

PAPER DETAILS

TITLE: İzosiyanat İçermeyen Su Esaslı Poli (Hidroksi Üretan) Filmlerin Sentezi ve Kendini Onarma Özelliklerinin İncelenmesi

AUTHORS: Dilek Dalgakıran

PAGES: 1-11

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/2733348>

İzosiyanat İçermeyen Su Esaslı Poli (Hidroksi Üretan) Filmlerin Sentezi ve Kendini Onarma Özelliklerinin İncelenmesi

Dilek DALGAKIRAN*¹ 

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

(Alınış / Received: 26.10.2022, Kabul / Accepted: 17.07.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 27.04.2024)

Anahtar Kelimeler

Kendi kendini onaran,
İzosiyanat içermeyen,
Poli (Hidroksi üretan),
Su esaslı

Öz: Bu araştırmada, fosgensiz ve düşük uçucu organik bileşik (UOB), (volatile organic compounds, VOCs) emisyonuna sahip izosiyanat içermeyen su esaslı poli(hidroksil üretan) (WPHU) filmlerin hazırlanması ve kendi kendini onarma özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. WSPHU'ların kendi kendini onarma yeteneği polimer ana zincirine disülfür bağları eklenmesiyle sağlanmıştır. %30 katı içeriğe sahip WSPHU dispersiyonu herhangi bir yardımcı çözücü olmadan sadece su ile hazırlanmıştır. WSPHU'ların ağ yapısını oluşturmak için hexakis metoksimetil melamin (HMMM) kullanılmıştır. Şeffaf görünümde ve ısı olarak kararlı WSPHU filmler farklı oranlarda HMMM (ağırlıkça %2-8) kullanılarak hazırlanmıştır. 180 numara zımpara ile hasarlanan filmler etüvde 24 saat 80 °C'de bekletildikten sonra kendi kendini onarma özellikleri incelenmiştir. Optik mikroskopla yapılan gözlemler neticesinde hasarlı filmlerin kendi kendilerini farklı derecelerde onardığı görülmüştür. Deney sonuçlarına göre HMMM oranı ve hasarın büyüklüğü (çizik kalınlığı), WSPHU'ların kendi kendini onarma yetenekleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Filmdeki HMMM oranı %4'te çizik kalınlıkları da dikkate alındığında kendi kendini onarma performansı en iyidir. Mevcut çalışma, kendi kendini onaran izosiyanat içermeyen WSPHU'ların geliştirilmesi için öncü bir çalışma niteliğindedir.

Synthesis of Water-based Isocyanate-Free Poly (Hydroxy Urethane) Films and Investigation of Their Self-Healing Properties

Keywords

Self-healing,
Isocyanate-free,
Poly(hydroxy urethane),
Water-based

Abstract: This research aimed to develop water-soluble isocyanate-free poly(hydroxyl urethane) (PHUs) with phosgene-free, low-in-volatile organic compounds (VOCs) emission and analyze their self-healing properties. Disulfide bonds were introduced into the polymer backbone of PHUs to constitute the self-healing capability. With a solid content of 30%, WSPHU dispersion was prepared without co-solvent. To form the network structure of WSPHUs, different ratios of hexakis methoxymethyl melamine (HMMM) were used. Transparent and thermally stable WSPHUs were developed by using different ratios of HMMM (2-8% by weight). The films were damaged with 180 grit sandpaper and kept at 80 °C in an oven. By using an optical microscope, it was observed that damaged films repaired themselves to varying degrees. According to the experimental results, HMMM ratio and extent of the damage (scratch thickness) significantly impact the self-healing abilities of the WSPHUs. This is a pioneering study in identifying the development of self-healing isocyanate-free WSPHUs for the future.

1. Giriş

Poliüretanlar (PU) esas olarak bir diizosiyanat, bir poliöl ve bir zincir uzatıcının katalizör varlığında

reaksiyona girmesiyle sentezlenir [1]. İzosiyanat ile yapılan poliüretan sentezinin ana sınırlaması

*İlgili yazar: dilek.dalgakiran@yalova.edu.tr

toksisitedir; izosiyanatlar yüksek derecede toksik fosgen gazı kullanılarak üretilir [2]. Fosgen gazı renksiz, oldukça reaktif ve son derece zehirlidir [3]. Zehirli gazlara maruz kalmanın solunum problemlerine, göz tahrişine, cilt yanıklarına ve hatta ölüme neden olabileceği bilinmektedir. Bu endişeler açısından bakıldığında (izosiyanat içermeyen poliüretanları (NIPU) sentezlemenin birçok yöntemi olsa da) çok işlevli bisiklik karbonatların ve diaminlerin çoklu katılma reaksiyonu en umut verici NIPU sentez yöntemi olarak görülmektedir. Saflaştırma esnasında çözücünün uzaklaştırılmasıyla NIPU daha ekonomik bir halde sentezlenebilir. Literatüre göre, NIPU'lar çoğunlukla 5 üyeli bisiklik karbonatların (5-BCC) yüksek sıcaklıkta işlenmesiyle sentezlenir. Buna karşılık, 6 üyeli bisiklik karbonat (6-BCC) ile diamin daha ılımlı sıcaklıklarda reaksiyona girer, çünkü 6-BCC'lerin halka gerilim enerjisi 5-BCC'lerin halka gerilim enerjisinden daha büyüktür. Bununla birlikte, genellikle fosgen gazından sentezlendikleri için 6-BCC'lerin kullanımı önerilmez. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, fosgen gazı ve katalizör içermeyen 6-BCC'lerin sentezi başarıyla geliştirilmiştir [4]. Bu durum, NIPU sentezinde 6-BCC'lerin kullanımını destekleyecektir. Çalışmamızda da yukarıda kaynak gösterilen yöntemle 6-BCC sentezi yapılmıştır.

VOC kullanımına ilişkin yasal kısıtlamalar nedeniyle, tehlikeli çözücü içermeyen poliüretanlar endüstriyel uygulamalarda popülerlik kazanmaktadır [5]. Araştırmalar, son zamanlarda poliüretan ürünlerindeki VOC emisyonunu farklı sentez yöntemleri geliştirerek azaltmaya odaklanmıştır. Çok sayıda çalışma, WSPHU'nun geleneksel yöntemle hazırlanan poliüretanlara göre etkinliğini kıyaslamıştır [6-8]. Su esaslı poliüretanların çözücü esaslı poliüretanlara göre en önemli avantajı VOC emisyonunun ve sağlık risklerinin azalmış olmasıdır [5,9]. Bunlara ek olarak su esaslı poliüretanlar düşük viskozite, yüksek moleküler ağırlık ve kullanım kolaylığı gibi özelliklere de sahiptir.

PU, çok yönlü özelliklerinin bir sonucu olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir ve bu uygulama alanlarından biri de kaplamalardır [10]. Çevresel koşulların (UV, çizik vb.) yüzeylere zarar verdiği durumlarda, malzemelerin estetik görünümünü ve fonksiyonel özelliklerini çevresel etkilerden korumak için poliüretan kaplamalardan yararlanılır [11]. Kendi kendini onaran malzemelerin geliştirilmesi, bu uygulama alanı için çok önemli bir teknolojik ihtiyaç haline gelmiştir. Kendi kendini onaran malzemeler kullanılarak çatlak ve çiziklerin neden olduğu hasarı önlemek veya en aza indirmek mümkündür. Son on yılda birçok çalışma kendi kendini onaran poliüretan malzemelerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Uzun vadeli uygulamalarda sürdürülebilir ekonomik katkılar elde etmek için yeni kendi kendini onaran sistemler ve stratejiler önerilmeye devam edilmektedir.

