MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN AKRİLAT/ SiO_2 NANOKOMPOZİT KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

ELİF İHSANOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRETAN AKRİLAT/ SiO_2 NANOKOMPOZİT KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

ELİF İHSANOĞLU

(520820005)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

İSTANBUL, 2024

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamı kabul eden, bu eğitimim süresince benimle her konuda bilgi ve tecrübelerini paylaşan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Sevim KARATAŞ'a gönülden teşekkürlerimi sunuyorum.

Görüş ve sohbetleri ile her zaman tecrübelerini aktaran ve her türlü konuda içten desteklerini gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI ve Doç. Dr. Burcu OKTAY'a,

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarından dolayı doktora öğrencisi Mert ÇINAR'a ve laboratuvardaki çalışma arkadaşlarıma,

Tüm hayatım boyunca bana olan inancını, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim AİLEM ile her umutsuzluğumda sevgisi ile bana destek olan nişanlıma,

En içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

HAZİRAN 2024 **Elif İHSANOĞLU**

İçindekiler

ÖNSÖZ i
ÖZET iv
ABSTRACT v
KISALTMALAR vi
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİ xi
I.GİRİŞ 1
1.1.Tezin Amacı 2
1.2. Poliüretan 2
1.2.1.Poliüretan Sentez Yöntemleri 3
1.2.2.Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler 7
1.2.2.1.İzosiyanatlar 7
1.2.2.2.Polioller 9
1.2.2.3.Zincir Uzatıcılar 10
1.2.2.4.Katalizörler 11
1.2.3. Poliüretan Çeşitleri 12
1.2.3.1. Poliüretan Kaplamalar 12
1.2.3.2. Poliüretan elastomerler 13
1.2.3.3.Poliüretan yapıştırıcılar ve bağlayıcılar 13
1.2.3.4. Poliüretan köpükler 14
1.2.4.Poliüretanların Uygulama Alanları 14
1.3.Florlu Polimerler 15
1.4.Nanokompozit Kaplamalar 17
1.4.1. Nanokompozit Malzemeler 18
1.4.1.1. Nanokompozitlerin Üretiminde Kullanılan Bileşenler 19
1.4.1.2. Nanokompozitlerin Üretimi 21
1.4.1.3. Polimer nanokompozit Malzemeler 23
1.4.2. Sol jel yöntemi 23
1.4.2.1.Sol-jel Metodunun Farklı Sentez Yolları 26
1.4.2.2.Sol-jel Metodunun Avantajları 27
1.5. UV Işınları ile Hazırlanan Kaplamalar 28
1.5.1. UV Işınları ile Serbest Radikalik Polimerizasyon 29
1.5.2.UV İle Sertleşen Kaplamaların Temel Bileşenleri 30
1.5.2.1.Reaktif Oligomerler 31
1.5.2.2.Reaktif Çözücüler 38
1.5.2.3.Fotobaşlatıcılar 39
1.5.2.4.Katkı Maddeleri 40
1.5.3. UV İle Sertleşen Kaplamaların Avantaj, Dezavantaj Ve Kullanım Alanları 40
II. MATERYAL VE YÖNTEM 41
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 41
2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aletler 48
2.3. Deneysel Yöntemler 50
2.3.1.Üretan Akrilat Oligomeri Sentezi (UA) 50
2.3.1.Florlu Üretan Akrilat Oligomeri Sentezi (F-UA) 51
2.3.3. Sol-jel Ajan (APTES-Si) Sentezi 54
2.3.4.Sol-jel Solüsyon Hazırlanması 55
2.3.5. UV Işınları İle Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması 56

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler 58
2.4.1.Termal Gravimetrik Analiz 58
2.4.2.Germe-Şekil Değiştirme Testi 58
2.4.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 58
2.4.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 58
2.4.5. Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini 59
2.4.6. UV-Vis Spektrofotometre 59
2.4.7. Şişme Testi 59
2.4.8.Kimyasal Dayanım Testi 59
2.4.9. Çözücü Madde Dayanım Testi 60
2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler 60
2.5.1.Yüzey Kaplamaların Hazırlanması 60
2.5.2.Temas Açısı 60
2.5.3. Sarkaç Sertliği Testi 60
2.5.4. Çapraz Kesme (Cross-cut) Testi 61
III. BULGULAR VE TARTIŞMA 62
3.1. Üretan Akrilat Oligomeri (UA) Yapı Analizi 62
3.1.1.Üretan Akrilat Oligomeri (UA)'nın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi 62
3.2.2.Üretan Akrilat Oligomerinin (UA) ^{1}H-NMR Spektrumunun İncelenmesi 64
3.2. F-UA 'nın Yapı Analizi 65
3.2.1. F-UA 'nın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi 65
3.2.2. F-UA 'nın ^{1}H-NMR Spektrumunun İncelenmesi 68
3.2.3. F-UA 'nın ^{19}F-NMR Spektrumunun İncelenmesi 69
3.3. Sol-jel Ajan(APTES-Si) Yapı Analizi 69
3.3.1. Sol-jel Ajan'ın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi 69
3.3.2.Sol-jel Ajan'ın ^{1}H-NMR Spektrumunun İncelenmesi 71
3.4. Hazırlanan Hibrit Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu 72
3.4.1.Serbest Filmlerin Karakterizasyonu 72
3.4.1.1. Termal Gravimetrik Analiz 72
3.4.1.2. Dinamik Mekanik Analiz 77
3.4.1.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini 80
3.4.1.4. Germe-Şekil Değiştirme Testi 81
3.4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi 82
3.4.1.6. UV–Görünür Işık Spektroskopisi 84
3.4.1.7. Şişme Testi 85
3.4.1.8. Kimyasal Madde Dayanım Testi 85
3.4.1.9. Çözücü Madde Dayanım Testi 85
3.4.2. Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu 87
3.4.2.1. Sarkaç Sertliği Testi 87
3.4.2.3. Çapraz Kesme Testi (Cross-cut) 88
3.4.2.2. Temas Açısı 88
IV.SONUÇLAR 91
KAYNAKLAR 94
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ÖZET

POLİÜRETAN AKRİLAT/SiO_2 NANOKOMPOZİT KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

UV ışınları ile sertleştirilebilen polimer malzemeler, daha ekonomik oluşu ve diğer yöntemlere kıyasla daha az enerji tüketimi gibi avantajları sayesinde çevre dostu bir yöntem olarak öne çıkmakta ve birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi organik ve inorganik özellikteki malzemelerin farklı avantajlarını birleştirerek hibrit malzemelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Floropolimerler termal stabilite, kimyasal reaktif direnci, su ve yağ iticiliği ve düşük optik kırılma gibi birçok özelliğe sahiptir.

Bu tez çalışması 4 aşamada gerçekleştirildi ve flor esaslı poliüretan akrilat/SiO_2 nanokompozit kaplama malzemeleri hazırlandı. İlk aşamada Puranol G305 ve MDI 50 nin tepkimesiyle izosiyanat sonlu üretan oligomeri (UO-NCO) sentezlendi ve sonra 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ile reaksiyonu sonucunda UV ışınları ile sertleşebilen üretan akrilat oligomeri (UA) elde edildi. İkinci aşamada, oktofloro adipik asit ile 1,2-epoksi siklohekzan'ın epoksi açılma reaksiyonu ile hidroksi sonlu florlu ester monomeri (FE-OH) sentezlendi. Daha sonra izoforondiizosiyanat (IPDI) ile tepkimesi sonucunda izosiyanat sonlu florlu üretan oligomeri (F-NCO) elde edildi ve daha sonra HEMA ile akrillenerek UV ışınları ile sertleşebilen florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) sentezlendi. Üçüncü aşamada ise APTES ve IPDI reaksiyona sokularak bir sol-jel ajanı (APTES-Si) sentezlendi ve viniltrimetoksisilan'la birlikte kullanılarak sol-jel solüsyonu hazırlandı. Dördüncü aşamada ise elde edilen üretan akrilat oligomerine (UA), foto başlatıcılar ve çeşitli reaktif seyrelticiler eklenmesiyle Base formülasyonu (B) hazırlandı ve ağırlıkça 15% ve 30% oranlarında F-UA ve sol-jel solüsyonu ilave edilerek bir seri kaplama formülasyonları hazırlanıp UV ışınları ile sertleştirilerek hibrit malzemeler elde edildi. Sentezlenen monomer ve oligomerlerin kimyasal yapıları FT-IR, ^{19}F-NMR ve ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı. Hazırlanan nanokompozit kaplama malzemelerinin kimyasal dayanımları, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelendi.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF POLYURETHANE ACRYLATE/ SiO_2 NANOCOMPOSITE COATING MATERIALS

UV-curable polymer materials are increasingly being used in various fields due to their cost-effectiveness and low energy consumption compared to other methods, making them an environmentally friendly option. The sol-gel method is used to synthesize hybrid materials by combining the different advantages of organic and inorganic materials. On the other hand, fluoropolymers possess many desirable properties such as thermal stability, chemical reactivity resistance, water and oil repellency, and low optical refraction.

This thesis work was conducted in four stages to prepare fluorine-based polyurethane acrylate/SiO2 nanocomposite coating materials. In the first stage, an isocyanate-terminated urethane oligomer (UO-NCO) was synthesized by reacting Puranol G305 and MDI 50, followed by the reaction with 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA) to obtain a UV-curable urethane acrylate oligomer (UA). In the second stage, a hydroxyl-terminated fluorinated ester monomer (FE-OH) was synthesized by the epoxide ring-opening reaction of octafluoroadipic acid with 1,2-epoxycyclohexane. Subsequently, an isocyanate-terminated fluorinated urethane oligomer (F-NCO) was obtained by reacting it with isophorone diisocyanate (IPDI), which was then acrylated with HEMA to synthesize a UV-curable fluorinated urethane acrylate oligomer (F-UA). In the third stage, an APTES-Si sol-gel agent was synthesized by reacting APTES and IPDI, and a sol-gel solution was prepared using vinyltrimethoxysilane. In the fourth stage, a base formulation (B) was prepared by adding photo initiators and various reactive diluents to the urethane acrylate oligomer (UA), and a series of coating formulations were prepared by adding F-UA and sol-gel solution at 15% and 30% by weight. All the coating formulations were cured by UV rays. The chemical structures of the synthesized monomer and oligomers were identified using FT-IR, ^{19}F-NMR, and ^{1}H-NMR. The chemical resistance, thermal, mechanical, and morphological properties of the prepared nanocomposite coating materials were examined.

KISALTMALAR

APTES: (3-aminopropil)tritetoksisilan

APTES-Si: Sol-jel ajanı

DBTDL: Dibütiltin dilaurat

FE-OH: Hidroksil florlu ester monomeri

F-NCO: İzosiyanat sonlu florlu üretan oligomeri

F-UA: Flor üretan akrilat oligomeri

FT-IR: Fourier Transform Infrared

HDI: Heksametilen diizosiyanat

HEA: Hidroksi etil akrilat

HEMA: 2-Hidroksietil metakrilat

HPA: Hidroksi propil akrilat

IPDI: İzoforon diizosiyanat

MDI: Metilen difenil diizosiyanat

MW: Molekül Ağırlığı

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

NVP: N-vinil pirolidon

UA: Üretan akrilat oligomeri

UO-NCO: İzosiyanat sonlu üretan oligomeri

UV: Ultraviyole

PI: Fotobaşlatıcı

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA: Termal Gravimetrik Analiz

TPP: Trifenilfosfin

TMDI: 2,2,4-trimetil hekzametilen diizosiyanat

XDI: Ksiliden diizosiyanat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Poliüretanın Genel Gösterimi

Şekil 1.2. Poliüretan zincirinin yumuşak ve sert kısımları

Şekil 1.3. Poliüretan Sentezi Yöntemleri

Şekil 1.4. Poliüretanın sentezi

Şekil 1.5. İzosiyanat Çeşitleri

Şekil 1.6. Oligo-poliol'ün Genel Gösterimi

Şekil 1.7. Kullanılan bazı zincir uzatıcılar

Şekil 1.8. Kullanılan bazı katalizörler

Şekil 1.9. Üretan blok kopolimerindeki temel birim

Şekil 1.10. Ticari olarak kullanılan floropolimerler

Şekil 1.11. Kaplama uygulamasında kullanılan farklı sol-jel öncüleri

Şekil 1.12. Sol-jel hidrolizi ve yoğuşma polimerizasyon reaksiyonu

Şekil 1.13. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi

Şekil 1.14. Serbest radikalik polimerizasyonun genel şeması

Şekil 1.15. Serbest radikalik polimerizasyonun genel şeması

Şekil 1.16. Uv ile sertleşebilen kaplamalarda kullanılan akrilatlar

Şekil 1.17. İzosiyanat-Hidroksil Akrilat Reaksiyonu

Şekil 2.1. Üretan Akrilat (UA) Sentezi

Şekil 2.2. Florlu Üretan Akrilat Oligomeri(F-UA) Sentezi

Şekil 2.3. Sol-jel Ajan (APTES-Si) Sentezi

Şekil 2.4. Nanohibrid malzemelerin serbest filmleri

Şekil 2.5. Çapraz Kesme Test Değerlendirme Ölçeği

Şekil 3.1. UA Yapısı

Şekil 3.2. UA FT-IR spektrumu

Şekil 3.3. UA Sentezi ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 3.4. Florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) yapısı

Şekil 3.5. F-UA FT-IR Spektrumları

Şekil 3.6. F-UA'nın ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 3.7. F-UA'nın ^{19}F-NMR spektrumu

Şekil 3.8. Sol-jel Ajan Yapısı

Şekil 3.9. Sol-jel Ajan FT-IR Spektrumu

Şekil 3.10. Sol-jel Ajan ^{1}H-NMR Spektrumu

Şekil 3.11. Base (B)'in TGA/DTG grafiği

Şekil 3.12. B/S:15'in TGA/DTG grafiği

Şekil 3.13. B/S:30'un TGA/DTG grafiği

Şekil 3.14. B/F:15'in TGA/DTG grafiği

Şekil 3.15. B/F:15/S:15'in TGA/DTG grafiği

Şekil 3.16. B/F:15/S:30'un TGA/DTG grafiği

Şekil 3.17. B/F:30' un TGA/DTG grafiği

Şekil 3.18. B/F:30/S:15'in TGA/DTG grafiği

Şekil 3.19. B/F:30/S:30'un TGA/DTG grafiği

Şekil 3.20. Hibrit Kaplamaların DMA Grafikleri

Şekil 3.21. Hibritlerin SEM görüntüleri

Şekil 3.22. Hibrit Kaplamaların UV-VIS Diyagramları

Şekil 3.23. Çapraz Kesme Testi Değerlendirme Ölçeği

Şekil 3.24. Base (B), B/F:15 ve B/F:30'un deiyonize su ile temas açıları

Şekil 3.25. Base (B), B/F:15 ve B/F:30'un etilen glikol ile temas açıları

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Sol-jel Solusyonu Hazırlama Çalışmaları

Tablo 2.2. Üretan Akrilat Oligomer Esaslı Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Tablo 2.3. 15 % F-UA içeren Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Tablo 2.4. 30 % F-UA içeren Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Tablo 3.1. Kaplama malzemelerinin TGA sonuçları

Tablo 3.2. Kaplama malzemelerinin %Jel Oranı

Tablo 3.3. Kaplama Malzemelerinin Germe-Şekil Değiştirme Sonuçları

Tablo 3.4. Hibrit kaplamaların % geçirgenlik (T) değerleri

Tablo 3.5. Kaplama malzemelerinin Şişme Test ve Kimyasal Madde Dayanım Test Sonuçları

Tablo 3.6. Hibrit kaplamaların Çözücü Madde Dayanım Test Sonuçları

Tablo 3.7. Pleksiglas kaplamalara uygulanan test sonuçları

I.GİRİŞ

Kompozit malzemeler, 20. yüzyılın ortalarında ortaya çıkarak günümüze kadar önemli ölçüde bir yol katetmiştir. Malzemelere yüksek performans kazandırmak ve/veya yeni özellikler katmak için bilim insanları literatüre pek çok araştirma kazandırmıştır.

Birkaç malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan maddeler kompozit materyaller olarak adlandırılırken, eğer kullanılan takviye edici malzeme nano boyutta ise, bu tür malzemelere nanokompozit adı verilir. Nanokompozit malzemeler geniş bir yelpazede istenen özelliklere sahip bir şekilde üretilebilmektedir. Bunun için farklı malzemelerin ilgili istenen özellikleri birleştirerek çok işlevliliğe sahip yeni bir ürün oluşturabilir. Söz konusu işlevler arasında kendi kendini temizleyebilme, sıvı/gaz algılama, kendi kendini onarabilme, antibakteriyel özellik, ısı, korozyona ve UV ışığına karşı direnç, aleve karşı dayanıklılık, yüksek mekanik dayanım gibi özellikler sayılabilir.

Polimer nanokompozitler ise gelişmiş mekanik özellikleri, boyutsal, termal ve kimyasal kararlılıkları ve elektriksel iletkenliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Ambalaj, otomotiv, havacılık, savunma, elektronik, yarı iletkenler, kaplamalar, enerji, spor, tıbbi ve sağlık gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Poliüretanlar mükemmel performans özelliklerine sahip alifatik diizosiyanat ile diamin reaksiyonu ile sentezlenmiş polimerlerdir. Son dönemde, enerji tüketiminde tasarruf ve çevre kirliliği konusundaki farkındalığın artmasıyla birlikte, UV ile kürleme yapılan poliüretan akrilatlara olan ilgi de artmıştır.

Florlu polimerler ise güçlü karbon-karbon bağları ve kararlı karbon-flor bağları tarafından oluşturulan kimyasal omurgaları sayesinde ilginç özelliklerin bir kombinasyonuna sahip benzersiz bir malzeme sınıfını oluşturur [1].

1.1.Tezin Amacı

Çağımızın koşullarında, petrol türevi hammaddelerin çevreye verdiği zarar nedeniyle, bu tür malzemelerin yerine özellikle çevre dostu olan ve zaman ile enerji tasarrufu sağlayan UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalar daha fazla tercih edilmektedir. UV ışınları ile gerçekleştirilen reaksiyonlar genelde düşük enerji gereksinimleri, düşük sıcaklıkta işlem ve uçucu organik bileşiklerin salınmaması gibi çevreci özellikleri sebebiyle yeşil teknoloji sınıfında yer almaktadır.

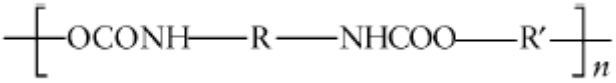
Bu çalışmada hazırlanan nanokompozit malzemelerin inorganik kısmını; sol-jel yöntemi ile sentezlenen SiO_2 içeren sol-jel solüsyonu; florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) ve üretan akrilat oligomeri (UA) ise organik kısmını oluşturmaktadır. Bu tezin amacı ise çevreci ve ekonomik bir yöntem olan UV ışınlarını kullanarak sertleştirilebilen hem sadece flor içeren hemde sol-jel karışımı ilave edilmiş poliüretan akrilat nanokompozit kaplama malzemelerinin sentezlenmesi ve pleksi-glass yüzeylere kaplanarak kaplama performanslarının incelenmesidir.

Tez çalışmasında poliüretan akrilat/SiO_2 nanokompozit kaplama malzemeleri hazırlandı. Bu araştırma, öncelikle izosiyanat sonlu üretan oligomeri sentezinden başlayarak UV ışınlarıyla sertleşebilen üretan akrilat oligomeri sentezini gerçekleştirmiştir. İkinci aşamada ise ilk olarak hidroksi sonlu florlu ester monomerinden izosiyanat sonlu florlu üretan oligomeri sentezlenmiştir. Oligomerden ise florlu üretan akrilat oligomeri elde edilmiştir. Üçüncü aşamada sentezlenen sol-jel ajanı kullanılarak sol-jel solüsyonu hazırlanmıştır. Elde edilen bütün reçineler ise belirli bir formülasyon ile hazırlanarak UV ışınları ile sertleştirilerek hibrit kaplama malzemeleri elde edilmiştir.

1.2. Poliüretan

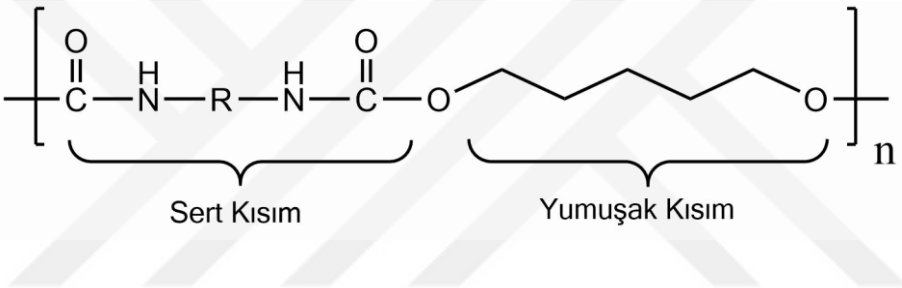
Otto Bayer ve arkadaşları 1937 yılında, yüksek molekül ağırlıklı poliamit keşfinden yola çıkarak yeni bir yöntem geliştirip, alifatik diizosiyanat ile diamini reaksiyona sokarak poliüretan sentezlemiştir. Bu poliüretan yüksek hidrofilik özelliğe sahiptir. 1940 yılında ise bu konudaki çalışmalar sonucunda poliüretan üretimi endüstride de var olmaya başlamıştır. [1]

Poliüretanlar, özel bir heterozincir polimer grubudur:



Şekil 1.1. Poliüretanın Genel Gösterimi

Poliüretanlar, sert ve yumuşak segmentlerden oluşan polimerlerdir. Esnek segmentleri oluşturan polioller, poliüretanın elastikiyetini sağlayan ve fiziksel özelliklerini belirleyen poliester, polieter veya polikarbonat poliollerdir; bu poliollerin zincir uzunluğu ve çeşidi önemlidir. Sert segmentler ise izosiyanatlarla oluşturulan kısımlardır ve poliüretana sertlik kazandırarak mekanik özelliklerini belirler.



