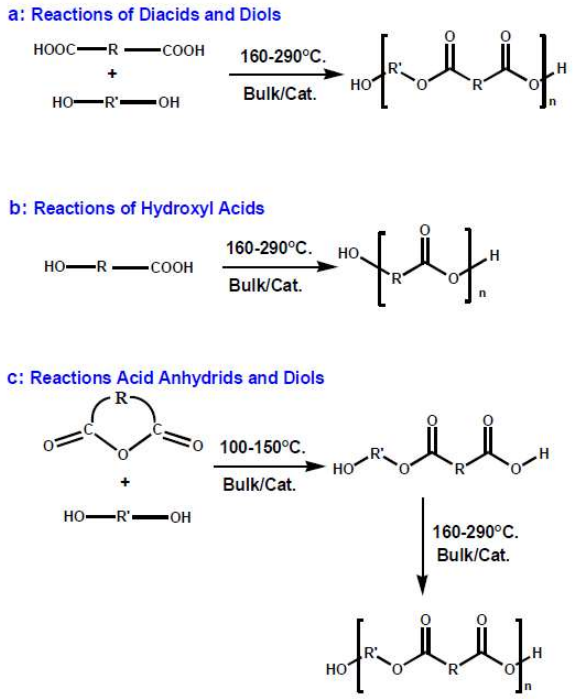
Dengesiz polyesterleştirmeler genellikle yüksek denge sabitine sahiptir (asit klorür-fenol poliarilat sentezi için K = 4700); bu polyesterleştirmeler genellikle asit klorürler gibi oldukça reaktif monomerler kullanılarak çözelti polimerizasyonu yoluyla düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir.

Polyesterleştirme olmayanlar genellikle epoksi-karboksil reaksiyonlarını, siklik esterin halka açma polimerizasyonunu ve bazı çeşitli reaksiyonları içerir [9].

2.1.3 Denge polyesterleştirmeleri

Bu reaksiyonlar genellikle güçlü protik asitler, metal oksitler, metal tuzları ve titanyum, kalay, zirkonyumun organometalik bileşikleri olabilen harici katalizörlerin varlığında toplu polimerizasyon yoluyla yüksek sıcaklıkta (>180^{o}C) gerçekleştirilir. Bu katalizörler arasında metal katalizörler, özellikle titanyum alkoksitler ve kalay bileşikleri, güçlü protik asitlerin yan reaksiyonları katalize etme eğiliminde olmaları nedeniyle endüstriyel olarak tercih edilmektedir. Reaksiyon sırasında oluşan küçük molekül, azeotropik karışımın oluşturulmasıyla reaksiyon ortamına toluen veya ksilen (% 5-15 kütle) eklenerek reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için genellikle uzaklaştırılır ve reaksiyonun son adımında vakum uygulanarak elimine edilir.

Direkt polimerizasyonlar: Diasitler ve dioller, asit anhidritler ve dioller veya hidroksil asitlerin Şekil 2-1'de gösterildiği gibi reaksiyona girmesiyle elde edilebilen polyesterlerin sentezi için en yaygın kullanılan yöntemdir.



Şekil 2.1. Yön Polimerizasyonuyla Polyester Sentezi

Transesterifikasyon Polimerizasyonları: Bunlar hidroksil-ester, karboksilester ve ester-ester reaksiyonlarını içerir. Bunların arasında hidroksil-ester reaksiyonu en önemlisidir; genellikle PET ve PBT polyester sentezi gibi aromatik-alifatik ve tamamen aromatik polyesterlerin sentezi için kullanılır. Karboksil-ester reaksiyonu tamamen aromatik polyesterlerin sentezi ile sınırlıyken, ester-ester reaksiyonu nadiren kullanılır çünkü reaksiyon çok yavaştır.

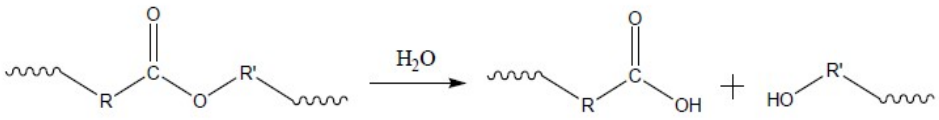
2.1.4 Dengesiz Polyesterleştirme

Denge dışı polyesterleşme, yüksek denge sabitine sahip tersinmez reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar genellikle asit klorürleri veya çözelti içinde diollerle aktifleştirilmiş karboksilik asitleri içerir. Dengesiz polyesterleştirmeler, ılıman koşullarda, yan reaksiyonlar olmadan kısa sürede yüksek moleküler ağırlıklı polimerler üretebilir. Bu nedenle, yüksek erime noktasına sahip aromatik polyesterlerin, yüksek sıcaklıkta kararsız olan fonksiyon grupları taşıyan polyesterlerin sentezi için uygundurlar. Ayrıca siklik oligomerlerin sentezi için de faydalıdırlar [10].

2.1.5 Hidrolitik Kararlılık

Polyesterin termal özellikleri, çözünürlüğü, yoğunluğu, hidrolitik stabilitesi ve kristalliği gibi özellikleri, polyester zincirlerindeki doğal-alifatik veya aromatik, ester grubu içeriği, sübstitüsyonun varlığı, doğası ve konumu gibi polyester yapı parametreleri ile ilgilidir. monomer birimleri ve komonomerlerin sayısı ve yapısı. Kaplamalar için polyester özellikleri arasında hidrolitik stabilite en önemli olanıdır. Ester bağı, karboksil ve hidroksi uç gruplarını geri veren hidrolitik bölünmeye karşı hassastır. Çoğu polyester, su varlığında ısıtıldığında bozunmaya uğrar. Bozunma reaksiyonu, asit veya baz katalizörlerin varlığında hızlanır. Hidrolitik bozunmayı yöneten yapısal parametreler alifatik polyesterler, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin tasarımı için birkaç yazar tarafından incelenmiştir (Şekil 2.2). Polyesterin hidrolize duyarlılığı, ester bağlarının konsantrasyonuna, polyester poliol asitliğine, polyester sentezi için kullanılan glikol veya dikarboksilik asidin hidrofobikliğine ve ester gruplarının etrafındaki sterik engele bağlıdır.

Kural olarak, sterik olarak engellenmiş dioller, diasitler veya hidroksi asitlerden elde edilen polyesterler ve aromatik üniteli polyesterler üstün hidrolitik direnç sunar. 2,2-Dimetil-1,3-propandiol, hidrojene bisfenol-A, α, α'-disübstitüe hidroksiasitler ve aromatik monomerler bu amaçla sıklıkla kullanılmaktadır. Öte yandan, hidrolize edilebilir/biyobozunur polyesterler engellenmemiş polimerlerdir: alifatik, aromatik ko-polyesterler veya hidroksi asitlerden veya ikame edilmemiş alifatik laktonlardan elde edilen polyesterler.



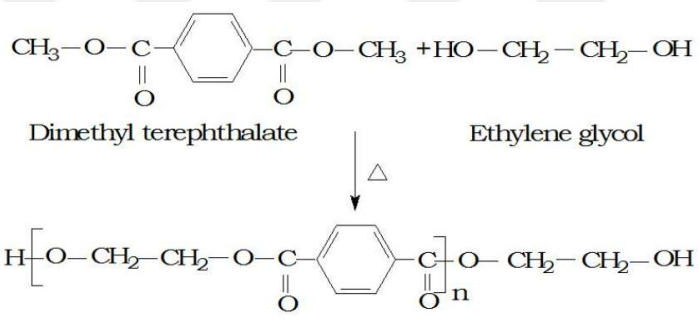
Şekil 2.2 Ester Grubu Hidrolizi

Son yıllarda yapılan yoğun araştırmalar, polyester poliol sentezinde kullanılan glikol veya dikarboksilik asidin hidrofobikliğinin, polyesterin hidroliz direncini geliştirmek için en önemli parametrelerden biri olduğunu kanıtlamıştır. Bu nedenle, bazı olağan polyesterlerin göreli hidroliz direnci sırası, tam olarak hidrofobiklik sırasıdır. AA-HD > polikaprolakton > AA-BD > AA-DE [11,12].

2.1.6 Doymuş Polyesterler

Polihidrik alkoller (poliol) ile doymuş poli bazik asitlerin tepkimesiyle gerçekleşirler. Organik kaplama amaçlı polyesterlerin çoğu hidroksil fonksiyonludur. Alkid reçinelerden farkı yapısında yağ asitleri bulunmamasıdır. Amino reçineleriyle fırın koşullarında, izosiyanat reçineleriyle (iki bileşenli sistemlerde) oda sıcaklığında tepkimeye girerek film oluştururlar.

Doymuş polyesterlerde düşük moleküllü olanlar plastifiyan olarak kullanılırken, yüksek moleküler yapıya sahip olanlar reçine olarak kullanılabilmektedir. Dikarbosillik asit ve poli alkol içeren polyesterler, reaksiyona girdikleri zaman, molekül içindeki poli alkollerin içerdikleri serbest hidroksil grupları sayesinde ağ yapısı (cross-link) oluşturabilirler ve böylelikle yağ içermeyen alkidlere benzer. Ancak film teşkili için cross-link ajanı ilavesi gerekir ki, bu özellikleri yağ içermeyen alkid reçinelerden ayrılan noktasıdır [13].



Şekil 2.3. Doymuş Polyester Reaksiyonu

2.1.6.1. Linear Doymuş Polyesterler

Bu grupta yer alan polyesterleri kendi arasında iki gruba ayırabiliriz;

- Dikarboksilli asit ve dialkol olanlar
- Dikarboksilli asit ve polialkol olanlar

Dialkol içeren linear doymuş polyesterler fiziksel kurumalı film yapıcılardır ve bunlar çapraz bağlanma yapmaya elverişli değildirler. Bu tip yüksek moleküllü linear polyesterler yüksek elastikiyet istenen yerlerde kullanılır. Düşük kondenzasyon derecesine sahip olanları düşük erime noktası ve kırılgan film oluşumuna yüksek kondenzasyon derecesine sahip olanlar ise yüksek erime noktası ve elastik film oluşumuna neden olur. Kısaca molekül uzunluğu ne kadar fazla ise film o kadar elastik yapıya sahip olur.

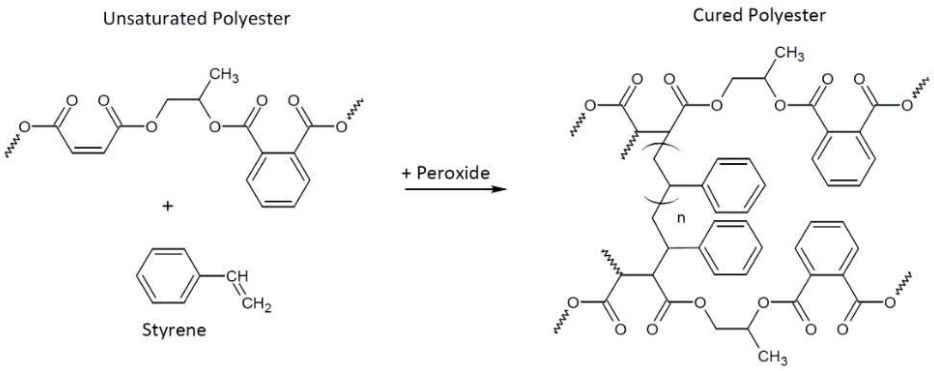
Bu tip polyesterler termoplastik özelliklere sahip olup, açık renkli ultaviyole dayanıklı elastik filmler verebilir ve ahşap, kağıt, deri, tekstil ve plastik üzerine uygulanabilirler. Polialkol içeren Linear doymuş polyester, yapılarında bulunan çok fonksiyonlu moleküller sayesinde çapraz bağlanma yapmaya müsaittirler. Bu grupta yer alan polyester reçineler yalnızca linear yapıda olmayıp, dallanmada gösterebilir ve bir çapraz bağlayıcı ajanın toz olan reçineye ilavesiyle, mükemmel dayanıklı filmler oluşur ve bunlara yayılma ajanı ilavesinde bulunarak film oluşumu kolaylaştırılır. Bu reçineler elektrostatik toz boya sektöründe yaygın olarak kullanılır.

Başlıca Kullanım Alanları: Otomotiv astar ve son kat boyaları, beyaz eşya boyaları, bobin astar ve son kat boyaları gibi alanlarda kullanımları yaygındır.

Üstün Yanları: Doymuş polsyester reçineleri, esnek, sert, akriliklere göre metale daha iyi yapışma özelliği olan yüksek katılı, mükemmel dış dayanıma sahip filmler verecek şekilde tasarlanmış polimerlerdir. Kendisini oluşturan hammaddelerinin üretimlerinin de insan ve çevre sağlığı açısından genellikle sorunlu olmaması ek bir üstünlüğüdür.

2.1.7. Doymamış Polyesterler

Polihidril alkoller ile doymamış poliasitlerin (maleik anhidrit, fumarik anhidrit gibi) tepkimesiyle gerçekleşirler. İçinde çözündükleri stiren monomeriyle, omurgalarındaki doymamışlık üzerinden tepkimeye girerek film oluştururlar. Bu tepkimeyi hızlandırmak için amin ön hızlandırıcılar, kobalt tuzundan katalizörler ve peroksit türü başlatıcılar kullanılırlar. Film yüzeyine temas eden hava oksijeni, film oluşum film oluşum tepkimesini engeller. Bu nedenle, doymamış polyester esaslı bazı ürünlerin formülüne filmin kuruma süresince yüzeye göçerek oksijen ile teması kesmesi için parafin eklenir. Ayrıca, aynı polimerleşme tepkimesi, yukarıdaki kimyasallar olmaksızın UV ışınımının katalizörlüğünde de gerçekleştirilebilir. Polyester zincirinin molekül ağırlığı 1200-1600 iken, kopolimer zinciri yaklaşık olarak 10000-15000 bu yüzden doymamış polyesterler, kopolimer olarak düşünülebilir. Polimerizasyonun başlaması için katalizör olarak kullanılan peroksitler uyarılmalıdır [14].



Şekil 2.4. Doymamış Polyester Kürlenme Mekanizması

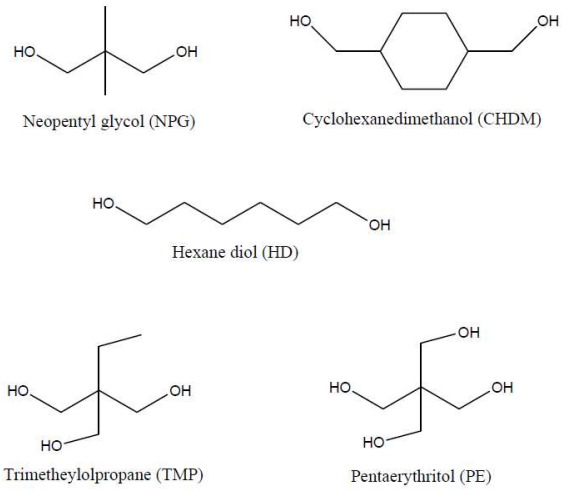
Başlıca Kullanım Alanları:

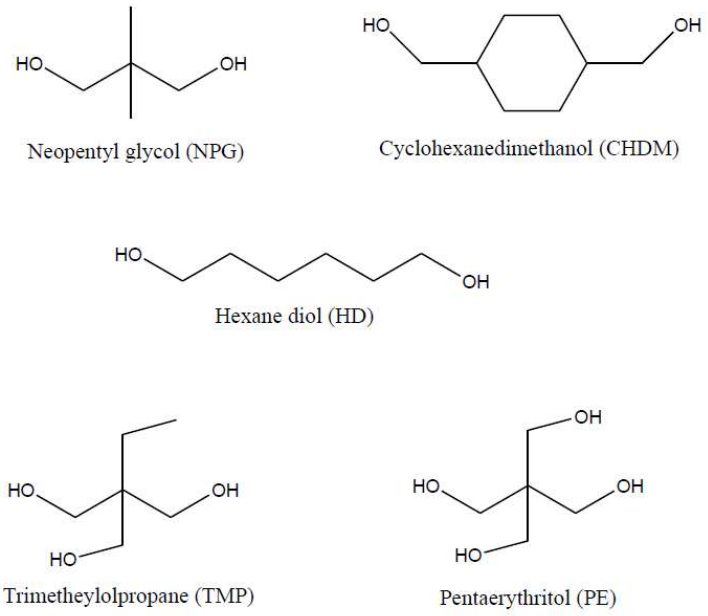
En büyük kullanımı, kalıplama, serme vb. yöntemlerle yapılan cam elyafı takviyeli malzeme (parça, eşya, tekne, tank vb.) üretimidir. Organik kaplama sektöründeki başlıca kullanım alanları arasında otomotiv, oto tamir, metal, ahşap, makine imalat macunlarıyla: dolgun ve parlak yüzeyler veren ahşap vernik ve boyaları sayılabilir.