Kendi kendini onaran polimerler içsel ve dışsal kendi kendini onaran polimerler olarak ikiye ayrılırlar [12]. Dışsal kendi kendini onarma, mikro çatlakları onarabilen mikrovasküler ağlara ve mikrokapsüllere gömülü onarıcı ajanların polimerleşmesine dayanır. İçsel kendi kendini onaran polimerler ise, tersinir dinamik kimyasal bağları (kovalent veya kovalent olmayan bağlar) nedeniyle kendi kendini onarabilmektedir. Bunları üretmek için disülfür [10,13], imin [14], engellenmiş üre [15], boronik ester bağı [16], hidrojen bağı etkileşimleri [17-19], ve Diels-Alder siklo eklentisi [20] dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılabilir. İçsel kendi kendini onarmayı çeşitli faktörler (nem, ısı, asitler, bazlar, UV vb.) ile tetiklemek mümkündür.

Özellikle disülfür bağları, zayıf bağlar olarak sınıflandırıldıkları ve bağlanma enerjileri C-C ve C-H bağlarından daha düşük olduğu için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Mekanik stres, ısı ve UV ışınması gibi uyaranlar katalizör veya başlatıcı kullanılmadan yeni disülfür bağlarının oluşmasıyla sonuçlanan reaksiyonları başlatabilirler [18].

Disülfür kaynaklarının poliüretanın kendi kendini onarması için kullanıldığı çalışmalardan bir kısmı Tablo 1'de gösterilmiştir. Kendi kendini onaran polimer-yıldız jellerini kovalent çapraz bağlamak için disülfür bağlarının kullanılmasına ilişkin ilk çalışma, Kamada vd. (2010) tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışma, polimer-yıldız jellerinin tiyol/disülfür redoks dinamik değişim reaksiyonları ile tersinir kovalent çapraz bağlanmasına odaklanmıştır [21]. Xu ve Chen (2016) ise yaptıkları çalışmada, disülfür bağları yardımıyla kendi kendini onaran poliüretanın kendini onarma ve şekil hafıza özelliklerini incelemişlerdir [22]. Başka bir çalışmada araştırmacılar, aromatik disülfür bağlarını kullanarak PU elastomeri sentezleyip, hasarlanan malzemeyi 60 °C 'ye ısıtarak PU elastomerin kendi kendini onarabildiklerini deneysel olarak ispatlayabilmişlerdir [23].

Bununla birlikte, aromatik disülfür içeren polimerlerin yüzeyi zamanla sararır ve mekanik özellikleri de zayıftır. Bu durumda, mekanik dayanım sağlamak ve sararmayı azaltmak için polimer yapılarına alifatik disülfürler eklenebilmektedir [9,23]. Bir çalışmada, polisülfür esaslı çapraz bağlı poli(tiyüretan-üretan) elastomerler alifatik disülfür kullanılarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada, hazırlanan elastomerin oda sıcaklığında, katalizör varlığında ve uyaran olmadan kendi kendini onarma yeteneği gösterdiği raporlanmıştır [14]. Gao vd. (2018), alifatik disülfür içeren kendi kendini onaran elastomerleri 75 ve 100 °C'de incelemiştir. Daha düşük çapraz bağlanma derecesinin ve daha yüksek iyileşme sıcaklığının daha güçlü bir kendi kendini onarma performansı ile sonuçlandığını ispatlamıştır [24]. Başka bir çalışmada ise araştırmacılar, polimer

Tablo 1. Farklı disülfür kaynakları (aromatik veya alifatik yapıda) ile hazırlanan kendi kendini onarabilen poliüretan örnekler

Disülfür kaynağı	Sıcaklık (°C)	Süre	Kendi kendini onarma etkinliği(%)	Referans
Sistamin hidroklorür	130.0	12 saat	29.0	[2]
Sistamin hidroklorür	110.0	12 saat	21.0	[2]
4-Aminofenil disülfür	25.0	24 saat	80.0	[25]
2-hidroksietil disülfür	65.0	10 dakika	90.5	[10]
Bis(4-aminofenil) disülfür	25.0	24 saat	97.0	[26]
2-hidroksietil disülfür	80.0	5 dakika	Belirtilmemiş	[22]
4,4'-ditiyodianilin	60.0	24 saat	97.4	[23]
Tiol sonlu polisülfür oligomer	75.0	24 saat	90.8	[24]
Dietil disülfür	50.0	24 saat	Belirtilmemiş	[27]
2-hidroksietil disülfür	50.0	24 saat	Belirtilmemiş	[27]

ana zincirine grafen oksit dahil ederek alifatik disülfür içeren lineer bir poli(üretan üre) hazırlamışlar ve kendi kendini onarma performansı üzerine sonuçları raporlamışlardır [10].

Bu çalışmada, VOC emisyonunun azaltılması amacıyla izosiyanat kullanmadan ve çözücü kullanımını kısıtlayarak su esaslı poliüretan formülasyonları geliştirmek ve elde edilen ürünlerin kendi kendini onarma özelliklerini kullanılan çapraz bağlayıcı yoğunluğu ve hasar sonucu oluşan çizgin büyüklüğüne bağlı olarak incelemek amaçlandı. WSPHU'ların sentezinde, kolaylıkla temin edilebildiğinden disülfür yapısına sahip bir diamin olan sistamin hidroklorür (Cys.2HCl) tercih edildi. Ayrıca, disülfür ile daha hızlı reaksiyona giren ve ısı olarak daha kararlı WSPHU'ların üretilmesine katkı sağlayan 6-BCC laboratuvarında sentezlenip kullanıldı. Toplam S-S bağı konsantrasyonu sabit tutulurken, HMMM:WSPHU oranı çapraz bağlanma yoğunluğunun WSPHU filmlerinin kendi kendini onarma yeteneği üzerindeki etkisini incelemek için değiştirildi. WSPHU-X (X=2, 4, 6, 8 %, HMMM dispersiyonu ile WSPHU dispersiyonu arasındaki mol orandır) filmleri tanımlamak için kullanılan kodlamadır. Poliüretanın yapısı, ısı özellikleri ve kendi kendini iyileştirme özelliklerine çapraz bağlayıcı ve hasarın büyüklüğünün etkisi araştırıldı. Hazırlanan poliüretan filmler çapraz bağ yoğunluklarına ve hasar büyüklüğüne göre farklılaşan iyileşme özellikleri sergilediler. Bu çalışma, su esaslı kendi kendini iyileştiren poliüretanlar için bazı temel bilgiler sağlayabilir.

2. Materyal ve Metot

Difenil karbonat (DPC), pentaeritritol (PE), sistamin dihidroklorür (Cys.2HCl), süksinik anhidrit, susuz piridin ve para-toluen sülfonik asit (p-TSA) Sigma-Aldrich 'ten satın alındı. Çözücüler ticari olarak temin edilip herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. HMMM'nin ticari olarak mevcut bir versiyonu Becker's Group'tan temin edildi.

2.1. Bisiklik karbonat (BCC) sentezi

Poliüretan sentezine BCC sentezi ile başlandı [4]. DPC (9 g, 42 mmol), 250 ml dimetil formamid (DMF)

içinde çözüldükten sonra 10 ml DMF içindeki pentaeritritol (0.57 g, 7 mmol) çözeltisi ile birleştirilip N₂ ortamında 100 °C 'de 24 saat karıştırıldı. DMF buharlaştırıldıktan sonra kalan katı madde, etil asetat (EtOAc)/n-hekzan ile yıkandıktan sonra DMF/dietil eter (Et₂O)'de yeniden kristallendirildi.

2.2. Sistamin Hazırlanması

50 ml distile suya, sistamin hidroklorür (Cys.2HCl; 4 g, 17.8 mmol) ve potasyum hidroksit (KOH; 3 g, 53.5 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında yarım saat manyetik karıştırıcı ile iyice karıştırıldı. Nihai çözelti, diklorometan (4x75 ml CH₂Cl₂) ile ekstrakte edilip toplanan organik kısım magnezyum sülfat (MgSO₄) üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü buharlaştırıldı.