Şekil 1.2. Poliüretan zincirinin yumuşak ve sert kısımları

1.2.1.Poliüretan Sentez Yöntemleri

Üretan grupları, kararsız ve normal koşullar altında elde edilmesi zor bir asit [R-NH-COOH] olan karbamik asit esterleridir. Poliüretanın esas olarak kürleme mekanizması üzerinden sınıflandırmak mümkündür:

1. Yağla Modifiye Üretanlar: Üretan-yağ reçinesini oluşturmak üzere bir izosiyanatla, tipik olarak toluen diizosiyanatla reaksiyonu mümkün kılan, alkolden eklenen terminal hidroksil gruplarına sahip bir alkoliz ürünü; kuruyan bir yağ ile pentaeritritol veya gliserin gibi polihidrik bir alkolle reaksiyona sokularak elde edilir. İzosiyanatın hidroksile oranı, bitmiş reçinede hiçbir reaktif -NCO grubu bırakmayacak şekilde ayarlanır. Yağla modifiye edilmiş üretanların çoğunluğu keten tohumu yağından ve daha az oranda soya ve aspir gibi yağlardan yapılmıştır. Kürleme, doymamış yağın oksidasyonu ile gerçekleştirilir. [1]

2. İki adım (Önpolimer,Prepolimer): İzosiyanatlar; polieterler, polihidrik alkoller ve hint yağı ürünleri gibi dioller ve triollerle polimerize edilir. ilk olarak bir poliol bileşiği ile diizosiyanat bileşiğinin reaksiyonunun sonucu -NCO sonlu yüksek molekül ağırlıklı oligomer oluşturulur. Elde edilen oligomerler genellikle kolayca depolanabilen yapışkan sıvılardır ve ön polimer olarak adlandırılırlar. Bu ön polimerler, nihai çapraz bağlı polimer filmi oluşturmak üzere atmosferik nem ile reaksiyona giren reaksiyona girmemiş terminal izosiyanat grupları ile tasarlanmıştır. İkinci aşama genellikle zincir uzatma adımı olarak adlandırılır ve önpolimer, bir diol ya da diamin zincir uzatıcı görevi üstlenerek reaksiyona sokularak poliüretan elde edilir.(Şekil 1.3.)

Prepolimerler, sıklıkla nemle kürlenen üretanlar olarak adlandırılır çünkü terminal izosiyanat grubunun su buharı ile reaksiyona sokulması bu tip reçineyi kürlemenin yaygın yöntemidir. Bununla birlikte, kürleme ısıyla da gerçekleştirilebilir. [1]

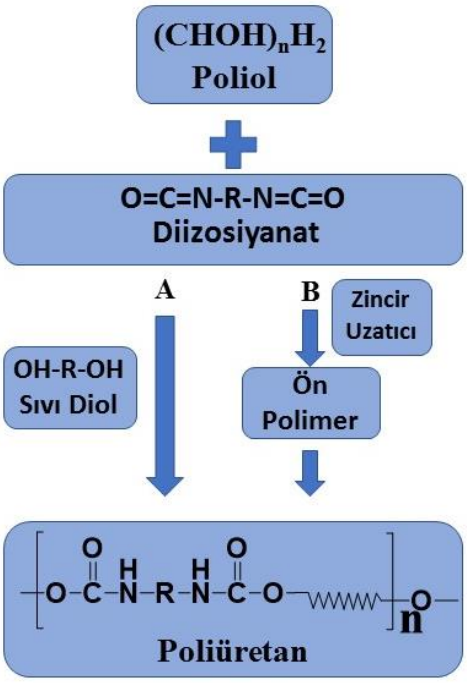
3. Tek adım (one shot): Bu yöntemde bir sıvı diol, bir poliol ve diizosiyanat aynı anda stokiyometrik olarak karıştırılmaktadır. Böylece katkı maddesi bloke edilir ve oda sıcaklığında reaksiyona girmez hale gelir. Bu aşamada reaktant seçimi, üretilmek istenen poliüretanın yapısına göre yapılmalıdır.(Şekil 1.3.)

Tek adım yönteminde kullanılan katkı maddeleri, prepolimerlerden temel olarak moleküler ağırlıkları bakımından farklılık gösterir. Ortaya çıkan bileşik nispeten küçük bir moleküldür.

Kullanılan diizosiyanatın para ve orto gruplarının reaktivitesindeki farklılıktan yararlanmak için reaksiyonun mümkün olduğu kadar düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesi gerekmektedir. 60°C'nin altındaki sıcaklıklar, makul reaksiyon süresi ve serbest TDI seviyeleri sağlar. [1]

Bloke reçineler olarak adlandırılan özel bir katkı maddesi çeşidi vardır. Bunlar, tüm izosiyanatın tamamen reaksiyona girmesi için stokiyometrik oranda bir bloke edici maddeyle, örneğin fenolle reaksiyona sokulan temel katkı maddeleridir. Daha yüksek sıcaklıklarda, fenol veya diğer bloke edici ajan, katkı maddesinden ayrılarak izosiyanatı reaksiyona hazır hale getirir. Böylece, istenirse uygulanabilen ve daha sonra bitmiş bir filme ısıyla sertleştirilebilen pigmentler ve katkı maddeleri ile çözelti halindeki bloke edilmiş katkı maddesi ve poliolden stabil bir kaplama yapılabilir. En yaygın olarak kullanılan fenol bloke edilmiş reçinelerde bu yaklaşık 138°C'dir. Yine, oda sıcaklığında stabilite üzerinde herhangi bir etki olmamasına rağmen, kürleşme oranları uygun katalizörler ile büyük ölçüde hızlandırılabilir. Uygun katalizörlerle yaklaşık 232°C'de 1-2 dakikalık sertleşme hızları mümkündür. Yaygın olarak kullanılan çözücüler, seyreltici olarak kullanılan kresilik asit, çellosolve asetat ve toluol, ksilol vb. ile birlikte diaseton alkoldür. [1]

Üretan sentezinde dipolar aprotik çözücü olarak aseton, dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamit (DMF) kullanılabilir. Belirli durumlarda, özellikle alifatik izosiyanatlar kullanımı söz konusu olduğunda, katalizörlerin kullanılması da tavsiye edilir. [1]

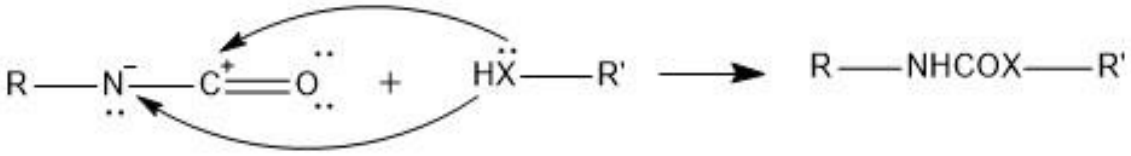


Şekil 1.3. Poliüretan Sentezi Yöntemleri (**A:**Tek Adım Metodu, **B:**İki Adım Metodu)

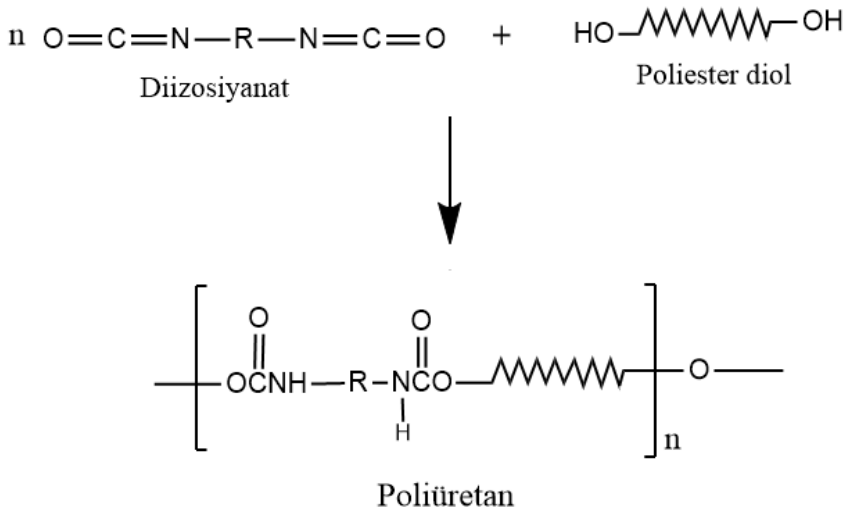
4. İki Bileşenli: İzosiyanatlar, katkı maddeleri oluşturmak üzere alkoller gibi nispeten düşük molekül ağırlıklı poliollerle reaksiyona sokulur. Bu eklentiler daha sonra iki kutulu sistemin bir parçasını oluşturur; zincir uzaması ve sertleşme poliol bileşeninden elde edilir.

Üretan gruplarını bir çok yöntemle sentezlemek mümkündür ancak en temel sentez reaksiyonu bir izosiyanat ile bir alkol arasındaki ekzotermik reaksiyonudur.

Azotun elektron yoğunluğu oksijen atomundan daha yüksek olduğundan negatif yüke, karbon atomu ise daha düşük elektron yoğunluğuna sahip olduğundan pozitif bir yüke sahiptir. İzosiyanatların hidrojen aktif bileşiklerle (HXR) reaksiyonu aslında C=N çift bağındaki bir eklemedir:



Aktif hidrojen bileşiklerinin nükleofilik merkezi; elektrofilik karbon atomuna saldırdığından hidrojen, -NCO grubunun azot atomuna eklenir. Elektron çekici gruplar -NCO gruplarının reaktivitesini arttırırken, elektron veren gruplar ise hidrojen aktif bileşiklere karşı reaktiviteyi azaltır.



Şekil 1.4. Poliüretanın sentezi

Poliüretanların fiziksel ve mekanik özellikleri sentezde kullanılan monomerlerin yapılarına göre farklılık gösterirler. Ancak bütün poliüretanların en önemli ve ortak özelliği hepsinin yapısında üretan grubu (-NH-CO-O-) bulundurmasıdır [2].

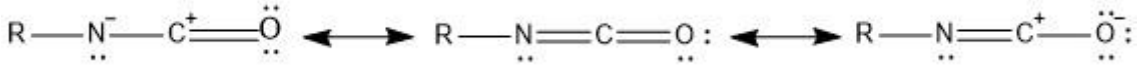
1.2.2.Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

Poliüretan sentezinde hammadde olarak izosiyanatlar, polioller, zincir uzatıcılar, katalizör ve alev geciktiriciler, organik pigmentler gibi yardımcı maddeler kullanılır.

1.2.2.1.İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, poliüretan sentezinin temel bileşenlerinden biridir. Yapıları, (-N=C=O) reaktif grupların varlığı ile karakterize edilir.

İzosiyanatlar, hidroksil grupları ile kıyaslandığında daha yüksek reaktiviteye sahip olduğundan poliüretanların sentezi için önemlidir. İzosiyanat grubunun hidrojen aktif bileşiklerle yüksek reaktivitesi aşağıdaki rezonans yapılarıyla açıklanabilir:



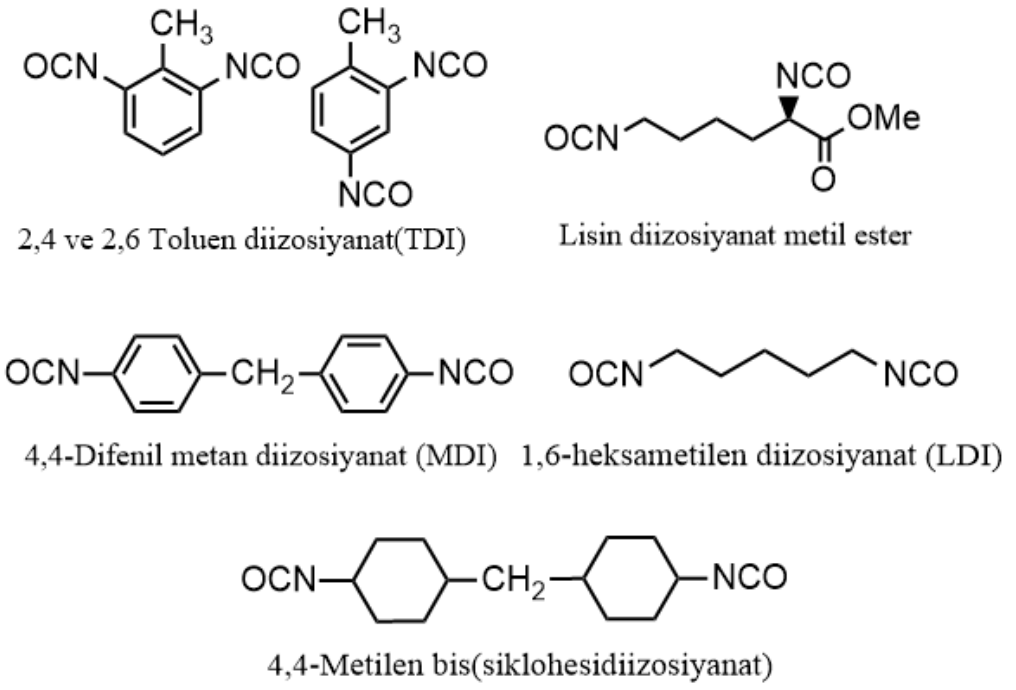
Poliüretanların imalatında ise genellikle alifatik ve aromatik olmak üzere iki farklı tip izosiyanat kullanılmaktadır. Aromatik izosiyanatların, alifatik olanlardan daha reaktif olmasının sebebi -NCO veya HXR' gruplarındaki sterik engellemenin reaktiviteyi önemli ölçüde azaltmasından kaynaklıdır. [2]

Aromatik izosiyanatlar, yapılara sert segmentler sağlar ve poliüretanların genel özelliklerini etkiler. Örneğin, toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenil diizosiyanat aromatik yapılar içerdiğinden ürünleri çoğunlukla sert ve termoset poliüretanlardır. Diğer diizosiyanatlara kıyasla nispeten düşük maliyetleri ve yüksek reaktiviteleri ile endüstriyel uygulamalar için tercih edilen izosiyanatlardır. Ancak aromatik izosiyanatların dezavantajlarından biri, UV ışığında düşük stabiliteleridir. İçerdikleri konjuge çift bağın etkisiyle, UV ışığında bozulurlar ve uzun süre UV ışığına maruz kaldıklarında genellikle kahverengi veya sarımsı renk tonlarına dönüşürler.

Heksametilen diizosiyanat (HMDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) gibi alifatik izosiyanatlar ise pigmentlerle iyi karıştıkları, parlaklık özelliklerini korudukları ve UV stabilize olmaları gibi avantajlarından dolayı kaplamalarda daha sık kullanılırlar. İzosiyanat sonlu gruplara sahip poliüretanlar genellikle hidrofobik, kimyasal olarak kararlı ve daha katı iken, hidroksil sonlu gruplara sahip poliüretanlar hidrofilik, dış etkenlere karşı hassas ve esnektir.

Poliüretan kaplama formülasyonlarında IPDI'nin izosiyanat olarak kullanılması, daha sert ve yüksek gerilme özelliklerine sahip kaplamaların elde edilmesini sağlar. Öte yandan, HDI kullanılmasıyla ise daha iyi kimyasal dirence sahip kaplamalar elde edilir. Bu durumun sebebi ise IPDI'ın viskozitesinin ve serbest monomer içeriğinin daha yüksek, çapraz bağlanabilirlik açısından da HDI bazlı olanlardan daha düşük olmasıdır. Poliüretan kaplama formülasyonlarında NCO/OH karışım oranı NCO/OH = 1 şeklinde olması kaplamaya optimum mekanik performans ve optimum kimyasal direnç sağlar. NCO/OH oranı değiştirildiğine ise birden azsa, OH işlevselliğinin bir kısmı reaksiyona girmediği için kaplamanın esnekliği artar, alt katmanlara daha iyi yapışır ve solvent ve kimyasal direnci azalır. NCO/OH oranı birden büyükse bu durumda NCO'nun bir kısmı reaksiyona girmediği için kaplamanın kuruması ve yüzeyin sertleşmesi için daha uzun süre gerekirken, ürün daha sertleşir, solvent ve kimyasal direnci artar, esneklik azalır ve alt tabakaya yapışma azalır. Kaplama formülasyonunda temel kural NCO/OH oranının 1,03 ile 1,05 arasında tutulmasıdır. [3]

İzosiyanatların bir çok çeşidi vardır. Yaygın kullanılan izosiyanatlar Şekil 1.5.'de gösterilmiştir.



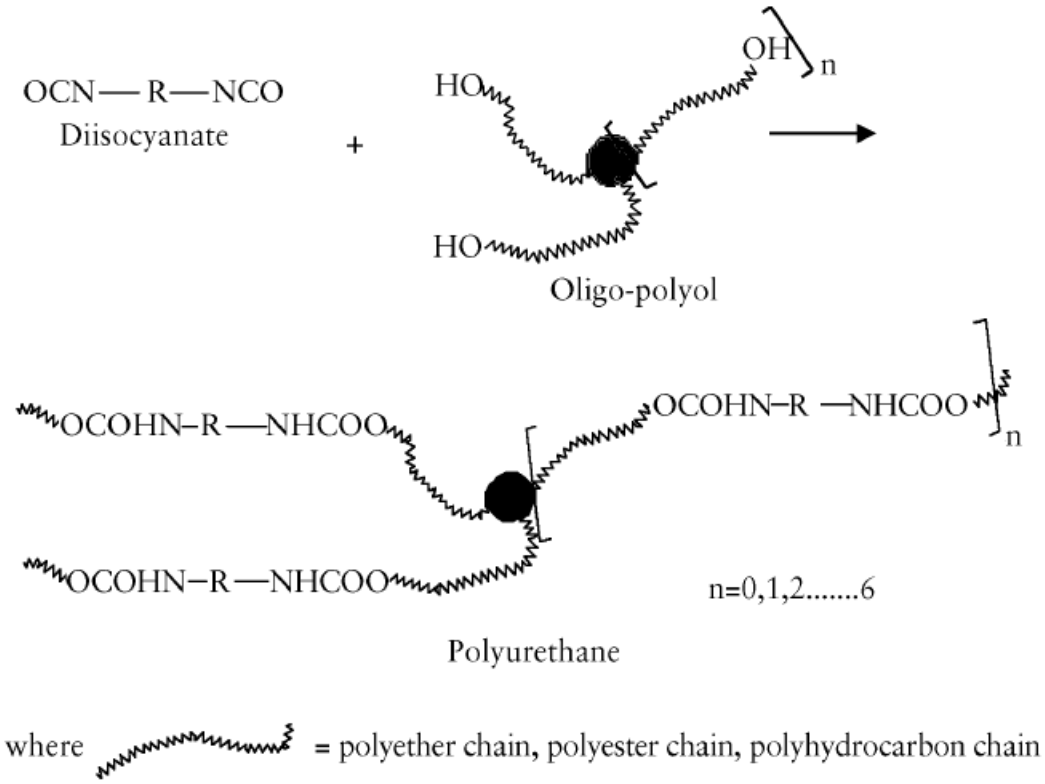
Şekil 1.5. İzosiyanat Çeşitleri [3]

1.2.2.2.Polioller

Polioller çoğunlukla polieterlerin, poliesterlerin ve polikarbonatların dihidroksil sonlu makroglikolleridir. Poliüretan sentezinde kullanılan oligo-polioller, 2-8 tane hidroksil grubu içerebilir. Poliüretanlarda kullanılan poliol blok, fizikokimyasal ve mekanik özelliklerinde önemli bir rol oynar. [4]

Poliüretanların imalatında kullanılan polioller yapısal açıdan iki gruba ayrılır. İlk grup, düşük moleküler ağırlıklı poliollerdir. Düşük moleküler ağırlıklı polioller, yüksek konsantrasyonda üretan grupları içerirler. Bu durum sert ve katı polimerlerin oluşmasını sağlar.

