

KONJUGE ÇİFT BAĞLI BAZI TRİGLİSERİD YAĞLARIN
ÜRETAN YAĞLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. F. Seniha ERKAL

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

KONJUGE ÇİFT BAĞLI BAZI TRİGLİSERİD YAĞLARIN
ÜRETAN YAĞLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. F. Seniha ERKAL

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Türkiye kökenli mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarının, üreten yağı üretiminde yeni yağ komponentleri olarak kullanılma olanaklarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Bana böyle bir konuda çalışma olanağı sağlayarak, ilgi ve desteğini gördüğüm Değerli Hocam,

Sayın Doç. Dr. A.Tunçer Erciyes'e

teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımlarından ötürü,

Sayın Kim.Yük.Müh. Melek Erim'e

Sayın Kim.Yük.Müh. O.Sermet Kabasakal'a

Sayın Mimar Bekir Erim'e

ve Kimya Mühendisliği Bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, ayrıca yaşantımın her anında maddi ve manevi desteğini gördüğüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

ÖZET	IV
SUMMARY	V
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR	2
2.1. Üretan Temelli Organik Yüzey Kaplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler	2
2.2. İzosyanatların Genel Kimyasal Reaksiyonları	4
2.3. Üretan Yağlarının Kimyasal Yapısı ve Üretimi Sırasında Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar	6
2.4. Üretan Yağı Üretiminde Kullanılan Hammad- deler	9
2.4.1. Yağlar ve Yağ Asitleri	9
2.4.2. Polialkoller	10
2.4.3. İzosyanatlar	11
2.4.4. Kurutucular	12
2.5. Üretan Yağlarının Yüzey Kaplayıcı Olarak Özellikleri	12
2.6. Literatürde Yapılmış Çalışmalar	15
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	16
3.1. Üretan Yağı Üretiminde Kullanılan Maddeler ve Deney Düzenegi	16
3.2. Üretan Yağının Elde Edilmesi	19
3.2.1. Mahlep, Acı Kavun Çekirdeği ve Keten Yağlarının Kısmi Gliseridlerinin Eldesi ..	19
3.2.2. Kısmi Esterlerden Üretan Yağı Eldesi	20
3.3. Üretan Yağı Üretiminde Jelleşme Olayının Meydana Geldiği Sınır Hidroksil Değerinin Tayini	21
3.4. Üretan Yağlarının Film Özelliklerinin İncelenmesi	25
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	27
KAYNAKLAR	29
ÖZGEÇMİŞ	31

ÖZET

Üretan yağları yağ asitlerinin herhangi bir polialkol ile olan kısmi gliseridlerinin diizosyanatlarla reaksiyonlarından elde edilen ürünlerdir. Kullanılan izosyanat, hidroksil gruplarına ekivalent miktarda ise elde edilen ürün stabildir. Bu sistemlerde film sertleşmesi doymamış yapıdaki yağ asit zincirleri üzerinde gerçekleşen oksidasyon sonucu oluşur. Bu açıklamalardan anlaşılacağı gibi Üretan yağı üretiminde, yağlı alkid üretiminde kullanılan ftalik anhidritin yerini bir diizosyanat almış ve bunun sonucu olarak alkid reçineleri yapısında ftalik anhidritten dolayı oluşacak ester gruplarının yerine, $-N=C=O + -OH \longrightarrow -NH-CO-O-$ reaksiyonuna göre oluşan Üretan grupları geçmiştir. Üretan gruplarının yapıya sokulmasıyla alkid reçinelerine göre film özelliklerinde önemli değişimler olmaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalarda yağ, polialkol ve izosyanat komponentlerinin değiştirilmesiyle elde edilen ürünlerin özelliklerindeki değişimler geniş ölçüde incelenmiştir. Bu çalışmada ise literatürde kullanılmamış olan mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarından çıkılarak elde edilen üretan yağlarının özellikleri incelenmiştir. Üretimde polialkol olarak gliserin ve izosyanat komponenti olarak tolilen diizosyanat(TDI) kullanılmıştır.

SUMMARY

INVESTIGATION OF URETHANE OILS BASED ON TRIGLYCERIDES HAVING CONJUGATED UNSATURATION

The field of polyurethane coatings is one of the most rapidly expanding areas of the coating industry. Polyurethane coatings (or simply urethane coatings) are defined as coatings based on polymers which contain two or more urethane groups (-NHCO-O-) per molecule. Other groups, such as ester, ether, and urea are usually present. The four distinct types of urethane coatings systems are defined in the literature. These are as follows:

1- A two component system in which an isocyanate-polyol adduct of low volatility is mixed with a hydroxyl containing resin just prior to use. The polyhydroxy material might be a polyester, a polyether glycol, or castor oil.

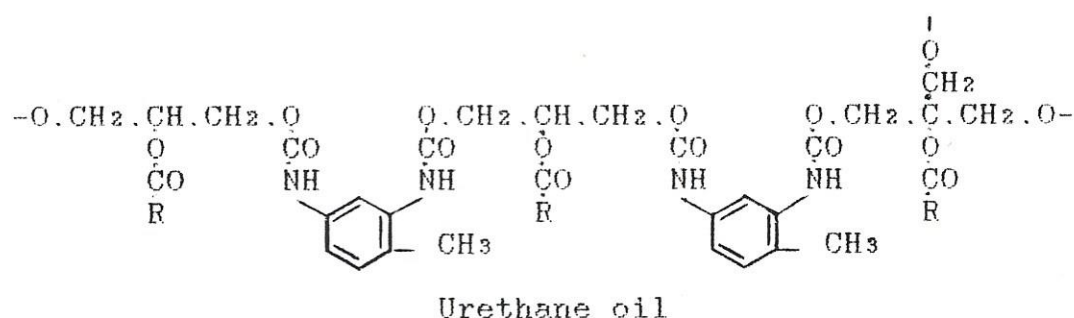
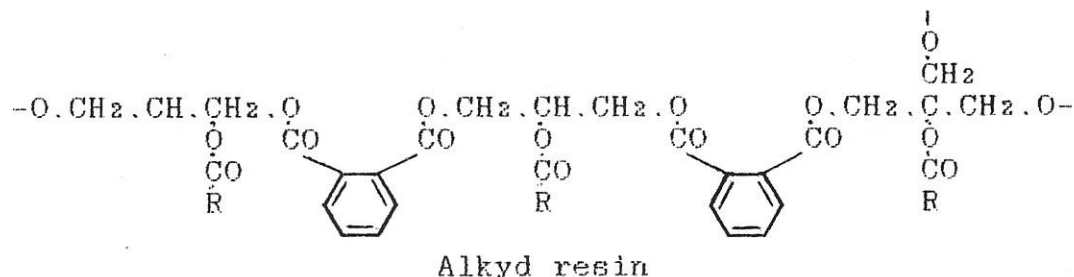
2- A one component system consisting of two ingredients, an isocyanate polyol adduct which has been "blocked" to make it nonreactive, and a polyhydroxy resin. Upon baking, this blocking agent (usually phenol) is driven off, and the isocyanate is available for cross-linking.

3- A one component system consisting of an isocyanate-terminated polymer, which cures by reaction with atmospheric moisture.

4- Oil-modified urethane system or the so called urethane oil. Here the isocyanate is reacted with a partial ester of a polyol with an unsaturated fatty acid or an alcoholysis product.

In the present study, the urethane oils based on Ecballium elaterium seed oil and Mahalep seed oil were prepared and investigated in respect of their film properties. Additionally, for the purpose of comparison linseed oil based sample was also included in the study. Due to this fact at this point a brief consideration to this type of urethane coatings should be given. As explained above, urethane oils are formed by reacting mixed partial esters derived from drying oil or semi-drying

oil fatty acids and one or more polyhydric alcohols with a diisocyanate. These polymers built up by urethane linkages contain also polyunsaturated fatty acid radicals attached to the molecule through ester groups. This type of coating materials cure by the conventional mechanism of polymerization through the unsaturations on the fatty acid radicals. Urethane oils are closely related in chemical structure to oil-modified alkyds, as shown in the representative formulas given below.



In effect, urethane oils can be considered as alkyd resins in which the phthalic anhydride has been replaced by a diisocyanate. Consequently, ester groups coming from phthalic anhydride are replaced by the urethane groups formed by the reaction between hydroxyl and isocyanate groups. However it is obvious that the ester groups produced by fatty acids are present in the urethane oils as well.

Regarding the film properties it is explained in the literature that urethane oils are superior to the alkyd resins. This is very interesting especially when considering that there are no great differences in their chemical structure. The differences between oil-modified

alkyds and urethane oils of equal length can perhaps be best explained by a close examination of the reactions that can take place during the formation of the respective resins. The reaction which might take place during alkyd formation are as follows:

- 1- Esterification between the alcoholysis product and the dibasic acid,
- 2- Thermal polymerization occurring through double bonds on the fatty acid chains,
- 3- Interesterification, either alcoholysis or acidolysis,
- 4- Etherification which can take place during esterification as well as during alcoholysis processes.