Üstün Yanları: Camsı parlaklıkta ahşap boya ve vernik yüzeylerinin eldesine olanak verir. Hem macun hem boya olarak yüksek dolduruculuk sağlar.

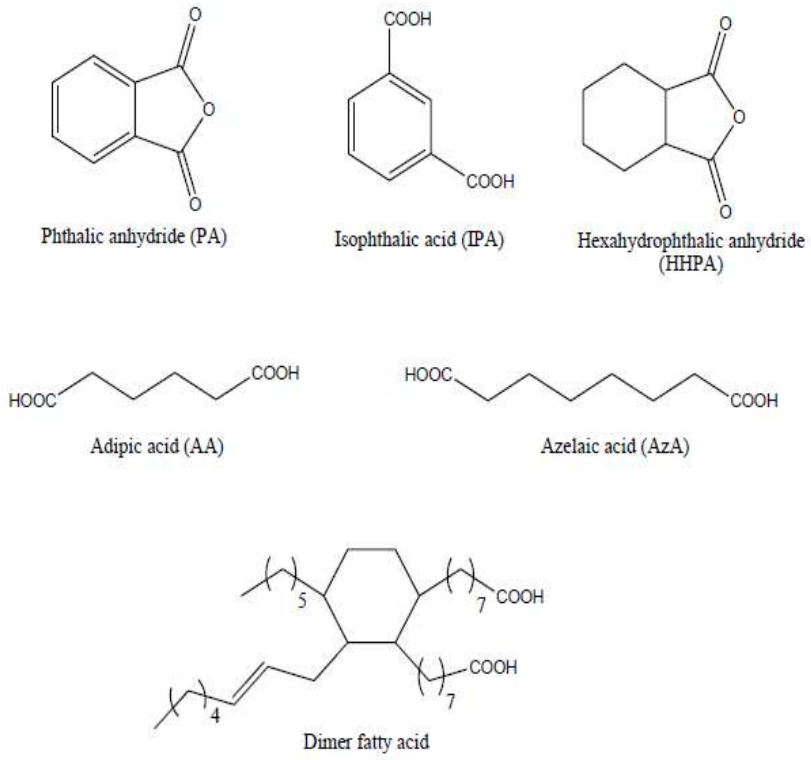
2.1.8. Polyester Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kaplama alanlarındaki polyesterlerin çoğu, nispeten düşük molekül ağırlığına sahiptir ve amorf ve dallıdır ve faydalı kaplama filmleri oluşturmak için çapraz bağlanmaları gerekir. Şekil 2.3 en önemli poliolleri (dioller ve trioller) Şekil 2-6 polyesterlerin sentezi için hammadde olarak kullanılan en önemli poliasitleri göstermektedir.





Şekil 2.5. Polyester Sentezinde Kullanılan Önemli Polioller



Şekil 2.6. Polyester Üretiminde Kullanılan Asitler

Polyester sentezinde kullanılan Polyester sentezinde kullanılan önemli poliasitler poliollerin tamamı alifatiktir. NPG en yaygın kullanılan engellenmiş dioldür, HD en yaygın kullanılan lineer dioldür ve TMP en yaygın kullanılan trioldür. NPG mükemmel

bir dış dayanıklılığa sahiptir, çünkü hidroksil fonksiyonelliği ile ilgili kararsız β hidrojen yoktur. İki metil grubu, kimyasal direnç, hidrolize karşı stabilite ve korozyon direnci sağlayan sterik engeli arttırır. İki birincil hidroksil işlevi, yalnızca yoğunlaştırma sırasında değil, aynı zamanda müteakip çapraz bağlama sırasında da iyi bir reaktivite sağlar. CHDM, NPG'den daha hızlı esterleşir ve CHDM bazlı polyesterler, iki birincil hidroksil grubu NPG'den daha az engellendiğinden, NPG bazlı polyesterlerden daha hızlı bir şekilde MF reçineleri ile sertleşmiş filmler verir. Sikloalifatik yapı, sertlik ve esneklik arasında mükemmel bir uzlaşmayı temsil eder, bu da termal kararlılığa ve kürleme sırasında düşük renklenmeye yol açar. TMP ve PE, dallı polyesterler yapmak ve polyester poliollerin işlevselliğini arttırmak için kullanılır. PE, polyester reçinelerde çok az kullanılır çünkü bu, reçinelere çok fazla işlevsellik ve çok yüksek viskoziteler verir.

Polyester sentezi için kullanılan poliasitler; alifatik, aromatik, lineer veya engellenmiş olabilir. İzoftalik asit (IPA) en yaygın kullanılan aromatik asittir ve adipik asit (AA) en yaygın kullanılan alifatik asittir. Aromatik poliasitler çoğunlukla polyesterlerin sertliğini arttırmak için kullanılır. Ftalik anhidrit (PA), izoftalik asit (IPA) ve tereftalik asit (TPA) üç önemli aromatik diasittir.

Polyesterlerdeki ftalik anhidrit (PA), oldukça zayıf dış direnci nedeniyle kaplama uygulamalarında oldukça kısıtlıdır. PA esaslı polyester kaplamalar, taban kaplaması olarak kabul edilir ve dış cephe veya yüksek performanslı kaplamalar için önerilmez. Ftalik anhidrit, performansın değil maliyetin önemli olduğu alkid reçinelerinin hazırlanmasında sıklıkla kullanılır.

İzoftalik asit (IPA), PA kullanılarak elde edilenlere kıyasla mekanik özelliklerin, kimyasal direncin ve sertliğin önemli ölçüde iyileştirilmesini sağlar. IPA, PA'dan daha az reaktiftir ve biraz daha az çözünür olan reçineler verir. Bununla birlikte, IPA, yüzey kaplamaları için polyester reçineler için kilit ürünlerden biri olmaya devam etmektedir. Daha yüksek erime noktası ile daha uzun reaksiyon sürelerine yol açar ve kullanımı biraz daha zordur. Tereftalik asit (TPA), PA veya IPA'ya kıyasla polyesterlerin ısı direncini ve mekanik özelliklerini daha da artırır, ancak onu içeren reçinelerin çözünürlüğünü de azaltır ve güçlü bir kristalleşme eğilimi vardır. TPA, IPA'dan daha az reaktiftir ve daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve katalizörlerin kullanımını gerektirir.

Sikloheksan dikarboksilik asit (CHDA), sertlik ve esneklik arasında mükemmel bir

uzlaşmayı temsil eder. Korozyon direnci lineer poliasitlerden daha iyidir. Dış direnç, sertlik ve esneklik arasında en iyi uzlaşmayı sağlamak için kullanılan aromatik bileşiklerden veya alifatik/aromatik karışımlardan daha iyidir. Kullanılan sıvı diollerin çoğunda iyi çözünürlüğe sahiptir ve reaktivitesi oldukça iyidir. Solventlerde zayıf seyreltme özelliklerine sahiptir. Termal direnci iyidir ve esas olarak simetrik yapısından dolayı elde edilen reçinelerin renk aralıkları iyidir.

Trimellitik anhidrit (TMA), viskoziteyi ve moleküler ağırlığı önemli ölçüde artırmadan polyesterlerin işlevselliğini artırmak için kullanılabilir. Suda dağılabilen polyester hazırlamak için de kullanılabilir.

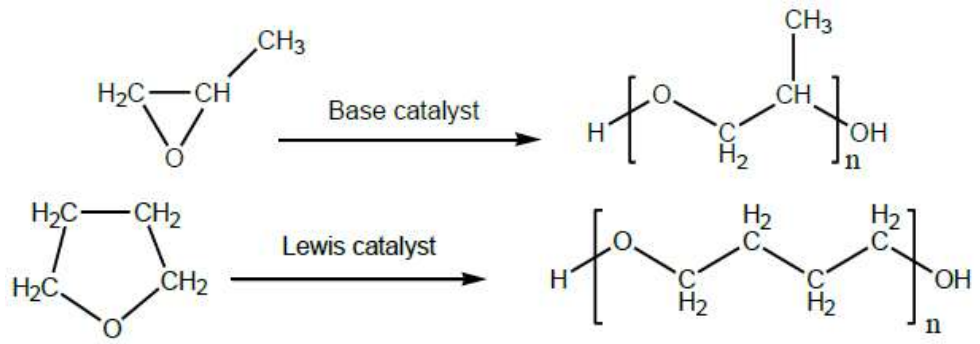
Heksahidroftalik anhidrit (HHPA), hidrolizde çok yüksek direnç ve mükemmel sararma ve dış direnç gerektiğinde kullanılır. Bununla birlikte, pahalıdır ve yalnızca, mükemmel hidrolitik kararlılık gerektiren suyla seyreltilebilir ürünler veya beyaz son katlar gibi iyi renk ve ışık kararlılığı gerektiren otomobil kaplamaları gibi yararlarının ekstra maliyeti haklı çıkardığı durumlarda kullanılır. Adipik asit (AA), teknik performans ve fiyat açısından mükemmel bir uzlaşma sağladığı için en sık kullanılan lineer diasitlerden biridir. Çok daha uzun zincirlere sahip diasitler önemli ölçüde daha pahalıdır, dolayısıyla belirli uygulamalarla sınırlıdırlar [13,15].

2.2. Polioller

Polioller bitmiş polimerlerin esneklik, yumuşaklık, işleme yatkınlığı gibi özelliklerinin tanımlanmasını sağlarlar. Bu grup kimyasallar; polieter polioller, polyester polioller, akrilik polioller ve polysiloxane polioller gibi alt gruplara ayrılabilirler.

2.2.1. Polieter Polioller

Polieter polioller endüstride kullanılan diollerin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. En önemli polieterler, polipropilen glikol ve politetrametilen glikol reaksiyon mekanikması Şekil 2.7 ve Şekil 2.8 de gösterilmiştir. Polieter glikollerden elde edilen Poliüretanlar, polyester esaslı olanlar kadar sert değildir fakat çok daha üstün stabilte özelliklerine sahiptir. Standart polyoller politetrametilen glikol (PTMEG) ve polipropilen glikol (PPG) süper fiziksel özellikler ve mekaniksel özelliklere sahiptir.

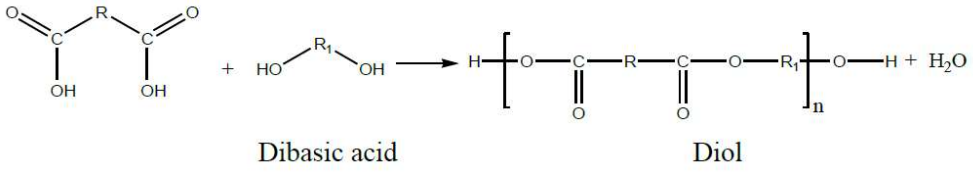


Şekil 2.7 PPG ve PTMEG

2.2.2. Polyester Polioller

Polyester Poliolleri temel olarak üç gruba ayırabiliriz.

Linear hafif dallanmış olanlar, bunlar aromatik ve alifatik yapılı polyester poliollerdir. Diğerleri ise Polikaprolakton ve Polikarbonat polioller olarak tanımlanır.

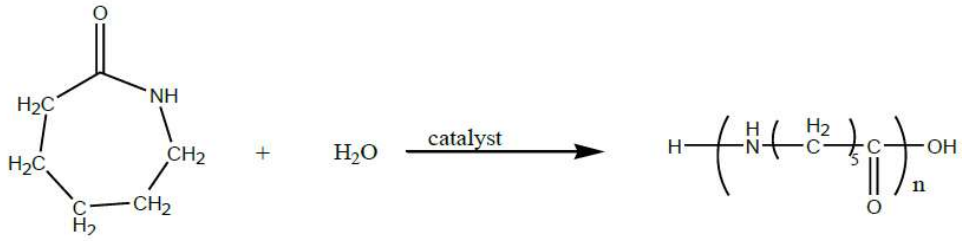


Şekil 2.8. Polyester Poliol Reaksiyonu

Polyesterlerin en büyük dezanvatjı hidroliz dirençlerinin olmamasıdır. Temel polyester polioller bir dibazik asit (genellikle adipik, sebasik veya ftalik) ile etilen glikol,1,2 propilen glikol gibi dioller ile reaksiyonu ile elde edilirler. Polyester poliollerin molekül ağırlığı molar glikol ve asit lerin molar oranları ile belirlenir. Polyester poliolün işlevselliği gliserin, trimetil propane gibi üç hidroksilli OH grupları ile ile artmakta ve molekül yapısını dallandırmaktadır.

Elastomerik uygulamalar için kullanılan polyester polioller genellikle lineer veya hafif dallanmış yapılıdır. Kullanılacak olan glikolün seçimi; ürün maliyeti, işlem kolaylığı ve ürünün fiziksel özelliği konusunda belirleyici rol oynar. Termoplastik poliüretan (TPU) uygulamaları için özellikle adipate, etilen glikol,1,6 hekzandiol hammaddeleri kullanılır. Polikaprolakton polioller Baeyer-Villiger oksidasyonu ile siklohekzanondan kaprolakton elde edilir. Kaprolakton bir iç ester olup, uygun katalizör ve insiyatör yardımıyla ringin açılması sonucu linear yapılı polikaprolaktonları meydana gelir.

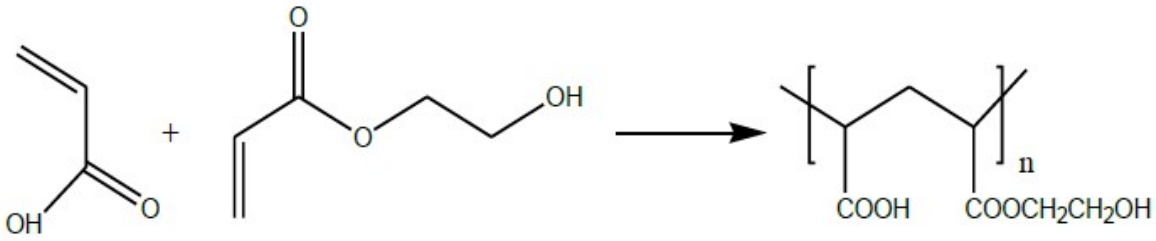
Polikaprolakton özellikle özel poliüretanların üretiminde kullanılır, bu tür poliüretanlar yağ ve klora karşı ekstra dirençli yapıya sahiptir. Bu tip polimerler genellikle reçinelerin işlem özelliklerini ve son kullanım özelliklerinin (darbe direnci) geliştirilmesi için poliakrilat, poliüretan reçineler ile kombine edilir. Otomotiv boyalarında, mürekkeplerde, UV kürlenmeli boyalarda ve pigment pastalarda kullanımları bulunmaktadır.