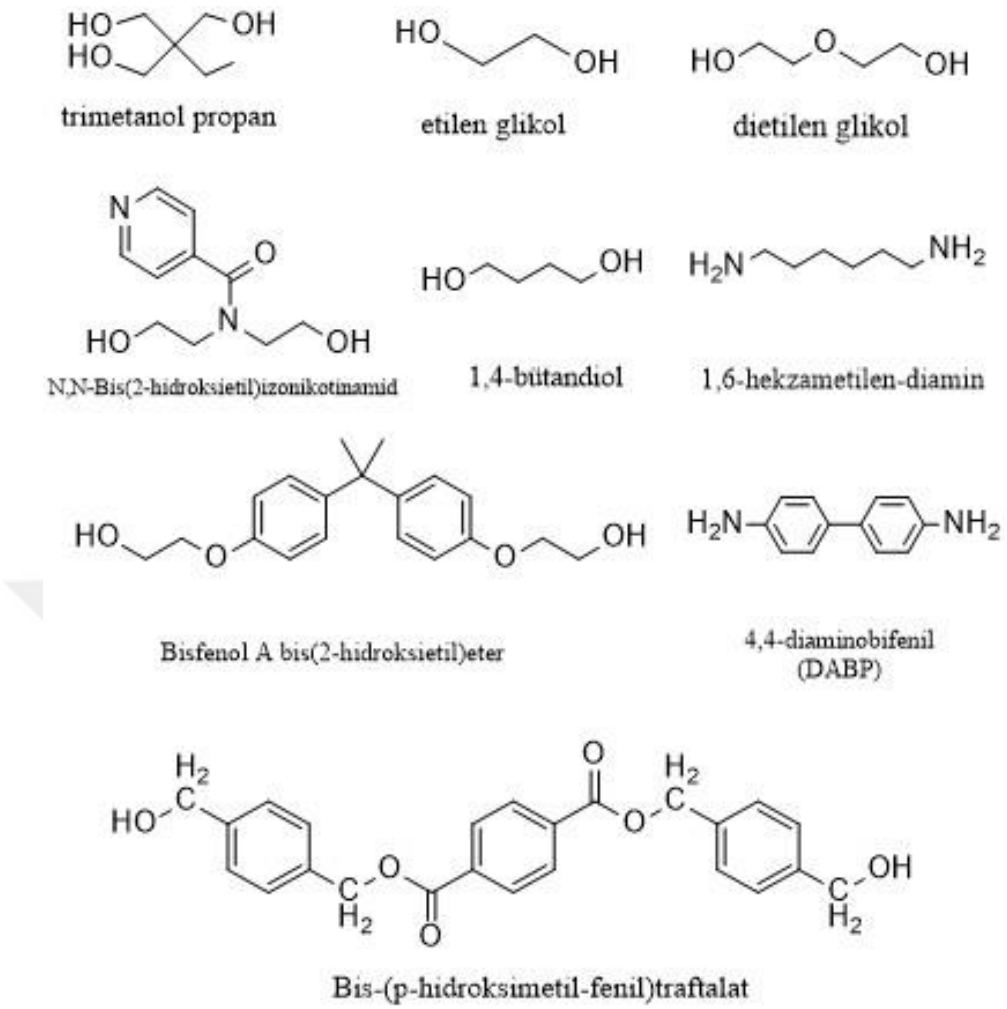
Poliüretan için ikinci poliol grubu, oligo-polioller olarak adlandırılan terminal hidroksil grupları ile düşük molekül ağırlıklı polimerleri yani maksimum MW'si 10.000 dalton olan oligomerleri içerir. Poliüretan için bir oligo-poliolün genel formülü Şekil 1.6.'da gösterilmiştir. [4,5]



Şekil 1.6. Oligo-poliol'ün Genel Gösterimi [42]

1.2.2.3.Zincir Uzatıcılar

Zincir uzatıcılar, poliüretanların bilinen elastomerik özelliklerini sağlayan, hidroksil veya amin ile sonlandırılmış düşük moleküler ağırlıklı reaktanlardır. Etilen glikol, dietilen glikol, 1,4-bütandiol, 1,6-heksandiol 4,4-diaminobifenil (DABP) ve Bis-(p-hidroksimetil-fenil)traftalat örnek verilebilir. (Şekil 1.7) 1,2-etilendiamin ve 1,6-heksametilen-diamin gibi diaminlerin zincir uzatıcı olarak kullanıldığı durumlarda üretan zincirleri üre grupları aracılığıyla uzatılır. Üretan zincirlerini uzatmak için aliftik aminler kullanılabilir. [1,6]



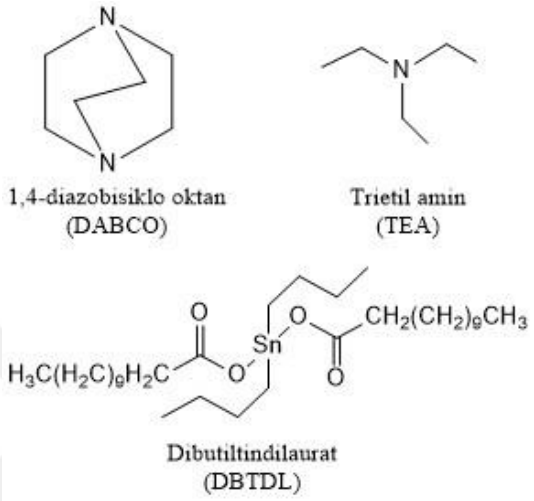
Şekil 1.7. Kullanılan bazı zincir uzatıcılar [1,6]

Zincir uzatıcılar ile çapraz bağlayıcıları ayıran önemli bir nokta ise; iki işlevli bileşiklerin zincir uzatıcılar olarak kabul edilirken, daha yüksek işlevselliğe sahip bileşiklerin çapraz bağlayıcı olarak kabul edilmesidir. Gliserol, trimetanol propan, glikoller ve diamin bileşikleri gibi farklı reaktivitelere ve işlevselliklere sahip bileşikler farklı çapraz bağlayıcılar olarak kullanılır. [1,6]

1.2.2.4.Katalizörler

Bir reaksiyonun yüksek hızda ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamak için reaksiyona katalizörler eklenir. Üretan köpükler söz konusu olduğunda ise katalizör, izosiyanatın aktif hidrojen bileşikleri ile kimyasal olarak birleşmesini, reaktanlarla aktifleştirilmiş bir kompleks oluşturarak sağlar.

Poliüretan sentezi için birçok etkili üretan katalizörü mevcuttur. En sık kullanılan katalizörler üçüncül aminler, 1,4-diazabisiklo oktan (DABCO), trietil amin (TEA), dibutiltindilaurat (DBTDL) ve dibutiltindioktanattır.(Şekil 1.8.) Bu bileşikler, farklı moleküler ağırlıklara ve hidroksil gruplarına sahip poliol bileşenlerine göre yüksek bir seçicilik sunar. [1,6]



Şekil 1.8. Kullanılan bazı katalizörler[1,6]

1.2.3. Poliüretan Çeşitleri

Poliüretan; kaplamalarda, yapıştırıcılarda, elastomerlerde, köpüklerde, kompozitlerde ve diğer işlenebilir malzemelerde kullanılan çok yönlü yüksek performanslı polimerlerden biridir.

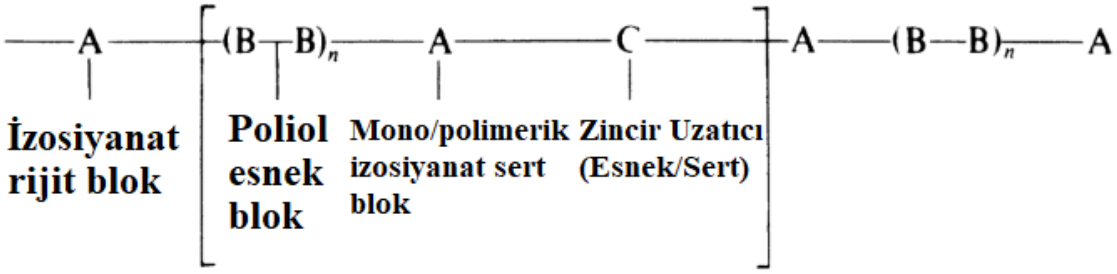
1.2.3.1. Poliüretan Kaplamalar

Optimum kimyasal direnç, mekanik ve fiziksel dayanıklılık ve ısı direncine sahip yüksek performanslı poliüretanlar; evsel, otomotiv ve diğer teknik kaplama malzemelerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Poliüretan kaplamaların formülasyonunda kullanılan izosiyanatın türü elde edilmek istenen kaplama malzemesinin özelliklerini belirlemektedir. HDI bazlı izosiyanat kullanılması durumunda kaplama malzemesi daha iyi kimyasal direnç gösterirken; IPDI kullanılması daha sert kaplama malzemesi üretimi sağlamaktadır.

Poliüretan nanokompozitler, nanokarbon parçacıkları ve inorganik nanopartiküller içeren nanokompozit kaplamaların formülasyonudur. Bu yapısı sayesinde hava koşullarına karşı olağanüstü direnç, kimyasal direnç, pH stabilitesi ve iyi aşınma ve mekanik özelliklere sahip bir kaplama malzemesi elde edilebilir.

1.2.3.2. Poliüretan elastomerler

Bir üretan elastomeri, Şekil 1.9'da gösterilen tipte bir doğrusal blok kopolimerdir. Bu parçalı polimer yapısı, üç temel yapı bloğunun (poliol, diizosiyanat ve zincir genişletici) modifikasyonu yoluyla özelliklerini çok geniş bir mukavemet ve sertlik aralığında değiştirebilir. Bu özellikler de malzemeye uzama, darbe dayanımı ve aşınma direnci kazandırır. Poliüretan elastomerler, tekerlek gibi endüstriyel ekipmanlarda, ayakkabı tabanlarında ve otomotiv sektöründe kullanılır. [7]



Şekil 1.9. Üretan blok kopolimerindeki temel birim

1.2.3.3.Poliüretan yapıştırıcılar ve bağlayıcılar

Poliüretan yapıştırıcılar, inşaat ve ulaşım gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, poliüretana eklenen katkı maddeleri sayesinde yapıştırıcı özellikler de kazandırılabilir. Poliüretana pigment eklenerek, boya endüstrisinde bağlayıcı olarak kullanılabilir.

1.2.3.4. Poliüretan köpükler

Poliüretanların ana tüketimi köpük formundadır. Poliüretan köpüklerin ana türleri esnek köpükler ve sert köpüklerdir. Bununla birlikte, esnek poliüretan levhalar, esnek kalıplanmış köpükler, reaksiyon enjeksiyonlu kalıplama (RIM), iki bileşenli formülasyonlar vb. gibi poliüretan köpüklere başka sınıflandırmalar da atfedilebilir. Sıcaklık ve ses yalıtımı sağlamak için kullanılan sert poliüretan köpükleri, dondurucu ve buzdolaplarında, duvarlarda, çatılarda ve benzeri yüzeylerde kullanılır. Bu köpüklerin hücreleri, su, köpük oluşturan katkı maddeleri veya gaz ile doldurularak genişlemeleri sağlanır. Diğer yandan, otomobil koltuklarında ve mobilyalarda yaygın olarak kullanılan yumuşak poliüretan köpükler, düşük yoğunluklu ve dayanıklı yapıya sahiptirler. Poliüretan köpükler, çeşitli işlemlerin birleşimi ile genişletilmiş malzemelerdir. İlk olarak, reaktanlar birbirine karıştırılır, ardından izosiyanat ve poliol arasındaki reaksiyon ile bir polimerizasyon ve izosiyanat ve su arasındaki reaksiyon ile genleşme olayı neredeyse aynı anda gerçekleşir. Poliüretan tüketimi içerisinde Poliüretan köpükler küresel poliüretan tüketiminin %67'sine karşılık gelmektedir. [8]

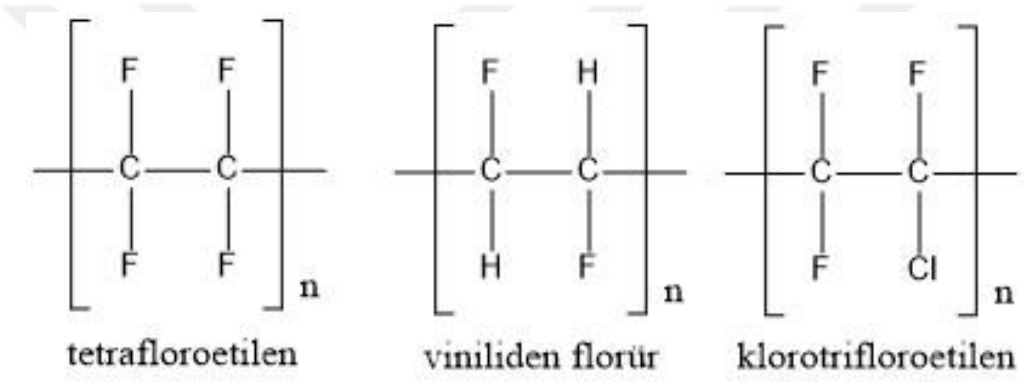
1.2.4.Poliüretanların Uygulama Alanları

Poliüretan malzemeler, birçok farklı uygulama alanında kullanılmaktadır, bunlar arasında kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar, yalıtım malzemeleri, elastomerler, boyalar, otomotiv ve tekstil endüstrisi yer almaktadır. Poliüretanın ana uygulama alanı ise mobilya endüstrisi iken diğer uygulama alanları otomotiv üretimi için poliüretanlar; koltuk yastıklaması, rijit poliüretan köpükler; bina ve buzdolaplarının ısı yalıtımında, soğuk hava depolarında, boru izolasyonunda, frigorifik taşımacılıkta, kimya ve gıda endüstrisinde ısı yalıtımında, poliüretan elastomerler; ayakkabı, spor ayakkabı, lastikler ve poliüretan yapıştırıcılar; sızdırmazlık ürünleri, kaplamalar ve elyaflar gibi özel uygulamalara sahip poliüretan grupları kullanılır.

Yüksek üretim hızları, enerji verimliliği ve özelliklerin çok yönlülüğü, poliüretanları ince film kaplamalar, optik fiberler için koruyucu kaplamalar dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanım için ideal malzemeler haline getirmiştir. [6]

1.3.Florlu Polimerler

1938'de yaygın adı ile Teflon olarak bilinen politetrafloroetilenin (PTFE) keşfinden bu yana, florlu polimerler, geliştirilmiş performans malzemelerine olan artan talep nedeniyle yoğun araştırma ve geliştirme konusu olmuştur. Florlu polimerler, güçlü karbon-karbon bağları ve kararlı karbon-flor bağları tarafından oluşturulan kimyasal omurgaları sayesinde ilginç özelliklerin bir kombinasyonuna sahip benzersiz bir malzeme sınıfını oluşturur. Ticari olarak temin edilebilen en yaygın flor polimerleri (floropolimerler), tetrafloroetilen, viniliden florür ve klorotrifloroetilen monomerlerine dayanır.(Şekil 1.10) [9]



Şekil 1.10. Ticari olarak kullanılan floropolimerler

Flor elementi; yüksek elektronegatiflik, düşük polarize edilebilirlik ve küçük Van der Waals yarıçapı (1.32 Å) ile karakterize edilen özel elektronik yapısına sahiptir. Bu özelliklerden dolayı, florlu gruplar içeren polimerler, florsuz muadillerine kıyasla yüksek termal kararlılık, hava koşullarına karşı kararlılık, düşük sürtünme katsayısı ve daha düşük yüzey enerjisi gösterirler.[10,11,25] Ayrıca, florlu polimerler kimyasal olarak kararlıdır ve inerttir veya nispeten reaktif değildir. Flor, klorüre kıyasla daha fazla stabiliteye neden olduğundan, flor içeriği arttıkça reaktivite genellikle azalır.

Genel olarak (1) perfloropolimerler, benzer hidrokarbon polimer yapılarındaki tüm hidrojen atomlarının flor atomları ile değiştirildiği ve (2) kısmen florlanmış polimerler olarak hem hidrojen hem de flor atomlarının belirli durumlarda ilave elementlerle birlikte polimer yapılarında kaldığı olmak üzere iki türe ayrılırlar. [9]

Florlu parçaların polimerlere dahil edilmesi ise farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir: (1) florlu birimin ana zincire katılımı; (2) florlu türevler ile polimer terminallerinin modifikasyonu; ve (3) polimer yan zincirlerinin florlanması. Yan zinciri florlanmış polimer blok, florlanmamış bloğa birleştirildiğinde, blok kopolimer oluşur. [12,25]

İlk yöntemde olan ana zincir florlu polimerlerdeki flor atomları, monomerin ana zincir yapısına katılmaktadır. Örneğin polieter üretan sentezlerek ana zincirine flor atomları katılmıştır. Ana zincirdeki flor dağılımı ise tavlama, döküm solventi ve döküm durumuna bağlıdır. [12]

İkinci yöntemde uç kapaklı florlu polimerlere örnek olarak, floroalkil uç gruplarına sahip doğrusal polietilenler, kısmen florlu asiklik olefinlerin varlığında siklododekanın halka açma metatez polimerizasyonu ve ardından omurgadaki çift bağların indirgenmesiyle hazırlanması verilebilir. İki perflorlu uca sahip polietilenler, eriyik yüzey gerilimini düşürmek için en etkili olanlardır. [12]

Üçüncü yöntem olan yan zincirli florlu polimerlerle yapılan bir çalışmada, poli(floroalkil'e ikame edilmiş akrilat) sentezlenerek yan gruplara flor atomu katılması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üzerlerinde farklı frekanslarda geniş bir sıcaklık aralığında dielektrik ölçümler yapılarak üç gevşeme noktası belirlenmiştir. Bunlar gevşeme noktaları, cam geçiş sıcaklığının üzerinde uzun segmentlerin yeniden oryantasyon hareketine, amorf bölgedeki karbonil gruplarının dönme hareketine ve floroalkil yan zincirlerinin iç hareketine bağlanmıştır. [12]

Floropolimerler, düşük sürtünme katsayısı, düşük yüzey gerilimi, yağ ve su iticiliği, yapışkan olmayan doğası ve kirlenme önleyici özellikleri gibi benzersiz özelliklerinin yanı sıra aşırı koşullarda olağanüstü termal ve kimyasal stabiliteleri gibi ek avantajları nedeniyle fonksiyonel kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır.[13-15,25]

Küçük boyutlarından dolayı, flor atomları florlanmış bir karbon atomunu herhangi bir sterik stres olmadan koruyabilir. Bu, düşük moleküller arası kuvvete ve dolayısıyla floro-polimerlerin düşük yüzey gerilimine neden olur ve özellikle korozyona karşı koruma özellikleri kazandırmak için yüzey kaplamalarındaki uygulamaları için oldukça avantajlıdır. Ancak florlu monomerin ana dezavantajı nispeten yüksek maliyetidir. Bu nedenle, makul bir yüzey enerjisi korunurken florlu monomerlerin içeriği en aza indirilmelidir. [13]

1.4.Nanokompozit Kaplamalar

Hibrit malzemeler, iki ya da daha fazla bileşenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve kullanılan malzemelerin performansını iyileştirmek veya yeni özellikler kazandırmak için tasarlanmış malzemelerdir.

Geleneksel bir kompozit malzeme, sürekli bir faz olan matris ve bu matrisi güçlendiren takviye fazdan meydana gelir. Polimer matrislerde yaygın olarak kullanılan takviye maddeleri arasında cam, karbon ve aramid elyafları yer alır. Takviye elemanları tanecik, kıl, pul veya lif formunda olabilir.

Matris, polimerik, metalik veya seramik malzemelerden oluşabilir. Genellikle termosetler tercih edilse de, termoplastikler ve ısıyla sertleşen polimerler de matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. İnorganik malzemeler olan cam ve seramikler serttir ancak darbelere karşı dayanıksızdır, yani kırılgandırlar. Buna karşılık, organik polimer ve oligomerler esneklik sağlar. Ancak, organik polimerler genellikle ısıya karşı dengesizdir ve doğal olarak bozunma eğilimi gösterir. İnorganik malzemeler ise optik özellikleri yanında iyi mekanik ve termal kararlılığa sahiptir. Organik bileşenler, esneklik, tokluk, hidrofobiklik ve yeni elektronik veya optik özellikler sunar.

Organik-inorganik hibrit malzemeler, organik ve inorganik bileşenlerin istenen kombinasyonlarına sahip olabilir. Bu nanokompozit malzemelerin sunduğu yeni ve farklı özellikler nedeniyle, organik/inorganik hibrit malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve kullanımı, malzeme biliminde hızla büyüyen bir araştırma alanı olmuştur. Ancak, inorganik malzemeler için geleneksel işleme koşulları genellikle yüksek sıcaklık gerektirir ve yüksek sıcaklıklarda organik bileşiklerin yapısını korumak zordur. Bu sebeple, şartları yumuşatılmış sol-jel işlemi, organik/inorganik hibrit malzemelerin üretiminde önemli hale gelmiştir. [16,17]

Hibrit malzemeler iki türlü sınıflandırılır;

I. Organik-inorganik hibrit polimer malzemeleri (OIP), inorganik yapıların karbon ana zincire bağlandığı malzemelerdir.
II. İnorganik-organik hibrit polimer malzemeleri (IOP), ana zincir üzerinde organik ve inorganik yapıların fonksiyonel gruplarının çapraz bağlanmasıyla oluşurlar. [16,25]

1.4.1. Nanokompozit Malzemeler

Polimer nanokompozitler veya nano dolgulu polimerler, polimer matris içerisinde fiziksel karıştırma veya kimyasal polimerizasyon teknolojileriyle üretilmiş, nano ölçekli (10-100 nm) homojen dağılımlı organik veya inorganik dolgu maddeleri içeren malzemelerdir. Bu dolgu maddeleri, çeşitli doğal veya sentetik polimerler içerisine yerleştirilmiş parçacıklar, katmanlı malzemeler, lifler veya kümeler olabilir. Bu kompozitler, performanslarını artıran belirgin fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.

Dolgu maddeleri sayesinde kendi kendini temizleyebilme, kendi kendini onarabilme, antibakteriyel özellik, ısı, korozyona ve UV ışığına karşı direnç, aleve karşı dayanıklılık, yüksek mekanik dayanım gibi kazandığı özellikler; [10,16,18] bu polimerlere uzay, havacılık, otomotiv endüstrisi, elektronik, tıbbi ekipman ve tüketim mallarında kullanılmaktadır. Ayrıca, endüstride ve akademik dünyada, yığın halinde veya fonksiyonel ince filmler olarak kullanılan çeşitli nano dolgulu polimer türleri yaygın biçimde tercih edilmektedir. [16]

1.4.1.1. Nanokompozitlerin Üretiminde Kullanılan Bileşenler

Nanokompozitler, temel olarak dolgu ve matris adı verilen iki ana bileşenden oluşur. Nanokompozit üretiminde kullanılan nanotanecikler, nanotüpler ve nanolifler başlıca dolgu malzemeleridir.

Nanotanecikler: Boyutları 100 nm veya daha küçük olan taneciklere genel olarak nanotanecikler denir. Nanotaneciklerin üretimi sırasında, katı halindeki makromoleküllerin boyutları küçültülür, bu süreçte atom ve molekülleri etkilenir ve makro halleriyle kıyaslandığında farklı davranışlar gösterirler. Boyutları küçüldükçe tanecikleri oluşturan atom ve moleküller arasındaki bağlar farklılaşmakta ve taneciklerin yüzeylerindeki atom ve molekül sayıları artmaktadır.

Nanotaneciklerin boyutları sayesinde daha kolay emildiklerinden dolayı daha üstün difüzyon ve hapsolma özelliklerine sahip olmalarının yanında daha üstün yapısal, ısıl, elektromanyetik, optik ve mekanik özelliklere sahip olmalarıyla, başlangıç malzemelerinden etkilenmesine rağmen başlangıç malzemelerinden daha üstün özelliklere sahip olmasını sağlar.

Nanotanecikler, özel özellikleri nedeniyle yüzey aktif maddeler, aşınma direnç katkıları, süper iletkenler, yüksek katalizörler, özel optik malzemeler, ilaç taşıyıcı sistemler ve özel teşhis araçları gibi çeşitli farmakolojik ve teknolojik ürünlerin üretiminde kullanılırlar.

Nanotaneciklerin üretimi, aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlara dayanır. Yukarıdan aşağı yaklaşımda, genellikle hacimsel malzemelere dışarıdan mekanik enerji uygulanarak malzemelerin nano boyuta indirildiği yöntemler kullanılır. Aşağıdan yukarı yaklaşımda ise atomik ve moleküler boyutlardaki yapılar kimyasal reaksiyonlarla büyütülerek nanotaneciklere dönüştürülür.