On the other hand the reactions which might take place during the formation of urethane oils are as follows:

- 1- Urethane formation between the isocyanate and the hydroxyl groups,
- 2- Reaction of the isocyanate with any free fatty acids,
- 3- Allophanate formation,
- 4- Dimerization of the diisocyanate by addition.

It should be stated that the last two reactions seem unlikely to occur under the reaction conditions without a catalyst.

By taking into consideration above mentioned reactions, which take place during the formation of the respective resin, one can conclude that the side reactions are likely to occur especially during alkyd resin manufacture. Consequently, most probably the product of the side reactions cause the great differences in the film properties of alkyd resin and urethane oils of equal oil length.

As previously mentioned, the urethane oil could be made by reacting the diisocyanate with either a partial ester or an alcoholysis product. From this knowledge one can readily see what some of the formulating variables are, e.g. choice of oil, choice of polyol, amount of TDI, etc. In this study, Ecballium elaterium seed oil and Mahalep seed oil are investigated to see

their effect on film properties of the resulting urethane oils. It should be stated that these oils contain conjugated trienoic fatty acid components and both of these oils were not used previously in the urethane oil formulation.

The main characteristics of the oils used in the study are given in Table 1.

Table 1. The Main Characteristics of The Oils Used in This Study.

Oil	Mahalep seed oil	Ecballium elaterium seed oil	Linseed oil
Refractive index, n_D^{20} [15]	1.4999	1.4898	1.4811
Acid value [16]	2.2	3.9	1
Saponification value [17]	182.0	189.6	196.4
Iodine value [18]	169.0	159.0	166.6

Glycerol and TDI were used as polyol and diisocyanate components of the formulating, respectively, and the latter contains 80% of 2,4- and 20% of 2,6- isomers.

For the preparation of urethane oils, first, partial esters were obtained by the alcoholysis reaction. In the second step, partial esters were reacted with TDI. Both of these reactions are realized in a four-necked flask fitted with a thermometer, inert gas inlet tube, mechanical stirrer and an air condenser. For the alcoholysis reaction, given amount of oil and glycerol were placed into the flask. The amount of glycerol was 8.5% of the oil used. The flask was heated and CaO (0.1% based on oil) was added when the temperature reached 218°C. Heating was continued to 230°C and then this temperature was kept for 1/2 hr. Alcoholysis product obtained at the end of this period was washed with water until the free glycerol was removed completely. Hydroxyl values of the partial esters thus obtained are given in Table 2.

Table 2. Hydroxyl Values of The Partial Esters

Oil used in reaction	Hydroxyl value	
	Glycerol amount*	
	8.5%	7%
Mahalep seed oil	130	100
Ecballium elaterium seed oil	113	—
Linseed oil	120	—

* Based on the oil.

These partial esters were reacted with TDI that is in equivalent amount to the hydroxyl content of the oil portion. The solution of the partial esters in xylene was taken into above mentioned reaction flask and heated to 40-50°C and TDI was added as small portions in the period of 20 minutes. 0.02% of lead naphthenate (24%) based on alcoholysis product was added and then temperature was raised to 90-95°C. The reaction was continued at this temperature for 4 hrs. IR spectrum of the samples taken at the end of this period did not show -NCO band at 4.4μ . This indicates that the reaction was completed.

At the last stage of the study, film properties of the obtained urethane oils were determined. The film properties are given in Table 3.

As shown from this table, Ecballium elaterium and Mahalep seed oils can be used as ingredients of urethane oils. Furthermore it should be emphasized that these oils are likely to be utilized as alternative material to tung oil for the future demands in the field of surface coatings.

Table 3. Film Properties of The Urethane Oil Samples.

Test	Urethane oils		
	Mahalep seed oil	Ecballium elaterium seed oil	Linseed oil
Drying time * (Set-to-touch)	5 min.	6 min.	30 min.
Adhesion	5B	5B	5B
Flexibility (cylinder with 2mm diameter)	P	P	P
Water resistance	6 min.	4 min.	25 min.
Alkali resistance **	CR:83 min.	CR:253 min	CR:38 min.
Acid resistance ***	NC	NC	NC

* Tests were carried out at 25°C and 60% relative humidity

** Tests were carried out at 25°C and by using %5 NaOH solution

*** Tests were carried out at 25°C and by using %9 H₂SO₄ solution

P : Positive

CR : Complete removal

NC : No change

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde yüzey kaplama endüstrisinin en hızlı gelişen dallarından biri de üretan kaplayıcılardır. Üretan temelli organik yüzey kaplayıcıların bir grubu da yağ ile modifiye edilmiş üretan sistemleridir. Bu sistemlerde, doymamış yağ asitlerinin bir polialkol ile olan kısmi esterleri bir diizosyanat ile reaksiyona sokulmuştur. Kullanılan izosyanat hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda ise, elde edilen ürün stabildir. Sistemin film sertleşmesi doymamış bağların oksidatif polimerizasyonu ile olur.

Üretan yağı üretiminde kullanılan polialkollerin hidroksil gruplarının primer veya sekonder olması ve ayrıca fonksiyonallitelerinin farklı olması herbir polialkolden çıkılarak elde edilecek ürünlerin farklı özellikler göstermesine yol açmaktadır. Ayrıca kullanılan diizosyanatlara ve yağlara bağlı olarak da elde edilecek ürünler farklı özellikler gösterir. Diğer taraftan, eğer üretan yağı üretiminde kullanılan yağ komponenti konjuge çift bağ içeriyorsa, örneğin çın odun yağı ve dehidrate hint yağında olduğu gibi, bu durum boya ve laklarda daha çabuk kuruma ve daha iyi suya dayanıklılık gibi özellikleri sağlar. Konu ile ilgili olarak yapılan literatür araştırmasında, mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarının üretan yağı üretiminde daha önce kullanılmadığı anlaşılmıştır. Bilindiği gibi bu yağlar konjuge üç çift bağ taşıyan yağ asitlerini içermektedirler. Bu çalışmada yağ komponenti olarak yukarıda sözü edilen her iki yağdan çıkılarak elde edilen üretan yağlarının özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR

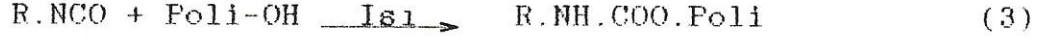
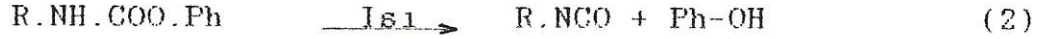
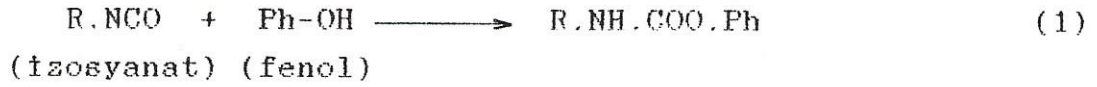
2.1. Üretan Temelli Organik Yüzey Kaplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler

Günümüzde yüzey kaplama endüstrisinin en hızlı gelişen dallarından biri de poliüretan kaplayıcılardır. Poliüretan kaplayıcılar veya kısaca üretan kaplayıcılar molekülünde üretan grubu içeren polimer temelli yüzey koruyuculardır.

Üretan temelli organik yüzey kaplayıcılar Lorenz ve Remington tarafından dört gruba ayrılmıştır[1].

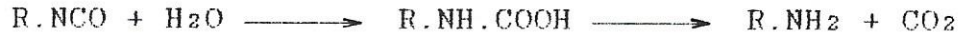
1- iki komponentli sistemler : Düşük uçuculuğa sahip bir polialkol-izosyanat katılma ürününün uygulamadan hemen önce serbest hidroksil grupları içeren ikinci bir komponent ile karıştırıldığı sistemlerdir. Serbest hidroksil grupları içeren komponent poliestere, polieterglikol veya hint yağı olabilir. Hidroksil ve izosyanat gruplarının miktarına göre farklı fiziksel özelliklerde ürünler elde edilir.

2- iki elemandan oluşmuş tek komponentli sistemler : Bu sistemler, serbest izosyanatları bloke edilmiş olan bir polialkol-izosyanat katılma ürünü ve polihidroksi reçineden oluşmuşlardır. Bloke edici madde genellikle fenoldür. Sistem ısıtıldığında serbest kalan izosyanat grupları ortamda bulunan hidroksil grupları ile reaksiyona girerek çapraz bağlanma yapar. Bu sistem stabildir ve pigmentlenebilir. Film sertleşmesi ısıtma ile olur. Bu sisteme ait reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir[2].



- (1) : izosyanat grubunun bloke olması
 (2) : Serbest izosyanatların yeniden kazanılması
 (3) : Film sertleşmesi

3- Tek komponentli sistemler : Bu sistemler serbest izosyanat içeren polimerlerden meydana gelmiştir. Film sertleşmesi atmosferik nem ile olur. Nemsiz pigment kullanmak zorunluluğu olduğu için bu sistemlerin pigmentlenmesi güçtür. Bu sistemlerde film sertleşmesi aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre olur.