2.3. Karboksilatlı poli(hidroksi üretan) (CPHU) sentezi

1 ml DMF ile hazırlanan BCC çözeltisi (1 mmol), 1 ml DMF ile hazırlanan sistamin (1.05 mmol) çözeltisine ilave edildikten sonra 4 gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 4 günün sonunda, susuz piridin (6 mmol) ve süksinik anhidrit (6 mmol) reaksiyon balonuna eklendi. Yeni reaksiyon çözeltisi, 3 gün boyunca 60°C'de manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra kalan katı madde (CPHU), etil asetat (EtOAc) ile yıkandı ve asetonla tekrar çöktürüldü.

2.4. Su esaslı poli(hidroksi üretan) (WSPHU) sentezi

CPHU (0.165 mmol), metanol (MeOH, 25 ml) içinde çözüldü ve 0°C 'ye soğutuldu. 2 ml su içindeki sodyum bikarbonat (NaHCO₃, 1.324 mmol), CPHU çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra MeOH, döner buharlaştırıcı ile buharlaştırıldı. Kalan katı madde, MeOH/tetrahidrofuran (THF) çözücü karışımında çöktürüldü, aseton ile yıkandı ve 25°C'de 1 gün boyunca vakum altında kurutuldu.

2.5. Çapraz bağlı WSPHU dispersiyonlarının hazırlanması

WSPHU, kuvvetli karıştırma altında (2000-2500 rpm) ağırlıkça %30 katı içeriği olan bir dispersiyon elde etmek için suya yavaş yavaş eklendi. HMMM'nin suda dispersiyonu ultrasonik banyoda hazırlandıktan sonra katalizör (p-TSA) ile 50°C'deki WSPHU dispersiyonuna ilave edildi. Sulu dispersiyon, çapraz bağlı bir WSPHU filmi oluşturmak üzere bir alüminyum levha üzerine döküldü. Film (yaklaşık 0.5 mm kalınlığında) bir vakum etüvünde 50 °C 'de 1 saat, 60 °C 'de 1 saat ve 150 °C 'de 3 saat kurutulduktan sonra ortam sıcaklığında bir desikatörde muhafaza edildi. Tablo 2'de belirtilen oranlarla hazırlanan dispersiyonlar için herhangi bir yardımcı çözücü kullanılmadı.

Tablo 2. Hazırlanan filmlerin formülasyonları

	WSPHU dispersiyonu (%ağ.)	HMMM dispersiyonu (%ağ.)	p-TSA (%ağ.)
WSPHU-2	30	2	1
WSPHU-4	30	4	1
WSPHU-6	30	6	1
WSPHU-8	30	8	1

2.6. Malzeme karakterizasyonu

¹H Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi, dahili standart olarak dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılarak 500 MHz'de çalışan bir Varian Inova 500 Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) analizi, ATR ünitesi ile donatılmış bir Perkin Elmer spektrometresi (Spectrum 100) üzerinde gerçekleştirildi. Spektrumlar 650 ila 4000 cm⁻¹ arasında kaydedildi.

Termogravimetrik analiz (TGA) filmlerin ısı özelliklerini belirlemek amacıyla Seiko TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak yapıldı. Toplam 7-9 mg numune 25 °C'den 650 °C'ye 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ile ısıtıldı.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, Seiko DSC 7020 Enstrümanı kullanılarak bir ısıtma döngüsü ile gerçekleştirildi. Sıcaklık tarama programı, ilk tarama için 10°C'dak⁻¹ hızında 25°C'den 150°C'ye ısıtma ile başladı ve daha sonra 10°C'dak⁻¹ hızında 25°C'ye soğutuldu. İkinci taramada, 5°Cmin⁻¹ hızında 150°C'ye yeniden ısıtma yapıldı. Cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ikinci taramadan elde edildi. DSC analizlerinde uygulanan maksimum sıcaklık TGA verilerinden tahmin edildi.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, Agilent 1100 otomatik numune alıcısı, bir pompa, refraktometre, UV detektörü ve dört adet Waters Styragel kolonundan (HR 5E, HR 4E, HR 3, HR 2) oluşan bir cihaz üzerinde gerçekleştirildi. THF, 30 °C'de 0.3 mL/dk akış hızında eluent ve toluen bir iç standart olarak kullanıldı. Lineer polistiren standartlarına (Polymer Laboratories) dayalı GPC yöntemi, sayı ortalamalı moleküler ağırlığı (M_n) ve

molekül ağırlığı dağılımını (PDI) hesaplamak için kullanıldı.

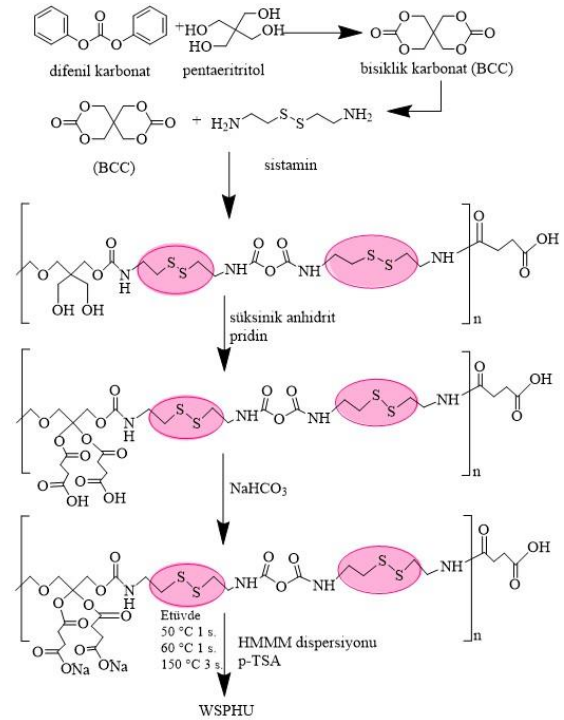
WSPHU filmlerinin sertliği ve çizilme direnci ASTM D3363 'e göre test edildi. Numunelerin sertliğini belirlemek için farklı dereceli kalemler (6B-6H) kullanıldı. Test, her numune için üç kez tekrarlandı.

Bu deneylerde, WSPHU filmlerinin çizikleri kendi kendine onarma özellikleri, 10x büyütme altında bir optik mikroskop kullanılarak izlendi. Çizikler, 180 numara zımpara ile oluşturuldu ve mikrograflar başlangıç anı ve 80 °C etüvde 24 saat bekletildikten sonra optik mikroskoptan alındı.

3. Bulgular

3.1. Kendi kendini iyileştiren, su esaslı ve izosiyanat içermeyen WPHU'ların sentezi

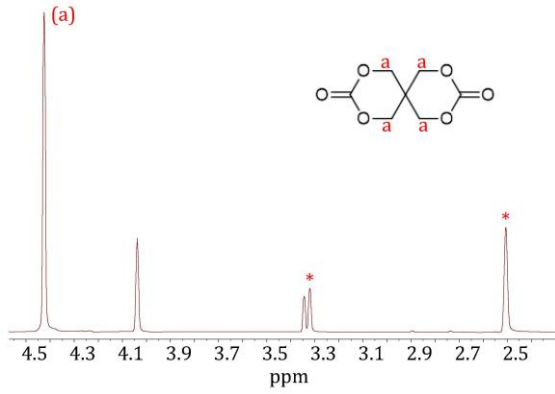
Çapraz bağlı WSPHU'ların sentezini özetleyen reaksiyon şeması Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Çapraz bağlı WSPHU'ların sentezini özetleyen reaksiyon şeması

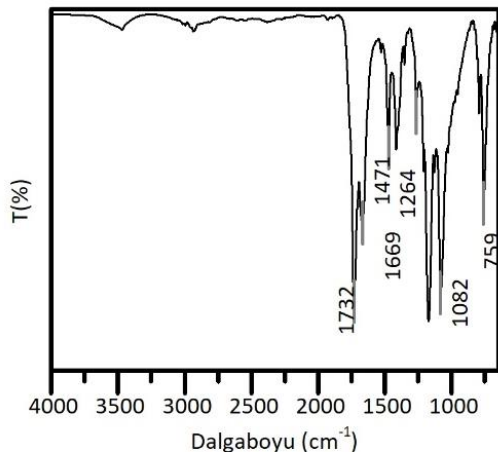
Şekil 2'deki BCC'ye ait ¹H NMR spektrumunda, 4.43 ppm'de keskin tekli sinyal, 6-BCC 'nin metilen protonlarını temsil etmektedir[4].