Şekil 2.9. Polikaprolakton Sentezi

2.2.3. Akrilik Polioller

Genel olarak akrilik reçineler boya ve kaplama sektöründe uzun yıllardır kullanılmaktadır. Akrilik polioller otomotiv sektöründe iyi kimyasal direnç ve dayanıklı poliüretanlar vermek adına kullanılır. Etil akrilatlar, bütil akrilatlar, metil metakrilatlar veya stiren gibi geleneksel monomerlerin 2-Hidroksillenmiş akrilik monomerler ile kopolimerizasyonundan elde edilir. Stiren miktarının artışı ürünü daha hidrofobik özellik kazandırırken, 4-hidroksibutilakrilat (HBA) kullanımı hidroksil grubunda daha düşük stearik engel sağlayacağı için daha reaktif hale getirir.



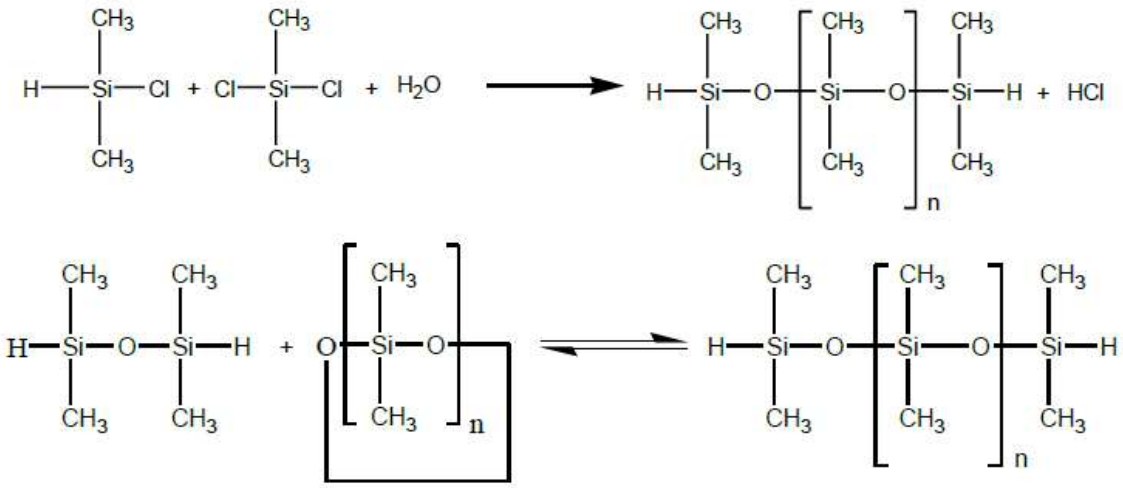
Şekil 2.10 Akrilik Poliol Sentezi

MMA dış ortam şartlarına dayanıklılık, ekstra ışık hassasiyeti, sertlik ve su direnci sağlar, Stiren sertlik ve su stabilitesi sağlarken düşük ışık stabilitesine sahiptir. Butil akrilat ve metil akrilat esneklik; akrilik ve metakrilik asit isemetale yapışmayı arttırır ve yağ ve solvente karşı direnç sağlar.

2.2.4. Polisiloksan Polioller

Polisiloksan Poliol poliüretan köpüklerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Silikon bazlı bir polimer olan polidimetilsiloksan (PDMS) den türetilirler, polimer zincirinde bulun S-O bağları poliollere üstün özellikler sağlamaktadırlar. Yüksek termal özellik; Polisiloksan Polioller yapılarında önemli bir bozulma olmadan aşırı sıcaklıklara dayanabilir, bu da onları yüksek sıcaklık direncinin gerekli olduğu uygulamalarda avantajlı hale getirir.

- Düşük sıcaklıkta esneklik: Bu polioller düşük sıcaklıkta esnek kalabilme yetisine sahiptir ve böylelikle soğuk ortamda poliüretan köpüklerin performansını arttırır.
- Hidrofobiklik: Polisiloksan polioller, silikonun varlığı nedeniyle su iticilik özelliği sağlar ve bu da su direncinin önemli olduğu uygulamalarda ön plana çıkarır.
- Alev geciktirici; Bazı formülasyonlarda polisiloksan polioller elde edilen poliüretan köpüğün alev geciktirme özelliklerine katkıda bulunabilir. Bu özellikler polisiloksan poliolleri poliüretan köpüklerin yalıtım, yastıklama ve sızdırmazlık uygulamaları için kullanıldığı inşaat, otomotiv, elektronik ve havacılık gibi çeşitli endüstrilerde değerli hale getirir.



Şekil 2.11. Polisiloksan Sentez Metodu

2.2.5. Polibütadien Polioller

Polibütadienler hidroliz, kimyasal kararlılık ve yalıtım özellikleri üstün olduğu için

endüstride sıkça karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen peroksit ve inceltici olarak kullanılan bir alkol tarafından başlatılan bütadien in serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilir. Düşük TG değeri sayesinde düşük sıcaklılarda bile elastik yapıya sahiptir [16].



Şekil 2.12. Polibütadien Sentezi

2.3. BİYO BAZLI REÇİNELER

Günümüzde, araştırmacıların önemli ölçüde ilgisini çeken bir biyopolimer sınıfı, yenilenebilir ham maddelerden üretilebilen biyo bazlı reçinelerdir. Biyo-esaslı reçineler, termoplastik ve termoset polimerlerde kullanılabilir. Biyo bazlı termosetler, ısı ve kimyasal direnç, mükemmel mekanik özellikler, kolay işlenebilirlik, düşük yoğunluk, iyi elektrik iletkenliği ve düşük maliyet gibi üstün özellikleri nedeniyle fiber takviyeli kompozitte matris olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [17,18].

Alman Nova enstitüsüne göre, biyo bazlı polimerlerin üretim hacmi 2018'de 7,5 milyon tona ulaşmıştır ve bu, fosil yakıt bazlı polimerlerin üretim hacminin sadece %2'si kadardı. Bununla birlikte, biyo bazlı polimer üretiminin 2023 yılına kadar 9,6 milyon tona çıkması bekleniyor. Ayrıca rapor, 2023 yılına kadar bölgelere göre biyo bazlı polimerlerin küresel üretimi söz konusu olduğunda Asya'nın lider bölge olduğunu ve ardından Avrupa bölgesinin geldiğini belirtti [19].

Biyo bazlı termoset reçine, iki aşamalı reaksiyonlarla üretilebilir:

1. İlk adımda, tam olarak reaksiyona girmemiş ön polimer üretilirken
2. İkinci adımda nihai çapraz bağlı polimer üretilir [20].

Böylece biyo bazlı termoset reçine, ısı uygulandığında tekrar eriyemeyen kürleme reaksiyonu ile geri dönüştürülemez reçineye dönüştürülür [21].

2.3.1 Biyo Bazlı Reçine Uygulaması

Biyo bazlı polimerlerin çoğu, geleneksel uygulamalar kadar yüksek performanslı uygulamalar için de uygun olan mükemmel film oluşturma özelliklerine sahiptir. Gıda kaplarında, tarım filmi ve atık torbalarında kullanılabilir. Biyo bazlı reçinelerin tıbbi uygulamalarda da kullanıldığı bulunmuştur [22,23]. Alman Nova enstitüsü raporuna göre, biyo bazlı polimerler tüketim malları imalatında yüksek oranda kullanılıyordu.

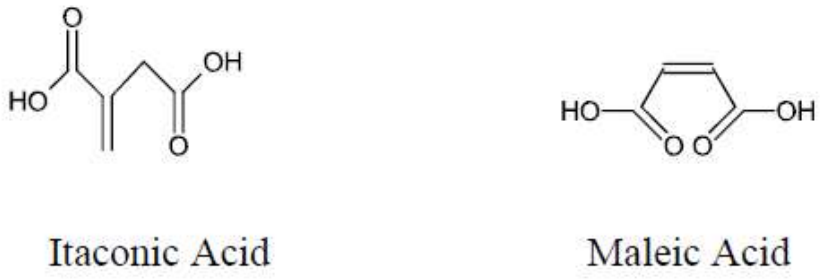
2018 yılında fiilen üretilen biyo bazlı polimerlerden %28 ile sektördeki ana polimerler; epoksi reçineler, Poliüretan (PUR) ve poliamidler (PA) olarak gruplara ayrılır. İnşaat ve inşaat sektörü %21, otomotiv ve ulaştırma sektörü %19, ambalaj sektörü %15 ve tekstil sektörü %11 (dokuma ve dokunmamış kumaşlar) kullandı. Bu reçinelerin farklı sektörler tarafından uygulanmasındaki önemli büyümenin 2023 yılına kadar artması beklenmemektedir [24].

2.3.2 İtakonik Asit Bazlı Reçineler

Metilensüksinik asit olarak adlandırılan itakonik asit (IA), sitrik asidin damıtılmasıyla elde edilen üç asitten biridir. Sitrik asit, antioksidan görevi gören doğal bir koruyucudur. Metabolizmanın sitrik asit döngüsünde önemli bir ara maddedir.

1837'de Itaconic asit, Baup tarafından sitrik asidin termal ayrışma ürünü olarak keşfedildi. 1932'de, mantarların karbonhidratlardan biyosentezi ilk olarak, itakonik asidi ozmofilik bir mantar olan Aspergillus itaconicus'un büyüme ortamından izole eden Kinoshita tarafından rapor edildi. 1952'de C.E. Schildknecht, itakonik asidin homopolimerize olamadığını bildirdi. Bu sonucun yanlış olduğu daha sonra kanıtlanmıştır. 1966'da, itakonik asit üretiminde (kesikli fermentasyon serbest asılı biyo kütle) önemli gelişmeler gerçekleşti, böylece düşük maliyetli IA'nın büyük ölçekli üretimi mümkün oldu.

IA'nın moleküler yapısı, karbon-karbon çift bağı ve iki karboksil grubu içerir. Bu yapı, maleik asidin (MA) yapısına yakındır (Şekil 2.13). Bu nedenle IA, biyo bazlı UP'lerin sentezinde geleneksel maleik asit veya maleik anhidritin yerini alabilir. IA, metilen süksinik asit olarak da bilinir ve genellikle saman, şeker pancarı, şeker kamışı, nişasta vb. 2019).



Şekil 2.13. İtakonik Asit ve Maleik anhidritin Kimyasal Yapısı

Radikal olarak iyileştirilebilir reçineler, IA bazlı UPR'ler ile değiştirilebilir. Bununla

birlikte, IA tabanlı UPR'lerin en büyük sorunu, endüstriyel ölçekte karmaşık sentez sürecidir. IA'nın doymamış çift bağı, polikondenzasyon reaksiyonu sırasında yan reaksiyona eğilimlidir. Bu da polyester reçinesinin jel oluşumuna yol açacaktır. Çalışmalar, katalizör seçiminin çoklu yoğuşma reaksiyonu sırasında yan reaksiyonu etkilediğini göstermektedir [34].

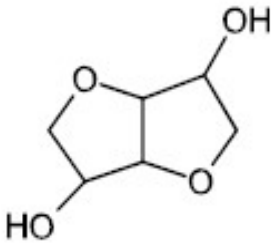
Robert ve arkadaşlarının çalışmasına göre, IA ile polikondensasyon reaksiyonu UP'nin jel oluşumuna yol açmayacaktır. IA'nın 1,3-propandiol ve 1,4 bütandiol ile polikondensasyon reaksiyonu için katalizör olarak suya dayanıklı Lewis asidi (Zn (OAc)2) kullanılmıştır. Hedef ürünler herhangi bir jel oluşumu olmaksızın >%99 ile elde edilmiştir [25].

Dai ve diğerleri, ön polimerizasyon ve polikondensasyon reaksiyonları ile İtakonik asit ve etilen glikol (EG), 1,4 bütandiol ve 1,6-heksaediol (HDO) gibi farklı dioller kullanarak UP'lerin sentez sürecini araştırdılar. Katalizör olarak p-toluensülfonik asit monohidrat kullanıldı. Elde edilen reçine ayrıca akrilatlanmış soya fasulyesi yağı (AESO) ile kopolimerize edildi.

Sentezlenen reçine yapısı, FTIR ve 1H-NMR kullanılarak doğrulandı. Ayrıca mekanik ve termal özellikler DSC, DMA ve çekme testi yardımıyla incelenmiştir. Itakonik asitten elde edilen polyesterlerin önemli ölçüde etkili monomerler olduğunu bulmuşlardır. Cam geçiş sıcaklığı (Tg) 32,2° C, gerilme mukavemeti 2,9 MPa ± 0,6, Young modülü 33,3 MPa ± 1,1 ve kopmada uzama %12,4 ± 2,2 elde ettiler [26].

2.3.3. İzosorbid Bazlı Reçine

İzosorbit (IS), bisiklik rijit yapı içeren katı bir dioldür. Sorbitolün katalitik dehidrasyonu ve nişastanın enzimatik hidrolizi gibi farklı yöntemler kullanılarak yenilenebilir kaynaklardan üretilir. Nişasta, glikoz veya sükrozun hidrojenasyonu üretecek sorbitol.



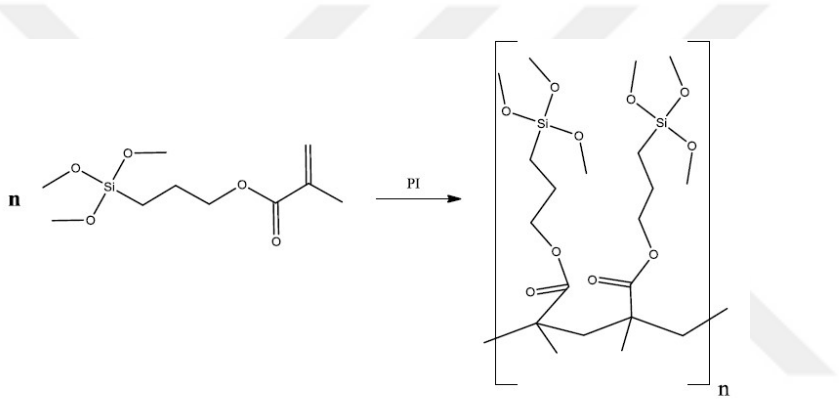
Şekil 2.14. İzosorbidin Kimyasal Yapısı

IS'nin yapısı (Şekil 2.14) birbirine V tipi 120 derecede bağlı iki tetrahidrofuran halkası

içerir ve iki hidroksil fonksiyonel grubu ile kiral diol yapısını oluşturur. Bu nedenle izosorbidden hazırlanan polimerler mükemmel termomekanik özelliklere sahiptir [17,18, 19, 20].

2.4. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEN KAPLAMALARIN GENEL BİLEŞENLERİ

UV ışınları ile sertleşen malzemeler yüksek yapışma özelliklerine, üstün mekanik dayanıma ve daha dirençli yapıya sahip olabilir. Bu malzemelerde organik olan fonksiyonel gruplar, bir foto başlatıcı yardımı ile radikaller üzerinden çapraz bağ oluşturma yeteneğine sahiptirler.



Şekil 2.15. Akrilat Gruplarının UV Işını ile Polimerleşmesi

UV ışınları ile sertleşen malzemeler bir foto başlatıcı yardımıyla radikalik şekilde çapraz bağlanma oluştururlar kaplamaların formülasyonları üç temel bileşenden meydana gelir. Bunlar;

- Reaktif Oligomerler
- Reaktif Çözücüler
- Foto başlatıcılar

Bu üç temel bileşene ek olarak kaplama sektöründe yoğun şekilde kullanılan pigmenler, köpük kesiciler ve yüzey ıslatıcı ajanlar gibi katkı malzemeleri de bulunabilir [27, 28].