4- Yağ ile modifiye edilmiş üretan sistemleri veya üretan yağları : Bu sistemlerde doymamış yağ asidinin bir polialkol ile olan kısmi esterleri veya trigliserid yağların alkololiz ürünleri bir izosyanat ile reaksiyona sokulmuştur. Kullanılan izosyanat hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda ise ürün stabildir. Sistemde film sertleşmesi yağ asidlerindeki doymamış bağların polimerizasyonu ile olur.

Yapmış olduğumuz bu çalışmanın üretan yağları üzerine olması nedeniyle bu sistemler hakkında daha sonra geniş bir bilgi verilecektir. Üretan yağlarının yapılarını kolayca anlamak için izosyanatların

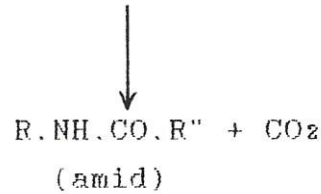
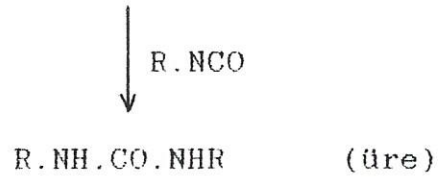
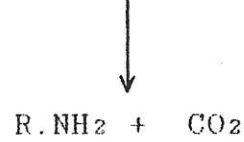
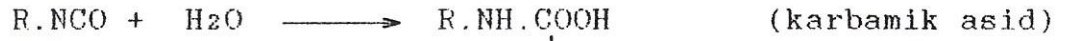
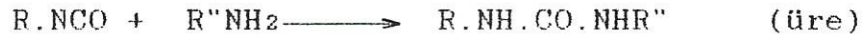
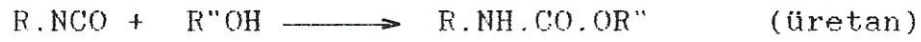
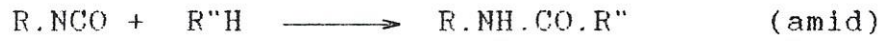
reaksiyonları hakkında bilgi vermek uygun olacaktır.

2.2. izosyanatların Genel Kimyasal Reaksiyonları

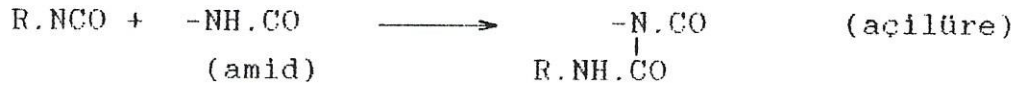
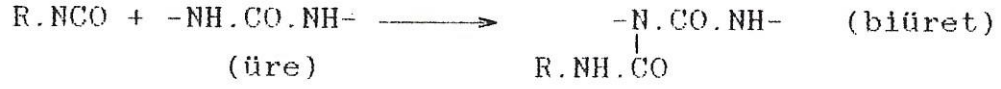
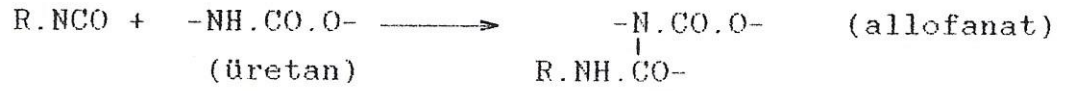
izosyanatların reaksiyonları genel olarak iki sınıfa ayrılır[3].

1- Aktif hidrojen içeren bileşikler ile izosyanatların reaksiyonları : Bu sınıfa giren reaksiyonlar primer ve sekonder reaksiyonlar olarak iki ana gruba ayrılırlar.

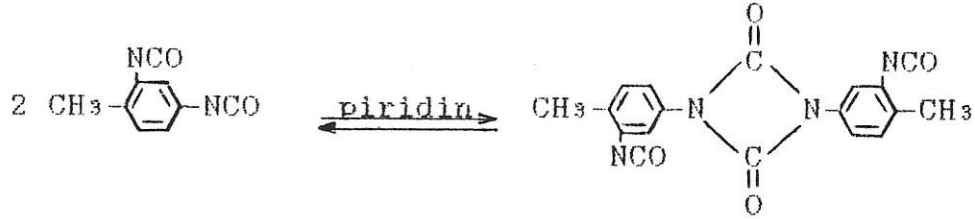
a- izosyanatların primer reaksiyonları



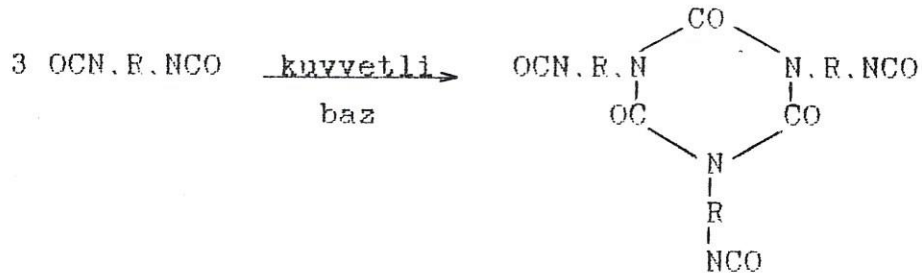
b- izosyanatların sekonder reaksiyonları



2- izosyanatların polimerizasyonu : Bu gruba giren reaksiyonların en basiti dimerizasyon reaksiyonudur. Dimerizasyon reaksiyonu tersinirdir ve halka yapının bozulması ile tekrar orjinal yapıdaki izosyanat molekülü oluşur.

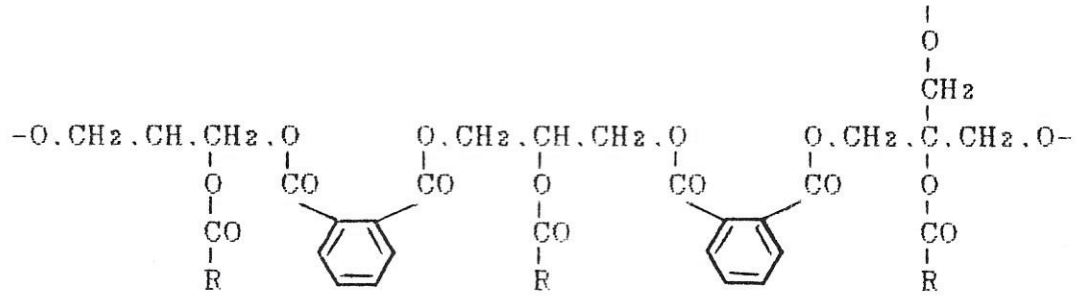


Polimerizasyon reaksiyonlarından bir diğeri de izosyanatların trimerizasyonudur.

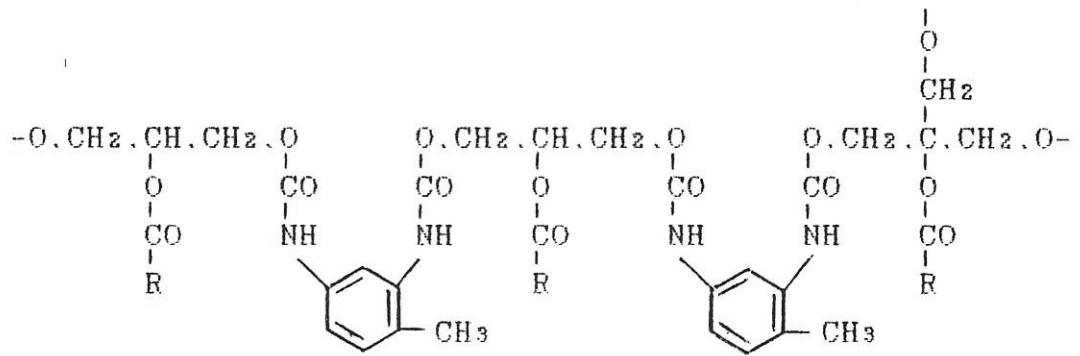


2.3. Üretan Yağlarının Kimyasal Yapısı ve Üretimi Sırasında Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

Üretan yağları, kuruyan veya yarı kuruyan yağların yağ asitlerinin, bir veya daha fazla polialkol ile oluşturduğu kısmi esterlerin bir diizosyanat ile reaksiyona girmesi ile oluşan ürünlerdir. Üretan yağları kimyasal yapı bakımından yağ ile modifiye olmuş alkid reçinelerine benzerler[4]. Teorik yapıları aşağıda gösterilen bu sistemlerde, alkid reçinesinde kullanılan ftalik anhidritin yerine, üretan yağı üretiminde diizosyanat almıştır. Formüllerde yağ asidinin hidrokarbon bakiyesi R olarak gösterilmiştir.