BCC verimi, metilen proton sinyalleri ile yan ürünlerinin proton sinyalleri arasındaki integral oranlanarak yaklaşık %90 hesaplandı.



Şekil 2. Bisiklik karbonatın kısmi ^1H NMR spektrumları (Yıldız işaretleri DMSO ve çözücü kalıntısını temsil eder.)

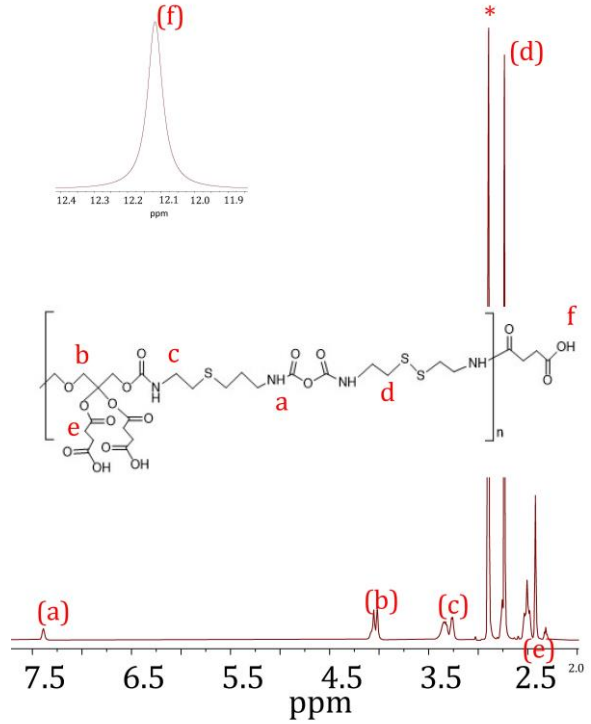
Sentez sonrasında elde edilen BCC katısına FTIR analizi yapıldı ve sonuçlar Şekil 3'te paylaşıldı. BCC'de iki karbonat halkası bulunmaktadır. 1732 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{O}$ bandı, yapıdaki siklik karbonatların göstergesidir. Ayrıca, 1264 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}$, $1171\text{--}1082\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ ve 759 cm^{-1} 'de karbonat halkasındaki $\text{C}-\text{O}$ bandlarının varlığı daha önceki çalışmalarda rapor edilenlerle uygun oldukları gözlemlendi [28,29].



Şekil 3. Bisiklik karbonatın FTIR spektrumu

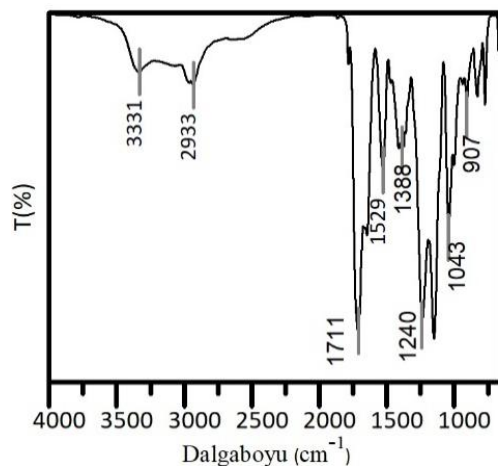
İkinci aşamada CPHU sentezlendi. Şekil 4'te CPHU'nun ^1H -NMR spektrumu görülmektedir. 12.17 ppm 'deki sinyal yapıdaki $-\text{COOH}$ gruplarının varlığını ortaya koymaktadır (Düşük elektron yoğunluğu görmeyi zorlaştırmaktadır) [30]. Reaksiyona girmemiş $-\text{OH}$ gruplarının göstergesi olan 3.4 ppm 'de $-\text{CH}_2$ protonlarına ait bir sinyal mevcut değildir [31]. İlave olarak, yaklaşık 2.5 ppm 'de süksinatın metilen protonlarından kaynaklanan sinyaller görülmektedir [31]. İlave olarak, ^1H -NMR analizinde 7.40 ppm 'de $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $4.08\text{--}4.02\text{ ppm}$ $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$, $3.36\text{--}3.33\text{ ppm}$ 'de $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$, $2.77\text{--}2.74\text{ ppm}$ 'de $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ve $2.55\text{--}2.40\text{ ppm}$ 'de $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ gruplarına ait sinyallerin gözlenmesi PHU'daki $-\text{OH}$ gruplarının süksinik anhidritten gelen $-\text{COOH}$ grupları ile yer değiştirdiğini ve reaksiyonun tamamlandığını kanıtlamaktadır. Karboksillenmiş polihidroksi

üretanlarla ilgili benzer gözlemler rapor edilmiştir [29,32].



Şekil 4. DMSO'da CPHU'nun ^1H NMR spektrumu (Yıldız işaretleri artık DMSO'yu temsil eder)

CPHU'nun FTIR spektrumu incelendiğinde, 1732 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine ait bandın olmaması BCC'nin reaksiyonda tükendiği şeklinde yorumlandı (Şekil 5). 3331 cm^{-1} (N-H gerilme) ve 1531 cm^{-1} (N-H eğilme) civarındaki absorpsiyon bantları, 1711 cm^{-1} (üretan ve karboksilik grupların serbest $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi) ve 1240 cm^{-1} 'deki (N-CO-O'nun gerilme titreşimi) güçlü absorpsiyon bantları yapıdaki üretan bağlarının varlığını doğrulamaktadır.

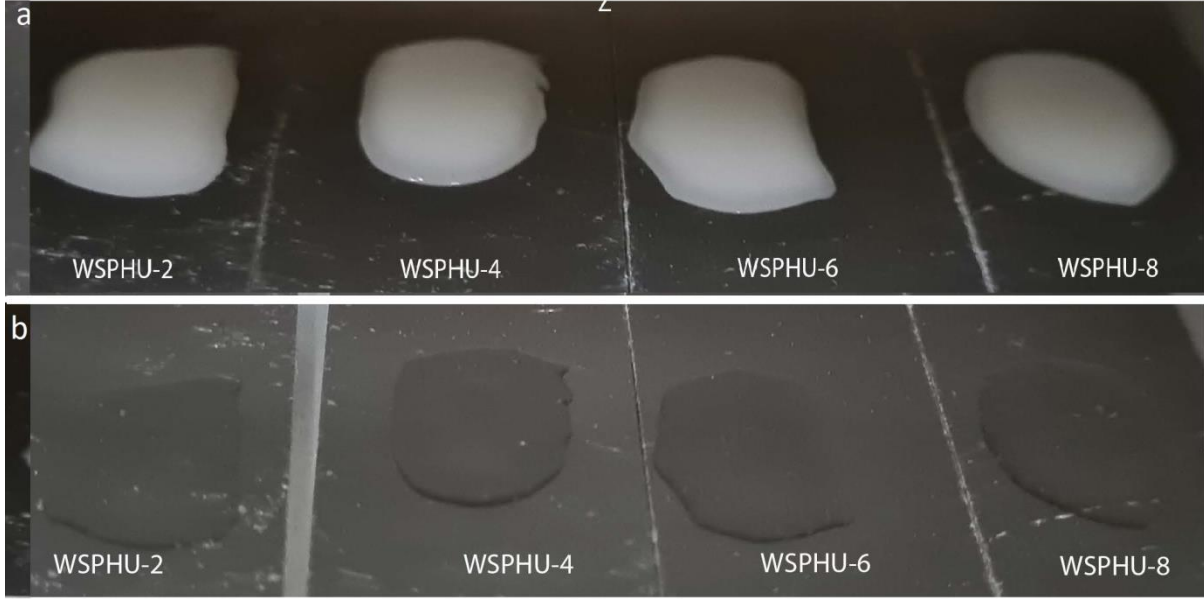


Şekil 5. CPHU'nun FTIR spektrumu

GPC sonuçlarından, CPHU'ya ait ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) sırasıyla 1128 g/mol ve 2.85 bulundu. Üçüncü aşamada, CPHU'daki karboksilik asit grupları NaHCO_3 ile nötralize edilip katı içeriği ağırlıkça %30 olacak