Nanotaneciklerin üretiminde en yaygın yöntemler arasında, asal gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar biriktirme, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri bulunmaktadır. [16]

Nanotüpler: Nanotüp, nanometre boyutundaki son derece ince tüp şeklindeki yapıların genel adıdır. Nanotüp uygulamaları arasında en yaygın olan malzeme karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler, çapları 1-100 nm arasında değişen uzunluklarda olan milimetrik tüplerdir. Bu nanotüpler, sağlam mekanik özelliklere ve yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle, karbon nanotüpler, dayanıklılık gerektiren uygulamalarda ve yüksek elektrik iletkenliği sayesinde iletken malzemelerin üretiminde kullanılır. Başka bir nanotüp uygulaması ise, içleri boş olmaları ve biyolojik olarak uyumlu olmaları nedeniyle, kontrollü ilaç salınımı uygulamaları, kemik implantları ve koruyucu kaplamalar gibi alanlarda yaygın olarak kullanılan aluminosilikat kil nanotüplerdir. [16]

Nanolifler: Çapları genellikle 0,5 nm altındaki liflere verilen genel addır. Molekül oryantasyonları ve mekanik özellikleri oldukça iyi olmasının yanında yüzey/hacim ve yüzey/kütle oranları da yüksektir.

Nanoliflerin üretiminde elektro çekim (electrospinning), fibrilasyon, eriterek serme (melt blowing) ve bikomponent lif üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerin içinde en güvenilir olan yöntem elektro çekim yöntemidir. Bu lif çekim yönteminde lif çekilecek polimer uygun bir çözücü kullanılarak çözülür ya da ısı yardımıyla eritilirek, şırınga yardımıyla toplama yüzeyine püskürtülmesi suretiyle hazılanır. Poliamid, polilaktit, selüloz türevleri, polietilenoksit, polimer karışımlar ya da katı nanopartiküller içeren polimerler bu yöntem ile üretilebilmektedir.

Nanolif üretiminde kullanılan bir diğer yöntem olan eriterek dökme yönteminde, üretilen liflerin çapları (1 mikron ve üzerinde) kalın olup, liflerin uzunluğu değişken olduğundan, elde edilen liflerin mukavemetleri düşüktür. Eriterek dökme yönteminde, polimer eritilir ve sonra süzülerek pompa yardımıyla lif çekim başlıklarına gönderilir. Bu sırada, toplayıcı bant üzerinde lifler püskürtülürken, lifler aynı zamanda hava ile inceltilir.

Bikomponent yöntemi, nanolif üretmek için, asıl nanolif üretilecek polimerle birlikte sonradan çözülerek ortamdan uzaklaştırılabilecek bir polimerin geleneksel çekim yöntemleriyle bir araya getirilmesini içerir. Çözünebilir polimer, ortamdan uzaklaştırılarak nanolifler elde edilir.

Nanokompozit üretiminde en yaygın olarak kullanılan polimer matrisler arasında polivinilklorür, poliüretan, politetrafloroetilen, polivinil alkol, polipropilen, polietilen, poliamid ve poliester gibi termoplastik polimerler bulunmaktadır. Polimer matrislere eklenen çok düşük yoğunluktaki nanotanecikler bile polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli artışlara neden olabilir. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik performansı, esnek yapısı ve düşük yoğunluğu, nanokompozit üretiminde sıkça tercih edilmelerinin sebepleri arasındadır. [16]

1.4.1.2. Nanokompozitlerin Üretimi

Başarılı bir kaplama, polimer nanokompozitin özgün özelliklerinin yanı sıra malzemeyi farklı türdeki substratlar üzerine biriktirmek için uygulanabilen teknolojileri de gerektirir. Bu, malzemenin işlenebilirliği, yüzey homojenliği, farklı fazlar arasındaki yapışma, kalınlık kontrolü ve toksik olmama gibi iyi bir kaplama kalitesi sağlamak için çeşitli koşullara uyum gerektirir. Polimer zincirleri, genellikle yüksek sıcaklıklarda veya enerjilerde gerçekleştirilen buharlaştırma işlemleri sırasında kolayca zarar görebilir. Bu nedenle, polimer nanokompozitler için uygun bir kaplama tekniği genellikle düşük bir çökeltme sıcaklığı gerektirir. [19]

Genel olarak, polimer nanokompozitler için uygun kaplama teknikleri dört ana grupta sınıflandırılabilir:

(1) fiziksel buhar biriktirme (PVD)
(2) kimyasal buhar biriktirme (CVD)
(3) kimyasal ve elektrokimyasal biriktirme
(4) rulodan ruloya (R2R) döküm biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme (PVD): Bu yöntemde, hedef maddenin buharı üretilir ve düşük basınçlı bir odada (0,1-10 Pa) bulunan alt tabakanın yüzeyinde yoğunlaşarak ince bir film oluşturur.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD): Bu yöntemde, yüksek sıcaklıklarda bir ısıtma işlemi ve buhar fazındaki kimyasal reaksiyonlarla katı hedef malzemeden buhar üretilir. Bu biriktirme işlemi, tozların veya filmlerin oluşumuna yol açan homojen gaz fazı veya heterojen kimyasal reaksiyonları içerir. Ancak, yüksek sıcaklıklar, katı hedeflerin kimyasal yapısının değişmesine neden olur ve sonuç olarak orijinal malzemeden farklı özellikler elde edilir. HWCVD ve HFCVD, düşük maliyetleri nedeniyle diğer kaplama tekniklerine kıyasla sıkça kullanılan iki CVD cihazıdır. HWCVD, HFCVD'ye göre daha düşük filament sıcaklıkları gerektirir ve bu nedenle polimer nanokompozitlerin biriktirilmesi için daha uygundur.

Kimyasal ve elektrokimyasal biriktirme: Bu kaplama teknolojisi genellikle iki adımdan oluşur: (1) Hedef öncüller, katodik veya serbest radikaller gibi aktif monomerler haline getirilir ve (2) aktif monomerler, katoda (çalışan elektron kaynağı ve hedef substrat) yayıldıktan sonra yavaşça substratın yüzeyinde birikir. Bu yöntemler, elektrokaplama ve çözelti analizi için kullanılabilir. Bu biriktirme yöntemlerinin temel amacı, polielektrolit matrisine uygulanan bir giriş voltajı veya indirgeyici maddeler aracılığıyla öncüleri aktif türlere indirgemektir. Bu ön koşula dayanarak, iletken polimer matrisi için en yaygın olarak kullanılan iletken polimerler, polianilin (PANI), politiyofen (PTh), polipirol ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi malzemelerdir.

Rulodan ruloya işleme biriktirme (R2R): Bu yöntem, yüksek üretim kapasitesine ve düşük maliyete sahip endüstriyel bir kaplama teknolojisidir ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) gibi düz cihazların üretiminde kullanılır. Sıvı, kalınlığını ve homojenliğini kontrol etmek için bir çift döner silindir arasındaki boşluğa akar. R2R, "kesintisiz" bir kaplama işlemidir ve diğer kaplama teknikleriyle birleştirilebilir.[19]

1.4.1.3. Polimer Nanokompozit Malzemeler

Organik kaplama prosesleri, uzun bir süredir endüstriyel ortamlarda metalleri aşındırıcı ortamlara karşı korumak amacıyla O_2 ve H_2O gibi aktif türlere karşı fiziksel bir bariyer görevi görmektedir. Son zamanlarda, hibrit organik-inorganik kaplamalar üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Bu kaplamalar, polimerlerin esnekliğini ve işlenme kolaylığını inorganik malzemelerin sertliğiyle birleştirir ve çeşitli alt tabakalara başarıyla uygulanır. Bu avantaja sahip önemli bir diğer malzeme ise kilin yanı sıra SiO_2'dir.Silika(SiO_2) yeryüzünde yaygın olarak bulunma, basit hazırlama, istikrarlı performans ve düşük fiyat avantajlarından dolayı cam, seramik, refrakter, kauçuk, elektronik, kimya, inşaat ve tıp gibi çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyetli SiO_2 nanoparçacıklarının polimerlere dahil edilmesi, termal özellikleri, mekanik özellikleri, korozyon önleyici, aşınma direncini, bariyer özelliklerini ve elektronik paketleme özelliklerinin özelleştirilmesini önemli ölçüde iyileştirebilir. Bu nedenle silika, UV ile kürlenebilen hibrit kaplamalarda yaygın olarak kullanılan bir maddedir. [19-21]

1.4.2. Sol jel yöntemi

Sol-jel yöntemi hibrit materyalleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan temel bir tekniktir. İlk adım olarak, çözelti hazırlanır. Ardından, jelleşme ve çözücünün sistemden uzaklaşmasıyla, küçük moleküllerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir, sonuç olarak polimerik yapılar oluşur. Sol-jel yönteminde, kolloidal parçacıkların dispersiyonu ile ‘sol’ yani çözeltiler, ‘jel’ ise sol’ ün birleşmesiyle oluşan birbirine bağlı polimerik ağ yapılardır.

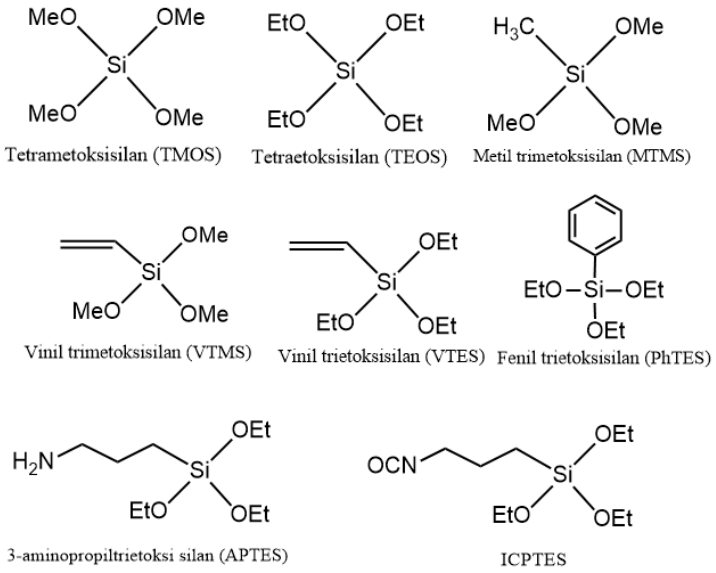
Sol-jel yönteminde, istenilen özelliklere sahip malzeme için gerekli başlangıç bileşiklerini içeren bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerde kullanılan ve sol-jel Ajanı olarak da adlandırılan 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) gibi bir çok metal-organik öncü bulunur. Şekil 1.11’de kaplama uygulamasında kullanılan TEOS ve VTMS gibi farklı sol-jel örnekleri gösterilmiştir. Bu öncüler etanol gibi uygun bir çözücü içinde bir katalizör kullanılarak veya kullanılmadan hidrolizini ve yoğunlaştırıldıktan sonra çözeltinin viskozitesi artmasıyla Si-O-Si bağları oluşturarak ağ şeklinde bir jel oluşur.

Böylece ilk olarak hidroliz reaksiyonu, daha sonraki basamaklarda ise kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilir.

Çözeltinin sol'e dönüşümü; polimerlerin veya ince kolloidal partiküllerin oluşmasıyla gerçekleşir. Daha sonra reaksiyonlar jel oluşumuna neden olurlar. Jelin düşük sıcaklıklarda sertleşmesiyle kaplama, fiber çekme ve hacimli parçaların şekillendirilmesi mümkündür. Ancak genellikle, istenen malzeme, şekillendirilmiş jelin yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilir. Bu şekilde elde edilen ürünlerin şematik gösterimi Şekil 1.13.'de mevcuttur. [22,23]

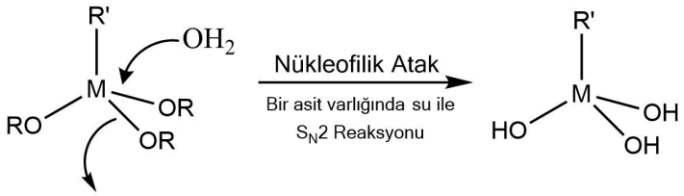
İlgili literatür ise sol-jel reaksiyonunun, farklı reçinelerin termal stabilitesini ve karbon içeriğini arttırmada büyük ölçüde kullanıldığını göstermektedir. [24]

Genel olarak sol-jel işlemi Şekil 1.12.'de gösterildiği gibi dört aşamaya sahiptir: İlk olarak hidroliz gerçekleştirilir. İkinci adımda, monomerlerin zincir ve parçacıkları oluşturması için yoğunlaştırılır ve polimerizasyonu gerçekleştirilir. Üçüncü adımda, parçacıkların büyütülür ve son adımda polimer yapıların yığılarak oluşum gerçekleştirir.Oluşum aşamasının tamamlanmasıyla sıvı ortam boyunca uzanan, şişme ve jel oluşumuyla sonuçlanan ağlar meydana gelir. [22]

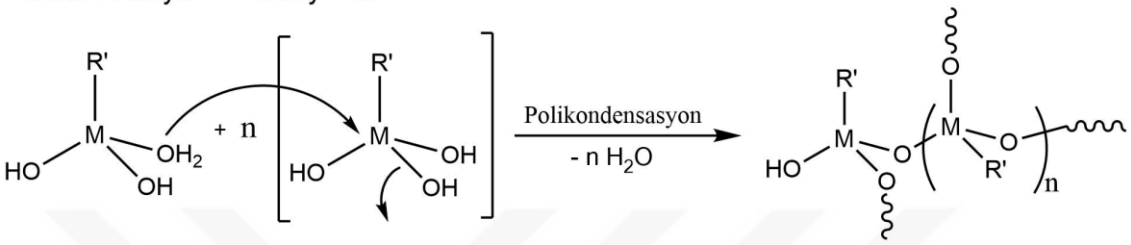


Şekil 1.11. Kaplama uygulamasında kullanılan farklı sol-jel örnekleri [22]

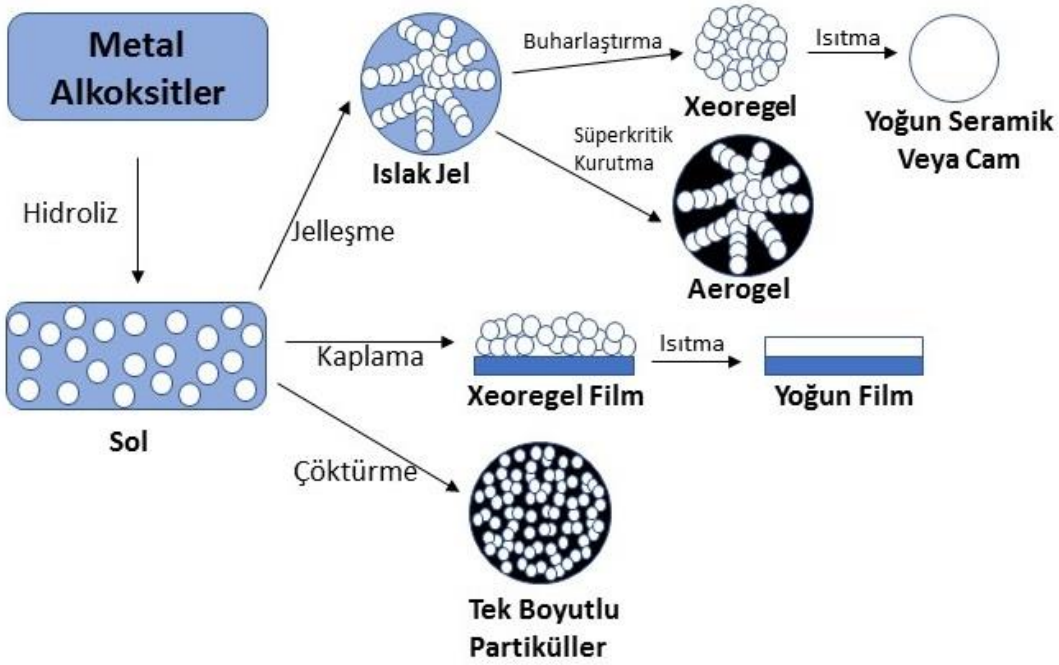
Hidroliz Reaksiyonu:



Kondensasyon Reaksiyonu:



Şekil 1.12. Sol-jel hidrolizi ve yoğuşma polimerizasyon reaksiyonu [25]



Şekil 1.13. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [17]

Farklı organik bileşenlerle bir araya getirilen silikon bazlı çeşitli metal alkoksitler, geçiş metali alkoksitleri de dahil olmak üzere alüminyum, titanyum ve zirkonyum gibi çeşitli metal alkoksitler, sol-jel reaksiyonlarında öncü olarak kullanılmıştır. Silikat içermeyen metal alkoksitler için, genellikle hidroliz ve yoğuşma için katalizör gereksinimi olmamaktadır, çünkü çok reaktiftirler. Ancak, hidroliz-yoğuşma reaksiyonlarında oluşan uçucu yan ürünlerin kaybı nedeniyle, numune büzülmesini kontrol etmek zor olabilir. Alkil grubunun özellikleri, çözücü, sıcaklık, su-alkoksit molar oranı, asit veya baz katalizörlerinin varlığı gibi faktörlerin hidroliz reaksiyonunu etkilediği bilinmektedir. [25]

Sol-jel yöntemi metallerin ve tarihi eserlerin korozyona karşı korunması, polimer ve porselen gibi malzemelerin kimyasallara ve neme karşı dayanıklılığının arttırılması, gaz geçirgenliğinin (CO_2, O_2 gibi) azaltılması, yüzey sertliği ve dayanıklılığının arttırılması, plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması gibi otomotiv, gıda, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sahalarında günümüzde yaygın olarak pek çok kullanım alanına sahiptir. [26]

1.4.2.1.Sol-jel Metodunun Farklı Sentez Yolları

Sol-jel yöntemi, inorganik polimerizasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Hibrit sol-jel malzemelerinin sentezi için bir dizi yol mevcuttur ve bunlardan bazıları şunlardır:

(a) Düşük moleküler ağırlıklı organo alkoksisilanlar, organik grupların Si–C bağı yoluyla inorganik bir ağ içerisine dahil edildiği sol-jel reaksiyonu için bir veya daha fazla öncü olarak kullanılabilir.

(b) İşlevselleştirilmiş oligomerler veya polimerler, organik ve inorganik faz arasında kimyasal bağ ile sonuçlanan metal alkoksitlerle birlikte yoğunlaşabilir.

(c) Bir polimer matrisi içinde inorganik türlerin yerinde oluşumu.

(d) İç içe geçen ağlar ve aynı anda inorganik ve organik fazlar oluşumu.

(e) R' bir epoksi grubu gibi polimerize edilebilir bir grup olduğu öncü olarak trialkoxysliane R'Si(OR)$_3$'ün kullanılması. İnorganik ağ içinde fotokimyasal veya termal kürleme ile organik bir ağ oluşturulabilir.

(f) Büyük ölçekli büzülmeyi önlemek için tüm karışım bileşenlerinin ya silika ağına ya da organik polimere katkıda bulunacağı şekilde ortak çözücü olarak polimerize edilebilir monomerlerin kullanılması. [25]

1.4.2.2.Sol-jel Metodunun Avantajları

Sol-jel işleminin avantajları şunları içerir:

(1) moleküler olarak uyarlanmış, genellikle sıvı bileşiklerin kullanımı nedeniyle yüksek homojenlik;

(2) kimyasal olarak hazırlanmış ön maddenin kullanılması sayesinde yüksek saflık;

(3) enerji tasarrufu sağlayan daha düşük işlem sıcaklıkları, kristalleşme ve faz ayırma riskinin azaltılması ve seramikler ile organik bileşikler ve polimerler gibi düşük sıcaklıklı malzemeler arasındaki kombinasyonlar;

(4) yeni kristal fazların ve yeni kristal olmayan katıların hazırlanması;

(5) lifler, filmler ve aerojeller (qv) gibi özel ürünler;

(6) sol oluşumunun ilk aşamalarından itibaren ağ oluşumunu manipüle ederek malzemelerin ultrastrüktürel (ince yapısal) kontrolü;

(7) karmaşık geometrilerin ve yüzey replikasyonunun sağlanabileceği net şekilli optiklerin üretilmesi ve azaltılmış taşlama ve parlatma işlemlerini içeren hafif optiklerin oluşturulması;

(8) daha düşük termal genleşme katsayıları, daha düşük uv kesme ve daha yüksek optik iletim gibi geliştirilmiş fiziksel özelliklere (tamamen yoğun silika) sahip malzemelerin hazırlanması;

(9) katkıların kontrollü kimyasal doping ve oksidasyon durumlarında organik bileşikler ve polimerler kullanılarak emprenye edilmesine izin veren şeffaf gözenekli malzemelerin (gözenekli silika) hazırlanması ve dereceli kırılma indisinin üretilmesi gibi avantajları bulunmaktadır. [27]

1.5. UV Işınları ile Hazırlanan Kaplamalar

UV kürleme yöntemi, sıvı bir formülasyonu hızla katı bir kaplama tabakasına dönüştürmeye olanak tanır. Başlatıcılar çeşitli tiplerde olabilir, bunlar arasında katyonlar, anyonlar veya radikaller bulunabilir. UV ile kürlenmiş kaplamaların çoğu, radikal oluşturan fotobaşlatıcılara dayanmaktadır. [25]

UV kürlenebilir inorganik/organik hibrit kaplamaların hazırlanması için karıştırma yöntemi, sol-jel işlemi, interkalasyon ve in-situ reaksiyon olmak üzere başlıca dört yöntem uygulanmaktadır.

Karıştırma yöntemi, organik kaplama bileşimleri ve inorganik nanoparçacıkların homojen bir karışımını elde etmek için çeşitli fiziksel veya kimyasal araçların kullanılmasıdır. Ardından UV ışıması, sıvı kaplamaları inorganik/organik hibrit filme dönüştürür. Hibrit malzemeleri hazırlamanın kolay yöntemlerinden biri olan harmanlama yönteminin proses özelliği sırasıyla inorganik nanoparçacıkların ve organik monomerlerin hazırlanmasıdır. İnorganik nanoparçacıkların, organik matriste harmanlanmadan önce partikülsüz yüzey modifikasyonu ile işlemden geçirilmeleri oldukça gereklidir. Daha sonra iki karışım karıştırılıp UV ışıması ile inorganik/organik hibrit filme dönüştürülür. Karştırma yöntemi kolay bir yol olmasına rağmen, bazı polimerler inorganik partiküllerle kötü uyumluluğa sahip olduğundan, inorganik parçacıkların katkı maddesi miktarı büyük olamaz. Aksi takdirde kaplamaların özellikleri olumsuz etkilenecektir.