Alkid reçinesinin teorik yapısı

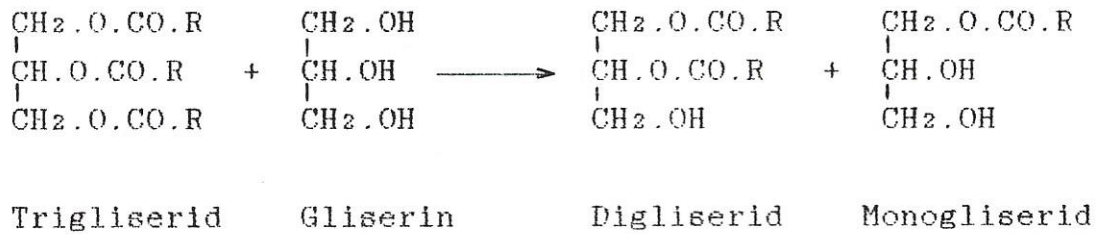


Üretan yağının teorik yapısı

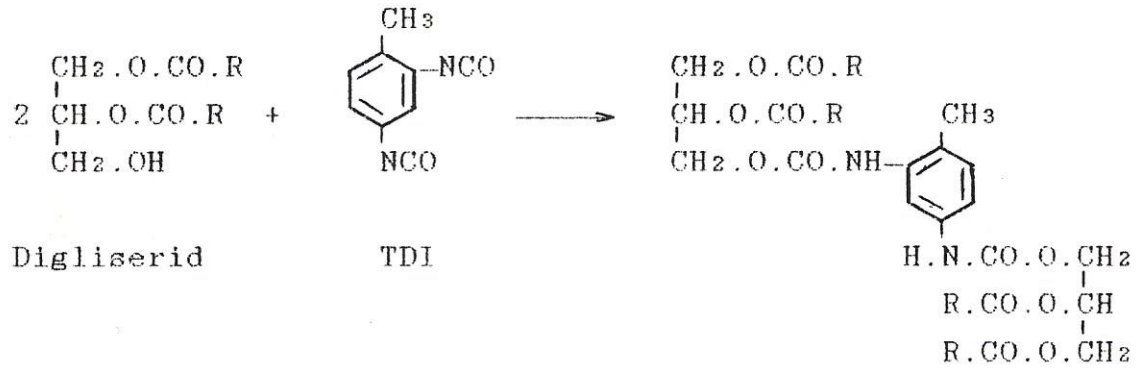
Genel olarak Üretan yağı üretiminde OH/NCO oranı 1'e eşittir. Üretan yağı, yapısında serbest izosyanat grupları içermez. Çünkü, hidroksil grupları ile izosyanat grupları arasındaki kimyasal reaksiyon oda temperaturatüründe bile devam eder, ayrıca, izosyanat grupları atmosferik nem ile de reaksiyona girerler.

Yağ ile modifiye edilmiş Üretan sistemlerinin üretiminde ilk kademe kısmi ester karışımının elde edilmesidir. Kısmi esterler, bir katalizör varlığında ya trigliserid yağların bir polialkol ile alkololiz reaksiyonu ile ya da bir polialkol veya polialkol karışımının serbest yağ asitleri ile direkt esterleşme reaksiyonu ile elde edilirler. Bu reaksiyonlar genellikle 240-270°C da gerçekleştirilir.

Alkololiz prosesi kısmi esterlerin üretiminde tercih edilen yöntemdir. Direkt esterleşme ise homojen yapıdaki mono- ve digliseridlerin üretiminde uygun bir yöntem değildir. Çünkü bu reaksiyon, başlangıçta monogliserid oluşumu, monogliseridlerin digliserid ve digliseridlerin trigliserid vermek üzere esterleşme kademelerinden yürür. Trigliserid yağların polialkoller ile olan reaksiyonu (polialkol olarak gliserin kullanıldığında) en basit şekilde aşağıdaki denklemle gösterilebilir[5].



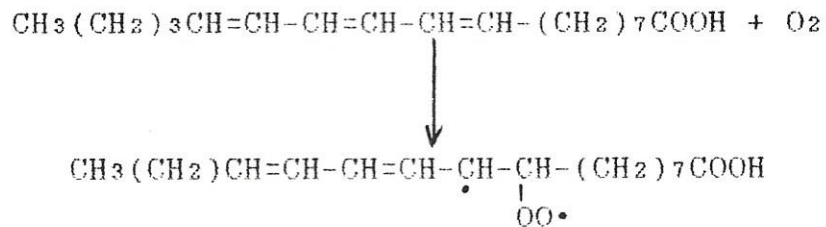
Üretan yağı üretiminin ikinci kademesinde, alkoliz reaksiyonu ürünü bir diizosyanat ile reaksiyona sokulur. Aşağıda teorik olarak kısmi esterlerden üretan yağı eldesi gösterilmiştir. Reaksiyon izosiyanat grubu ($-N=C=O$) ile aktif hidrojen atomu içeren grup arasında gerçekleşir[6].

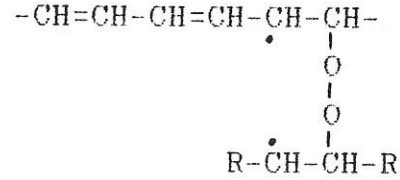
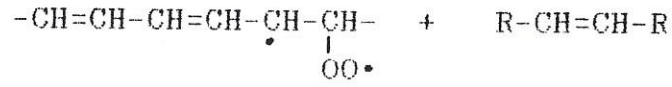


Reaksiyon $40-100^\circ\text{C}$ da gerçekleştirilir ve reaksiyonu hızlandırmak için katalizör, örneğin kurşun nafenat, kullanılır.

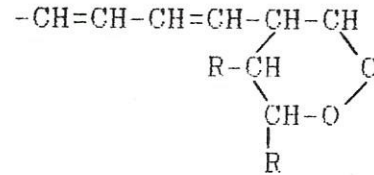
Üretan yağı üretiminde genellikle kullanılan izosiyanat grupları hidroksil gruplarına göre ekivalent miktardadır. Sistemin film sertleşmesi doymamış bağların oksidatif polimerizasyonu ile olur.

Konjuge çift bağlı bir yağ asidinde oksidatif polimerizasyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir[7].





Dimerik radikal siklik peroksit halkası vererek stabil hale geçer.



2.4. Üretan Yağı Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.4.1. Yağlar ve Yağ Asidleri

Üretan yağı üretiminde, alkid reçinesi üretiminde kullanılan kuruyan ve yarı kuruyan yağlar kullanılabilir. Üretan yağı üretimi için yapılmış çalışmalarda genellikle kullanılan yağlar şunlardır; keten yağı, soya fasulyesi yağı, dehidrate hintyağı, ayçiçek yağı, rafine tall yağı.

Bu yağların yağ asidi içerikleri ve sararma özellikleri Tablo 2-1' de gösterilmiştir[8].

Tablo 2-1 Yağ ile Modifiye Üretanlarda Kullanılan Kuruyan Yağların Bileşimleri (%).

Yağ asiti	Çift bağlar	Keten yağı	Soya fasulyesi yağı	Dehidrate hintyağı	Ayçiçek yağı	Tall yağı (Rafine)
Linolenik	3	53	8	—	—	—(c)
Linoleik	2	17	50	40	66	39
Isolino-leik(a)	2	—	—	52(b)	—	7
Oleik	1	20	28	5	26	51
Doymuş	0	10	14	3	8	2
Renk dayanıklılığı		kötü	iyi	orta	çokiyi	çokiyi

(a) : Konjuge dienoik sistemler

(b) : Polimer dahil

(c) : + %1 reçine asitleri

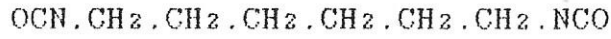
Karbon sayısı 18 olan ve yalnız bir çift bağ içeren yağlar kurumazlar. İki veya daha fazla çift bağa sahip asitlerden oluşan yağlar ise kuruyan yağlardır. Çin odun yağı ve dehidrate hintyağında olduğu gibi eğer doymamış bağlar konjuge ise bu durum boya ve laklarda daha çabuk kuruma ve daha iyi suya dayanıklılık gibi özellikleri sağlar.

2.4.2. Polialkoller

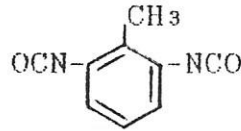
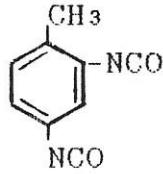
Üretan yağı üretiminde kullanılan polialkoller şunlardır: Pentaeritritol; gliserin; trimetilol propan; 1,2-propilen glikol; 1,6-heksandiol; polipropilen glikol. Genel olarak günümüzde üretan yağı üretiminde polialkol olarak, fonksiyonallitesinin yüksek olmasından dolayı, pentaeritritol ve buna ilave olarak gliserin kullanılır.

2.4.3. izosyanatlar

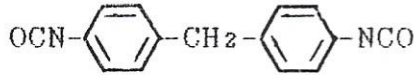
Üretan temelli organik yüzey kaplayıcıların üretiminde en çok kullanılan izosyanatlar HDI(heksametilen diizosyanat), TDI(tolilen diizosyanat), MDI(difenilmetan-4,4'-diizosyanat)' dır[9].



HDI



2,4- ve 2,6-tolilen diizosyanat



MDI

HDI, Üretan yağlarının üretiminde kullanılan ilk diizosyanattır. Fakat günümüzde ışıık ve hava ile renginin kaybolmaması istenen ürünlerin üretimi gibi özel amaçlar için kullanılmaktadır. TDI ise Üretan yağı üretiminde büyük miktarlarda kullanılır. TDI, 80:20 ve 65:35 oranında 2,4- , 2,6- izomerlerini içeren karışımlar halinde üretilir.