şekilde suda dispersiyonu hazırlandı. Çalışmada, CPHU dispersiyonlarını çapraz bağlamak için ticari hekzakis(metoksi metil)melamin (HMMM) kullanıldı. HMMM kullanarak CPHU'ya bağlı katı içeriği ağırlıkça % 2-8 aralığında değişen dispersiyonlar hazırlandı ve

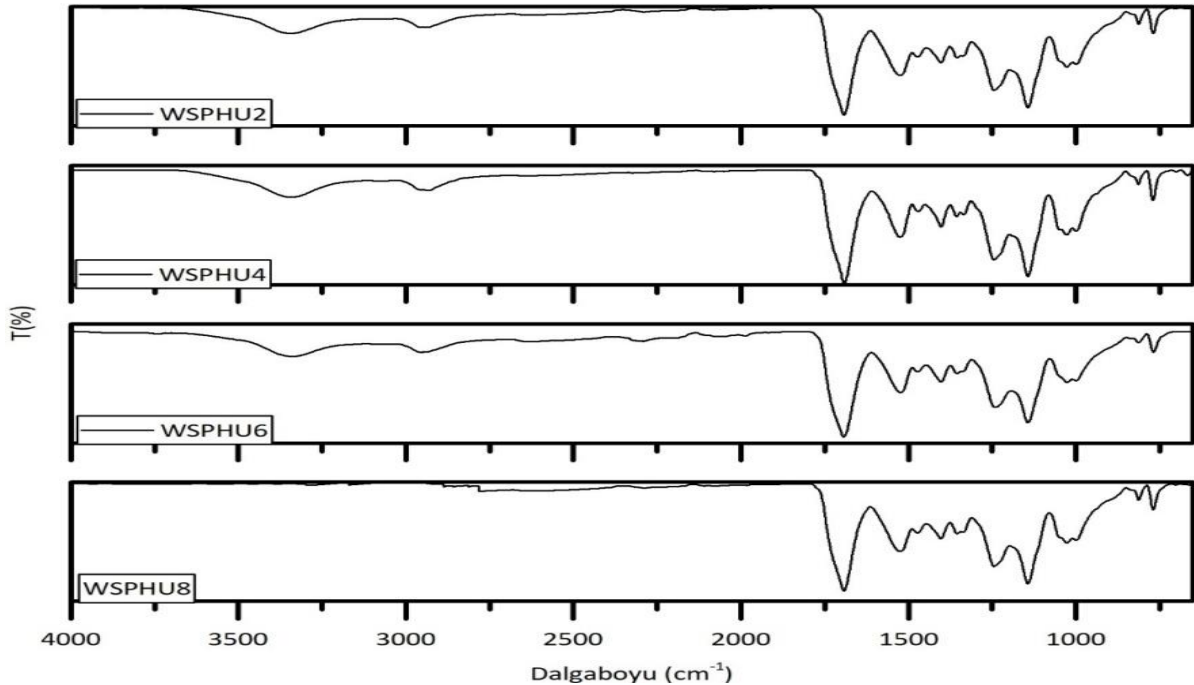
her bir dispersiyona %1 amin bloke p-TSA ile katalizör eklendi. Hazırlanan dispersiyonlara ait görseller Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Filmlerin çapraz bağlama işleminden (a) önce ve (b) sonra görüntüleri

Şekil 7'deki WSPHU filmlere ait FTIR spektrumlarında, 1500 cm^{-1} ve 815 cm^{-1} 'de HMMM 'nin aromatik yapısına karşılık gelen absorpsiyon bantları görülmektedir. Yaklaşık

1240 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon bandının varlığı yapıda $-O-C=O$ bağlarının olduğunu desteklemektedir.



Şekil 7. Çapraz bağlı WSPHU filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 8, WSPHU filmlerinin TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden, WSPHU filmlerinin iki adımda bozulduğu anlaşılmaktadır. $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarına kadar olan hafif ağırlık kaybının,

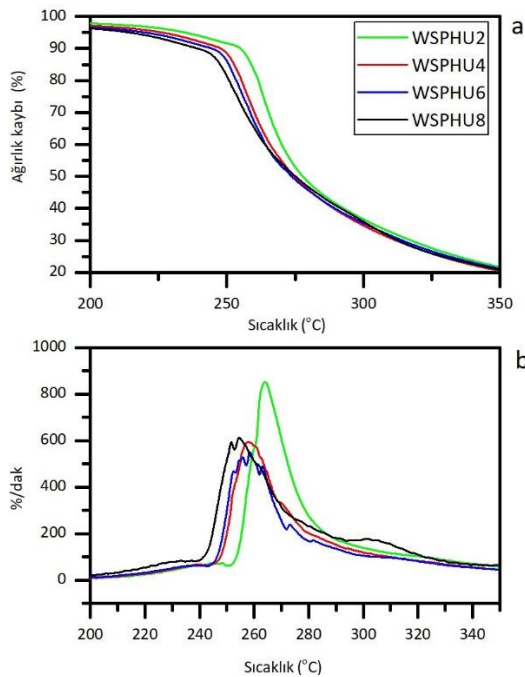
filmlerdeki kalan nemin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [34]. TGA eğrilerinden, WSPHU-2, WSPHU-4, WSPHU-6, WSPHU-8'in $T_{5\%}$ (%5 ağırlık kaybında sıcaklık)

değerleri sırasıyla 214 °C, 220 °C, 226 °C ve 235 °C olarak hesaplanmıştır. 230 °C civarındaki birinci kütle kaybının, üretan bağlantılarının parçalanmasına karşılık gelmektedir. 250 °C'nin üzerindeki ikinci kütle kaybı, çapraz bağlı yapının parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Filmlere ait DTG eğrilerinden okunan maksimum bozunma (T_{max}) sıcaklıkları Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2. Çapraz bağlı WSPHU'ların ısı özellikleri

	$T_{5\%}$	T_{max}	T_g	Kalem sertliği
WSPHU-2	214.31	251.9	64.3	6H
WSPHU-4	220.19	252.2	64.4	6H
WSPHU-6	226.33	254.9	65.7	6H
WSPHU-8	234.68	254.6	65.9	6H

Sonuçlar, WSPHU-8 'e kadar T_{max} değerinin az da olsa kademeli olarak arttığını ortaya koymaktadır. %8 HMMM oranında, T_{max} değerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir. Bu sonuç, literatürde bildirilen bazı çalışmalarından biraz farklı olarak çapraz bağlayıcı içeriğindeki artışla T_{max} değerinin daha düşük bir sıcaklığa kaydığını ortaya koymuştur.