Sol-jel prosesi ise inorganik öncü olarak metal veya metal olmayan alkoksil bileşiğinin kolloidal bir çözeltiye dönüştürülmesini, monomerlerin polimerizasyonunu, monomerlerin varlığında hibrit ağ yapısının oluşumunu, fotobaşlatıcıları ve UV ışıması altında diğer fonksiyonel bileşenleri içerir. Uygun deneysel koşul altında jel oluşumu sırasında faz ayrımı oluşmazsa organik/inorganik hibrit malzemeler hazırlanabilir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılmıştır ve bu yöntemin ayrıntıları Bölüm 1.4.'de verilmiştir.

Ara katman yöntemi, UV ile kürlenebilen organik/silikat hibrit kaplamaların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kil, grafit, silikatlı mineral ve fosfor trisülfür kompleksi gibi bazı inorganik bileşikler nanometre ölçeğinde tipik katmanlı yapı özelliklerine sahip olduğundan hibrit malzemelerde inorganik faz öncüleri olarak kullanılabilir. Monomerler organik fazlar olarak inorganik ara katmanlara eklenebilir. Hibrit film, monomerlerin polimerizasyonundan sonra elde edilebilir.

Hibrit kaplamaların son yöntemi olan in-situ reaksiyonu, inorganik nanopartiküllerin üretimi ve monomer polimerizasyonunun iki eşzamanlı prosedürünü içerir. İlk olarak uygun polimer sentezlenir. Daha sonra nanopartiküller, polimer kontrollü ortamda reaksiyon yoluyla sentezlenir. Polimerlerin moleküler yapıları, güçlü polariteye sahip, iyonik bağlar veya koordinasyon bağları yoluyla inorganik nanopartiküller ile güçlü bir şekilde etkileşime girebilen sülfo grubu, karboksilik asit, hidroksil, amido ve nitril grubu gibi güçlü polar gruplara sahiptir. [28]

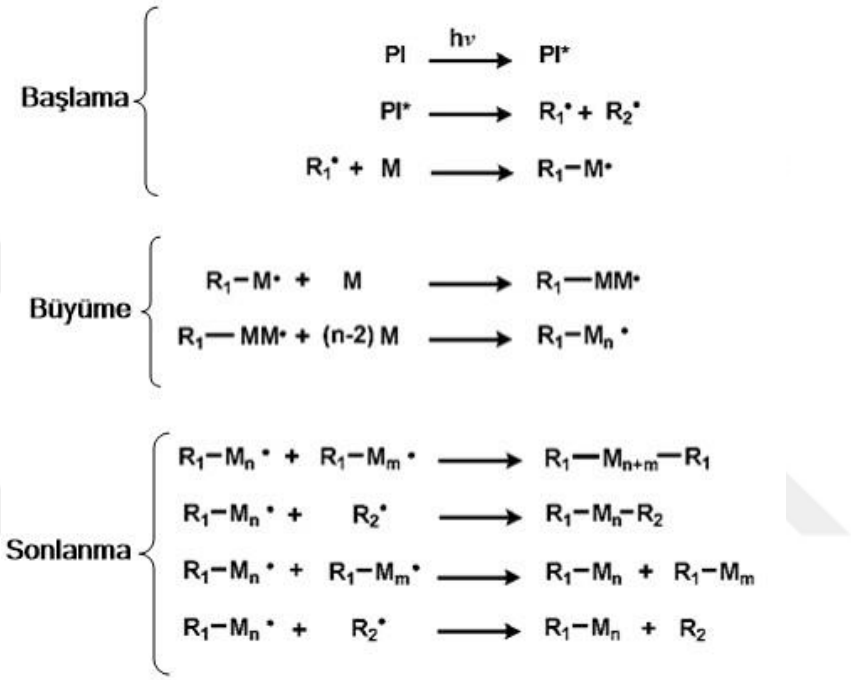
1.5.1. UV Işınları ile Serbest Radikalik Polimerizasyon

UV kürleme teknolojisi serbest radikal polimerizasyonu üzerinden yürür. Serbest radikal polimerizasyonu ise üç aşamada; başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde oluşmaktadır ve bu aşamalar şekil 1.14' te gösterilmiştir.

1. Fotobaşlatma: Işığa duyarlı bir bileşik (PI) tarafından ışığın emilmesi veya elektronik uyarma enerjisinin, ışığı emen bir duyarlılaştırıcıdan ışığa duyarlı bileşiğe aktarılmasını içeren basamaktır. Homolitik bağ kopması, bir monomer ünitesiyle reaksiyona giren bir radikalin oluşumuna yol açar.

2. Büyüme: 'M' şeklinde ifade edilen monomer birimlerinin zincir radikaline tekrar tekrar eklenmesi ile zincir büyüyerek polimer omurgasını oluşturur.

3. Sonlandırma: Zincir radikalleri (R_1-M_n) ortamda kararlı polimer olduğu zaman sonlanır. Sonlandırma ayrıca fotoreaksiyon tarafından üretilen birincil radikaller dahil herhangi bir başka radikalle rekombinasyon veya orantısızlaştırma yoluyla da meydana gelebilir. [28]



Şekil 1.14. Serbest radikalik polimerizasyonun genel şeması

1.5.2.UV İle Sertleşen Kaplamaların Temel Bileşenleri

UV kürleme ürünleri genellikle reaktif oligomerler, aktif seyrelticiler, fotobaşlatıcılar ve yardımcı maddelerden oluşur. Bu yardımcı maddeler ise istenilen özelliklere göre belirlenen pigmentler, köpük önleyici vb. maddeler olabilir.

UV ile kürlenebilen kaplamalarda reaktif, bir formülasyonunun hazırlanarak katı bir kaplama filmine hızlı dönüşümü şeklinde gerçekleşir. [28,38]

1.5.2.1.Reaktif Oligomerler

Oligomerler, polimerizasyonun tam tamamlanmadığı ve molekül ağırlıkları düşük ürünlerdir. Oligomerlerin yapısında doymamış karbon-karbon çift bağ bulunur. Bu C=C çift bağını, serbest radikal reaktif merkez, oligomer ile reaksiyona girerek açar ve açılan çift bağ üzerine bir molekül ekleyerek reaksiyona girer. Oligomerler nihai kürlenmiş ürünlerin performansında belirleyici bir rol oynadığı için kullanılacak oligomerin seçimi önemlidir.

Reaktif oligomerlerin kıyaslaması yapıldığında, epoksilerin; sertleşme hızı ve sertliği poliester ve üretanlara göre daha fazladır. Ancak en çok sararma eğilimi gösteren oligomerler de epoksilerdir. Reaktif oligomer olarak kullanılan üretanların ise sertliği ve sararması diğer oligomerlere göre daha azdır. Fiyat açısından kıyaslandığında ise en avantajlı olan oligomer üretan iken; diğerlerinden daha maliyetli olan oligomer doymamış poliesterlerdir. [29]

UV kürleme işleminde kullanılan oligomerler;

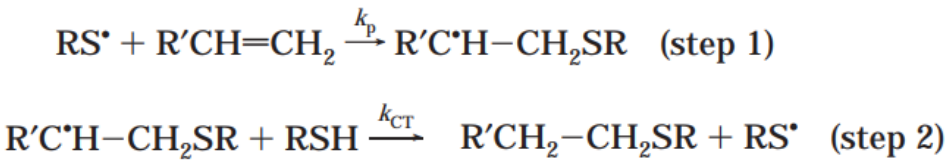
- Tiyol-dien oligomerler
- Doymamış poliester/stiren oligomerler
- Akrilat oligomerler
- Epoksi oligomerler olarak sınıflandırılır.

1.5.2.1.1. Tiyol-en Oligomerler

Tiyol**,** R-SH genel formülüne sahip olan herhangi bir organosülfür bileşiğidir. Tiyoller, alkollerin kükürt analoğudur ve kükürt, alkolde normalde yer alan hidroksil grubundaki oksijenin yerini almış halde bulunur. Tiyol-en polimerizasyonu, fonksiyonel tiyollerin ve çift bağ bulunduran momonerlerin polimerizasyonu, herhangi bir katalizör olmaksızın termal veya fotokimyasal olarak başlatılan aşamalı bir büyüme radikal ekleme mekanizması yoluyla ilerler.

Tiyol-en fotopolimerizasyonları, kademeli bir büyüme mekanizması yoluyla ilerleyen radikal reaksiyonlardır. Tiyol-en adım büyüme mekanizmasında başlama adımı, bir vinil fonksiyonel grubuna bir tiil radikalinin eklenmesini içerir (adım 1), ardından gelen karbon radikalinden bir tiyol fonksiyonel grubuna radikal transferi yapılır (adım 2).

Sonlandırma adımı radikal-radikal eşleşme ile gerçekleşir ve reaksiyon burada sona erer. Bu ardışık yayılma/zincir transferi olayları, tiyol-en polimerizasyon reaksiyonunun temelini oluşturur. [30]



Şekil 1.15. Serbest radikalik polimerizasyonun genel şeması [30]

Polimerizasyon, hava atmosferinde neredeyse inert bir atmosferde olduğu kadar hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Alken olan bir monomer, serbest radikal polimerizasyon işleminde fonksiyonel bir tiyol ile reaksiyona girebilir. Bu nedenle, çok işlevli bir monomer ve çok işlevli tiyol arasındaki reaksiyonlar, UV ışığı kullanılarak yapıştırıcıların, sızdırmazlık maddelerinin ve kaplamaların hazırlanması için kullanılabilecek çekici ve çok yönlü bir yöntemin parçasıdır.

Tiyol-en polimerizasyonu, olağanüstü fiziksel ve mekanik özelliklere sahip tiyol-en filmlerinin ve termoset plastiklerinin hızlı üretimi için etkili bir yöntemdir. Bununla beraber ağır bir kokuya sahip olması önemli bir dezavantajdır.

Genel olarak, tiyol-en reaksiyonlarının tipik uygulamaları, polimer yüzeylerinin modifikasyonunu, yıldız şeklindeki polimerin sentezini ve yıldız şeklindeki polimerlerin sentezini içerir. [29]

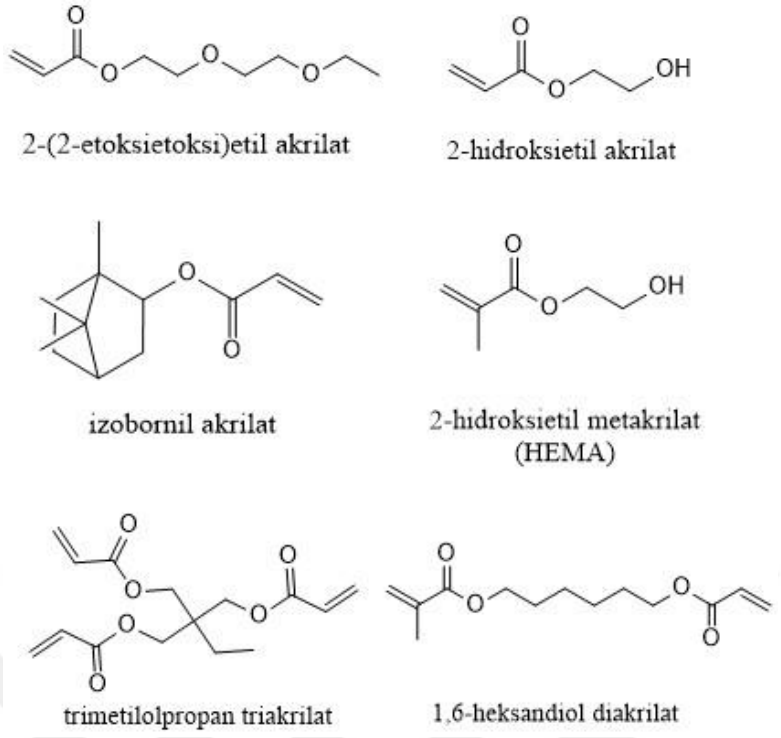
1.5.2.1.2. Doymamış Poliester Oligomerler:

Dikarboksilik asitlerin ve glikoların bir araya gelerek reaksiyona girmesi sonucunda elde edilirler ve polyester reçinesi olarak adlandırılırlar. Bu tür reçineler, kimyasal yapılarına bağlı olarak doymuş ve doymamış olarak sınıflandırılabilirler. Örneğin, PET (Polietilentereftalat) malzemesi, doymuş polyesterlere bir örnektir ve plastik özellikler sergiler; ısındığında erir ve yeniden şekillendirilebilir. Doymamış polyester reçineleri ise karbon-karbon çift bağlar içerirler ve sertleştiklerinde geri dönüşü olmayan bir ağ yapısı oluştururlar, bu nedenle bunlara "Termoset" malzemeler denir. Polyester reçinesi üretiminde kullanılan hammaddeler çeşitlidir ve reçinenin özelliklerini belirleyen asitlerin ve glikollerin seçimi formülasyon sürecinde önemlidir.

Doymamış poliester kullanılarak UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar elde edilir. En önemli avantajları ise kolay temin edilmeleri ve çok ucuz olmalarıdır. Ancak tercih edilmemelerine yol açan dezavantajlar arasında sertleşme süresinin uzun olması, sararma eğilimi, oksijen duyarlılığı, düşük yüzey dayanıklılığı ve yüksek oranda uçuculuk gibi özellikler bulunmaktadır. [29]

1.5.2.1.3. Akrilat Oligomerler:

Elektronca fakir ve doymamış bir yapıya sahip akrilatlar, ışığa karşı duyarlıdırlar. Bu nedenle, doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerlerin sentezi oldukça önemlidir. Bu oligomerlerin endüstride yaygın olarak kullanılmasının nedenlerinden biri, ucuz olmaları ve ticari olarak kolayca temin edilebilmeleridir. Metakrilat içeren oligomerler tercih edilse de, polimerleşmelerinin akrilatlara kıyasla daha yavaş olması ve metakrilatların aşınma ve ısıya karşı direncinin yüksek olması nedeniyle, akrilatlarla birlikte kullanılmaları daha avantajlıdır. Şekil 1.15'de akrilat içeren oligomerlere örnek verilmiştir. [32]



Şekil 1.16. Uv ile sertleşebilen kaplamalarda kullanılan akrilatlar

Akrilat oligomerler zincir yapısına göre beş sınıfta incelenebilir.

Akrillenmis Poliesterler: Kondensasyon tepkimesiyle akrilik asitin hidroksil grubuna sahip poliesteriyle tepkimesi sonucunda elde edilir. Düşük viskoziteye sahip olmaları önemli bir avantajdır. Poliesterler, epoksilerden daha iyi sararmama özellikleri, daha az kırılganlık ve daha yavaş sertleşme hızına sahiptir. Ancak alifatik üretanlar kadar esnek veya sert değil, sertleşme hızları üretanlardan daha hızlı ve polyester akrilatların maliyeti de epoksi akrilatlar ve üretan akrilatlar arasında düşmektedir. Poliester akrilatlar, kendi başlarına kaplamalar için iyi adaylardır. [29]

Akrillenmis Epoksiler: Epoksiler ile epoksitlenmiş yağ asitlerinden yola çıkarak, akrilik ya da metakrilik asitlerin epoksi halka açılma tepkimesiyle son ürünün istenilen özelliklerine sahip epoksi akrilatlar sentezlenebilir. Epoksi akrilatların en önemli avantajları; düşük maliyetleri ve hızlı kürlenme hızları olduğundan çok sert kürlenmiş filmler ve mükemmel kimyasal dirençle birleştiğinde, birçok uygulama için kolay bir seçimdir. Amin veya etoksilasyon ile yapısal modifikasyonlar, kullanımlarını daha da arttırır. Epoksi akrilatlar sararmaya eğilimlidir.

Çoğu epoksi akrilatın aromatik yapıları, ortaya çıkan renklerine önemli ölçüde katkıda bulunur. Sararma, akıllı bir fotobaşlatıcı seçimiyle azaltılabilir. Ancak, zaman zaman epoksi kullanımını gerektiren bazı uygulamaların maliyet kısıtlamaları seçeneği engellemektedir. Büzülme ve sertlik gibi dezavantajları da vardır. Çapraz bağ yoğunluğu büzülmeyi etkileyen ana faktördür, özellikle UV kürleme sonrası akrilik/metakrilik gruplar büzülme oranını arttırır.

Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, epoksi reçinesi ile alifatik karboksilik asit arasındaki reaksiyonla esterlerin meydana getirilmesi tercih edilir. Literatürde, epoksi reçinesini modifiye etmek için hem metakrilik hem de adipik asit birlikte kullanılmaktadır. Metakrilik asit doymamış C—C çift bağı sağlarken, adipik asit doymuş ve orta derecede uzun alifatik zincirler verir. Bu zincirlerin çapraz bağ yoğunluğunu azalttığı ve aynı zamanda esnek kaplama oluşumuna da izin verdiği doğrulanmıştır.[38] Epoksi akrilatlara kırılganlıklarını veren yüksek gerilme mukavemeti ve düşük uzama, daha yüksek film yapıları veya yüksek film yapılarında üstün yapışma gerektiğinde de zararlı olabilir. [29]

Akrillenmis Poliüretanlar: Akrilat sonlu oligomerler, izosiyanatlar ile poliester diollerin reaksiyonu sonucunda oluştururlar. Üretan akrilatlar, kürlendikten sonra minimum sararma gösterebilir ve dış mekanda iyi hava koşullarına sahip olma özelliklerine sahiptir. Aşınmaya dayanıklı sert, esnek kaplamalar verirler. Üretilen filmlerin sert doğası, soğuk kontrol çatlaması olmadan boyutsal olarak kararsız alt tabakalara yüksek film ağırlıklarının uygulanmasına izin verir. Aynı yüksek film yapısı, iyi görüntü derinliğine sahip bir kaplama sağlar. Üretan akrilatlar, diğer akrilat sınıflarına kıyasla pahalıdır ve daha yavaş kürleşirler. [29]

Poliüretan akrilat sentezi iki aşamalı gerçekleştirilir. İlk olarak poliol ile izosiyanatın reaksiyonu ile izosiyanat sonlu bir poliüretan oligomer (PU) sentezlenir. Reaksiyonun ikinci aşamasında ise 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) gibi akrilat ile akrillenerek poliüretan akrilat sentezlenmiş olur. UV ile kürlenebilen poliüretan akrilat sistemi ise tipik olarak reaktif poliüretan akrilat oligomer, reaktif seyrelticiler ve bir fotobaşlatıcıdan oluşur. Üretan akrilatlarda hidroksi grubu olarak akrilik grubu kullanılırken, üretan metakrilatta metakrilik grubu kullanılır.

Üretan akrilat sentezinde, nihai ürünün istenen özelliklerine bağlı olarak HDI, MDI, IPDI veya TMDI gibi çeşitli diizosiyanatlar kullanılabilir. Ayrıca, hidroksi fonksiyonel grup olarak HEA veya HEMA gibi bileşikler tercih edilebilir. Bununla birlikte, zincir uzatıcı olarak hidroksil grupları içeren poliesterler, polieterler ve polioller de kullanılabilir.

Bir tür yüksek performanslı reçine olarak poliüretan akrilat (PUA), moleküler yapı ve üretilen özellikler açısından çok yönlü tasarlanabilirliğe sahiptir. Uygun UV ışıması yoluyla kürlenebilir yapısının yanında; substratlara olağanüstü yapışma, mükemmel esneklik, aşınma direnci, darbe mukavemeti, sertlik, kimyasal direnç ve solvent direnci çok dikkat çekmiştir. [6,33]

Sentez Yöntemleri:

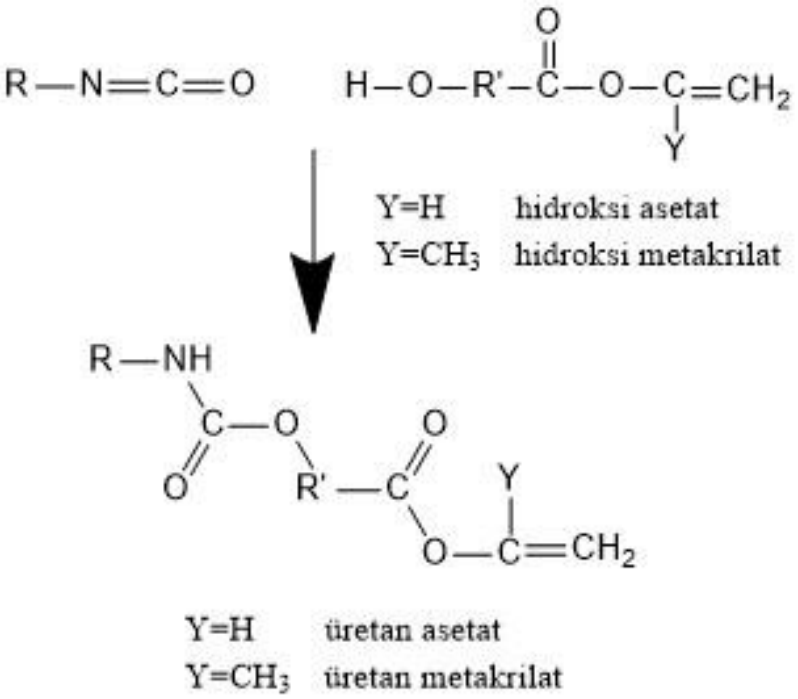
Poliüretan akrilatlar, hidroksialkil akrilat bileşenlerin iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip izosiyanatlarla reaksiyonundan elde edilebilir. Poliüretan akrilatların sentezi genellikle iki farklı yöntemle gerçekleştirilir.

İlk yöntemde öncelikle diizosiyanat ve hidroksialkil akrilat ile reaksiyonunda, tepkimeye girmeden kalan izosiyanat grubu içeren ürün ile poliol reaksiyona sokularak poliüretan akrilat oluşturulur.

İkinci yöntemde ise ilk olarak, diizosiyanat ve bir poliol reaksiyonundan sentezlenen ön polimerin hidroksialkil akrilat ile tepkimesinden yüksek molekül ağırlıklı poliüretan akrilat sentezlenir. [6]

Üretan Akrilat Çeşitleri: Üretan akrilatlar, bileşenlerine göre çeşitlendirilmiştir. Polieter üretan akrilat, poliester üretan akrilat ve poliol üretan akrilat gibi çeşitleri vardır.

Polieter üretan akrilatlar, çok fonksiyonlu izosiyanatlar ile hidroksi akrilat/metakrilat bileşenlerinin kombinasyonundan meydana gelir. Bu tür akrilatlar, bir fonksiyonel izosiyanat bileşiği ile doymamış bir hidroksi bileşiğinin polieter monomerine katılmasıyla sentezlenir.