2.4.1 Reaktif Oligomerler

Kaplamanın özelliklerini berlirleyen formülasyonlardaki en önemli bileşen grubunu

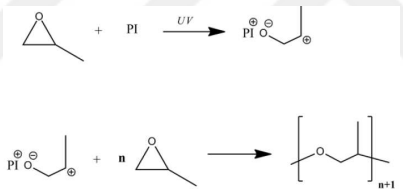
oluştururlar. Reaktif oligomerler kaplamanın kullanılacağı alana ve istenilen amaca uygun şekilde belirlenmelidir.

Endüstride kullanılan başlıca oligomerler aşağıda belirtilmiştir Bunlar;

- Epoksi oligomerler
- Tiyol-dien oligomerler
- Doymamış polyester/stiren oligomerler
- Akrilat oligomerler

2.4.2. Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler kullanıldığı kaplama yapılarının kimyasal dayanımını korozyona karşı dayanımını ve ısı dayanımını yükseltirken, diğer yandan darbe dayanımı düşük olduğundan kırılgan özelliktedir. Epoksi oligomerler oksiran halkalarının açılması ile meydana gelen Lewis-Bronsted asitlerinin katyonik olarak katılması ile meydana gelir.



Şekil 2.16. Epoksilerin Katyonik Polimerizasyonu

2.4.3. Tiyol-Dien Oligomerler

Çok fonksiyonlu yapılarına sahip olan tiyoller elektronca zengin ya da fakir dienler ile bir araya geldiklerinde çok çabuk polimerizasyona uğramaya müsait yapıdadırlar ve böylelikle üstün mekanik özelliklere sahip yapışma problemlerini en aza indirilmiş polimerik koruyucu filmler oluştururlar. Tiyol-Dienler genel olarak iki basamak üzerinden gerçekleşen serbest radikal zincir mekanizması üzerinden polimerleşirler. Bu basamaklar;

1. Tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojen abstraksiyonu ile tiyil radikallerini oluşturarak gerçekleştirir.
2. Tiyil radikallerinin başka bir en fonksiyonel grubuna ait karbon atomuna katılması ile gerçekleştirir.

2.4.4. Doymamış Polyester/Stiren Oligomerler

Doymamış polyester oksijen ile etkileşim durumlarına göre iki gruba ayrılır. Bunlardan ilki itakonik asit ve fumarik asitten ileri gelen, oksijenle etkileşebilen doymamış gruplara sahip olanlardır, diğer türü ise trimetilolpropan dialileter (TMPADE) trimetilolpropan triallliller (TMPTAE) diallil ftalat (DAP) gibi oksijen ile etkileşime girmeyen allil gruplarla modifiye edilmiş doymamış polyesterlerdir [29,30].

2.4.5. Akrilik Oligomerler

Akrilat grupları doymamış yapıları nedeniyle UV ışınlarına karşı oldukça hassas ve duyarlıdır. Bu nedenle birçok fonksiyonel grubun yanında UV ışınları ile sertleştirilebilirler. Akrilat gruplarının birlikte kullanıldığı reaktif oligomerler aşağıda belirtilmiştir.

- Epoksi akrilatlar
- Polyester akrilatlar
- Poliüretan akrilatlar
- Polieter akrilatlar
- Akrilik akrilatlar

2.4.6. Reaktif Çözücüler

UV ışınları ile kürlenebilen sistemlerde ürünlerin özelliklerini etkileyen bir diğer önemli bileşen reaktif çözücülerdir. Reaktif çözücüler yüksek viskoziteye sahip olan oligomerlerin kolay uygulanabilirliği konusunda viskozitelerini düşürerek katkı sağlar. Geleneksel polimer formülasyonlarda bulunan çözücülerden farklı olarak, reaktif çözücüler polimer matrisine katılarak malzemenin özelliklerini etkiler [31-33]. Reaktif çözücülerin kullanılmasındaki bir diğer husus ise reaktif oligomerlerin tek başlarına mekanik özelliklerinin iyi olmamasıdır. Reaktif çözücüler çapraz bağ kurarak, ürünün mekanik özelliklerini geliştirir.

2.4.7. Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile kürlenebilen sistemlerde kullanılan fotobaşlatıcılar reaksiyonun serbest radikalik ya da katyonik olarak ilerlemesine göre seçilirler. Formülasyonda kullanılacak olan foto başlatıcılar seçilirken UV ışının dalga boyu dikkate alınmalıdır, foto başlatıcının konsantrasyonu ise homojen bir polimerizasyon yapısına göre hazırlanmalıdır.

Serbest radikalik polimerizasyonda kullanılan 1. Tip ve 2. Tip olarak adlandırılan toplamda iki tip fotobaşlatıcı mevcuttur.

I. Tip Fotobaşlatıcılar: UV ışınları ile doğrudan etkileşime girerek primer radikal oluşturan moleküllerdir. Bu tip başlatıcılara örnek olarak benzoin türevleri, astofenon türevleri ve açil oksim ester türevleri verilebilir. Bu tip başlatıcılar UV ışını ile karbonil grubuna komşu olan α bağından ya da ß pozisyonundaki bağdan homolitik kırılmaya uğrarlar.

II. Tip Fotobaşlatıcılar: Bu tür fotobaşlatıcılar benzofenon türevleri olup, UV ışınlarının enerjisi ile doğrudan etkileşmeyip bir hidrojen donöründen, hidrojen abstraksiyonu ile reaksiyonu başlatan yapılardır. Fotobaşlatıcı ile birlikte kullanılan hidrojen donörü yardımcı başlatıcı (co-initiator) olarak adlandırılır.

2.4.8. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları

- Formülasyonlarında solvent içermediği ve tamamen reaktif bileşenlerden oluştuğu için çevre kirliliği minimum seviyededir.
- Kürleşme süreci çok kısa sürede ve homojen olarak gerçekleşebildiği için kaplamaların kalınlığı homojen şekilde dağılmaktadır.
- Elde edilen film ve kaplamaların yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri üst seviyededir.
- UV ışınları ile sertleşen kaplamalarda sertleşme olayı radikaller üzerinden ilerlediği için Polimerler çok kısa sürede maksimum boyutlarına ulaşırlar, dolayısıyla üretimleri çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleşebilir.
- Düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir.
- Düşük enerji tüketimlerine ihtiyaç duyularak kaplama işlemi gerçekleştirilir.

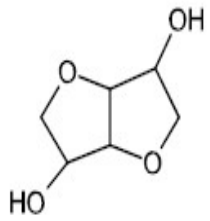
- Uygulamalarında çözücü kullanılmadığı için çözücünün yakılması veya geri kazanılması gibi ekstra yatırım maliyetlerine gerek yoktur. Bu nedenle yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür [34-37].

3. MATERYAL ve METOD

Sentezler sırasında kullanılan kimyasallar, bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu Yüksek Lisans tez çalışması sırasında kullanılan kimyasalların molekül yapıları, teknik verileri ve kullanım şekilleri aşağıda verilmiştir.

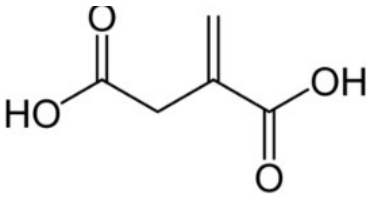
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

a) İzosorbid



Tedarikçi : Sigma Aldrich
Cas No : 652-67-5
Kapalı Formülü : $C_6H_{10}O_4$
Kaynama noktası : 160 °C
Yoğunluk : 1,30 (25 °C)
Molar Kütle :146,14 g/47mol

b)İtakonik Acid



Tedarikçi :Ataman Kimya

Cas No: **:** 97-65-4

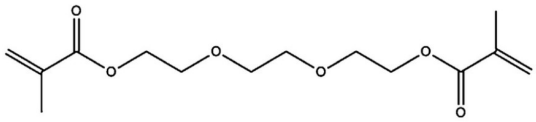
Kapalı Formülü **:**CH_2O_2

Kaynama noktası **:**268 °C

Yoğunluk **:**1,22 g/cm³

Molar kütle **:**130.10 g/mol

c) (TEGDMA) Tri Etil Glikol Dimetil Akrilat



Cas No :109-16-0

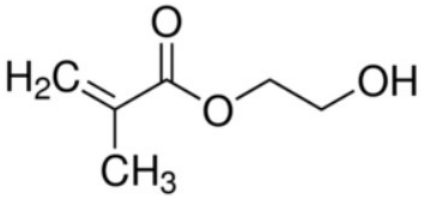
Kapalı Formül **:**C14H22O6

Kaynama noktası **:** 172 °C

Yoğunluk **:**1,092 g/m3

Molekül ağırlığı **:**286,32

d) Hidroksi Etil Metil Akrilat (HEMA)



Cas No **:** 868-77-9

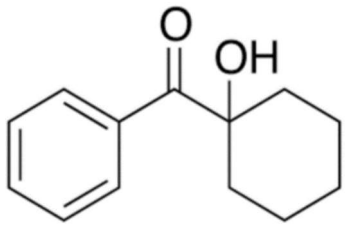
Kapalı Formül **:** C6H10O3oğunluk

Molekül Ağırlığı **:**130,14 g/m3

Kaynama Noktası **:** 250 °C

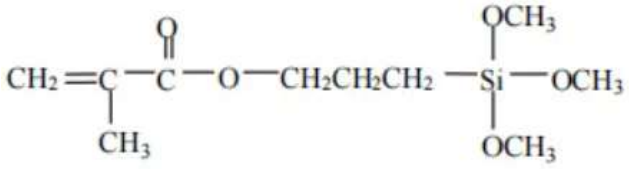
Yoğunluk **:** 1,07 g/cm3

e) Irgacure 184



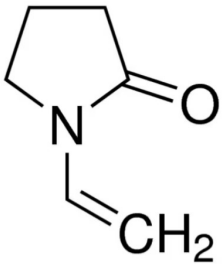
Tedarikçi : Sigma Aldrich
Cas No : 947-19-3
Molekül Ağırlığı : 204,2
Kapalı Formül : C13H16O2
Yoğunluk : 1,17 g/cm3
Kaynama Noktası : 175 °C

f) MPTMS 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane



Tedarikçi : Sigma Aldrich
Cas No : 2530-85-0
Molekül Ağırlığı : 248,35
Kapalı Formül : C10H20O5Sİ
Yoğunluk :1,045 g/cm3
Kaynama Noktası : 190 °C

g) NVP N-VİNİLPİROLİDON



Tedarikçi **:** Merck

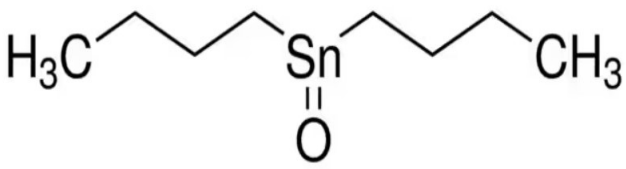
Cas No **:** 88-12-0

Kapalı Formül **:** C6H9NO

Yoğunluk **:** 1,04 g/cm3

Molekül Ağırlığı **:** 111,14

h)Dibutilin Oxide (DBTO)



Tedarikçi :Merck

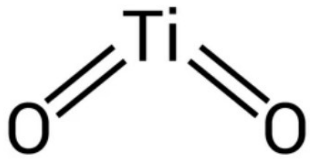
Cas no **:**818-08-6

Kapalı Formül **:** $C_8H_{18}OSn$

Yoğunluk **:** 1,6 g/cm

Molekül Ağırlığı **:** 248,94

I) Titanium Dioksit ($TİO_2$)



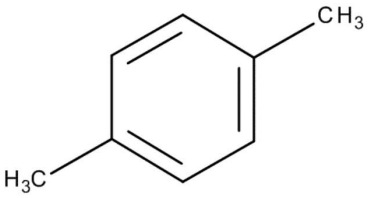
Tedarikçi : Dupont

Cas no : 13463-67-7

Yoğunluk : 4,23g/cm3

Molekül Ağırlığı :79,g/mol

J) Ksilen



Tedarikçi : Merck

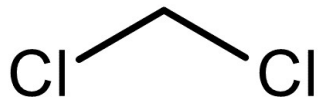
Cas no : 106-42-3

Kaynama Noktası : 144 °C

Kapalı formül : C_6H_4-1,4-$(CH_3)_2$

Molekül Ağırlığı :106,17 g/mol

K) Diklorometan



Tedarikçi : Sigma Aldrich

Cas no : 75-09-2

Kaynama Noktası : 40 °C

Kapalı formül : CH_2Cl_2

Molekül Ağırlığı : 84.93 g/mol

3.1.2. Kullanılan Cihaz Ve Aletler

FTIR Spektrofotometre

FTIR spektra ölçümünde JASCO FT/IR-4200 ile ATR (JASCO Corp. Tokyo, Japan). Spektrumlar orta IR bölgesinde (ca. 4000-700 cm-1) 16 tarama ile 4 cm çözünürlükte

(Spectra Manager II yazılımı, JASCO Corp.). UV Spektrofotometre Cihazı Himadzu marka 2450 model UV spektrometre cihazı kullanıldı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

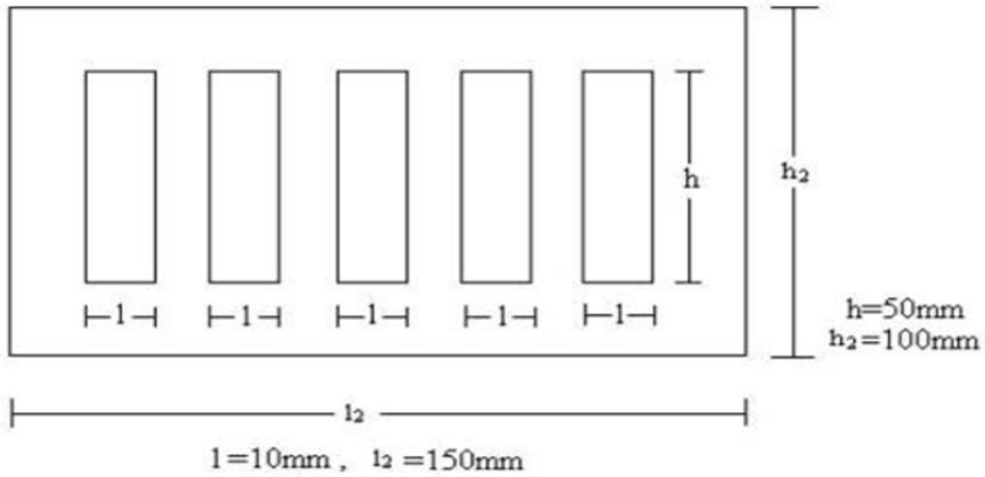
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Hazırlanan serbest filmlerin her birinden 8-10 mg arasında numuneler alınıp, 25 °C'den 250 °C'ye kadar 10 °C/dk hızı ile ısıtılıp, 250 °C'de 1 dk boyunca tutulmuştur. Bu sıcaklıktan 25 °C'ye kadar 100 °C/dk hız ile soğutulmuş, 25 °C'de 1 dk boyunca tutulmuş ve tekrar 25 °C'den 250°C' ye kadar 10 °C/dk hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortama 20 mg/dk hız ile azot gazı verilmiştir.

Çekme-Basma Testi

Çekme-Basma Testi Serbest filmlerin çekme dayanımı Devotrans DVT Çekme/Basma Test cihazında FEICA/TM1011:2015 standardında belirtilen ölçüler ve parametreler referans alınarak ölçülmüştür.