Şekil 8. Çapraz bağlı WSPHU'ların (a)TGA (b) DTG eğrileri

WSPHU filmlere ait DSC-DDSC eğrileri EK A'da gösterilmektedir ve Tablo 2'de filmlerin T_g değerleri özetlenmektedir. Buna göre, WSPHU-2, WSPHU-4, WSPHU-6 ve WSPHU-8 için T_g değerleri sırasıyla 64.3 °C, 64.4 °C, 65.7 °C ve 65.9 °C civarındadır. Bu sonuç, WSPHU filmlerinin HMMM içeriği arttıkça T_g değerinin hafifçe arttığını öte yandan bu artışın önemsenmeyecek seviyede olduğunu ortaya koymaktadır. İlave

olarak, EK A'da gösterildiği gibi, yüksek HMMM oranı içeren WSPHU-8'e ait DDSC eğrisinde, ana pikin yanında daha yüksek sıcaklıkta bir küçük pik daha gözlenmektedir. WSPHU-8 aksine, diğer numunelerin DDSC eğrilerinde ikinci pik mevcut değildir. Bu durum büyük olasılıkla, WSPHU-8 numunesindeki çaprazbağ yoğunluğuna bağlı heterojen yapıdan kaynaklanmaktadır. Buna göre, kullanılan HMMM oranının artması matristeki çaprazbağ dağılımının kontrolünü zorlaştırabilir. Çaprazbağ oranının artmasıyla polimer yapıda heterojen çaprazbağ dağılımının meydana gelmesi bölgelere göre farklı geçiş sıcaklıklarının görülmesine neden olur. Konuyla ilgili farklı çalışmalara göre, iki bölge arasındaki esneklik/hareketlilik farkının artması faz ayırımına neden olabilir[35–37].

Rölatif sertlik ölçümü için sertlikleri en yumuşaktan en serte kadar değişen aynı marka kurşun kalemler ve 500/750/1000g yükleme ağırlıkları kullanıldı. Test sonucuna göre, çapraz bağlı WSPHU filmler tüm ağırlıklar için 6H olan aynı kalem sertlik derecesine sahiptir (Tablo 2). Filmlerin kalem sertliği artan HMMM içeriğinden etkilenmemektedir ve filmler günlük kullanım için uygundur.

3.2 Su esaslı, izosiyanat içermeyen ve çapraz bağlı WSPHU filmlerin kendi kendini onarma özelliklerinin optik mikroskopla incelenmesi

Hazırlanan WSPHU filmlerin yüzeylerinde 180 numara zımpara kâğıdı ile hasarlı bölgeler oluşturulduktan sonra kendi kendilerini onarmaları için 80 °C etüvde 24 saat bekletildi. Polimerin T_g değeri üzerindeki bu sıcaklık disülfür bağlarının değişim reaksiyonunu tetiklemektedir. Hasarlı filmler için ilk an ve etüvde 24 saat kendi kendilerini onardıktan sonra çekilen optik mikroskop görüntüleri Şekil 9'da gösterilmektedir.

HMMM oranının değiştirilmesiyle hazırlanan 4 filmin (WSPHU-2, WSPHU-4, WSPHU-6 ve WSPHU-8) hasarlı yüzeyleri incelendiğinde farklı kalınlıklara sahip çizikler görülmektedir. Zımpara kâğıdı ile gelişigüzel oluşturulan bu çizikler gerçek durumlarda karşılaşılabilecek türde çizikler olup incelemenin çiziklerin yapıları dikkate alınarak yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Optik mikroskop görüntüleri dikkate alındığında filmlerin kendi kendini onarma özelliklerinin HMMM yoğunluğuna ve çizik kalınlığına bağlı değiştiği sonucuna varıldı. Optik mikroskop görüntülerinden 4 tip çizik tanımlanabildi (kalın çizik $w > 10 \mu m$, orta-kalın çizik $5 \leq w \leq 9 \mu m$, ince çizik $2 \leq w \leq 4 \mu m$, çok ince çizik $w < 2 \mu m$). 2 boyutlu optik mikroskop

görüntülerinde çiziklerin başlangıç anındaki ve 24 saat sonraki kalınlıkları işaretlendi. Filmlerin şeffaflığı nedeniyle alüminyum plaka üzerindeki çizgiler de net görülebilmektedir. Genel olarak, mikrograflar incelendiğinde çok ince çiziklerin ($w < 2 \mu\text{m}$) kendi kendini onarma performanslarının diğer çizik tiplerine göre daha iyi olduğu anlaşılmaktadır.

WSPHU-2'de başlangıçta kalın çizik kalınlığı (w) $12 \mu\text{m}$ iken kendi kendini onarma süresi sonunda yine $12 \mu\text{m}$ ölçüldü. Optik mikroskop görüntülerinden, WSPHU-2 film yüzeyindeki orta, ince ve çok ince çizgilerde de tam iyileşmenin meydana gelmediği görülmektedir. Sonuçlar, 24 saat sonra düşük çapraz bağlanma derecesine sahip WSPHU-2 filminde önemli bir kendi kendini onarma meydana gelmediğini ortaya koymaktadır.

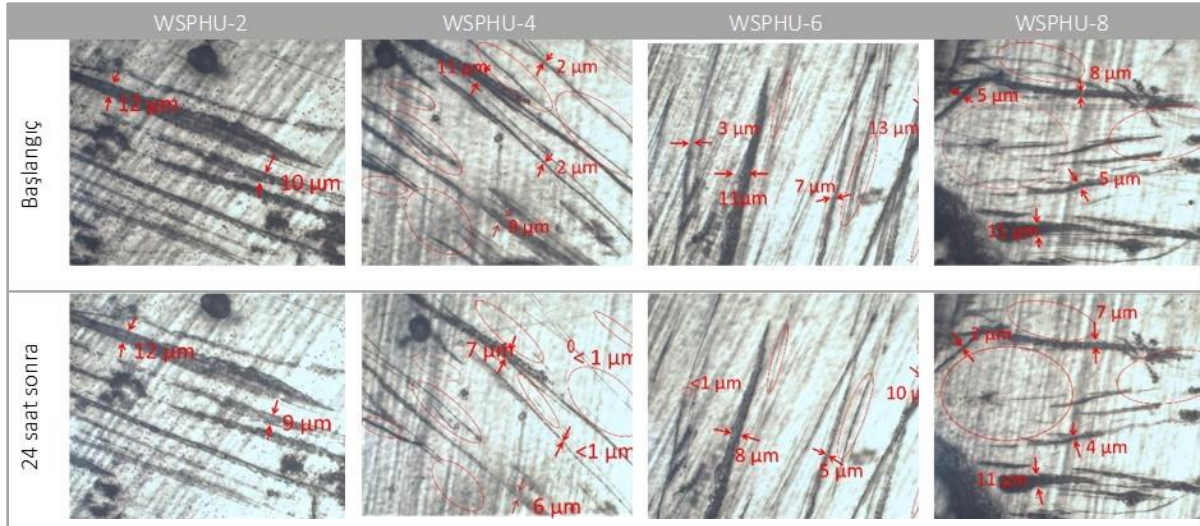
Ancak, optik mikroskop görüntülerinden WSPHU-4'te kullanılan HMMM oranının filmin kendi kendini onarma performansı üzerinde dramatik bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. WSPHU-4 filmindeki $11 \mu\text{m}$ kalınlığındaki çizik 24 saat sonunda $7 \mu\text{m}$ olarak ölçüldü. Orta kalınlıktaki bir çizik kalınlığı başlangıçta $9 \mu\text{m}$ iken kendi kendini onarma süresi sonunda $6 \mu\text{m}$ ölçüldü. Mikrograflardan $2 \mu\text{m}$ kalınlığındaki çiziklerin iyileşme çizgisi bırakarak kendi kendini onardığı, $1 \mu\text{m}$ ve daha ince çiziklerin iyileşme çizgisi kalmadan tamamen kendi kendini onardığı görüldü. Bu durum, polimerde ağ yapısı oluştururken %4 oranında HMMM kullanıldığında zincirler arası difüzyon ve disülfür bağ değişiminin filmin kendi kendini onarması konusunda daha iyi performans sergilemesine sebep olduğu şeklinde yorumlandı.