Şekil 1.17. İzosiyanat-Hidroksil Akrilat Reaksiyonu

Poliester üretan akrilatlar; poliester poliol, fonksiyonel diizosiyanat ve hidroksi içeren doymamış bir reaktiften oluşan üç bileşen kullanılarak sentezlenir.

Poliol üretan akrilatların sentezinde kullanılan polioller, üretan akrilat sentezinin temel bileşenlerindendir. Etilen glikol ve propilen glikol, üretan akrilat sentezinde yaygın kullanılan poliollerdir. Eğer bir üretan akrilat sentezinde düşük çapraz bağ yoğunluğu isteniyorsa, esnek zincir yapısına sahip bir diol kullanılmalıdır. Daha sert forma sahip bir üretan akrilat elde etmek isteniyorsa etilen glikol gibi polioller kullanılmalıdır.

Sert üretan akrilat önpolimerleri, diizosiyanat, fonksiyonel polioller, pentaeritritol ve hidroksi monomerlerden sentezlenir. Yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip olan bu akrilatlar genellikle sert, dayanıklı ve zaman zaman kırılgan bir yapıya sahiptir. Ayrıca, aromatik izosiyanatlar kullanıldığında sert üretan akrilatlar elde edilirken, alifatik diizosiyanatlar kullanıldığında daha yumuşak üretan akrilatlar elde edilir. [4]

Akrillenmis Polieterler: Polieterlerin akrilik asitlerle kondenzasyonundan tepkimesiyle elde edilir. Akrillenmiş polieterlerin kâğıt, plastik, kauçuk gibi malzemelerde yaygın olarak kullanılmasının sebebi ise aşınma dayanımı ve esneyebilme özelliği iyi olmasından kaynaklıdır.

Akrillenmis Akrilikler: Akrillenmiş akrilikler, düşük maliyetli ve düşük viskoziteli olmalarıyla bilinirler ve optik özellikli yapılar için geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler.

1.5.2.2.Reaktif Çözücüler

Reaktif çözücüler, polimer matris içinde reaksiyon sırasında bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini etkileyen çözücülerdir. Bu tür çözücülerin aranan özellikleri yüksek reaktiviteye, düşük buhar basıncına, zehirleyici etki göstermemesine, yüksek çözme gücüne, uygun maliyete ve kolay bulunabilirliğe sahip olmalarıdır. Bu çözücüler genellikle tek veya çok fonksiyonlu gruplu monomerler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar.

Oligomer ile karışabilen çeşitli sıvı reaktif seyrelticiler, viskoz oligomerin viskozitesini azaltmak ve UV ile sertleştirilmiş malzemelerin özelliklerini kontrol etmek için kullanılabilir.

Tek fonksiyonlu reaktif seyreltici maddeler, sertleşme süresinde değişim yapmadan oligomerin viskozitesini azaltan ve filmin dayanıklılığını ile esnekliğini etkileyen düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir. Bu tip reaktif seyrelticilere 2-etoksietil akrilat ve vinil pirolidon örnek verilirken, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığını arttırıcı etki yaptığı da belirtilmelidir.

Çok fonksiyonlu reaktif seyreltici maddeler ise 1,6-hekzandiol diakrilat ve trimetilolpropan trimetakrilat gibi örneklerle temsil edilir. Bu maddeler, istenilen filmin kuruma hızını ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak filmin sertliği, dayanıklılığı, ısıya ve kimyasallara karşı dayanımı gibi özelliklerini değiştirir. [34]

1.5.2.3.Fotobaşlatıcılar

UV sertleşen kaplamalarda fotobaşlatıcılar önemli bir rol oynar, çünkü serbest radikal oluşumunu başlatarak reaksiyonları hızlandırırlar. Fotobaşlatıcılar, ışığın absorbe edilmesiyle başlayarak serbest radikalleri üreten bir dizi fotokimyasal işlemi tetikleyen bileşiklerdir. Genellikle, yapılarına göre %1 ila %5 arasında reçineye eklenirler.

I.tip fotobaşlatıcılar: Aromatik karbonil yapısına sahip fotoinitiatorlar, UV ışığına maruz kalarak homolitik C-C bağlarının kırılması sonucunda iki radikal bileşiği oluştururlar. Benzoin türevleri ve asetofenon türevleri gibi birinci tip fotoinitiatorlar bu amaçla kullanılır.

II. tip fotobaşlatıcılar: Alkol ve amin gibi hidrojen verici moleküllerle kompleks oluşturarak, hidrojen transferi yaparak ketil radikaliyle birlikte polimerizasyonu başlatan radikalleri meydana getirirler. II. tip fotobaşlatıcılar, I. tip fotobaşlatıcılarla karşılaştırıldığında UV ile doğrudan parçalandıklarında radikal oluşturamazlar. Bu sebepten daha yavaş reaksiyon verirler. Bu süreçte ketil radikali aktif olmadığı için radikal-radikal birleşmesiyle yok olduğundan, polimerleşme tepkimesi hidrojen verici birimi içeren radikalle ilerler.

İkinci tip fotoinitiatorlerde benzofenon ve florenon gibi yapılar kullanılmaktadır. Etkili bir fotoinitiator, geniş bir emisyon aralığında ($248 < \lambda < 578$ nm) ışık kaynaklarından emilim yapabilmelidir. Yüksek verimli başlatıcı parçacıklarına dönüşüm, oksijen veya monomerle kısa sürede tepkimeyi engellemek için fotoinitiatorlerin uyarılmış halde birkaç nanosaniye kalmalarıyla sağlanır.

Kullanılacak fotobaşlatıcılarda; aktivasyon bölgesinde yüksek emilim, serbest radikal oluşumunda yüksek kuantum verimi, reçineler içinde kolay çözünürlük, sararma yapmama, kokusuzluk, düşük uçuculuk oranı, toksik olmama ve düşük maliyet gibi özellikler aranır. [32,35]

1.5.2.4.Katkı Maddeleri

UV ışınlarıyla sertleşen sistemlerde, diğer yöntemlerde olduğu gibi belirli amaçlar için çeşitli katkı maddeleri kullanılır. Bu katkı maddeleri arasında köpük kesiciler gibi silikonlar, yüzey ıslatıcıları gibi silikon yağları, ilave maddeler olarak silika veya kil, yapışmayı arttırıcılar olarak florlanmış alkoller, kaydırıcı maddeler olarak yüzey sürtünmesini azaltan maddeler, reaktif olmayan reçineler, stabilizatörler ve boyar maddeler yer almaktadır. [34]

1.5.3. UV İle Sertleşen Kaplamaların Avantaj, Dezavantaj Ve Kullanım Alanları

UV kürleme teknolojisi, düşük enerji tüketimi, düşük sıcaklıkta çalışma, yüksek kürleme hızı ve çevre dostu olma gibi ayırt edici avantajları nedeniyle boyalar, kaplamalar, yapıştırıcılar ve kompozitler alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. [29]

UV kürlenebilir reçineler arasında UV kürlenebilir poliüretan (PUA), mükemmel aşınma direnci, solvent direnci, kimyasal direnç ve hava koşullarına dayanıklılık gibi benzersiz özelliklerinden dolayı çok yönlü polimer malzemelerdir. Bununla birlikte, PUA kaplamalarının zayıf termal stabilitesi ve yanıcılığı, reçinelerin bazı alanlarda uygulanmasını sınırlandırmaktadır.[28,29]

UV ile kürlenebilen poliüretan akrilat (PUA), mükemmel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduğundan iyi film kalitesi, yüksek işlevsellik ve iyi fotoreaktivitenin yanı sıra, çevre dostu hale getiren yapışma gibi avantajları nedeniylede yaygın ilgi görmektedir. [28,36]

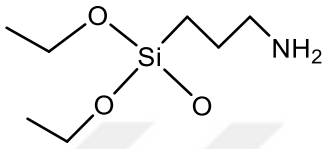
Florlu poliüretan kaplamalar ise sadece poliüretanın mekanik özelliklerinin çoğunu korumakla kalmaz, aynı zamanda poliüretanın moleküler zincirlerine bir flor zincir segmenti ekleyerek gelişmiş solvent ve kimyasal direnç, düşük yüzey enerjisi ve düşük sürtünme katsayısı gibi temel avantajları sunar. Bu nedenle deri dekorasyon, tekstil ve tıp gibi kaplamalar alanında geniş uygulamaları vardır.[37]

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve genel özellikleri ile tedarik edilen firmalar aşağıda listelenmiştir.

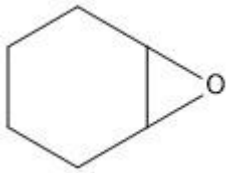
(3-aminopropil)trietoksisilan (APTES)



Kimyasal, Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiş ve herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	221,37 g/mol
Kapalı Formülü	$C_9H_{23}NO_3Si$
Yoğunluk	0,946 g/cm^3

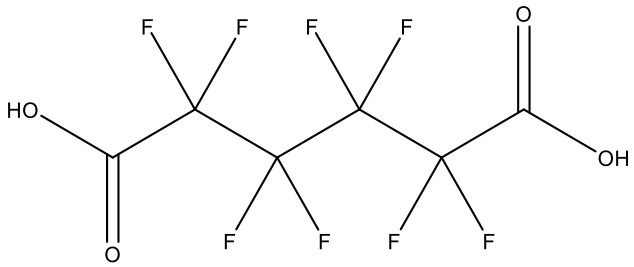
1,2-Epoksisikloheksan



Kimyasal, TCL şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	98,15 g/mol
Kapalı Formülü	$C_6H_{10}O$
Saflık	%98

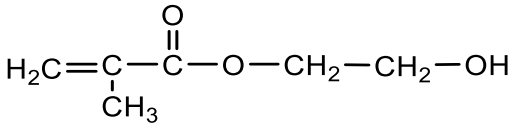
Oktofloro Adipik Asit



Kimyasal, TCL şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	290,07 g/mol
Kapalı Formülü	$C_6H_2F_8O_4$
Saflık	%98

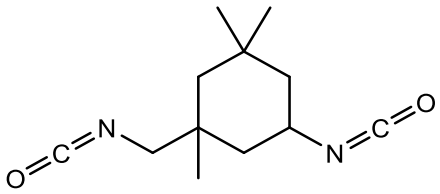
2- Hidroksietil metakrilat (HEMA)



Kimyasal, Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	130,15 g/mol	**Saflık**	%97
Kapalı Formülü	$C_6H_{10}O_3$	**Yoğunluk**	1.073 g/cm^3

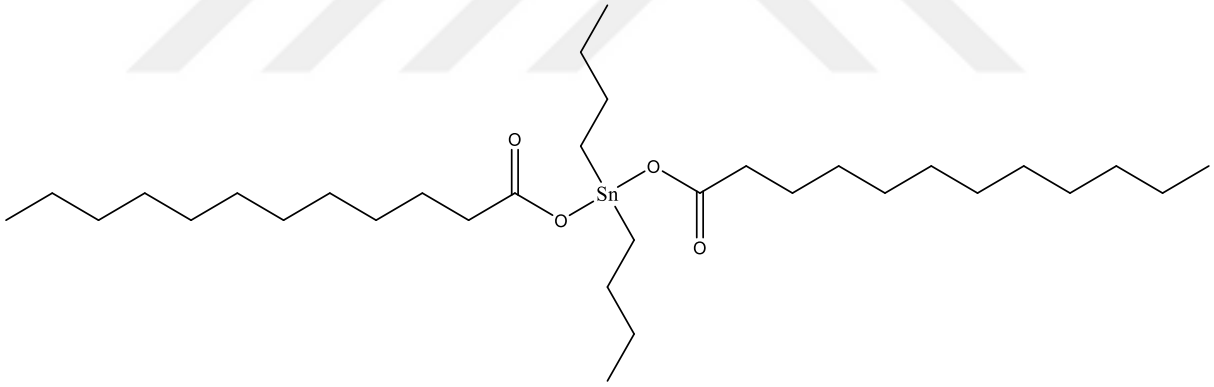
İzoforon Diizosiyanat (IPDI)



Kimyasal, Alfa Aesar şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	222,3 g/mol	**Kaynama Noktası**	158 °C
Kapalı Formülü	$C_{12}H_{18}N_2O_2$	**Yoğunluk**	1.062 g/cm^3

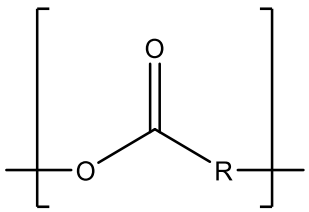
Dibutiltindilaurat (DBTDL)



Kimyasal, Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır.

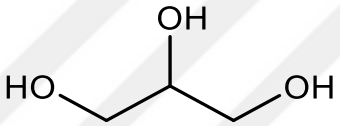
Molekül Ağırlığı	632 g/mol
Kapalı Formülü	$C_{32}H_{64}O_4Sn$
Kaynama Noktası	22–24 °C

Laromer PE56F



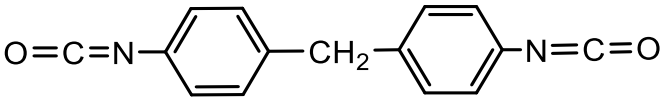
Kimyasal, Akzo Nobel BASF şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır. Bu kimyasal bir poliester akrilattır. Yoğunluğu 1.2 g/cm^3 'dir.

Puranol G305

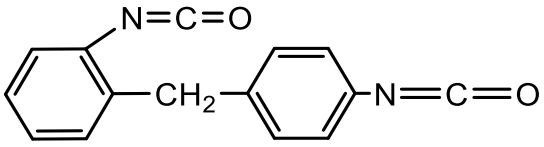


Kimyasal, Jiahua Chemicals şirketinden temin edilmiş ve bir işlem görmeden kullanılmıştır. Bu kimyasal molekül ağırlığı 500 g/mol olan bir polioldür.

MDI 50



4,4'- difenilmetan diizosiyanat

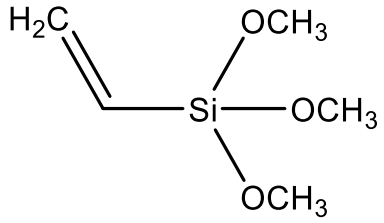


2,4'- difenilmetan diizosiyanat

Kimyasal, Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	250,26 g/mol	**Kapalı Formülü**	$C_{15}H_{10}N_2O_2$

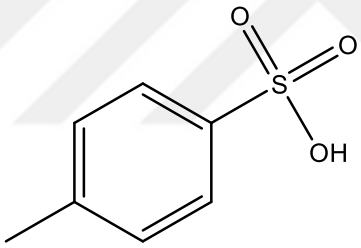
Viniltrimetoksisilan (VTMS)



Kimyasal, Lancaster şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	148,23 g/mol	**Saflık**	%97
Kapalı Formülü	$C_5H_{12}O_3Si$	**Yoğunluk**	0.968 g/cm^3

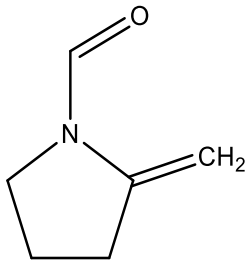
Monohidrat ρ-toluensülfonik Asit



Kimyasal, Fluka şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	190,22 g/mol
Kapalı Formülü	$C_7H_8O_3S$
Yoğunluk	1,24 g/cm^3

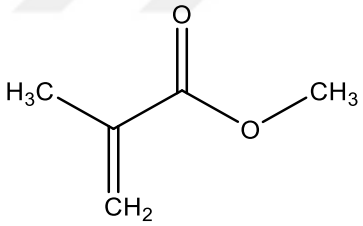
N-vinil -2-pirolidon (NVP)



Kimyasal, Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	111,144 g/mol
Kapalı Formülü	C_6H_9NO
Yoğunluk	1,04 g/cm^3

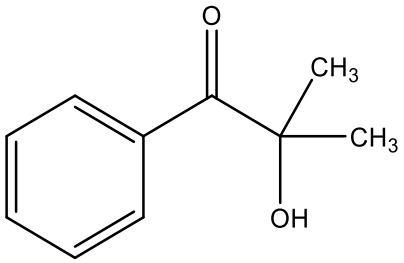
Metil metakrilat (MMA)



Kimyasal, Sigma-Aldrich şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	100,12 g/mol	**Saflık**	%99
Kapalı Formülü	$C_5H_8O_2$	**Yoğunluk**	0.936 g/cm^3

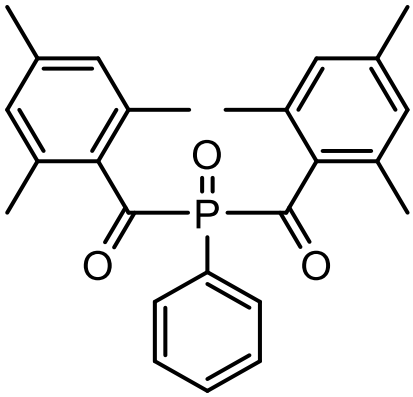
Darocur 1173 (DR1173) (2-Hidroksi-2-metilpropiyofenon)



Kimyasal, Ciba Specalty Chemicals şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	164,2 g/mol
Kapalı Formülü	$C_{10}H_{12}O_2$
Yoğunluk	1.08 g/cm^3

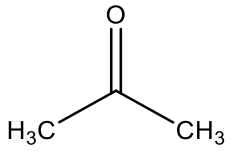
RAHN BAPO



Ciba Specalty Chemicals firması tarafından temin edilen fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksis adlı fotobaşlatıcı, işlem görmeden kullanıldı.

Molekül Ağırlığı	418.46 g/mol	**Yoğunluk**	1.17 ± 0.1 g/cm^3
Kapalı Formülü	$C_{26}H_{27}O_3P$	**Saflık**	%99

Aseton Pure



Kimyasal, Atabay şirketinden temin edilmiş ve işlem görmeden kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı	58,08 g/mol	**Kaynama Noktası**	55.5-56.5 °C
Kapalı Formülü	C_3H_6O	**Yoğunluk**	0,79 g/cm^3

Diğer kimyasallar:

Deneyler sırasında yukarıda belirtilen kimyasalların yanı sıra deiyonize su, metanol gibi farklı kimyasallar da kullanılmıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aletler

FT-IR Spektrofotometre

Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR spektrofotometre cihazı Fonksiyonel grup analizleri için kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Perkin Elmer'in TGA 4000 modeli adlı termogravimetrik analiz cihazı, çeşitli formülasyonlarda hazırlanan kaplama malzemelerinin termal özelliklerini incelemek için kullanıldı.

Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı, plastik ve polimer kompozit malzemelerin davranışını incelemek için en güçlü araçlardan biridir. DMA, malzemenin viskoelastik özelliklerini belirlenen bir frekansta artan ve azalan bir yük motoru kullanarak ölçer. Sentezlenen polimerik malzemelerin DMA analizi, Single Centilever modunu kullanarak Perkin Elmer-DMA 8000 model cihaz ile gerçekleştirildi. Dinamik depolama modülü 1 Hz frekansında çalıştırıldı. Sıcaklık aralığı ise 3°C/dk ısıtma hızıyla 30°C ila 200°C arasında ayarlandı.

Çekme-Kopma Cihazı (Tensile Tester)

Zwick Rolle markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı, elastik modül, kopma uzama ve mukavemet gibi özellikleri ölçmek için kullanıldı.

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Malzemelerin hidrofobik niteliklerini değerlendirmek amacıyla, Krüss DSA 10 cihazıyla su ve etilen glikol damlalarının temas açıları ölçüldü.

Çapraz Kesme- Yapışma Testi (Cross Cut Tester)

Hazırlanan kaplamaların yüzeye yapışma verimliliğini test etmek için Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit kullanıldı.

Teflon Kalıp ve Pleksiglass Plakalar

Kaplama malzemelerinin uygulanması için 70 mm x 70 mm x 1 mm ebatlarında pleksiglas plaka yüzeyleri ve serbest filmlerin hazırlanması için 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında hücreleri olan teflon kalıp kullanıldı.

UV Lamba

Serbest radikalik polimerizasyonla farklı fomülasyonlarda hazırlananan materyalleri sertleştirmek için Osram firmasına ait Ultrawit 300 model, 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Hazırlanan maddelerin moleküler yapılarının aydınlatılması için NMR testi uygulandı ve bu test için Varian Mercury-Vx 400 Mhz NMR markalı NMR cihazı kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

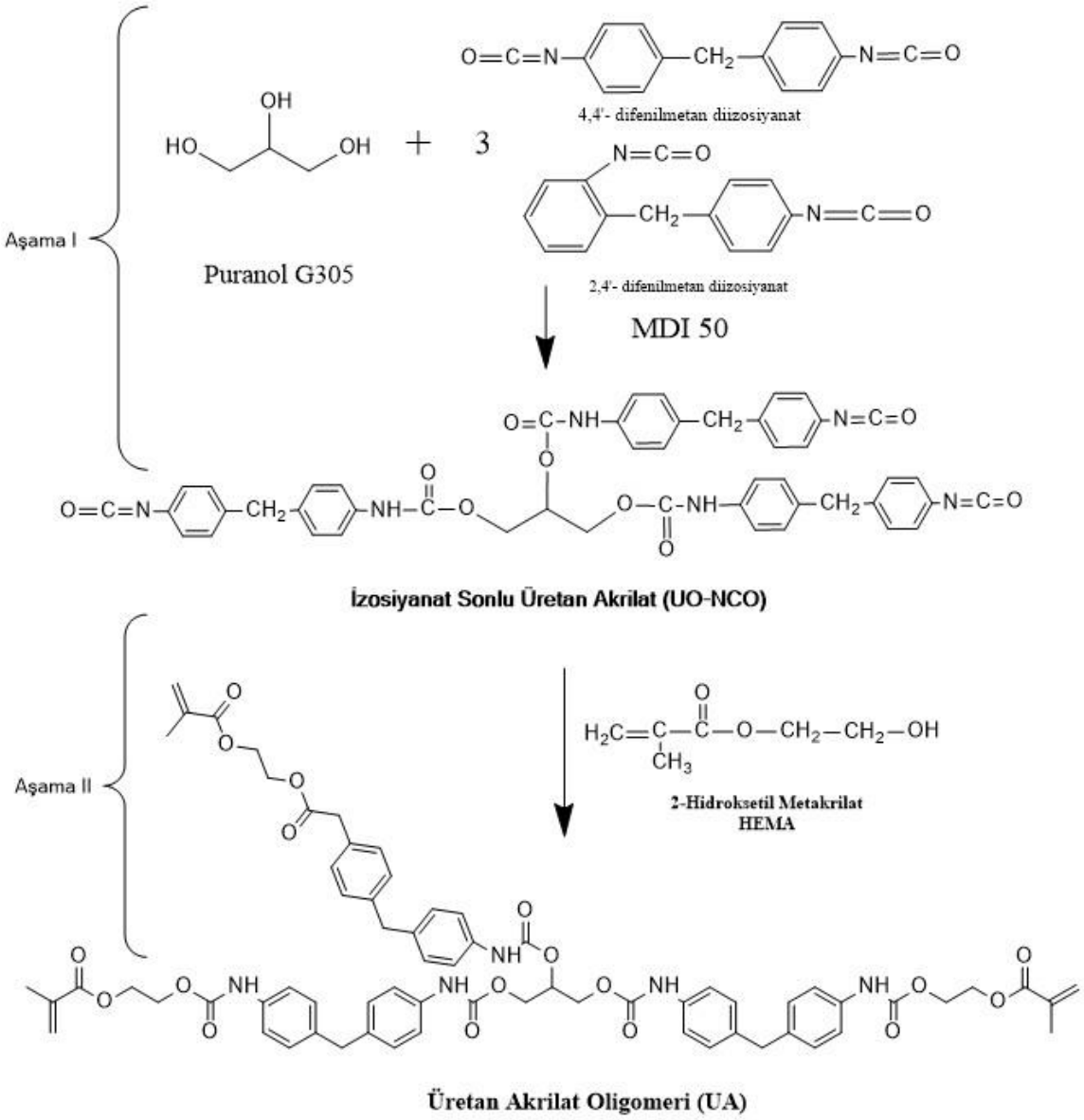
SEM cihazı ile sıvı azot altında kırılan ve kırık yüzeyleri plantinle kaplanan serbest filmlerin morfolojisini incelemek için, PHILIPS markalı XL30 ESEM-FEG model SEM cihazı kullanıldı.