Teflon Kalıp

Aşağıda görülen 100 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki teflon kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında bölmeler yapılmıştır. Bu kalıp, kaplama formülasyonlarının bölmelere dökülerek serbest film hazırlanması amacıyla tasarlanmıştır.



Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Testi)

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester) Hazırlanan filmlerin su ile

ıslanabilirlik özelliklerini incelemek amacıyla, Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak filmlerin su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR) Sentezlenen DOPO-diakrilat'nin molekül yapısının aydınlatılması için The Varian Mercury-VX 400 MHz BB marka NMR cihazı kullanılmıştır. (Boğaziçi Üniversitesi)

3.2.YÖNTEM

3.2.1. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi

Kullanılan Kimyasallar: İzosorbid (146,14 g/mol) , İtakonik Asit (130,099 g/mol) , Dibutyltin oxide (248,91 g/mol).

Deney Ekipmanları:

250 ml'lik 4 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, geri soğutucu, pipet, balık,ayırma hunisi, mezür, azot gazı ve ısıtıcı.

Nemi önlemek amacıyla tüm cam malzemelerdeneyden önce kurutuldu. 250 mL'lik 3-boyunlu cam balon, süzme aparatları, kondensör, manyetik karıştırıcı, Dean Stark.

Prosedür:

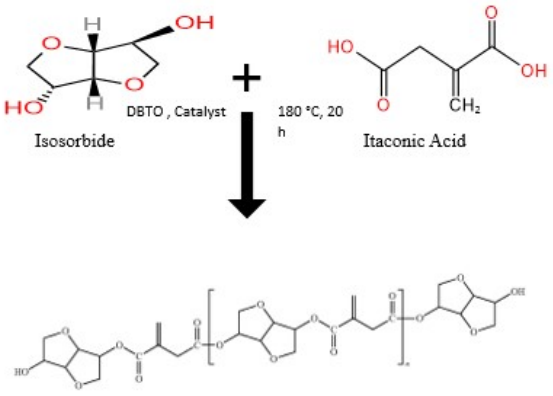
40 g Izosorbid (27.39 mmol) , 32,39 g Itaconic Acid (24.89 mmol) , 0.07 g dibutyl tin oxide (DBTO) (0.1wt%) tartılarak 3 boyunlu reaksiyon balonuna aktarılır. Dean Stark ve geri soğutucu bağlanır. Azot gazı altında.

Reaksiyon ilk aşamada 120 °C ' ye yavaşça ısıtılır.

Reaksiyon 120 °C 'ye gelince reaktifler erimeye başladı, Daha sonra reaksiyonun sıcaklığı 180 °C 'ye yükseltilir. Reaksiyon 150 °C olduğunda yoğunlaşma gözlemlendi..

Toplam sentez süresi 180 °C 'de 20 saat olarak yapıldı. Reaksiyon bittikten sonra 30 dakika vakumlanır.20 saat sonunda toplam 3 ml su çıkışı olur. 100 °C ' ye kadar soğutulur (Bunun sebebi ürün camsı kristal yapıda olduğundan cam behere yapışıyor. Alınması zor oluyor. Alimünyum yüzeye alınmazsa ürün diğer yüzeylere yapışıyor çıkarılması zor olur).

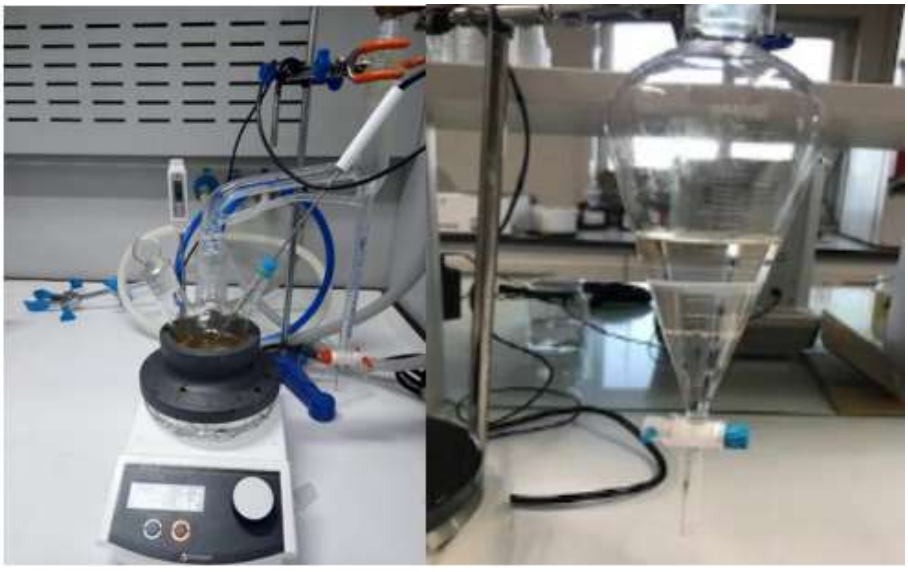
Alüminyum bir kaba aktarıldı. Oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Camsı bir yapıda 55 g ürün elde ettik. Literatürde 65 g ürün elde edildi.



Şekil 3.1. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi Mekanizması

Tablo 3.1. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi

Kullanılan Hammaddeler			
Kimyasal Adı	**Mw**	**Kullanılan Mol**	**Kullanılan Gramaj**
İzosorbid	146,14	27,39 mmol	40.0 g
Dibutyltin oxide	248,91		0.07 g
İtakonik Asit	130,099	24,89 mmol	32.39 g



Şekil 3.2. Polyester Akrilat Oligomer Sentezi

- ✓ Alüminyumdaki ürün behere alındı. Ürün için FTIR ve GPC bakıldı. Testler sonucunda reaksiyona girmemiş olan monomerler olduğu görüldü. Oluşan ürün

içinde kalan monomerleri uzaklaştırmak için üzerine 100 ml diklorometan eklendi ve 30 derecede karıştırılarak çözüldü. Tamamen çözünmüş olan ürünün üstüne 100 ml su eklendi. Çalkalandı ve ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonucunda 3 farklı faz elde edildi ve bu fazlar 3 ayrı kaba alındı. En üstte kalan faza, su fazı olması nedeniyle herhangi bir işlem yapılmadı.

- ✓ En alttaki faz vakum altında buharlaştırıldı. 29.5 gram ürün elde edildi. Elde edilen ürün için FTIR ve GPC testleri yapıldı.
- ✓ İkinci faz vakum altında buharlaştırıldı. 16 gram ürün elde edildi. Elde edilen ürün için FTIR ve GPC testleri yapıldı.
- ✓ Test sonuçlarına bakıldı ve ürünün monomerlerden arındığı görüldü. İki fazdaki ürünler için yapılan test sonuçları karşılaştırıldı. İk i faz ürünlerinin aynı ve deneyden beklenen sonuca uygun olduğu görüldü.
- ✓ Ekstraksiyon sonunda iki farklı faz elde edildi.
- ✓ DCM Fazı rotary evaporatörde uçuruldu. Kalan kısım vakum etüvüne atıldı.
- ✓ En alttaki faz vakum altında buharlaştırıldı. 55 gram ürün elde edildi. Elde edilen ürün için FTIR ve GPC testleri yapıldı ve NMR analizine gönderildi.
- ✓ Elde edilen üründe reaksiyona girmeyen monomer kalmadığı anlaşıldı.

3.2.2. Teflon Kalıplarda Kürlenebilen Filmlerin Hazırlanması

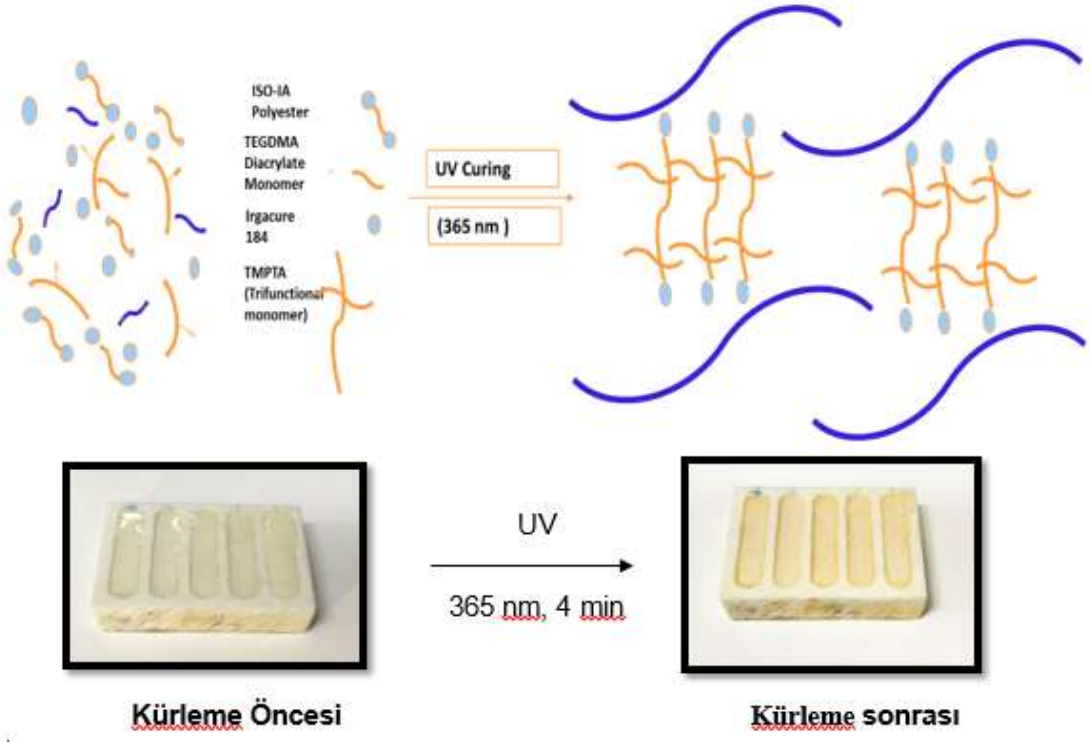
Sentezlenen polyester akrilat oligomeri; HEMA, TEGMA, TMTA, Irga cure, NVP, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane kullanılarak; teflon kalıplara kürleme formülasyonları hazırlanmıştır. Formülasyonlarda oligomer ve silan miktarları farklı oranlarda kullanılmıştır. Ayrıca, formülasyonların bazılarında oligomer miktarları artırılarak, HEMA ve silan kullanılırken; bazılarında kullanılmamıştır (Şekil 3.2. ve Tablo 3.2, 3.3, 3.4, 3.5).

Formülde kullanılan kimyasallar sentezlenen oligomer formülasyonlara göre tartımı alındıktan sonra bir beher içerisinde karştırılır.

Homojen hale geldikten sonra kürlenme ajanı eklenir.

Daha sonra homojenize olması için ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 15 dakika karışımlar beklenir.

Aşağıda verilen formülasyonlar teflon kaplarda kürleme işlemi gerçekleştirilirken mekanik testlerinin analiz edilmesi için ince film oluşturmadığından, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 teki formülasyonlar teflon kaptaki kürleme ve ince film için tekrardan oluşturulmuştur.



Şekil 3.3. Kürlenebilen Filmlerin Hazırlanması

Tablo 3.2. Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonları (silansız)

Sample	TEGDMA (g)	Itaconic acid-Isosorbide oligomer (g)	3-Methacryloxypropyl trimethoxysilane (g)	HEMA(g)	TMPTA(g)	NVP(g)	Irg-184(%)
F1	2			1	1	2	3
F2	2	0,3		1	1	2	3
F3	2	0,6		1	1	2	3
F4	2	1,2		1	1	2	3

Tablo 3.3. Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonları (silanlı)

Sample	TEGDMA (g)	Itaconic acid-Isosorbide oligomer (g)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (g)	HEMA(g)	TMPTA(g)	NVP(g)	Irg-184(%)
F1	2	0	1,2	1	1	2	3
F2	2	0,3	1,2	1	1	2	3
F3	2	0,6	1,2	1	1	2	3
F4	2	1,2	1,2	1	1	2	3

Tablo 3.4. Yeni Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonları (silan+/TGF-)

Sample	TEGDMA (g)	Itaconic acid-Isosorbide oligomer (g)	THF(g)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (g)	TMPTA(g)	NVP(g)	Irg-184(%)
F1	2	0	2		0,5	1	3%
F2	2	0,5	2		0,5	1	3%
F3	2	1	2		0,5	1	3%
F4	2	1,5	2		0,5	1	3%
F5	2	2	2		0,5	1	3%

Tablo 3.5. Yeni Kürlenmiş Filmlerin Formülasyonu (silan+ / TGF+)

Sample	TEGDMA (g)	Itaconic acid-Isosorbide oligomer (g)	THF(g)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (g)	TMPTA(g)	NVP(g)	Irg-184(%)
F6	2	0,5	2	0,3	0,5	1	3%
F7	2	1	2	0,6	0,5	1	3%
F8	2	1,5	2	1,2	0,5	1	3%
F9	2	2	2	2,4	0,5	1	3%

3.2.3. İnce Film Oluşturulması

Teflon Kalıplarda Kürlenebilen Filmlerin Hazırlanma işlemleri tekrardan yapılmış ve ince film oluşturabilmesi için farklı olarak, aşağıdaki adımlar uygulanmıştır.

- ✓ Hema çıkarılıp THF eklendi. NVP yeterli miktarda inceltmediği Formülde kullanılan kimyasallar sentezlenen oligomer formülasyonlara göre tartımı alındıktan sonra bir beher içerisinde karıştırılır. Homojen hale geldikten sonra

kürlenme ajanı eklendi.

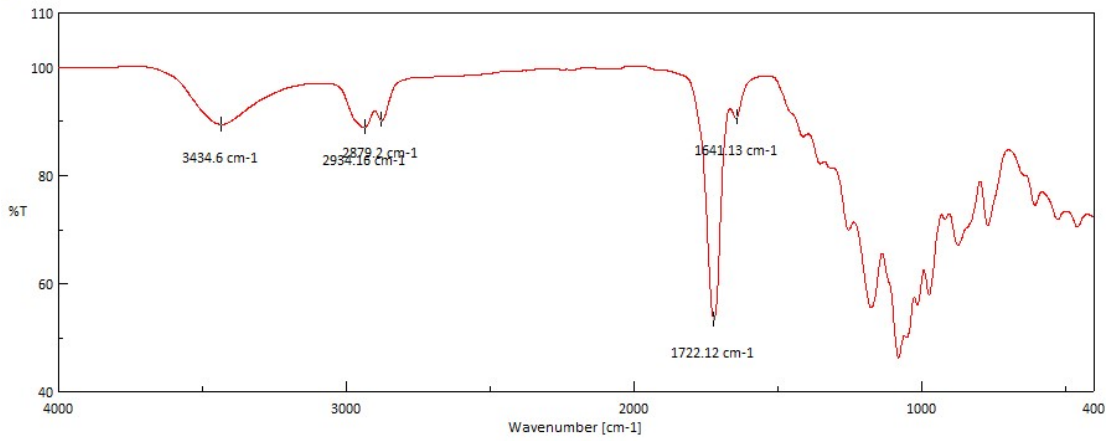
- ✓ Daha sonra homojenize olması için ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 15 dakika karışımlar beklenir. Daha sonrasında 60 ve 90 mikronda ince filmler başarısız olmuş 120 mikronda istenildiği gibi ince filmler elde edilmiştir.
- ✓ Kürlenmiş filmlerin karakterizasyon sonuçları aşağıda belirtilmiştir.
- ✓ İnce film kürlemeleri galvaniz, alimünyum, saç, ahşap, pleksi cam yüzeyler üzerinde uygulamaları yapılmıştır.
- ✓ Bu yüzeylerde kürleme ve ince film oluşturan formülasyonların mekanik testlerinin sonuçları aşağıdaki gibidir. CAM yüzeye kürlenme olmadığı için pleksi cam yüzeye kürleme çalışması yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Oligomer Sentezine Ait Karakteristik Sonuçlar

4.1.1. Polyester Akrilat Oligomerinin FTIR Karakterizasyonu

İtakonik asit ve izosorbid alkolünün DBTO katalizörlüğünde gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucunda polyester akrilat yapısı oluşmaktadır 1641 cm^{-1} deki pik karbonların çifte bağlarına ait olup akrilat yapısını ise 1722 cm^{-1} deki piklerde gözlemlemekteyiz. C-H gerilmesi 2934 cm^{-1} de görülmekte olup zincir sonlarında bulunan OH yapılarına ait pikler 3430 cm^{-1} görülmektedir.