2.4.4. Kurutucular

Üretan temelli organik kaplayıcıların filmlerinin daha çabuk kurumasını sağlamak için genellikle Co,Pb ve Mn metallerinin naftenatları kullanılır.

2.5. Üretan Yağlarının Yüzey Kaplayıcı Olarak Özellikleri

Üretan yağları kimyasal yapı olarak yağ ile modifiye olmuş alkid reçinelerine benzedikleri için literatürde üretan yağlarının ve alkid reçinelerinin film özelliklerini karşılaştıran pek çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Armitage ve Hammond tarafından üretan yağlarının film özellikleri şu şekilde sıralanmıştır[10].

1- Üretan yağları iyi bir yağ ile modifiye alkide göre daha çabuk kuruma ve sertleşme özellikleri gösterir.

2- Üretan yağlarında kuruma zamanının yüksek relatif nemden etkilenmesi alkid reçinelerine göre daha azdır.

3- Üretan yağları 40°C gibi düşük sıcaklıklarda fırınlanabilir. Bunun sonucu olarak tekstil, kağıt ve deri gibi sıcaklığa hassas malzemeler için kaplayıcı olarak daha uygundur.

4- Üretan yağlarının suya ve su buharına karşı dayanıklılıkları fazladır.

5- Üretan yağlarının seyreltik asit ve alkalilere karşı dayanıklılıkları yağ alkidlerinden daha iyidir.

6- Küçük moleküllü alkoller dışında yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünürler.

7- Üretan yağları tüm pigmentler için iyi bir bağlayıcıdır. Akma ve parlaklık verme özelliği iyidir.

8- Üretan yağları diğer film oluşturu maddelerle iyi bir uyumluluğa sahiptir.

9- Üretan yağlarının ağaç içine nüfuz etme özellikleri zayıftır. Bu nedenle minimum sayıda kat boya yapmakla yüksek parlaklıkta yüzeyler elde etmek mümkündür.

10- Elektriksel dayanıklılıklarının ve daha önce de belirtildiği gibi suya karşı dayanıklılıklarının iyi olması bu ürünlerin izolasyon alanında kullanılmalarını şanslı duruma getirmiştir.

11- Hafif metaller, plastikler ve yapışmanın iyi olmadığı diğer malzemelerin yüzeylerine karşı Üretan yağlarının yapışma özellikleri iyidir.

12- Üretan yağlarının en kusurlu yanları sararma özellikleri göstermeleridir.

13- Kobalt kurutucusu ile jelleşme özelliği gösterir.

Yağ ile modifiye olmuş alkid reçineleri ve Üretan yağlarının film özellikleri Tablo 2-2' de karşılaştırılmıştır[11].

Tablo 2-2. Uzun yağ alkid reçinesinin ve Üretan yağının film özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellikler	Alkid reçinesi	Üretan yağı
Kuruma hızı	Orta	iyi
Film sertliği	Orta	iyi
Bözulme dayanıklılığı	Kötü	iyi
Hidrokarbondaki çözünürlüğü	Çokiyi	Çokiyi
Çözücüye dayanıklılığı	Kötü	iyi
Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı	Kötü	iyi
Aşınmaya karşı dayanıklılığı	Kötü	iyi
Renk dayanıklılığı	Çokiyi	iyi

Yağ ile modifiye olmuş alkid reçinelerinin ve üretan yağlarının film özelliklerinde görülen büyük farklılıkların nedeni, kimyasal yapılarının çok farklı olmadığı dikkate alınırsa, alkid reçinesi ve üretan yağı üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan dolayı olduğu söylenebilir. Alkid reçinesi üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir[12].

- Alkololiz reaksiyonu ürünü ile dibazik asid arasındaki esterleşme reaksiyonu,
- Yağın termal polimerizasyonu,
- Alkololiz ya da asidoliz şeklinde olabilecek esterler arası reaksiyon (interesterifikasyon),
- Alkololiz reaksiyonu veya esterleşme reaksiyonu sırasında meydana gelecek esterleşme reaksiyonu.

Üretan yağı üretimi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ise:

- izosyanat ve hidroksil grupları arasındaki reaksiyon sonucu üretan oluşumu,
- izosyanatın serbest yağ asidi ile olan reaksiyonu,
- Üretan gruplarının izosyanat ile reaksiyona girerek allofanat oluşturmaları,
- Diizosyanatın dimerizasyonu reaksiyonu.

Üretan yağı üretiminde gerçekleşen son iki reaksiyon ancak özel katalizörlerin varlığında gerçekleşir. Alkid reçinesi üretiminde kondenzasyon reaksiyonu, 200°C veya daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Buna karşılık üretan yağı üretiminde ise reaksiyon temperaturu 90-95°C 'tir. Yüksek sıcaklıklar yan reaksiyon ürünlerinin oluşumuna daha uygun olmaktadır. Bu sonuçlara göre yan reaksiyon ürünlerinin oluşma kolaylığı alkid reçinesi üretimi sırasında daha fazladır.

2.6. Literatürde Yapılmış Çalışmalar

Üretan temelli yüzey kaplayıcılar üzerine literatürde yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. J.M. Stanton, alkali rafine keten ve soya yağları ile bunların kaynatılmış ürünlerinden çıkarak elde ettiği üretan yağlarının özelliklerini incelemiştir. Araştırmacı açıklanan yağlardan üretan yağlarının üretiminde gliserol, pentaeritritol, α -metil glukosid gibi alkollerini kullanmış ve böylece polialkollerin film özelliklerine etkisini incelemiştir[13].

R.N. Mukherjea ve çalışma arkadaşları, dehidrate hint yağının yağ asitlerini etilen glikol, propilen glikol, pentaeritritol ve sorbitol gibi polialkollerle esterleştirerek elde edilen ürünleri TDI ile reaksiyona sokmuşlardır. Ele geçen üretan yağlarının film özelliklerini incelemiştir[14].

H.E.Pansing soya,keten ve dehidrate hint yağının kısmi esterlerini TDI ile reaksiyona sokarak elde ettiği üretan yağlarının film özelliklerini incelemiştir[6].

Üretan yağı üretiminde kullanılan polialkollerin hidroksil gruplarının primer veya sekonder olması ve ayrıca fonksiyonallitelerinin farklı olması her bir polialkolden çıkılarak elde edilecek ürünlerin farklı özellikler göstermesine yol açmaktadır. Ayrıca kullanılan

diizosyanata bağlı olarak da değişik özellikte ürünler elde edilebilir. Bunlardan başka farklı yağlardan çıkılarak elde edilecek ürünlerin de farklı özellikler göstereceği gerçeği dikkate alındığında çıkış maddelerini değiştirmekle çok değişik özelliklere sahip üreten yağlarının üretiminin mümkün olduğu ortaya çıkar. Bu nedenle yaptığımız literatür araştırmasında mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarının üreten yağ üretiminde daha önce kullanılmadığı anlaşılmıştır. Bu gerçek göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarından çıkılarak üreten yağları elde edilmiş ve film özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

Daha önce de açıklandığı gibi bu çalışmada mahlep (Prunus mahalep L.) ve acı kavun çekirdeği(Ecballium elaterium) yağı temelli üreten yağları elde edilmiştir. İzosyanat komponenti olarak Tolilen diizosyanat(TDI), polialkol komponenti olarak da gliserin kullanılmıştır. Çalışmanın son kademesinde, elde edilen ürünlerin film özellikleri tespit edilmiş ve aynı koşullarda elde edilen keten yağı temelli örnek ile karşılaştırma yapılmıştır.

3.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler ve Deney Düzenek

Deneysel çalışmalarda kullanılan mahlep ve acı kavun çekirdeği yağları laboratuvarında Türkiye kökenli tohumlardan Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Keten yağı piyasadan temin edilmiştir. Bu yağların bazı özellikleri Tablo 3-1' de görülmektedir.

Tablo 3-1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Yağların Özellikleri

Yağ	Mahlep yağı	Acı kavun çekirdeği yağı	Keten yağı
Kırılma indisi, n_D^{20} [15]	1.4999	1.4898	1.4811
Asid değeri [16]	2.2	3.9	1
Sabunlaşma değeri [17]	182.0	189.6	196.4
İod değeri [18]	169.0	159.0	166.6
Konjuge asid, %	35 *	19 **	—

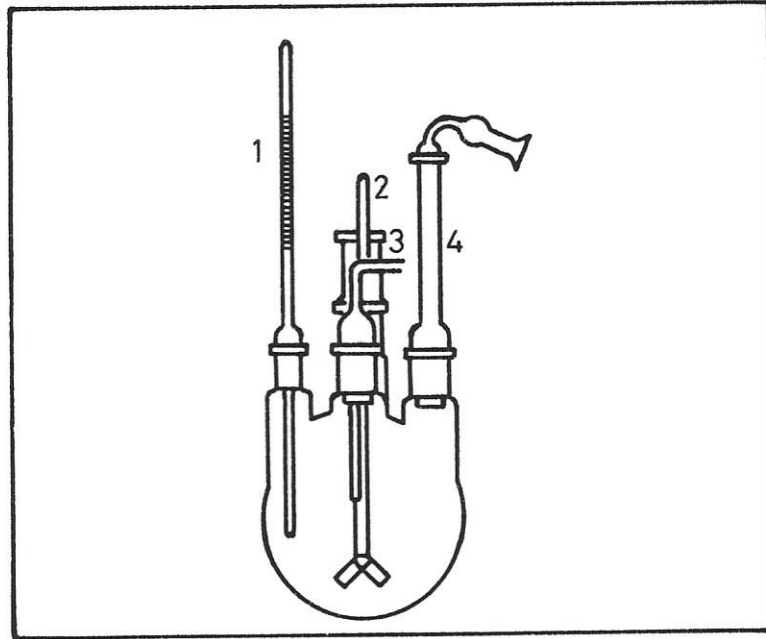
* α -Eleostearik asid

** Punicik asid

Polialkol olarak kullanılan gliserin analitik saflıkta Merck ürünüdür.