2.3. Deneysel Yöntemler

2.3.1.Üretan Akrilat Oligomeri Sentezi (UA)

100 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli cam balon ile geri soğutucu, mekanik karıştırıcı ve azot girişinden oluşan deney düzeneği kuruldu. Bek alevi kullanılarak kurulan sistemden nem uzaklaştırıldı. Cam balon yağ banyosu içine yerleştirildi ve ısı kaybının önlenmesi ve sıcaklığın sabit tutulması amacıyla tamamen alüminyum folyo ile sarıldı. Balon içerisine damlatma hunisi yardımı ile 0,025 mol (12,531 g) Puranol G305 balona yüklendi. 0,075 mol (18,762 g) MDI 50 ise 20 ml asetonla karıştırılarak damla damla balon içine yüklendi. 60ºC'de 200 rpm hızla 4 saat boyunca karıştırıldı. Şeffaf ve hafif sarımsı renkte izosiyanat sonlu üretan oligomeri (UO-NCO) elde edildi.

Deneyin ikinci aşamasında ilk aşamadaki düzenek kurularak 45ºC'deki sisteme 0,075 mol (9,758 g) HEMA çözücü varlığında yavaş yavaş damlatma hunisi ile ilave edildi. 3 damla T-12 ilave edildi. FT-IR analizi ile 2270 cm^{-1}'deki –NCO pikinin kaybolması gözlendi. 0,1236 g hidrokinon balona yüklendi. Reaksiyon sonunda 41,051 g şeffaf ve sarı renkli üretan akrilat oligomeri (UA) elde edildi. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Üretan Akrilat (UA) Sentezi

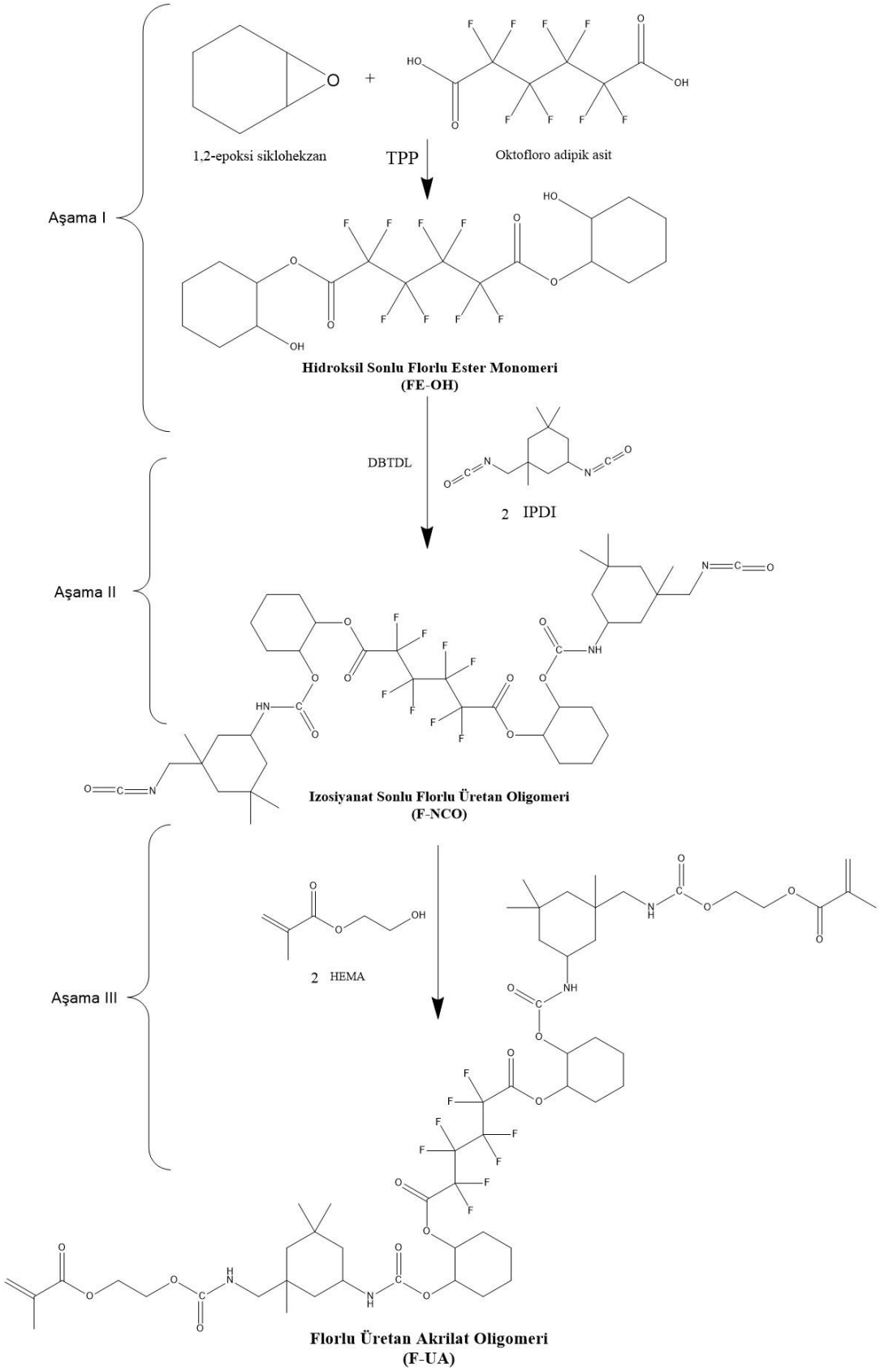
2.3.1.Florlu Üretan Akrilat Oligomeri Sentezi (F-UA)

100 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli cam balon ile geri soğutucu, mekanik karıştırıcı ve azot girişinden oluşan deney düzeneği kuruldu. Bek alevi kullanılarak kurulan sistemden nem uzaklaştırıldı. Cam balon yağ banyosu içine yerleştirildi ve ısı kaybının önlenmesi ve sıcaklığın sabit tutulması amacıyla tamamen aleminyum folyo ile sarıldı. Deneyin ilk aşaması için, balon içerisine damlatma hunisi yardımı ile 0,2 mol (19,6024 g) 1,2-epoksi siklohekzan ve 0,3002 g TPP balon içine yüklendi.

Daha sonra 0,1 mol (29 g) oktofloro adipik asit parça parça bir buçuk saat sürede balona yüklendi. Bu sistem, 70-75°C sıcaklıkta 200 rpm devir hızla azot gazı altında toplam 4 saat karıştırıldı. FT-IR analizi ile adipik asitten gelen -OH gerilim titreşiminin 3300 cm^{-1}'deki pikinin kaybolmasıyla, reaksiyon sonlandırılmıştır. Oktofloroadipik asitin 1,2 epoksisiklohekzan ile epoksi halka açılımı reaksiyonu sonucunda 48,6 g hidroksil sonlu florlu ester monomeri (FE-OH) elde edildi ve buzdolabında saklandı.

İkinci aşama için, ilk aşamadaki sistem kuruldu ve 45°C'ye ayarlandı. 0,0296 mol (14,4158 g) hidroksil sonlu florlu ester monomeri (FE-OH) aseton içerisinde çözülerek balona yüklendi. 0,0444 mol (9,8905 g) IPDI ise damla damla yüklendi. 3 damla T-12 ilave edildi. Damlatma işlemi 45°C'de ve 200 rpm devir hızla azot gazı altında toplam 6 saat karıştırılarak devam ettirildi. **.** OH pikinin kaybolması ile reaksiyon sonlandırıldı. Şeffaf ve hafif sarımsı renkli izosiyanat sonlu florlu üretan oligomeri (F-NCO) elde edildi.

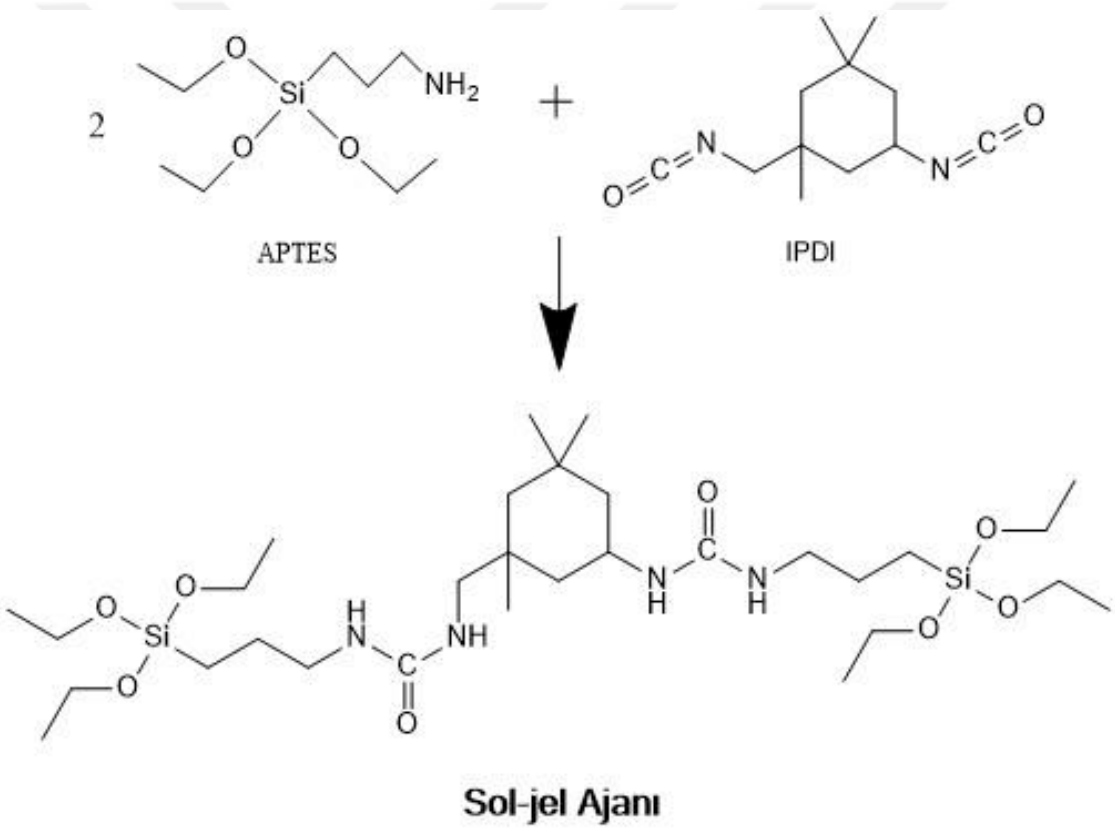
Üçüncü aşama için ise ikinci aşamada elde edilen açık kahve renkli izosiyanat sonlu florlu üretan oligomerine (F-NCO) üzerine 0,0444 mol (5,7870 g) 2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA) çözücü varlığında yavaş yavaş damlatma hunisi ile ilave edildi. 1 damla DBTDL ilavesinden sonra 0,1236 hidrokinonda balona yüklendi. FT-IR analizi ile 2270 cm^{-1}'deki –NCO pikinin kaybolması ile reaksyiuon sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda 30,094 g florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) elde edildi. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Florlu Üretan Akrilat Oligomeri(F-UA) Sentezi

2.3.3. Sol-jel Ajan (APTES-Si) Sentezi

100 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli cam balon ile geri soğutucu, mekanik karıştırıcı ve azot girişinden oluşan deney düzeneği kuruldu. Bek alevi kullanılarak kurulan sistemden nem uzaklaştırıldı. Balon içerisine 10 ml asetonda çözülmüş 0,05 mol (11,0685 g) APTES yüklendi. 10 ml asetonda çözülmüş 0,025 mol (5,5575 g) IPDI ise damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. Şeffaf, hafif sarımsı renkte viskoz bir sıvı olan sol-jel ajanı(APTES-Si) elde edildi. FT-IR analizi ile 2270 cm^{-1}'deki –NCO pikinin kaybolması gözlendi. Reaksiyon sonunda 16,664 g ürün elde edildi. Gerçekleştirilen reaksiyon şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Sol-jel Ajan (APTES-Si) Sentezi

2.3.4.Sol-jel Solüsyon Hazırlanması

Sol-jel solüsyonu, ışıktan kaynaklanabilecek polimerleşmeyi önlemek istendiğinden koyu renkli cam şişe içerisinde hazırlandı. İnorganik başlangıç maddesi olarak 0.0023 mol (1.888 g) sol-jel ajanı, bağlama ajanı olarak 0.00709 mol (1.0521 g) viniltrimetoksisilan (VTMS) şişe içerisine alındı. Daha sonra üzerine 0.0114 mol (0.2065 g) deiyonize su ve çözücü olarak 2,50 g metil alkol eklendi. Kısmi hidrolizasyon işlemi sırasında sistemin pH'ı 6-7 arası bir değere gelmesi gerektiğinden, katalizör olarak 0.1 g p-toluen sülfonik asit ilave edildi. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 7 saat boyunca karıştırıldı ve elde edilen sol-jel solüsyonu buzdolabında saklandı. Sol-jel solüsyonunun kimyasal bileşimi bir çok parametre değiştirilerek ve farklı mol oranlarında sol-jel ajanları sentezlenerek belirlenmiştir. Bu denemelerin parametreleri Tablo 2.1.'de verilmiştir. Başarılı şekilde sentezlenen sol-jel solüsyonu, Tablo 2.1.'de ki 8 numaralı sentezdir. Deney bu parametreler çerçevesinde yapılmıştır.

Tablo 2.1. Sol-jel Solüsyonu Hazırlama Çalışmaları

Denemeler	Ajan/VTMS Oranı	H_2O	pH	Gözlem
1	0,5 : 1	%50	4-5	4 saat karıştırma işlemi sonunda jelleşti.
2	1 : 1	%50	4-5	1 saat karıştırma işlemi sonunda jelleşti.
3	1 : 1	%40	5	Reaksiyon gerçekleşirken beyaz tanecik gözlendi. 4 saat reaksiyon sonunda alındı. 1 gün sonra jelleşti.
4	0,4 : 1	%40	6-7	3 saat reaksiyon sonunda alındı. 1 gün sonra jelleşti.
5	0,4 : 1	%30	6	Reaksiyon gerçekleşirken beyaz tanecik gözlendi. 23 saat sonunda jelleşti.
6	0,4 : 1	%20	6-7	Reaksiyon gerçekleşirken beyaz tanecik gözlendi. Reaksiyon 24 saat sonunda alındı. 1 gün sonra jelleşti.
7	0,4 : 1	%20	5-6	Reaksiyon gerçekleşirken beyaz tanecik gözlendi. Reaksiyon yarım saat sonunda jelleşti.
8	0,4 : 1	%30	6-7	Reaksiyon gerçekleşirken beyaz tanecik gözlenmedi. 7 saat sonunda daha viskoz hale gelince reaksiyon sonlandırıldı. Saklama sırasında jelleşme gerçekleşmedi.

2.3.5. UV Işınları İle Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Elde edilen üretan akrilat oligomeri (UA), kullanılmadan önce içerisinde bulunan aseton 1 gün boyunca vakum etüvünde bekletilerek uzaklaştırıldı. Daha sonra, Laromer 56 F, NVP, MMA ve fotobaşlatıcı (2:1 oranında DR1173 ve BAPO) ilave edilerek homojen ve şeffaf bir hal alıncaya kadar karıştırıldı ve böylece UV kürlenebilen üretan akrilat bazlı base formülasyon hazırlandı.

Her bir formülasyon karışımına; hazırlanan base formülasyonun %15 ve %30 oranında sol-jel karışımı ve %15 ve %30 oranında florlu üretan akrilat oligomeri katılmıştır. Tüm formülasyonlar polimerleşme işleminden önce vakum etüvünde 40^{o}C'de bekletilerek hava kabarcıklarını yok etme işlemi gerçekleştirildi. Formülasyonların teflon kalıplara ve pleksi glass yüzeylere kaplanması ile UV-ışınlarıyla sertleştirilerek kaplama malzemeleri elde edilmiştir. Hazırlanan formülasyonların kompozisyonları Tablo 2.2-2.3-2.4'de gösterilmiştir.

Kaplama formülasyonlarının adlandırılmasındaki kısaltmalar şu şekildedir; Harf: içerdiği reçine türünü B:UA'dan hazırlanan base formülasyon, UA:Üretan akirilat oligomeri, S: sol-jel yüzdesini (S:15=>15%, S:30=> 30%) ve F: Florlu üretan akrilat oligomeri(F-UA) yüzdesini (F:15=>15%, F:30=> 30%) simgelemektedir.

Tablo 2.2. Üretan Akrilat Oligomer Esaslı Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Formülasyon	UA (%)	F-UA (%)	Laromer 56 F (%)	DR1173 (%)	BAPO (%)	MMA (%)	NVP (%)	SOL-JEL (%)
B	65%	0%	15%	3%	2%	5%	10%	-
B/S:15	65%	0%	15%	3%	2%	5%	10%	15%
B/S:30	65%	0%	15%	3%	2%	5%	10%	30%

Tablo 2.3. 15% F-UA içeren Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Formülasyon	UA (%)	F-UA (%)	Laromer 56 F (%)	DR1173 (%)	BAPO (%)	MMA (%)	NVP (%)	SOL-JEL (%)
B/F:15	65%	15%	15%	3%	2%	5%	10%	-
B/F:15/S:15	65%	15%	15%	3%	2%	5%	10%	15%
B/F:15/S:30	65%	15%	15%	3%	2%	5%	10%	30%

Tablo 2.4. 30% F-UA İçeren Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Formülasyon	UA (%)	F-UA (%)	Laromer 56 F (%)	DR1173 (%)	BAPO (%)	MMA (%)	NVP (%)	SOL-JEL (%)
B/F:30	65%	30%	15%	3%	2%	5%	10%	-
B/F:30/S:15	65%	30%	15%	3%	2%	5%	10%	15%
B/F:30/S:30	65%	30%	15%	3%	2%	5%	10%	30%



Şekil 2.4. Nanohibrid malzemelerin serbest filmleri

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler

2.4.1.Termal Gravimetrik Analiz

Hazırlanan kaplama malzemelerinin, sıcaklık değişimdeki kararlılıklarını belirlemek için TGA cihazı kullanıldı. TGA, 20˚C/dk ısıtma hızıyla 30˚C ile 750˚C sıcaklık aralığında ve azot atmosferi altında yapılmıştır. Analiz sonuçları Bölüm 3' te görülmektedir.

2.4.2.Germe-Şekil Değiştirme Testi

Germe-şekil değiştirme testi, boyutları bilinen serbest filmlerin uzama ve direnç özelliklerini değerlendirmek için yapılır. Serbest filmler, yüzey alanına dik olacak şekilde cihaza kıskaçlar ile sabitlenir ve bir kuvvete maruz bırakılır. Örneklerin son direncini tespit etmek için kopana kadar gerilmesi sağlanır. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Poliüretanların ve bunların hibridlerinin serbest film morfolojisi, SEM cihazı kullanılarak incelendi. Numuneler, sıvı azot altında kırılarak, kırık yüzeyler platin kaplanarak SEM cihazında incelendi. Elde edilen veriler Bölüm III'te sunulmuştur.

2.4.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), plastik ve polimer kompozit malzemelerin davranışını incelemek için etkili bir araçtır. DMA, malzemenin viskoelastik özelliklerini belirli bir frekansta artıp azalan bir yük motoruyla ölçer. Bu nedenle, DMA, malzemelerin viskoelastik özelliklerini belirlemek için kritik bir deney yöntemidir. Bu deney düzeneğinde, belirli bir frekansta yük, malzemeye belirli bir sıcaklık aralığında etki eder. Kullanılan ölçme teknikleri farklı frekanslarda çalışabilir. Genellikle, depolama modülü (E' depolama modülü), kayıp modülü (E' kayıp modülü) ve sönümleme faktörü (tan(d)) değerleri ölçülür. Ayrıca, geniş bir sıcaklık aralığında çalışma, malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) gibi önemli özelliklerinin belirlenmesini sağlar.

2.4.5. Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Kaplamaların jel miktarını belirlemek için Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanıldı. Serbest film örnekleri, parçalar halinde soxhlet kartuşlarına yerleştirilip 6 saat boyunca asetonlu ortamda ekstrakte edildi ve ardından vakum etüvünde kurutuldu. Kurutulmuş örneklerin başlangıç ve son tartıları arasındaki kütle farkları hesaplanarak, serbest filmlerin jel miktarı belirlendi. Bulgular, Bölüm III'te sunulmuştur.