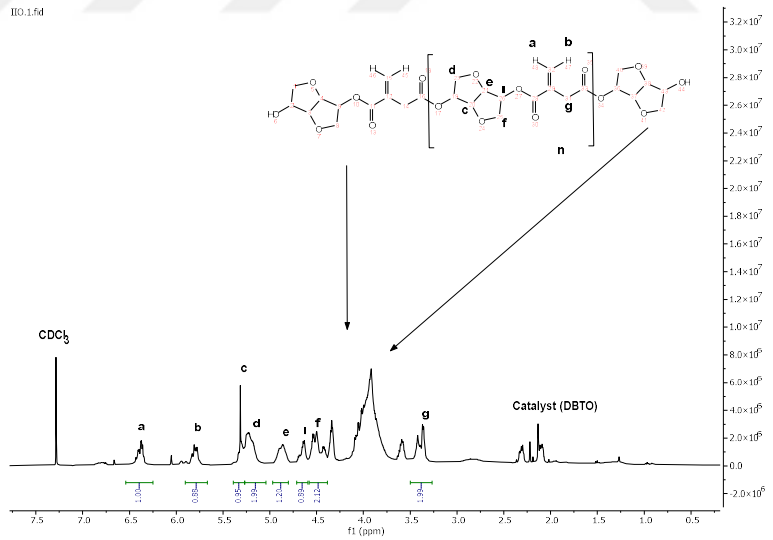
Şekil 4.1. Sentezlenen Polyester Akrilat Oligomerinin FTIR Karakterizasyonu

4.1.2. Polyester Akrilat Oligomerinin NMR Karakterizasyonu

Şekil 4.2 de görülen a ve b protonları akrilat monomerine aittir. Akrilat monomerleri vinil grubu içeren yani alken yapısına sahip monomerlerdir .Alken yapısı üzerindeki sp2 karbonları sp3 karbonlarından daha elektronegatif olduğundan dolayı üzerine bağlı olan

hidrojenlerde elektron noksanlığı oluşur ve anti-perdeleme meydana gelir. Bunun sonucu olarak daha düşük alana yani daha yüksek ppm düzeylerine (6,5-5ppm) kayar.

- Ayrıca alken yapılarında hidrojenlerin her biri sp3 yapılarına kıyasla farklı kimyasal kaymalara sahip ayrı birer pik olarak gözükür. Bunun nedeni ise çift bağlarda görülen bağ dönmesinin engellenmesidir.Bağ dönmesinin engellenmesi her iki protonun kimyasal çevresini farklı kılar ve farklı ppm değerlerinde iki ayrı pik olarak gözükür.Buna göre H NMR spektrumunda görülen 6,4 ppm ve 5,7 ppm dolaylarında görülen iki ayrı pik akrilat monomerlerinin varlığını gösterir.Yapıda görülen kaynaşmış furan halkaları eter grupları içerir.Eterde ise, oksijene bağlı karbonların üzerindeki hidrojenler 3,5 ppm civarında görülürler.Ancak burada bahsi geçen karbona yakın bir ester grubu bulunduğundan.Bu karbonalara(c,d,e,f) bağlı protonların daha düşük alana (5,5-4,5ppm) arasına kaydığı görülmektedir.Bu durum yapının bitişik furan halkalarına sübsitite bir ester grubu içerdiğini göstermektedir.Bunun yanında ester grubunun alfa karbonunun ise 2-2,5 ppm civarına geldiği bilinmektedir. Bu karbona bitişik bir sp^2 karbonun bulunması bu protonların daha yüksek bir ppm değerinde (3,3 ppm)gelmesine sebep olmuştur.

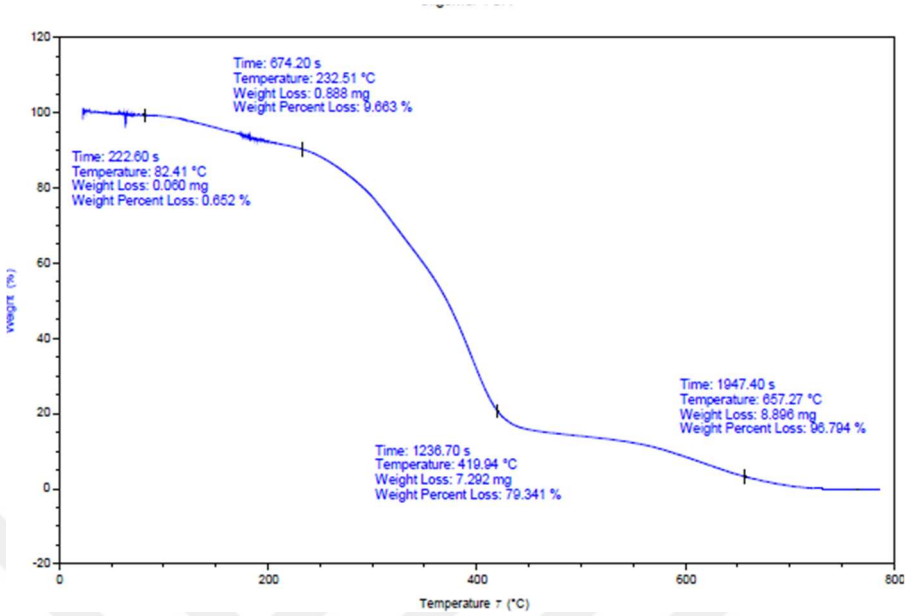


Şekil 4.2. Polyester Akrilat Oligomerinin NMR Karakterizasyonu

4.1.3. Polyester Akrilat Oligomerinin TGA Karakterizasyonu

Tartılan 9,2 mg oligomerin 222 saniyede 0.060 mg kütle kaybettiği gözlemlenmiştir. 1236 saniyede ise oligomer kütlesinin yaklaşık olarak %80 sini kaybettiği

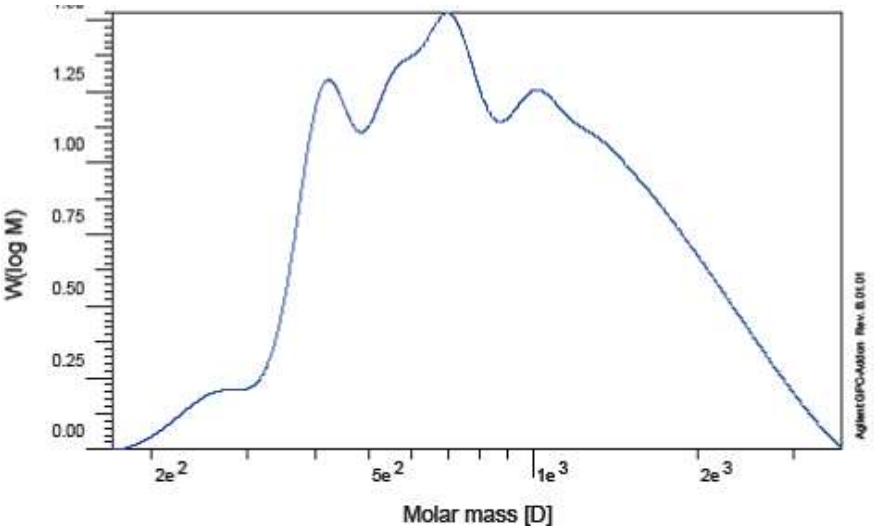
gözlemlenmiştir. 1947 saniyede ise oligomer kütlesinin %96 sını kaybetmiştir.



Şekil 4.3. Polyester Akrilat Oligomerinin TGA Karakterizasyonu

4.1.4. Polyester Akrilat Oligomerinin GPC Karakterizasyonu

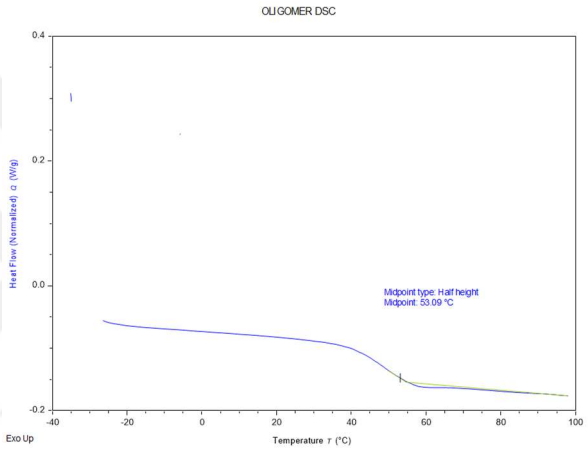
Sentezlenen oligomerin molekül ağırılığı 1008 g/mol olduğu gözlemlenmiş olup, PDI değeri 1.4 olarak hesaplanmıştır. GPC sonuçlarına göre oligomerde reaksiyona girmeyen molekül kalmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. Polyester Akrilat Oligomerinin GPC Karakterizasyonu

4.1.5. Polyester Akrilat Oligomerinin DSC Karakterizasyonu

Şekil 4.5 27,39 mol kullanılan izosorbide ile 24,89 mol kullanılan itakonik asidi DBTO katalizörlüğünde 180C de yaklaşık olarak 20 saat reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup sentezlenen polyester akrilat oligomerinin TG değeri 53,09 ºC olarak ölçülmüştür.
Şekil 4.5 de gösterildiği şekilde ölçülmüştür. Sentezlenen üründen kalan monomerleri uzaklaştırmak için kullanılan Dikolora metan kullanıldı DSC analizi gerçekleştirilen oligomerde bir miktar diklorametan kalma ihtimali olabilir ve bu yüzden TG uzaklaştırmak zor olduğu için Tg değeri düşük çıkmıştır.



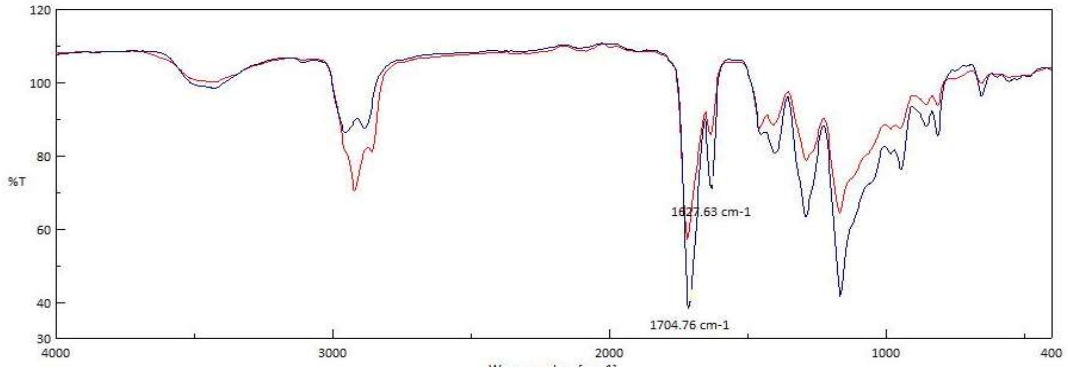
Şekil 4.5. Polyester Akrilat Oligomerinin DSC Karakterizasyonu

4.2. Serbest Filmlerin Karakterizasyon ve Sonuçları

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 teki formülasyonlar kullanılarak kürleme film sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdadır.

4.2.1. Serbest Film FTIR Spektrumu

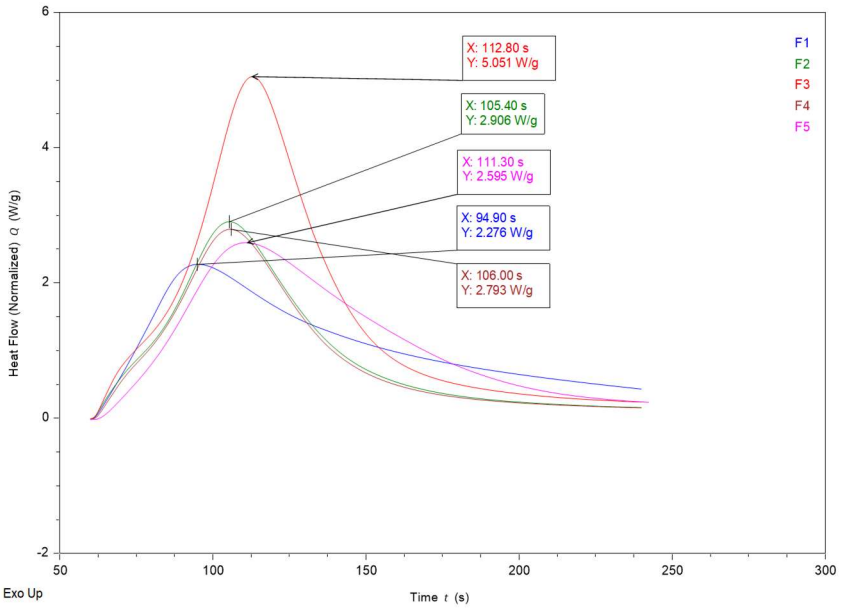
Şekil 4.6 da sentezlenen Polyester akrilat oligomerinin kürlenmemiş ve kürlendikten sonraki FTIR spektromu gösterilmektedir. 1704 cm^{-1} ve 1627 cm^{-1} FTIR piklerindeki gerilmeler ürün kürlendikten sonra şiddetinin düştüğü gözlemlenmektedir. Kürlenmemiş mavi olan formülasyonda akrilat pikleri 1627 de gözlemlenmiştir. OH pikleri 3600 te gözlemlenmiştir. 1704 cm^{-1} C-O gerilimleri gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. Kürlenmiş Filmin FTIR Spektrumu

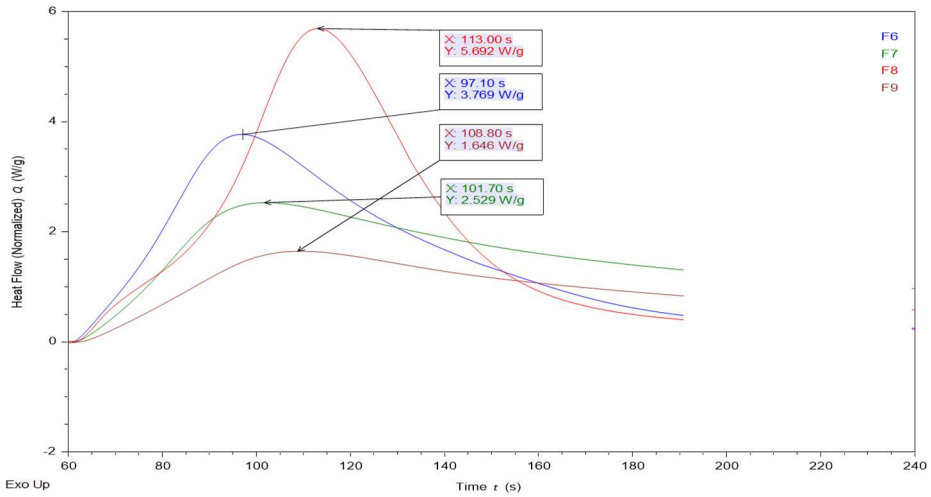
4.2.2. Serbest Filmlerin Foto DSC Karakterizasyonu

Yukarıda materyal method bölümünde verilmiş olan formülasyon değerlerine göre kürlenmiş filmlerin Foto-DSC cihazı kullanılarak kürlenme hızları gözlemlenmiştir ve oligomer miktarı en az olan F1 in, aşağıda Şekil 4.4 te görüldüğü gibi en hızlı kürlendiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. F1-F5 Formüllerinin Foto DSC Sonuçları

Aşağıdaki şekilde materyal metod bölümünde F6-F9 dört adet serbest film formülasyonun Foto -DSC kürleme grafiği mevcuttur. En hızlı kürlenenin oligomer miktarı en az olan F6 olduğu silan miktarının ise kürleme süresini etkilemediği gözlemlenmektedir.