Tolilen diizosyanat (TDI), teknik saflıkta olup, %80 2,4- ve %20 2,6- izomerlerini içeren bir karışımdır. Çalışmada kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıktaki Merck ürünleridir.

Üretan yağı üretiminde söz konusu olan gliseroliz reaksiyonu ve bu reaksiyon sonunda elde edilen kısmi gliseridlerin TDI ile olan reaksiyonu dört boyunlu bir balonda yürütülmüştür. Balonun ağızlarına sırası ile karıştırıcı, termometre, azot gazı üfleme için kapiler boru ve dikey konumda bir hava soğutucusu takılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3-1'de görülmektedir.



Şekil 3-1. Deney Düzeneği

- 1: Termometre, 2: Karıştırıcı,
3: Kapiler boru, 4: Hava soğutucusu

3.2. Üretan Yağının Elde Edilmesi

3.2.1. Mahlep, Acı Kavun Çekirdeği ve Keten Yağlarının Kısmi Gliseridlerinin Elde Edilmesi

Üretan yağı üretiminde komponent oranları J.M. Stanton'ın verdiği değerlerde alınmıştır[13].

Üretimin ilk kademesi, yağların bir polialkol ile olan kısmi esterlerinin eldesidir. Bu çalışmada polialkol olarak daha önce belirtildiği gibi gliserin kullanılmış ve her üç yağdan ayrı ayrı gliseroliz ürünleri elde edilmiştir. Bu amaçla reaksiyon balonuna yağ ve yağa göre %8.5 oranında olacak şekilde gliserin konmuş ve sıcaklık 218°C 'a yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta yağa göre %0.1 CaO ilavesinden sonra sıcaklık 230°C 'a yükseltilerek ısıtma işlemine bu sıcaklıkta 1/2 saat devam edilmiştir. Bu sürenin kısmi gliseridlerin oluşumuna yeterli olduğu bir ön test olarak, hacimce 1 kısım gliseroliz ürününün 3 kısım etil alkolle homojen bir karışım oluşturması ile tesbit edilmiştir. Ayrıca reaksiyona girmeyen gliserini uzaklaştırılan gliseroliz ürünü numunesinin hidroksil değeri tayininde elde edilen sonucun kabul edilebilir değerde olduğu görülmüş ve bu sebeple reaksiyon daha uzun süre devam ettirilmemiştir. Dietil eter içine alınan numunenin su ile yıkanması gliserinin tamamen gittiği ana kadar devam ettirilmmiştir. Daha sonra Na_2SO_4 ile kurutulan numunenin hidroksil değeri[19] tayin edilmiş ve Tablo 3-2'deki sonuçlar elde edilmiştir. %8.5 gliserin kullanılarak elde edilen mahlep yağı temelli üretan yağının film özelliklerinin incelenmesi için kurutucu ilavesinden sonra ürün jelleşerek film tatbikine imkan vermemiştir. Bu nedenle bu ürünün

özelliklerinin incelenmesinde gliserin miktarı %7 'ye düşürülmüştür.

Tablo 3-2. Kullanılan Yağlardan Elde Edilen Gliseroliz Ürünü Hidroksil Değerleri

Gliseroliz ürünü	Hidroksil değeri (% 8.5 Gliserin)	Hidroksil değeri (% 7 Gliserin)
Mahlep yağı	130	100
Acı kavun çekirdeği yağı	113	—
Keten yağı	120	—

3.2.2. Kısmi Gliserid Karışımının TDI ile Reaksiyonu

Üretan yağlarının elde edilmesinde ikinci kademe kısmi esterlerin TDI ile reaksiyonudur.

TDI'ın suya karşı çok reaktif olması nedeniyle reaksiyonda kullanılan maddeler kurutulmuştur. Buna ilave olarak reaksiyon azot atmosferinde yürütülmüştür. TDI'ın miktarı, izosyanat gruplarının hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda olacak şekilde tesbit edilmiştir.

Gliseroliz ürünü ve ksilen balona konduktan sonra sıcaklık 40-50°C' a yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta karışıma 20 dakikalık bir süre içinde ve azar azar olacak şekilde TDI ilave edilmiştir. Yine aynı sıcaklıkta katalizör olarak gliseroliz ürününe göre %0.02 kurşun naftenat(%24'lük) ilavesinden sonra sıcaklık

90-95°C'a yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta literatürde önerildiği şekilde 4 saat çalışılmıştır[20].

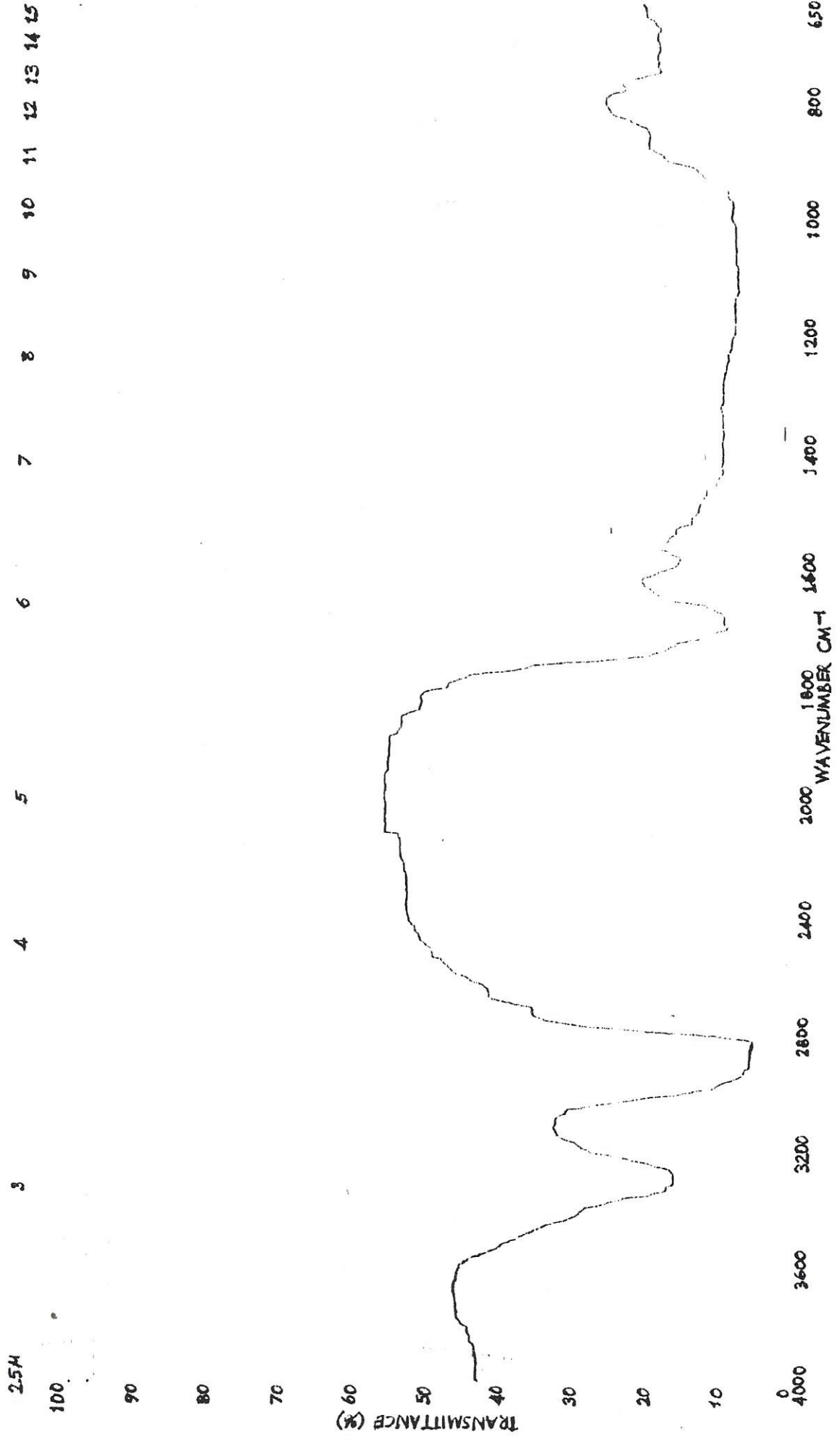
Reaksiyon sonunda alınan numunelerin IR spektrumlarında izosyanat grubunu temsil eden $4.4\mu'$ daki pikin olmaması reaksiyonun tamamlandığını göstermiştir. 4 saat sonunda mahlep, acı kavun çekirdeği ve keten yağı temelli ürünlerin IR spektrumları sırasıyla Şekil 3-2, 3-3, 3-4'de verilmiştir.