WSPHU-6 filmindeki kalın bir çizginin başlangıç kalınlığı $11 \mu\text{m}$, son kalınlığı ise $8 \mu\text{m}$ olarak ölçüldü. Orta kalınlık sayılan bir çizginin kalınlığı başlangıçta $7 \mu\text{m}$, 24 saat sonunda $5 \mu\text{m}$ ölçüldü. Optik mikroskop görüntülerinden, 2-3 μm kalınlığındaki ince çizgilerin $1 \mu\text{m}$ 'den ince bir iyileşme çizgisi bırakarak kendi kendini onarmayı tamamladığı, daha ince çizgilerin ise iz bırakmadan kendi kendini onardığı görüldü. Ancak, karşılaştırma yapıldığında WSPHU-6'nın kendi kendini onarma performansının WSPHU-

4'ünden daha düşük olduğu açıkça fark edilebilmektedir.

WSPHU-8'de başlangıçta $11 \mu\text{m}$ olan çizik kendi kendine onarma süresi sonunda yine $11 \mu\text{m}$ ölçüldü. $8 \mu\text{m}$ olan bir çizik kalınlığı 24 saat sonunda $7 \mu\text{m}$ ölçüldü. Kalınlığı $5 \mu\text{m}$ ölçülen bir çizik ise süre sonunda $4 \mu\text{m}$ kalınlığa gerileyecek kadar kendi kendini onarabildiği görüldü. Bunlara ilave olarak, WSPHU-8 filmindeki ince çiziklerin hafif bir iz bırakarak kendi kendini onardığı, çok ince çizgilerin ise çoğunlukla tamamen yok olarak kendi kendini onardığı görüldü.

Elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde, filmlerin kendi kendini onarma özelliklerinin iki parametreye bağlı olduğu anlaşılmaktadır: Optimum kendi kendini onarma performansı çapraz bağlayıcı oranı ve yüzeydeki hasarın büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Çapraz bağlı yapıyı oluşturmada kullanılan HMMM miktarı, polimer zincirlerinin bir çizik boyunca difüzyonunu ve kırık çapraz bağların varlığını etkilemiştir. Esasında bu iki faktör rekabet halindedir: çapraz bağ oranının artması kırık çapraz bağların varlığını arttırırken hasarlı yüzeydeki zincir difüzyonunu azaltır. Bu nedenle, bu iki rakip faktörün dengelendiği HMMM oranına (%4) sahip film maksimum kendi kendini onarma performansı sergilemiştir (Şekil 9). Optimum oranda HMMM'nin kullanılması, WSPHU filmlerinde moleküler esnekliği ve film yüzeyinin kendi kendini onarmasını teşvik etmiştir [38]. Belli bir oranın altında HMMM kullanılması durumunda ise kendi kendini onarma performansının çok düşük kaldığı görüntülendi (WSPHU-2). Optimum oranda HMMM'nin bulunduğu durumda ise $w > 12 \mu\text{m}$ olduğunda çiziklerin iyileşmesi mümkün olmadı. Bununla birlikte, orta ve ince ve çok ince kalınlıktaki çiziklerde ($w < 7 \mu\text{m}$) tatmin edici sonuçlar alınabildi (WSPHU-4). HMMM oranının optimum miktarın üstünde olması durumunda ise HMMM eksikliğinin olduğu duruma göre daha iyi sonuçlar elde edilse de kırık çapraz bağların varlığının artmasına karşın zincir difüzyonunun engellenmesi nedeniyle özellikle orta kalınlıktaki çiziklerin kendi kendini onarma performansında düşüş gözlemlendi (WSPHU-8).



Şekil 9. WSPHU'ların başlangıçta, 80 °C'de 24 saat kendi kendini onarmasından sonra optik mikroskop görüntüleri

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma, su esaslı, izosiyanat içermeyen, çapraz bağlı içsel kendi kendini onaran poli (hidroksi üretan) sentezi için yeni bir strateji ortaya koymaktadır. Elde edilen WSPHU'lar ana zincirde disülfür bağları kullanılarak hazırlanan, farklı yoğunluklarda çapraz bağlayıcıya sahip filmler olup kendi kendini onarma performansları bakımından birbirleriyle karşılaştırıldı. HMMM oranının artmasıyla polimer zincirleri arasındaki hareket direnci filmlerin kendi kendini onarma performansında etkili hale gelmiştir. Filmlerin kendi kendini onarma özellikleri, polimer zincirlerinin (ve dolayısıyla kırık çapraz bağların) bir çizik boyunca difüzyonundan (zincir difüzyonu) ve bir çapraz bağın yeniden oluşmasını sağlamak için kırık çapraz bağların var olmasından etkilenmiştir. Bahsedilen iki faktörün dengelendiği WSPHU-4 diğer filmler ile karşılaştırıldığında en iyi kendini onarma özelliklerine sahipti. Kalınlığı 7 μm 'den daha az olan çiziklerin kendi kendini onarması WSPHU-2 hariç diğer filmlerde mümkün oldu ve optik mikroskop görüntüleriyle de izlendiği kadarıyla başarılı sonuçlar elde edildi.

Bahsedilen özelliklere sahip WSPHU'ların geliştirilmesi çevre dostu kimya alanı için çok önemlidir. Bahsedilen strateji ile sürdürülebilir kaplama malzemelerinin, özellikle de otomotiv malzemelerinin ve fırın kaplamalarının geliştirilmesi potansiyeli vardır. Gelecek çalışmalarda, bu güçlü malzemelerin kendi kendini onarma performansının, kaplamalarda olası uygulama gereksinimlerini karşılama durumu araştırılacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimleri tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2018/AP/0008).

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Bizet, B., Grau, E., Cramail, H., Asua, J.M. 2020. Water-Based Non-Isocyanate Polyurethane-Ureas. ACS ACS Applied Polymer Materials, 2, 4016–4025.
- [2] Lee, D. Il, Kim, S.H., Lee, D.S. 2019. Synthesis and Characterization of Healable Waterborne Polyurethanes with Cystamine Chain Extenders. Molecules, 24, 1–18.
- [3] Maisonneuve, L., Lamarzelle, O., Rix, E., Grau, E., Cramail, H. 2015. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(Hydroxy Urethane)s. Chemical Reviews, 115, 12407–12439.
- [4] Ousaka, N., Endo, T. 2021. One-Pot Nonisocyanate Synthesis of Sequence-Controlled Poly(Hydroxy Urethane)s from a Bis(Six-Membered Cyclic Carbonate) and Two Different Diamines. Macromolecules, 54, 2059–2067.