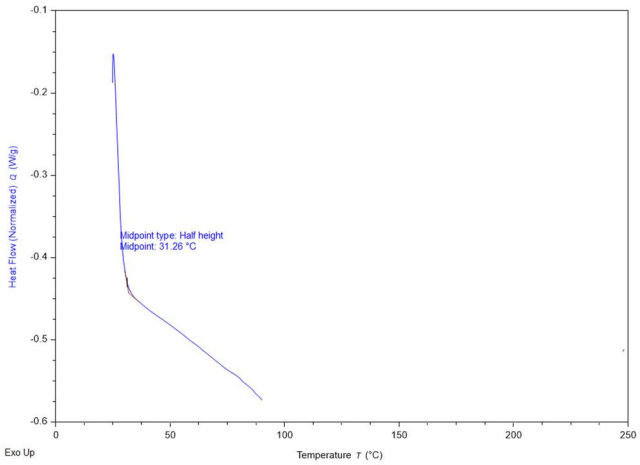
Şekil 4.8 F6-F9 Formüllerinin Foto DSC Sonuçları

4.2.3. Kürlenmiş Film DSC Karakterizasyonu

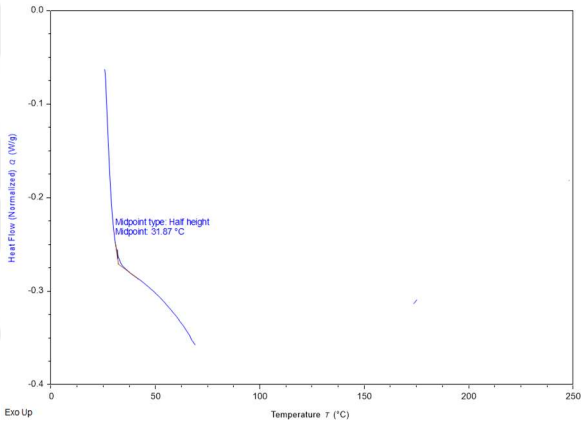
Serbest filmlerin Tg değerleri, DSC tekniği kullanılarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlar serbest filmlerdeki katkı oranının yani sentezlenen polyester-akrilat oligomerinin miktarı arttıkça TG değerinin arttığı Methacryloxypropyltrimethoxysilane miktarı arttığında ise Tg değerinin azaldığı gözlemlenmektedir. Filmlerin serbest hacimlerindeki azalma nedeniyle polimer zincirinin hareketliliğinin kısıtlanması camsı geçiş sıcaklığının artmasına neden olmuştur. Serbest filmlere ait Tg değerleri Tablo 4.1 de görülmektedir.

Tablo 4.1 Serbest filmlerin Tg değerleri

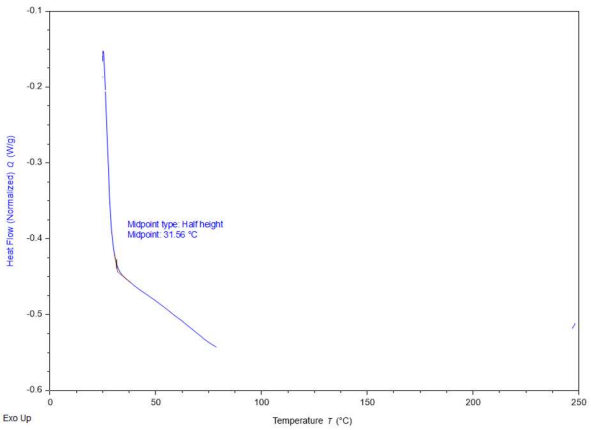
Formülasyon	Tg ºC
F3	31,26
F5	31,87
F6	31,56
F9	30,15



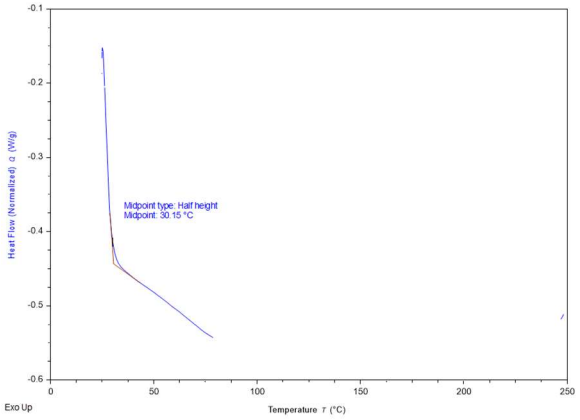
Şekil 4.9. F3 formülasyonuna ait serbest filmin DSC karakterizasyonu



Şekil 4.10. F5 formülasyonuna kürlenmiş filmin DSC karakterizasyonu



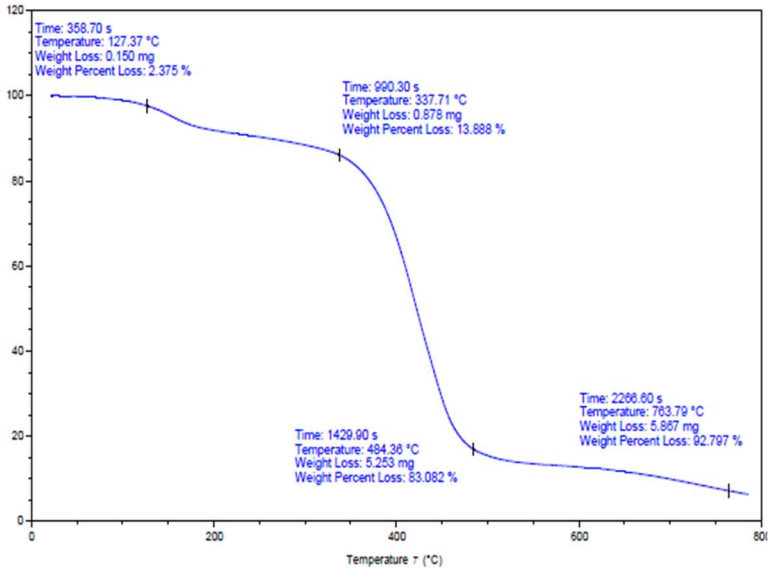
Şekil 4.11. F6 formülasyonuna kürlenmiş filmin DSC karakterizasyonu



Şekil 4.12. F9 formülasyonuna kürenmiş filmin DSC karakterizasyonu

4.2.4. Serbest Filmlerin TGA sonuçları

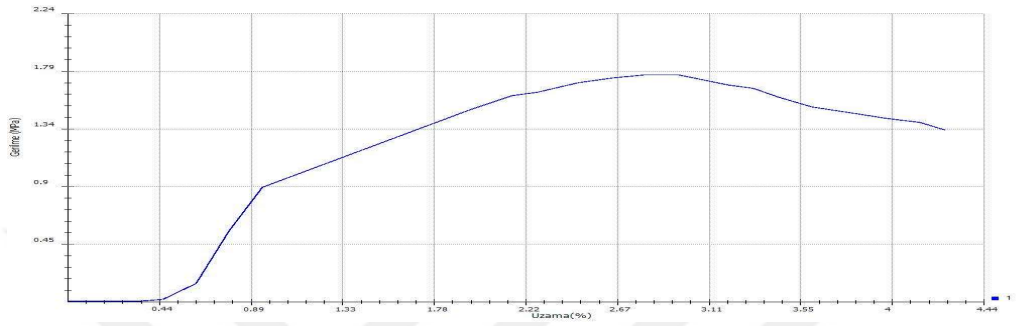
Gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda kürlenmiş filmlerin genel olarak erime noktalarının 120 -150 ° C arasında olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan serbest film formülasyonlarında miktarsal olarak çok fazla fark olmadığından erime noktasında ciddi bir fark gözlemlenmemiştir. Şekil 4.13 de görüldüğü üzere Tablo 4 ve 5 te bulunan formülasyonlara ait serbest filmlerin TGA analiz sonuçları arasında çok fark olmadığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.13. Serbest film TGA sonuçları

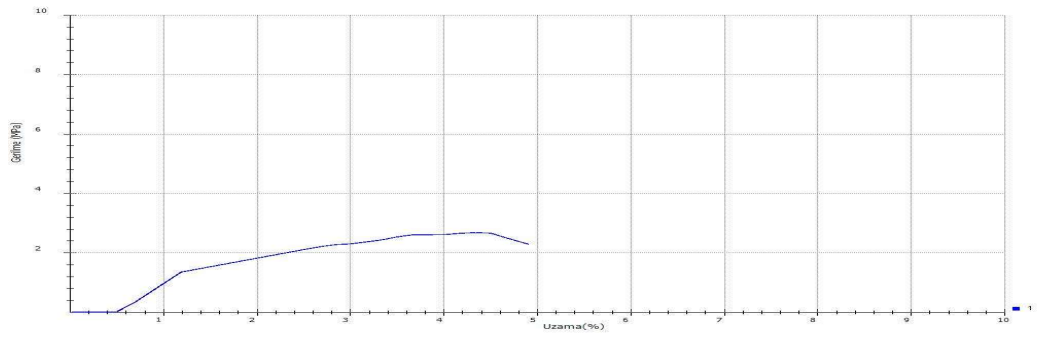
4.2.5. Serbest Filmlerin Çekme Germe Sonuçları

Hazırlanan serbet filmlerden silan miktarı en fazla ve en az bulunan F9 ve F6 formüllerine ait serbest filmlerin çekme dayanımları test edilmiştir, silan miktarı daha fazla olan serbest filmin daha esnek bir yapıda olduğu gözlendi. Kürlenmiş filmlere daha çok kuvvet uygulanmasına rağmen, kopma değerinin arttığı buna bağlı olarak da daha esnek bir yapı elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Çekme Germe Sonucu (F9)

Numune No	Max. Kuvvet Fmax (N)	Fmax uzama Δlmax (mm)	Fmax uzama εmax (%)	Max gerilme σzb (N/mm ²)	Kopma kuvveti Fκ (N)	Kopma uzaması Δlκ (mm)	Kopma uzaması εκ (%)	Kopma mukavemeti δκ (N/mm)	Akma dayanımı σs (N/mm ²)	Elastik modülü E (N/mm ²)
1	58.232	1.316	2.8	1.765	44.055	2	4.255	1.335	0	2.98



Şekil 4.15. Çekme Germe Sonucu (F6)

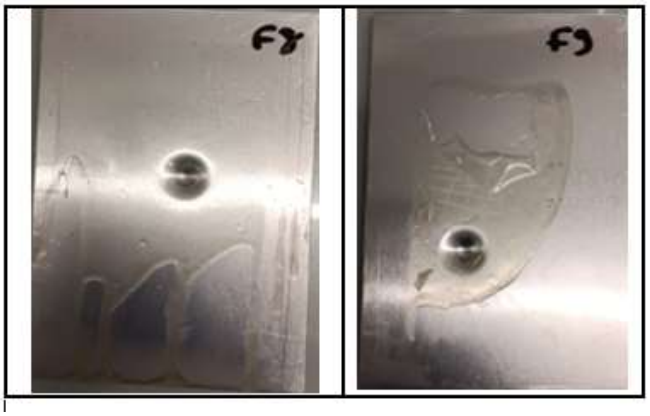
Numune No	Max. Kuvvet Fmax (N)	Fmax uzama Δlmax (mm)	Fmax uzama εmax (%)	Max gerilme σzb (N/mm ²)	Kopma kuvveti Fκ (N)	Kopma uzaması Δlκ (mm)	Kopma uzaması εκ (%)	Kopma mukavemeti δκ (N/mm)	Akma dayanımı σs (N/mm ²)	Elastik modülü E (N/mm ²)

1	88.532	2.039	4.338	2.683	75.75	2.305	4.904	2.295	0	0.085

4.2.6. İnce Filmlerin Mekanik Test Sonuçları

Tablo 4.4 ve 4.5 teki formülasyonların ince filmleri oluşturulmuş olup 120 mikronda apprikatör yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Formülasyonlara ait darbe dayanımı ve cross-cut testleri Şekil 4.16da gösterilmiştir. Silan miktarı arttıkça yapışma özelliklerinin geliştiği pull-off ve çeşitli yüzeylere uygulanan (sac,alüminyum ve galvaniz) cross-cut testi sonucunda elde edilmiş olup gerçekleştirilen darbe dayanımı testinde ise, formülasyonlar arasında ciddi bir fark gözlenmemiştir.





Şekil 4.16. Kürlenmiş İnce Filmlerin Cross Cut ve Darbe Testleri

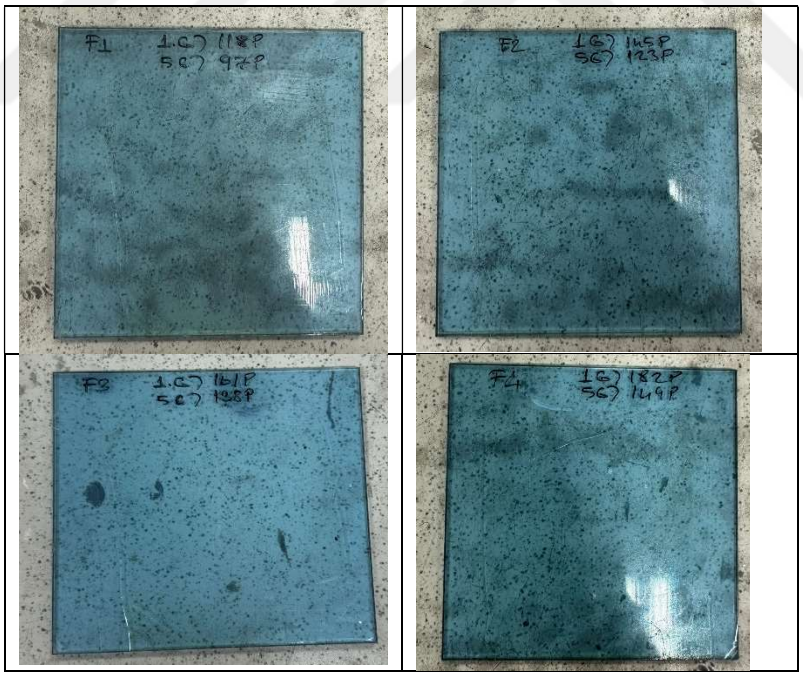
TEST	F1	F2	F3	F4	F5
Parlaklık (20 Derece)	75	85	87	87	88
Persöz Sertlik (1 Gün,persöz)	118	145P	161P	182P	210P
Persöz Sertlik (5 Gün,persöz)	97	123P	138P	149P	163P
Darbe (5N)(Al/Gal/Saç) *	1/1/2	1/1/2	1/1/2	1/1/2	1/1/2
Yapışma (Al/Gal/Saç) *	4/4/3	3/3/3/	3/2/2	4/3/2	3/3/2
Pull-off Yapışma (Mpa)	1.69	1.72	1.80	1.86	1.92
0 en iyi 5 en kötü					