Elde edilen mahlep, acı kavun çekirdeği ve keten yağı temelli üretilen yağlarının %60 katı içerecek şekilde ksilen ile seyreltilmiş örneklerinin viskoziteleri 20°C da ölçülmüş ve sırasıyla 160.7, 127.1 ve 44.0 cp değerleri bulunmuştur[21].

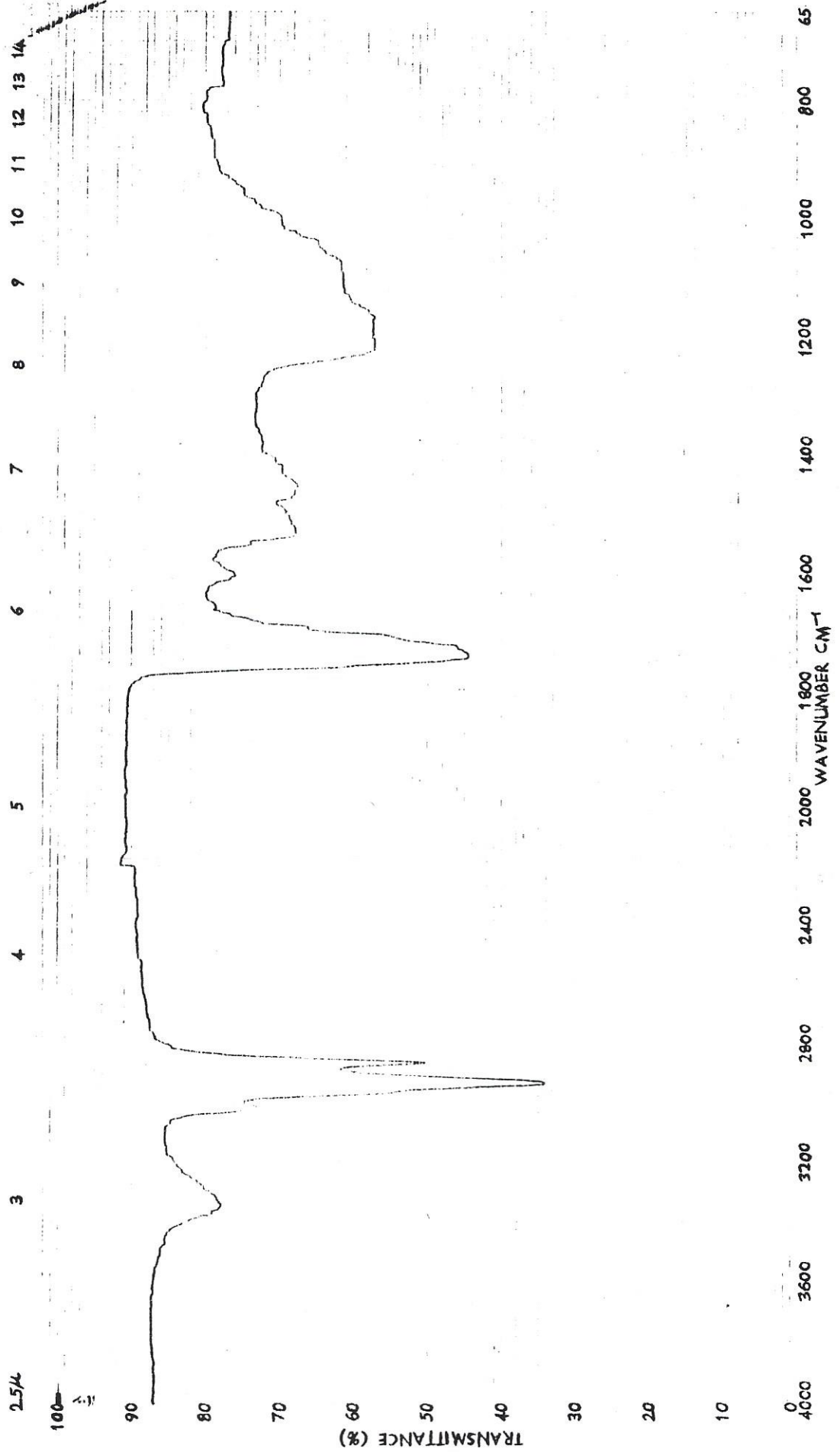
3.3. Üretilen Yağı Üretiminde Jelleşme Olayının Meydana Geldiği Sınır Hidroksil Değerinin Tayini

İlave bir çalışma olarak mahlep ve acı kavun çekirdeği yağı temelli üretilen yağlarının üretilmesi sırasında jelleşme olayının meydana geldiği sınır hidroksil değeri tespit edilmiştir. Bu amaçla gliseroliz reaksiyonunda yağ/gliserin oranı değiştirilerek farklı hidroksil değerlerinde ürünler elde edilmiştir. Bu reaksiyonunda diğer koşullar daha önce açıklandığı gibidir. Elde edilen gliseroliz ürünü daha önce açıklanan koşullarda TDI ile reaksiyona sokulmuştur.

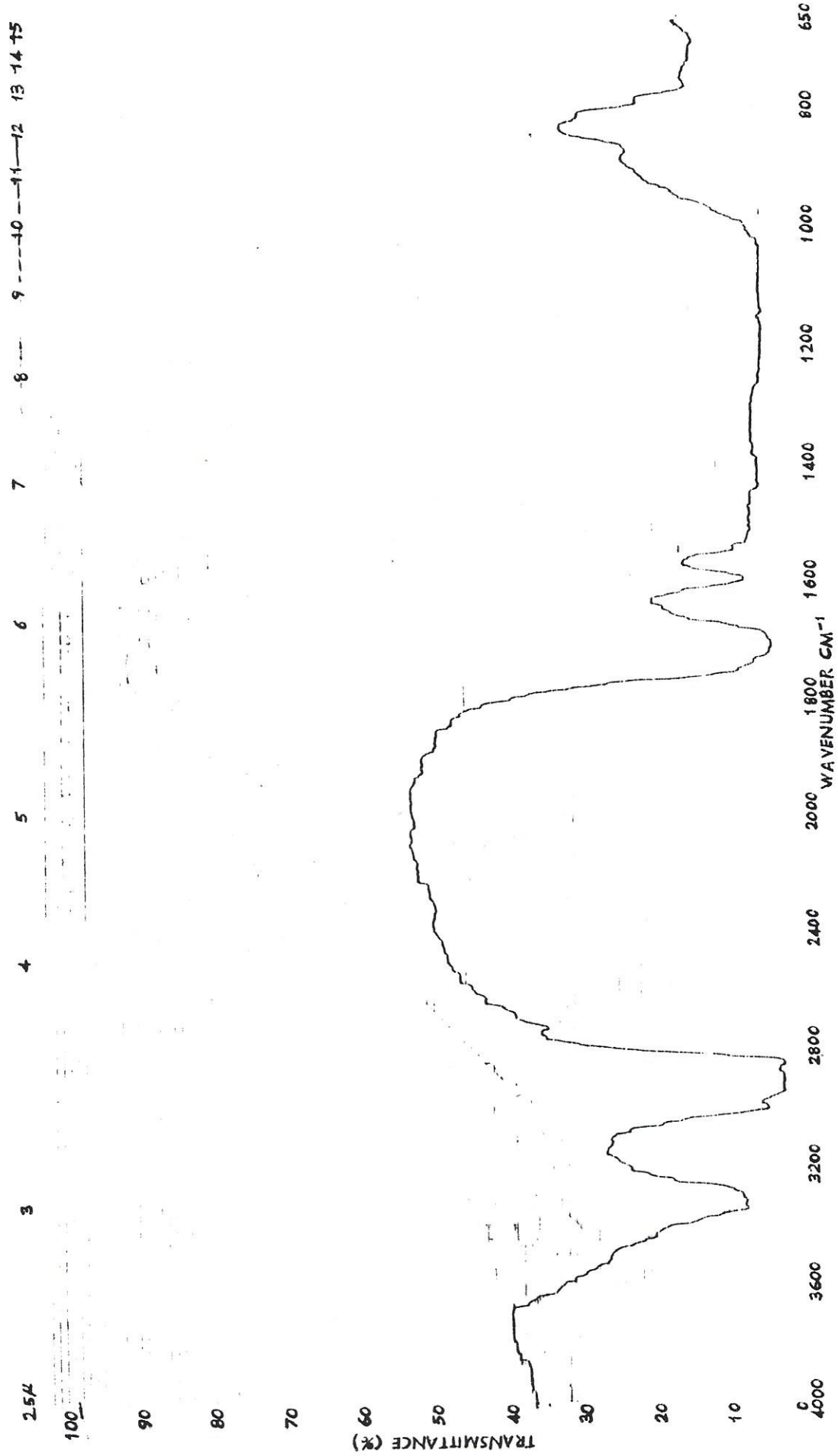
Elde edilen gliseroliz ürünlerinin hidroksil değerleri ve TDI ile reaksiyonda jelleşme olup olmadığı Tablo 3-3'de görülmektedir.