- [5] Bizet, B., Grau, E., Cramail, H., Asua, J.M. 2020. Volatile Organic Compound-Free Synthesis of Waterborne Poly(Hydroxy Urethane)-(Meth)Acrylic Hybrids by Miniemulsion Polymerization. *ACS Applied Polymer Materials*, 2, 4016–4025.
- [6] Lu, Y., Larock, R.C. 2007. New Hybrid Latexes from a Soybean Oil-Based Waterborne Polyurethane and Acrylics via Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, 8, 3108–3114.
- [7] Noble, K.L. 1997. Waterborne Polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, 32, 131–136.
- [8] Pérez-Limiñana, M.A., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A.M., Orgilés-Barceló, A.C., Martín-Martínez, J.M. 2005. Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amounts of Ionic Groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25, 507–517.
- [9] Lee, D., Kim, S., Lee, D. 2019. Synthesis and characterization of healable waterborne polyurethanes with cystamine chain extenders. *Molecules*, 24(8), 1492.
- [10] Wan, T., Chen, D. 2017. Synthesis and Properties of Self-Healing Waterborne Polyurethanes Containing Disulfide Bonds in the Main Chain. *Journal of Materials Science*, 52, 197–207.
- [11] Subramani, S., Lee, J.M., Cheong, I.W., Kim, J.H. 2005. Synthesis and Characterization of Water-Borne Crosslinked Silylated Polyurethane Dispersions. *Journal Of Applied Polymer Science*, 98, 620–631.
- [12] Chang, K., Jia, H., Gu, S.Y. 2019. A Transparent, Highly Stretchable, Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds. *European Polymer Journal*, 112, 822–831.
- [13] Li, T., Zheng, T., Han, J., Liu, Z., Guo, Z.X., Zhuang, Z., Xu, J., Guo, B.H. 2019. Effects of Diisocyanate Structure and Disulfide Chain Extender on Hard Segmental Packing and Self-Healing Property of Polyurea Elastomers. *Polymers*, 11, 1–18.
- [14] Liu, Q., Liu, Y., Zheng, H., Li, C., Zhang, Y., Zhang, Q. 2020. Design and Development of Self-Repairable and Recyclable Crosslinked Poly(Thiourethane-Urethane) via Enhanced Aliphatic Disulfide Chemistry. *Journal of Polymer Science*, 58, 1092–1104.
- [15] Zhang, J., Zhang, C., Song, F., Shang, Q., Hu, Y., Jia, P., Liu, C., Hu, L., Zhu, G., Huang, J. 2022. Castor-Oil-Based, Robust, Self-Healing, Shape Memory, and Reprocessable Polymers Enabled by Dynamic Hindered Urea Bonds and Hydrogen Bonds. *Chemical Engineering Journal*, 429, 131848.
- [16] Ma, J., Porath, L.E., Haque, M.F., Sett, S., Rabbi, K.F., Nam, S.W., Miljkovic, N., Evans, C.M. 2021. Ultra-Thin Self-Healing Vitrimers Coatings for Durable Hydrophobicity. *Nature Communications*, 12, 1–10.
- [17] Bingjie, Z., Lei, L., Jiawei, H., Hu, H., Honggang, M., Sixun, Z. 2022. Real Self-Healable and Reprocessable Networks Involving Diblock Copolymer and Hindered Urea Bonds. *Polymer*, 124591.
- [18] Gadwal, I. 2020. A Brief Overview on Preparation of Self-Healing Polymers and Coatings via Hydrogen Bonding Interactions. *Macromolecules*, 1, 18–36.
- [19] Wang, L., Wang, X., Zhang, H., Yang, B., Wang, L., Sun, H. 2020. A Colorless, Transparent and Self-Healing Polyurethane Elastomer Modulated by Dynamic Disulfide and Hydrogen Bonds. *New Journal of Chemistry*, 44, 5746–5754.
- [20] Wu, P., Cheng, H., Wang, X., Shi, R., Zhang, C., Arai, M., Zhao, F. 2021. A Self-Healing and Recyclable Polyurethane-Urea Diels-Alder Adduct Synthesized from Carbon Dioxide and Furfuryl Amine. *Green Chemistry*, 23, 552–560.
- [21] Kamada, J., Koynov, K., Corten, C., Juhari, A., Yoon, J., Urban, M., Balazs, A.C., Matyjaszewski, K. 2010. Redox Responsive Behavior of Thiol/Disulfide-Functionalized Star Polymers Synthesized via Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 43, 4133–4139.
- [22] Xu, Y., Chen, D. 2016. A Novel Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 1191–1196.
- [23] Yang, Y., Lu, X., Wang, W. 2017. A Tough Polyurethane Elastomer with Self-Healing Ability. *Materials & Design*, 127, 30–36.
- [24] Gao, W., Bie, M., Quan, Y., Zhu, J., Zhang, W. 2018. Self-Healing, Reprocessing and Sealing Abilities of Polysulfide-Based Polyurethane. *Polymer*, 151, 27–33.
- [25] Aguirresarobe, R.H., Martín, L., Fernández-Berridi, M.J., Irusta, L. 2017. Autonomic healable waterborne organic-inorganic polyurethane hybrids based on aromatic disulfide moieties. *Express Polym Letter*, 11, 266–277.

- [26] Rekondo, A., Martin, R., Ruiz De Luzuriaga, A., Cabañero, G., Grande, H.J., Odriozola, I. 2014. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis, *Materials Horizons*, 1, 237–240.
- [27] Li, T., Zhang, Z.P., Rong, M.Z., Zhang, M.Q. 2019. Self-healable and thiol-ene UV-curable waterborne polyurethane for anticorrosion coating, *Journal of Applied Polymer Science*, 136.
- [28] Mazurek-Budzyńska, M.M., Rokicki, G., Drzewicz, M., Guńka, P.A., Zachara, J. 2016. Bis(Cyclic Carbonate) Based on D-Mannitol, D-Sorbitol and Di(Trimethylolpropane) in the Synthesis of Non-Isocyanate Poly(Carbonate-Urethane)s. *European Polymer Journal*, 84, 799–811.
- [29] Matsukizono, H., Endo, T. 2016. Synthesis and Hydrolytic Properties of Water-Soluble Poly(Carbonate-Hydroxyurethane)s from Trimethylolpropane. *Polymer Chemistry*, 7, 958–969.
- [30] Gnanasekar, P., Chen, J., Goswami, S.R., Chen, H., Yan, N., 2020. Sustainable Shape-Memory Polyurethane from Abietic Acid: Superior Mechanical Properties and Shape Recovery with Tunable Transition Temperatures. *ChemSusChem*, 13, 5749–5761.
- [31] Matsukizono, H., Endo, T. 2017. Phosgene-Free Syntheses and Hydrolytic Properties of Water-Soluble Polyhydroxyurethanes with Ester–Carbonate–Ether Structures in Their Main Chains. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 218, 1–11.
- [32] Tryznowski, M., Świdarska, A. 2018. Novel high reactive bifunctional five and six-membered bicyclic dicarbonate synthesis and characterisation. *RSC Advances*, 8, 11749–11753.
- [33] Tramontano, V., Blank, W. 1995. Cross-Linking of Waterborne Polyurethane Dispersions. *Journal of Coatings Technology*, 67, 89–99.
- [34] Zhao, H., Hao, T.H., Hu, G.H., Shi, D., Huang, D., Jiang, T., Zhang, Q.C. 2017. Preparation and Characterization of Polyurethanes with Cross-Linked Siloxane in the Side Chain by Sol-Gel Reactions. *Materials*, 10, 1–15.
- [35] Chiang, W. Y., Shu, W. J. 1988. Preparation and properties of UV-curable poly(dimethylsiloxane) urethane acrylate. II. Property-structure/molecular weight relationships, *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 1889–1907.
- [36] Ligon-Auer, S.C., Schwentenwein, M., Gorsche, C., Stampfl, J., Liska, R. 2015. Toughening of photo-curable polymer networks: a review, *Polymer Chemistry*, 7, 257–286.
- [37] Bakhshandeh, E., Sobhani, S., Croutxé-Barghorn, C., Allonas, X., Bastani, S. 2021. Siloxane-modified waterborne UV-curable polyurethane acrylate coatings: Chemorheology and viscoelastic analyses, *Progress in Organic Coatings*, 158, 106323.
- [38] Lollivier, G., Gressier, M., Ansart, F., Aufray, M., Menu, M.J. 2021. Influence of Hybrid Sol-Gel Crosslinker on Self-Healing Properties for Multifunctional Coatings. *Materials*, 14.

Ekler

Ek A: Çapraz bağlı WSPHU'lara ait DSC-DDSC eğrileri