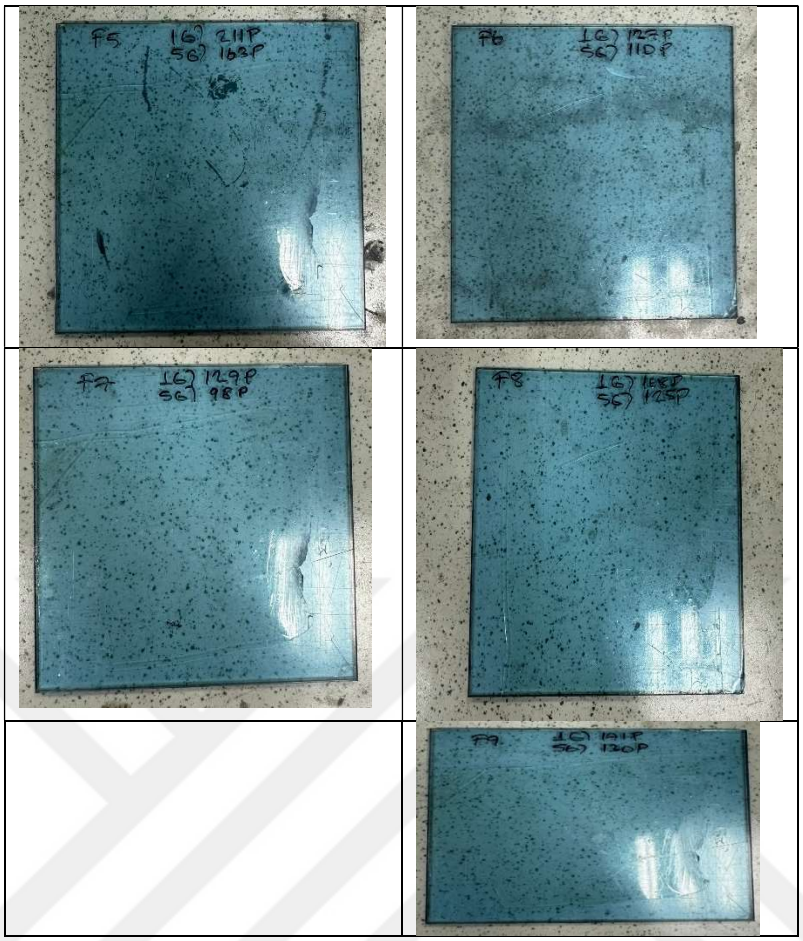
TEST	F6	F7	F8	F9

Tablo 4.2 Serbest filmlerin mekanik test sonuçlar

Parlaklık (20 Derece)	**77**	83	88	88
Persöz Sertlik (1 Gün,persöz)	**127P**	129P	168P	171P
Persöz Sertlik (5 Gün,persöz)	**110**	98P	125P	130P
Darbe (5N)(Al/Gal/Saç) *	1/1/1	1/1/1	1/3/3	1/3/4
Yapışma (Al/Gal/Saç) *	4/3/3	3/2/2/	3/2/2	3/2/2
Pull-off Yapışma (Mpa)	1.82	1.89	1.93	1.98
0 en iyi 5 en kötü				

Sentezlenen polyester akrilat oligomeri sertlik analizi gerçekleştirebilmek adına fleksi cam yüzeyine uygulanmıştır, uygulanan testlerin 1. ve 5. Güne ait sertlik değerleri ölçülmüş olup Şekil 4.17 de gösterilmiştir.





Şekil 4.17. Kürlenmiş İnce filmlerin Sertlik Sonuçları

4.3. Akrilat Oligomerinin Boya Formülasyonu

Sentezlenen oligomeri; Tablo 4.2 de belirtilen boya formülasyonlarına göre, Şekil 4.18 de belirtilen açılarla, Contact Angle cihazı ile yapışma özelliği test edilmiştir.

Tablo 4.2. Akrilat Oligomerinin Boya Formülasyonu

Akrilik Reçine	%50
Titanyum Dioksit	%20
Baryum sülfat	% 11-%6
Islatıcı ve Dispersiyon Ajanı	%1
Reoloji Ajanı	%2
Leveling Ajanı	%1
Ksilen	%6

Butil Asetat	%4
Polyester Akrilat Oligomeri	%5 -%10

Tablo 4.2 de verilen boya formülasyonunda %5 oranında polyester akrilat oligomeri kullanılmış olup, contact angle cihazı ile temas yüzey açısı test edilmiştir. Polyester akrilat oligomerinin hidrofilik özelliği arttırdığından dolayı yapışma özelliğini geliştirdiği ve dolayısıyla temas açısının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Kaplamaların Temas Açıları

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmamız, özellikle çevreci olan polimer sentezlemek için, biyobazlı, doymamış asit olarak itakonik asit, alkol olarak ise izosorbide kullanılmıştır. DBTO katalizliğinde 180 ºC de 20 saat sürecek şekilde reaksiyon gerçekleştirildi. Sentezlenen ürünü ekstrakte etmek için diklorometan ve su kullanıldı. Sentezlenen oligomerin yapısal karekterisazsyonu için H- NMR, Tg değerinin tayini için DSC ve gerçekleştirilen esterifikasyon reaksiyonunu karekterize etmek için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Hedeflenen ve UV ile kürlenebilme özelliği sağlanan akrilat yapısının oluştuğu Şekil 4.1 de 1722 cm^{-1} deki piklerde gözlemlemekteyiz. Tg değerininm ise 53 ºC olduğu bulunmuştur

Kürlenmiş serbest filmlerin Foto-DSC analizlerinde, senztezlenen polyester akrilat miktarı arttıkça kürlenme süresinin uzadığı gözlemlenmiştir, kürleme süresine akrilat oligomerinin tek başına olumlu yönde etkilemediği foto başlatıcı miktarının en büyük

etkiye sahip olduğu ve silan miktarının ise kürleme hızına etkisi olmadığı anlaşılmıştır .Kürlenme sürelerini gösteren grafik Şekil 4.7 ve 4.8 de gösterilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, sentezlenen polyester akrilat oligomeri ve Methacryloxypropyltrimethoxysilane farklı miktarlarda kullanılarak serbest kürlenmiş filmler oluşturabilmek adına formülasyonlar oluşturulmuştur. Tablo 3.2 ve 3.3 de belirtilen formülasyonlar ile ince film elde edilememiştir. (aprikatör ie 30-60-90-120) mikronda uygulanmış olup; yüzey üzerinde topaklanma gözlenmiştir. Formülasyonda HEMA yapısında bulunan metil grubundan dolayı ürün sert yapıdadır ve Solvent olarak kullanılan NVP yetersiz geldiği için formülasyondan HEMA çıkarılarak THF girilmiştir ve TABLO 3.4-3.5 formülasyonları oluşturulup ince film elde edilmiştir. Filmin kürleme işlemi öncesi ve sonrası şekil 4.6 daki FTIR spektrumunda akrilat yapısının 1720 cm^{-1} den 1620 cm^{-1} ye gerilediği gözlendi. Tablo 3.4 ve 3.5 deki formülasyonlara ait serbest filmlerin DSC spekturumunda sentezlenen polyester akrilat miktarı arttıkça Tg değerinin arttığı kullanılan metaxporpylsilan miktarının arttıkça ise Tg değerinin düştüğü gözlenmektedir.

Serbest filmlerin çekme basma testlerinde ise, hazırlanan serbet filmlerden silan miktarı en fazla ve en az bulunan serbest filmlerin çekme dayanımları test edilmiştir, silan miktarı daha fazla olan serbest filmin çekme dayanımı daha yüksekken; polyester akrilat miktarı fazla olanlarda ise daha düşüktür. Serbest filmlere daha çok kuvvet uygulanmasına rağmen, kopma değerinin arttığı buna bağlı olarak da daha esnek bir yapı elde edilmiştir.

İnce filmlerin kürleme işleminden sonra, mekanik testlerinde ise sertlik analizi persös cinsinden 1. ve 5. günlük test edilmiş olup sentezlenen akrilat miktarı en fazla bulunan formülasyona ait serbest filmin sertliğinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Metaxporpylsilane miktarı arttığında ise, sertlik değerinin düştüğü gözlenmiştir.

Kürlenen Serbest filmlerin yapışma analizinde ise cross cut testi için alüminyum, galvaniz ve DKP sac plakaları kullanılmış olup polyester akrilat oligomerinin alüminyum ve galvaniz yüzeyde yapışmayı etkilemediği; sac yüzeyde ise bir miktar yapışmayı artırdığı söylenebilir. Metaxporpylsilane miktarı arttıkça ürünün tüm yüzeylerde yapışmanın arttığı gözlenmiştir. Pull off testinde ise polyester akrilat ve metaxporpylsilane miktarı artan serbest filmlerde uygulanan basıncın arttığı gözlenmiştir.

Son olarak sentezlenen polyester akrilat oligomeri %5 ve %10 miktarlarda Tablo 4.2 de belirtilen formülasyonlarda kullanılmış olup, temas açıları ölçülmüştür. %10 miktar kullanılanda temas açısı ile birlikte yani diğer bir ifadeyle hidrofiliklik oranının da arttığı gözlenmiştir. (Şekil 4.18 de görülmektedir).

KAYNAKLAR/REFERENCES

1. Brännström, S., Malmström, E., & Johansson, M. (2017). Biobased UV-curable coatings based on itaconic acid. *Journal of Coatings Technology and Research*, *14*, 851-861.

2. Vilela, C., Sousa, A. F., Fonseca, A. C., Serra, A. C., Coelho, J. F., Freire, C. S., & Silvestre, A. J. (2014). The quest for sustainable polyesters–insights into the future. *Polymer Chemistry*, *5*(9), 3119-3141.

3. Dai, J., Ma, S., Wu, Y., Han, L., Zhang, L., Zhu, J., & Liu, X. (2015). Polyesters derived from itaconic acid for the properties and bio-based content enhancement of soybean oil-based thermosets. *Green Chemistry*, *17*(4), 2383-2392.

4. Okuda, T., Ishimoto, K., Ohara, H., & Kobayashi, S. (2012). Renewable biobased

polymeric materials: facile synthesis of itaconic anhydride-based copolymers with poly (L-lactic acid) grafts. *Macromolecules*, *45*(10), 4166-4174.

5. Reçine ve boya teknolojisi, Yürekli, Ş. Cilt 1. 1995.

6. Malik, M., CHOUDHARY, V., & Varma, I. K. (2000). Current status of unsaturated polyester resins. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, *40*(2-3), 139-165.

7. Lewis, R. N. (1964). Structure and Properties of Unsaturated Polyester Resins. *Nature*, *204*(4962), 966-967.

8. McIntyre, J. E. (2003). The historical development of polyesters. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, *2*, 1.

9. Pang, K., Kotek, R., & Tonelli, A. (2006). Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in polymer science*, *31*(11), 1009-1037.

10. Koopmans, C., Iannelli, M., Kerep, P., Klink, M., Schmitz, S., Sinnwell, S., & Ritter, H. (2006). Microwave-assisted polymer chemistry: Heck-reaction, transesterification, Baeyer–Villiger oxidation, oxazoline polymerization, acrylamides, and porous materials. *Tetrahedron*, *62*(19), 4709-4714.

11. Cordes, E. H., & Bull, H. G. (1974). Mechanism and catalysis for hydrolysis of acetals, ketals, and ortho esters. *Chemical Reviews*, *74*(5), 581-603.

12. Van de Wetering, P., Zuidam, N. J., Van Steenbergen, M. J., Van Der Houwen, O. A. G. J., Underberg, W. J. M., & Hennink, W. E. (1998). A mechanistic study of the hydrolytic stability of poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate). *Macromolecules*, *31*(23), 8063-8068.

13. Yıldız, B. NEW FUNCTIONAL POLYOLS FOR POLYURETHANES, Doktora Tezi, İştanbul Teknik Üniverşiteşi, Mart 2016.

14. canerin kitap

15. Jones, F. N., Nichols, M. E., & Pappas, S. P. (2017). *Organic coatings: science and technology*. John Wiley & Sons.

16. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing.

17. Penczek, P., Czub, P., & Pielichowski, J. (2005). Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology. *Crosslinking in materials science*, 1-95.

18. Ul Haq, M. I. (2007). Applications of unsaturated polyester resins. *Russian Journal of Applied Chemistry*, *80*, 1256-1269.

19. Chinthapalli, R., Skoczinski, P., Carus, M., Baltus, W., de Guzman, D., Käb, H., ... & Ravenstijn, J. (2019). Biobased building blocks and polymers—global capacities, production and trends, 2018–2023. *Industrial Biotechnology*, *15*(4), 237-241

20. Tourney, J., Ngwenya, B. T., Mosselmans, J. F., Tetley, L., & Cowie, G. L. (2008). The effect of extracellular polymers (EPS) on the proton adsorption characteristics of the thermophile Bacillus licheniformis S-86. *Chemical Geology*, *247*(1-2), 1-15.

21. He, H., Perman, J. A., Zhu, G., & Ma, S. (2016). Metal-organic frameworks for CO2 chemical transformations. *small*, *12*(46), 6309-6324

22. Barrett, D. G., Gratton, S. E., Hoover, D. K., & Yousaf, M. N. (2010). Role of surface chemistry and topology of chemoselectively tailored embossed films on shear adhesion. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(14), 2813-2819.

23. Kim, H. N., Guo, Z., Zhu, W., Yoon, J., & Tian, H. (2011). Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. *Chemical Society Reviews*, *40*(1), 79-93.

24. Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular rapid communications*, *34*(1), 8-37.

25. Mattio, E., Robert-Peillard, F., Branger, C., Puzio, K., Margaillan, A., Brach-Papa, C., ... & Coulomb, B. (2017). 3D-printed flow system for determination of lead in natural waters. *Talanta*, *168*, 298-302.

26. Dai, S., Cunningham, P. R., Marshall, S., & Silva, C. (2015). Influence of fibre architecture on the tensile, compressive and flexural behaviour of 3D woven composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *69*, 195-207.

27. Scmidle C.S., " *Ultraviolet Curable Flexible Coatings* " Journal of Coated Fabrics, 8, (1978) 10-20.

28. Sacks M., " *UV curing of Coatings, Printing İnks and Adhesives* " , Process Economics Programme, Menlo Park, California, Report: 152, (1982).

29. Levine E., "*Formulating Ultraviolet Curable Coatings*", 73,8, (1983) 26-29.

30. Ioan S.; Grigorescu G.; Stanciu A., Polym. Plast. Tech. Eng., 39 (2000) 807.

31. Bratihwaite M., Davidson R.S., Holman R., Lowe C., Oldring P.K.T., Sailm M.S.,

Wall C.; "*Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings"*, Inks & paintins, Vol.IV, SITA Technology, England, (1991).

32. Ranby B.; Rabek F.J.: "*Photodegradation Photooxidation and Photostablization of Polymer* " John Wiley and Sons, London, (1974).

33. Oldring, P. K. T., & Hayward, G. (1987). *Resins for Surface Coatings: Manual for*. SITA Technology

34. Sadler, J. M., Toulan, F. R., Palmese, G. R., & La Scala, J. J. (2015). Unsaturated polyester resins for thermoset applications using renewable isosorbide as a component for property improvement. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(30).

35. Cao, M. (2008). Synthesis and properties of poly (itaconic acid).

36. Ioan S.; Grigorescu G.; Stanciu A., Polym. Plast. Tech. Eng., 39 (2000) 807.

37. Huang, M., Zhang, H., & Yang, J. (2012). Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings. *Corrosion Science*, *65*, 561-566.