Şekil 3-2. Mahlep Yağı Gliseroliz Ürünü-TDI Reaksiyonunda 4 Saat Sonunda Alınan Numunenin IR Spektrumu.



Şekil 3-3. Acı Kavun Çekirdeği Yağı Gliseroliz Ürünü-TDI Reaksiyonunda 4 Saat Sonunda Alınan Numunenin IR Spektrumu.



Şekil 3-4. Keten Yağı Gliseroliz Ürünü-TDI Reaksiyonunda 4 Saat Sonunda Alınan Numunenin IR Spektrumu.

Tablo 3-3. Üretan Yağlarının Hidroksil Değerleri ve Jelleşme Durumları

Yağ komponenti	Gliserin miktarı (%, yağa göre)	Gliseroliz ürününün hidroksil değeri	Jelleşme durumu
Mahlep yağı	7	100	JO
	8.5	130	JO
	10	140	J
Acı kavun çekirdeği yağı	8.5	113	JO
	10	151	JO
	20	203	JO
	30	214	JO
	40	241	J

JO : Jelleşme olmadı

J : Jelleşti

3.4. Üretan Yağı Örneklerinin Film Özellikleri

Elde edilen üretan yağlarının başlıca film özelliklerinin belirlenmesi için yapılan testler; kuruma zamanı testi[22], yapışma testi[23], bükülme testi[24], alkaliye karşı dayanıklılık testi[25], aside karşı dayanıklılık testi[25] ve suya karşı dayanıklılık testi[25] dir[25].

Ürünler %60 uçucu olmayan kısım içerecek şekilde ksilen ile seyreltilmiştir. Film elde etmek için kullanılacak numunelere yağa göre metalin ağırlık yüzdesi olarak %0.05 kobalt naftenat ve %0.5 kurşun naftenat kurutucu olarak ilave edilmiştir. Film özellikleri ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar Tablo 3-4' de görülmektedir.

Tablo 3-4. Üretan Yağlarının Başlıca Film Özellikleri

Uygulanan Test	Üretan yağı ürünü		
	Mahlep yağı	Acı kavun çekirdeği yağı	Keten yağı
Kuruma zamanı* (Set-to-touch)	5 dak.	6 dak.	30 dak.
Yapışma	5B	5B	5B
Bükülme (2mm çaplı silindir)	P	P	P
Suya dayanıklılık	6 dak.	4 dak.	25 dak.
Alkaliye dayanıklılık**	TS:83 dak.	TS:253 dak	TS:38 dak.
Aside dayanıklılık***	DY	DY	DY

* Test 25°C ve %60 relatif nem koşullarında yapılmıştır.

** %5'lik sulu NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

*** %9 H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.

P : Pozitif

TS : Tam soyulma

DY : Değişme yok

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Üretan yağı üretiminde farklı yağ, polialkol ve izosyanat komponentlerinden çıkılarak farklı film özelliklerinde ürünler elde edilebilir. Yapılan literatür çalışmasında mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarının üretan yağı üretiminde daha önce hiç kullanılmadığının tesbit edilmesi üzerine, yağ komponenti olarak bu yağlar kullanılmıştır.

Film özelliklerinin incelenmesi ile, her iki yağın da üretan yağı üretiminde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Üretan yağı üretiminde kullanılan komponentlerin oranları elde edilen ürünün film özellikleri üzerine etkilidir. Kısmi esterlerin diizosyanat ile reaksiyonunda kullanılan izosyanat miktarı genellikle hidroksil gruplarına göre ekivalent miktarda olacak şekilde alınır. Bu nedenle üretan yağı üretiminde kullanılan izosyanat miktarı, kısmi esterlerin hidroksil değerlerine bağlıdır. Çalışmanın konusu izosyanat komponenti olarak kullanılan TDI'ın miktarının film özellikleri üzerine etkisini incelemek olmamakla birlikte, ileriye dönük böyle bir çalışmaya yardımcı olmak amacı ile üretan yağı üretiminde jelleşme olayının meydana geldiği sınır hidroksil değerleri mahlep ve acı kavun çekirdeği yağı temelli ürünler için ayrı ayrı tesbit edilmiştir. Jelleşme olayı acı kavun çekirdeği yağında daha yüksek hidroksil değerinde gerçekleşmektedir. Bu durum yağın yağ asid bileşimi ve ayrıca konjuge yağ asidinin geometrik izomer yapısı ile yakından ilgilidir.

Mahlep ve acı kavun çekirdeği yağları yapılarında

konjuge üç çift bağ taşırlar. Üretan yağı üretiminde kullanılan yağ komponenti konjuge çift bağ içeriyorsa, bu durum boya ve laklarda daha çabuk kuruma ve daha iyi suya dayanıklılık gibi özellikler sağlar. Bilindiği gibi yağ temelli yüzey kaplayıcıların yapımında konjuge çift bağlı çin odun yağı çok miktarda kullanılmaktadır. Bilindiği gibi bu yağın doğrudan doğruya kullanılması pratik olarak zordur. Üretim sırasında termal polimerizasyondan dolayı jelleşme meydana gelir. Bu nedenle çin odun yağı önce yarı kuruyan bir yağ ile seyreltilir. Bu çalışmada ise mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarının çin odun yağından farklı olarak doğrudan doğruya kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma ile mahlep ve acı kavun çekirdeği yağlarının organik yüzey kaplama alanında kullanılabilecekleri ve gelecekteki taleplerin karşılamaında tung yağı yerine kullanılabilecekleri anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] REMINGTON, W.J., LORENZ, J.C., The Chemistry of Urethane, Elastomer Chemical Dept., E.I. du Pont de Nemours and Company Inc., Paint Bulletin PB-2.
- [2] CHANG, W. , SCRIVEN, R.L., PEFFER, J.R., PORTER, S., Advances in Polyurethane Coatings (1969 to Early 1972), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Cilt 12, No.4, 1973.
- [3] BUIST, J.M., GUDGEON, H., Advances in Polyurethane Technology, Elsevier Publish Company Limited, London and Amsterdam, 1970, s.5-6.
- [4] Kay. 3, s.255.
- [5] MARKLEY, K.S., (Editor), Fatty Acids, Their Chemistry, Properties, Production and Uses, Cilt 2, Interscience Publishers NY., 1961, s.873.
- [6] PANSING, H.E., Chemistry and Theory of Polyurethane Coatings, Official Digest, Cilt 30, 396, s.37-48, 1958.
- [7] Kay. 5, s.1405.
- [8] Kay. 3, s.257.
- [9] Kay. 3, s.2-3.
- [10] ARTMITAGE, F., HAMMOND, W.T.C., Recent Developments in the Surface Coating Industry, Chem. Ind. (London), 1082-1087, 1951.
- [11] Kay. 3, s.261.
- [12] SEAVELL, A.J., J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 42, 319-356, 1959.
- [13] STANTON, J.M., Isocyanate-Modified Drying Oils, J. Oil Chem. Soc., 36, 503-507, 1959.

- [14] MUKHERJEA, R.N., SAHA, K.K., GUPTA, A., SANYAL, S. K., Isocyanate-Modified Dehydrated Castor Oil, J. Amer. Oil Chem. Soc., 56, 624-628, 1979.
- [15] COCKS, L.V., van REDE, C., Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts, Academic Press, 1966, s.99-101.
- [16] Kay. 15, s.113-117.
- [17] Kay. 15, s.117-120.
- [18] Kay. 15, s. 109-113.
- [19] Kay. 15, s.120.
- [20] ERCİYES, A.T., Özel Bir Esterleştirme Teknolojisi ve Diglisericid Üretan Yağlarının Teknik Özellikleri, (Doktora Tezi), İstanbul, 1981, s.65.
- [21] Kay. 15, s.103.
- [22] ASTM, D1640, Standart Methods of Tests for Drying, Curing or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature.
- [23] ASTM, D3359-78, Standart Methods of Tests for Measuring Adhesion by Tape Test.
- [24] DIN, 53152, Prüfung von Anstrichstoffen Dornbiegeversuch an Anstrichen.
- [25] ASTM, D1647-70, Standart Test Method for Resistance to Water and Alkali of Dried Films of Varnishes.

ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Pendik ilkokulunda, orta öğretimini Pendik Lisesinde tamamladı. 1979 yılında girdiği i.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1983 yılında mezun oldu. 1983-87 tarihleri arasında özel sektörde Kimya Mühendisi olarak çalıştı. 1987-88 kış yarıyılında i.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya-Metalurji Programının Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 1987 yılından beri aynı anabilim dalında teknik eleman olarak çalışmaktadır.