2.4.6. UV-Vis Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi, bir ışın demetinin bir numuneden geçtikten sonra azalmasının ölçümüne dayanır. Hazırlanan serbest filmlerin geçirgenliği, UV-Vis Spektrofotometre kullanılarak değerlendirilmiştir. Bulgular, Bölüm III'te sunulmuştur.

2.4.7. Şişme Testi

Kaplama malzemelerinin suya karşı direncini ölçmek için şişme testi gerçekleştirildi. Bu test kapsamında, her bir serbest filmden alınan ve küçük parçalar tartılarak, bir gün boyunca suya maruz bırakıldı. Ardından, sudan çıkarılan örneklerin yüzeyleri kurutularak tekrar tartıldı ve şişme miktarı yüzde olarak hesaplandı. Elde edilen bulgular, Bölüm III'te sunulmuştur.

2.4.8.Kimyasal Dayanım Testi

Kaplama malzemelerinin kimyasallara karşı dayanıklılığı test edildi. Serbest filmlerden alınan küçük parçalar, başlangıç ağırlıkları tartılarak bir gün boyunca %10'luk HCl, %10'luk H_2SO_4 ve %10'luk CH_3COOH çözeltilerinde bekletildi. Belirtilen süre sonunda kurutularak son ağırlıkları ölçüldü ve % kütle kaybı hesaplandı. Elde edilen bulgular, Bölüm III'te sunulmuştur.

2.4.9. Çözücü Madde Dayanım Testi

Kaplama malzemelerinin çözücülere karşı direnci test edildi. Serbest filmlerden alınan küçük parçalar, bir gün boyunca kloroform, toluen ve metanol içinde bekletildi. Malzemelerin başlangıç ve son tartımları alınarak ağırlıkça kayıpları belirlendi. Elde edilen bulgular, Bölüm III'te sunulmuştur.

2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler

2.5.1.Yüzey Kaplamaların Hazırlanması

Hazırlanan formülasyonlar pleksiglas yüzeylere döküldükten sonra formülasyondaki asetonun uzaklaştırılması için hazırlanan plakalar bir süre dışarıda bekletildi. Sonrasında UV lambası altında 4 dk bekletilerek sertleştirildi.

2.5.2.Temas Açısı

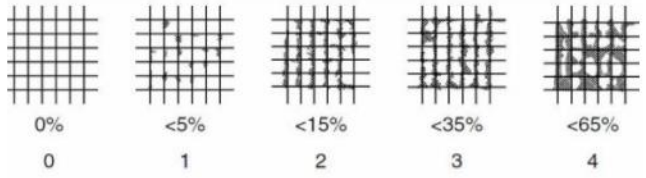
Hibrit kaplama malzemelerinin yüzey aktif enerjisi hakkında yorum yapabilmek için deiyonize su ve etilen glikol ile ayrı ayrı temas açısı ölçümleri yapıldı. Pleksiglas kaplamaların temas açısı derece ve görüntüleri Bölüm III’ de yer almaktadır.

2.5.3. Sarkaç Sertliği Testi

Sarkaç yöntemiyle, malzemelerin sertlik ölçümleri gerçekleştirilir. Bu yöntemde, bir film üzerinde salınım yapan sarkacın titreşiminin sönmesi için gereken zaman ölçülür. Test sonuçları Bölüm III’ de yer almaktadır.

2.5.4. Çapraz Kesme (Cross-cut) Testi

Pleksiglas yüzeyine yapışma derecelerini değerlendirmek için çapraz kesme-yapışma testi kullanılmaktadır. Kaplamaların üzerine, 1 mm aralıklarla kesme çizgileri oluşturulur ve bu çizgiler test kiti içerisinde bulunan fırça ile iki kez taranır. Sonrasında, kaplama yüzeyleri büyüteç altında incelenir ve çapraz kesme-yapışma testi değerlendirme ölçeğine göre yapışma dereceleri belirlenir. Test sonuçları, Bölüm III'te bulunmaktadır.



Şekil 2.5. Çapraz Kesme Test Değerlendirme Ölçeği

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

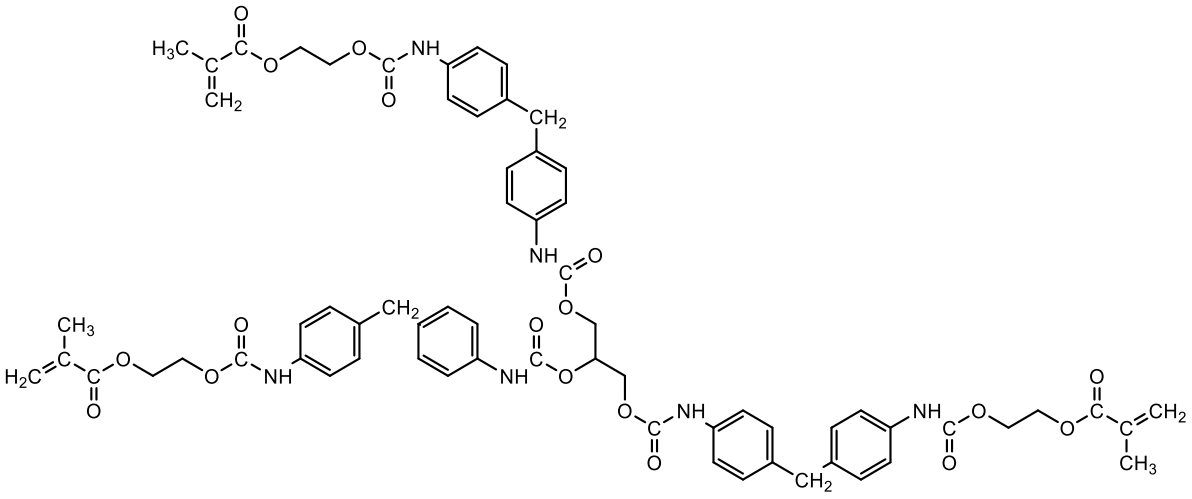
3.1. Üretan Akrilat Oligomeri (UA) Yapı Analizi

3.1.1.Üretan Akrilat Oligomeri (UA)'nın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi

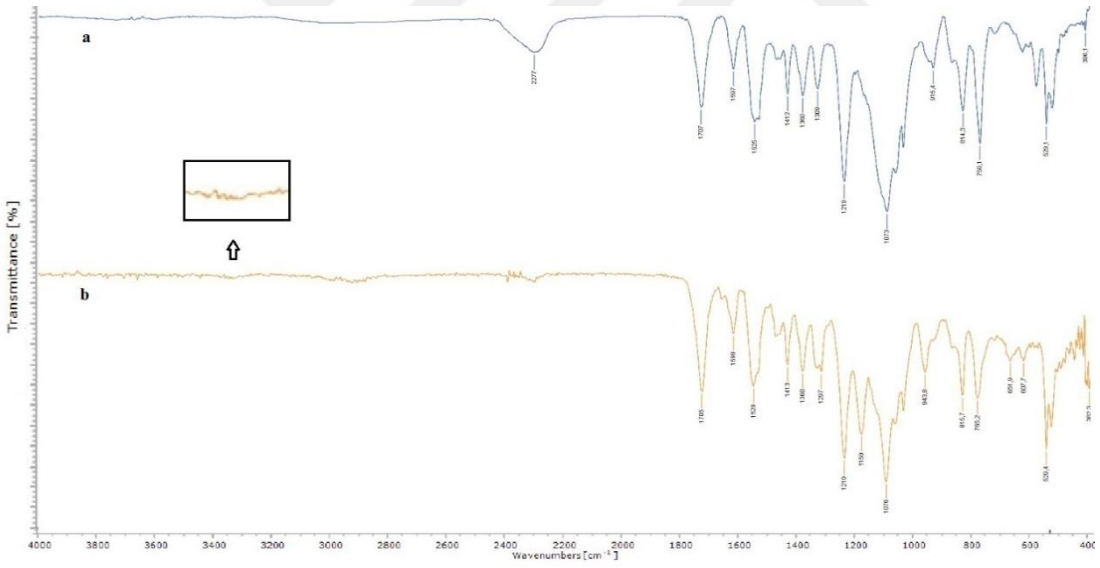
Üretan akrilatın sentezi iki aşamadan oluşmaktadır. MDI 50 ve Puranol G305 reaksiyonu ile izosiyanat sonlu üretan oligomeri (UO-NCO) oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise UO-NCO'nun HEMA ile akrillenmesi ile üretan akrilat oligomeri (UA) sentezlenmiştir. Sentezlenen izosiyanat sonlu üretan oligomeri (UO-NCO) ile üretan akrilat oligomerinin (Şekil 3.1) FT-IR analizi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

UA oligomerinin sentezi, FTIR spektroskopisiyle gözlemlenmiştir. Üretan akrilat oligomerin ilk aşaması olan izosiyanat sonlu üretan oligomeri(UO-NCO) sentezinde reaksiyonun en güçlü kanıtı Puranol G305'den kaynaklanan 2868 cm^{-1}'deki -OH bandının kaybolmasıdır. Sentezin ikinci aşamasında alınan FTIR spektrumlarında ise 2277 cm^{-1}'deki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolmasıyla reaksiyon sonlandırılmıştır. [39]

UA oligomerinin spektrumu incelendiğinde; 3394 cm^{-1}'de N-H bağının (str.) titreşimi, 1705 cm^{-1}'de üretan grubunun C=O (str.) titreşimi (amid I) ve 1598 cm^{-1} amid II bandı varlığı üretan yapısını doğrulamaktadır. 1529 cm^{-1}'de aromatik halka gerilim piki gözlemlenmiştir. 1219 cm^{-1}'de CO stretch, 1159 cm^{-1} deki omuz şeklindeki bant ise HEMA'nın yapısındaki C-O-C (stretch) gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1076 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandı karbamit yapısındaki C-O-C (stretch) gerilim titreşiminden gözlenmiştir. Aromatik sp^2 C-H emilimine karşılık gelen bir tepe 943,8 cm^{-1}'de, alken sp^2 C−H bükümü 765,2 cm^{-1}'de bulundu. 815,7 cm^{-1}'de =C-H (bend) titreşimi gözlenmiştir. [39,40]



Şekil 3.1. UA Yapısı

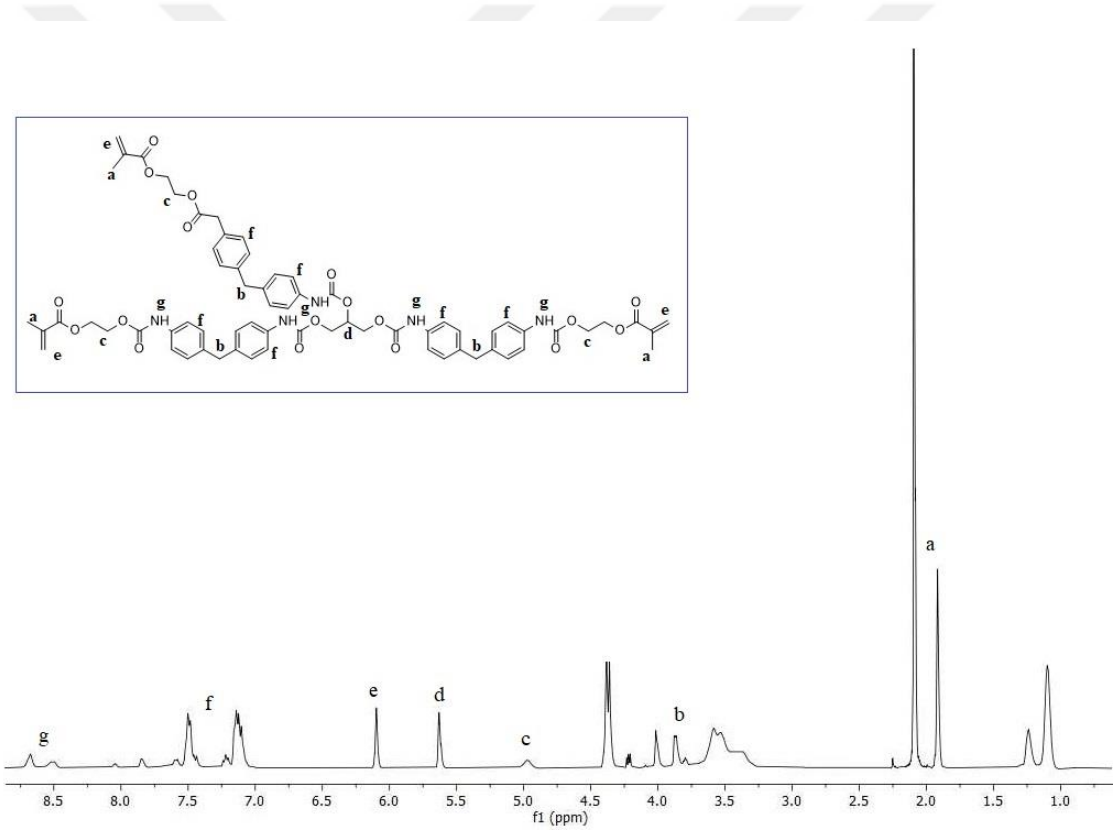


Şekil 3.2. UA FT-IR spektrumu

a) UO-NCO'nun FT-IR Spektrumu, **b)** UA'nın FT-IR Spektrumu

3.2.2.Üretan Akrilat Oligomerinin (UA) ^{1}H-NMR Spektrumunun İncelenmesi

Şekil 3.3'de ki UA'ya ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; (a) 2.08-2.24 ppm; HEMA'nın $–CH_3$ protonları, (b) 3.99- 3.58 ppm; MDI 50'nın benzen halkasına bağlı $–CH_2$ protonları, (c) 4.97 ppm HEMA'nın ester grubuna bağlı olan $–O–CH_2$ protonları, (d) 5.63 ppm Puranol'den gelen -CH protonu, (e) 6.10 ppm HEMA'nın $=CH_2$ protonları, (f) 7.84- 7.15 ppm MDI 50'nın benzen halkasındaki –CH protonları, (g) 8.67-8.05 ppm ise MDI 50'nın NCO bağlarının açılmasıyla oluşan sekonder amid olan -NH protonu varlığını göstermekte olup sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır.[39,41]



Şekil 3.3. UA Sentezi ^{1}H-NMR spektrumu

3.2. F-UA ‘nın Yapı Analizi

3.2.1. F-UA ‘nın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi

İlk aşamada 1,2-epoksi siklo heksan’ın oktofloro adipik asit ile açılmasıyla hidroksil sonlu florlu ester monomeri (FE-OH) oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise sentezlenen (FE-OH) ile IPDI’ın reaksiyonu sonucu elde edilen izosiyanat sonlu florlu üretan oligomerinin (F-NCO), HEMA ile akrillenmesiyle florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) sentezlenerek üçüncü aşama ile sentez tamamlanmıştır. F-UA’nın yapısı Şekil 3.4’ de gösterilmiştir.

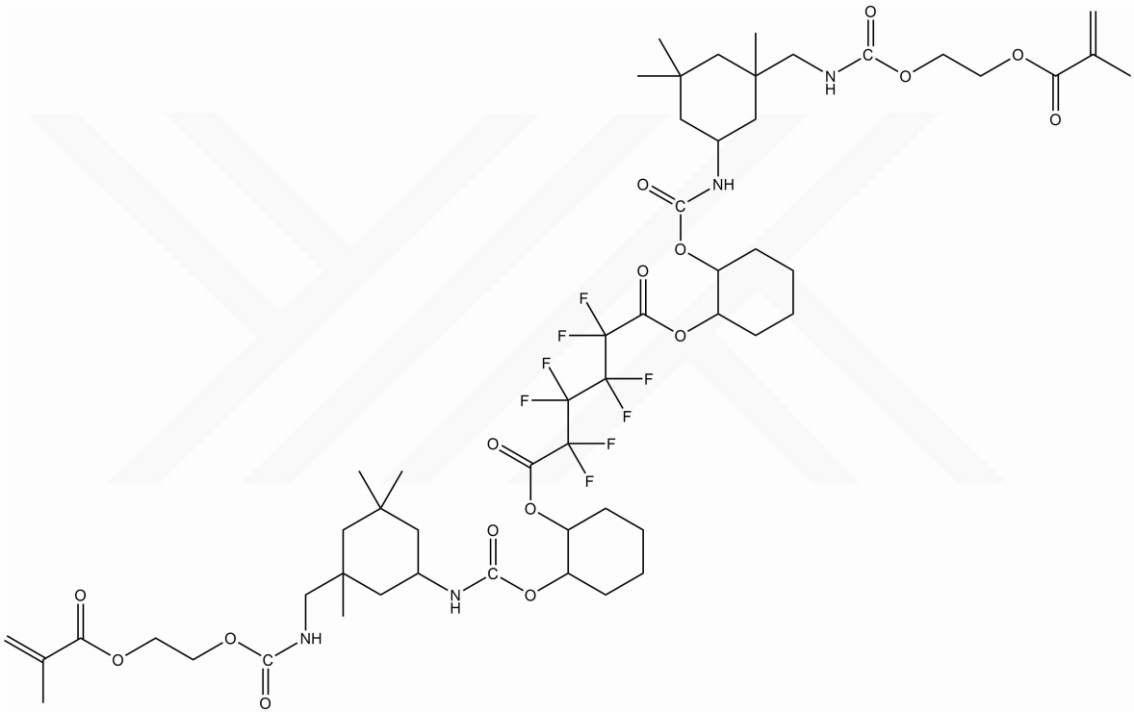
F-UA'nın 4000 ila 380 cm^{-1} aralığındaki FT-IR spektrumu Şekil 3.5'te sunulmuştur. İncelenen spektrumlar, reaksiyon ilerledikçe izlenmiştir; bu süreçte, reaksiyonun tamamlandığını doğrulamak için karakteristik izosiyanat pikinin 2254 cm^{-1} 'de kaybolması ve 3365 cm^{-1} 'de geniş N-H bandının ortaya çıkması gözlemlenmiştir.

İlk aşamadaki hidroksil sonlu florlu ester monomeri (FE-OH) sentezi için Şekil 3.5.a’da saf 1,2-epoksi siklo heksan ile epoksi açılması reaksiyonu sonundaki FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında, 1,2-epoksi siklo heksan’ın epoksi halka titreşimi 839 cm^{-1}’de gözlemlenen pik kaybolurken, epoksi açılma reaksiyonu tamamlandığında yeni oluşan sekonder –OH grubundan kaynaklanan gerilim titreşimi 3514 cm^{-1}’de gözlemlendi.

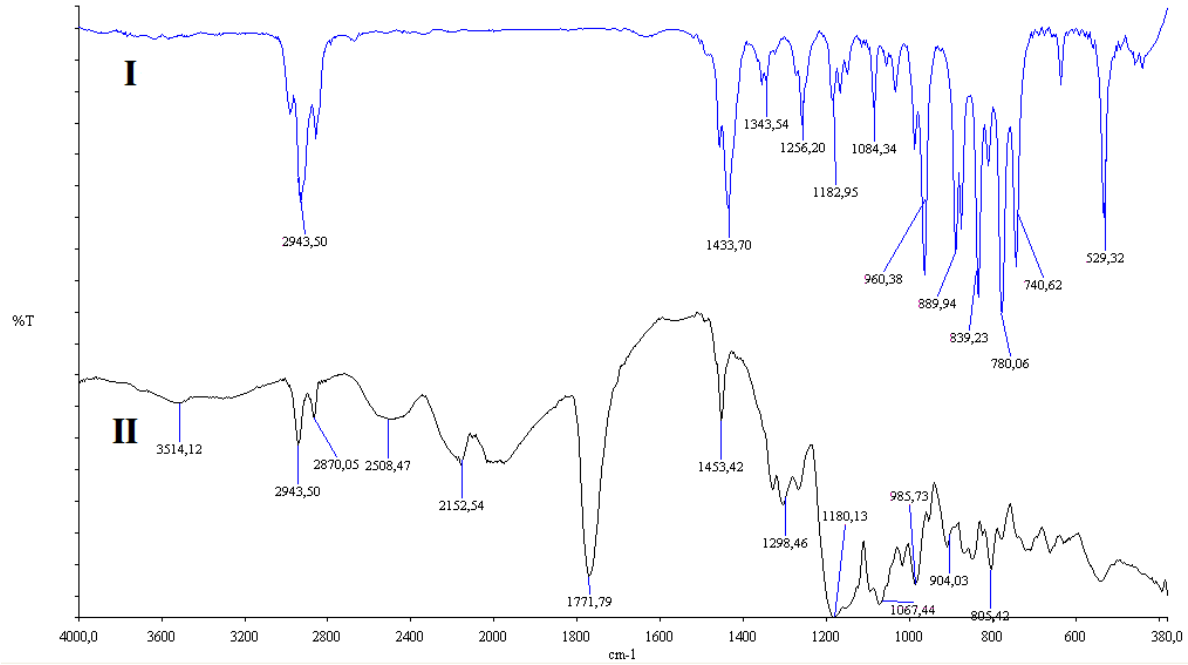
Deneyin ikinci aşamasında Şekil 3.5.b.(II)’de görüldüğü üzere izosiyanat sonlu florlu üretan oligomerinin (F-NCO) oluşumu sırasında epoksi açılma reaksiyonunda yeni oluşan sekonder –OH grubundan kaynaklanan 3514 cm^{-1}’de ki gerilim titreşimi kaybolurken, 2254 cm^{-1} ‘de IPDI’dan gelen karakteristik izosiyanat piki ve üretan yapısındaki karbonil grubunun varlığını gösteren C=O esneme titreşiminin keskin absorpsiyon bandı 1774 cm^{-1}'de oluşmuştur. Bu pik ise ikinci aşamanın başarılı gerçekleştiğini gösterir.

Deneyin üçüncü aşamasında ise F-NCO oligomerinin HEMA ile akrillenmesi reaksiyonu sonunda Şekil 3.5.b.(III)’de görüldüğü üzere 2254 cm^{-1} ‘deki -NCO bandının kaybolması akrillemenin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. HEMA'nın eklenmesiyle meydana gelen absorpsiyon bantları, yapı içindeki akrilat gruplarından kaynaklanmaktadır.

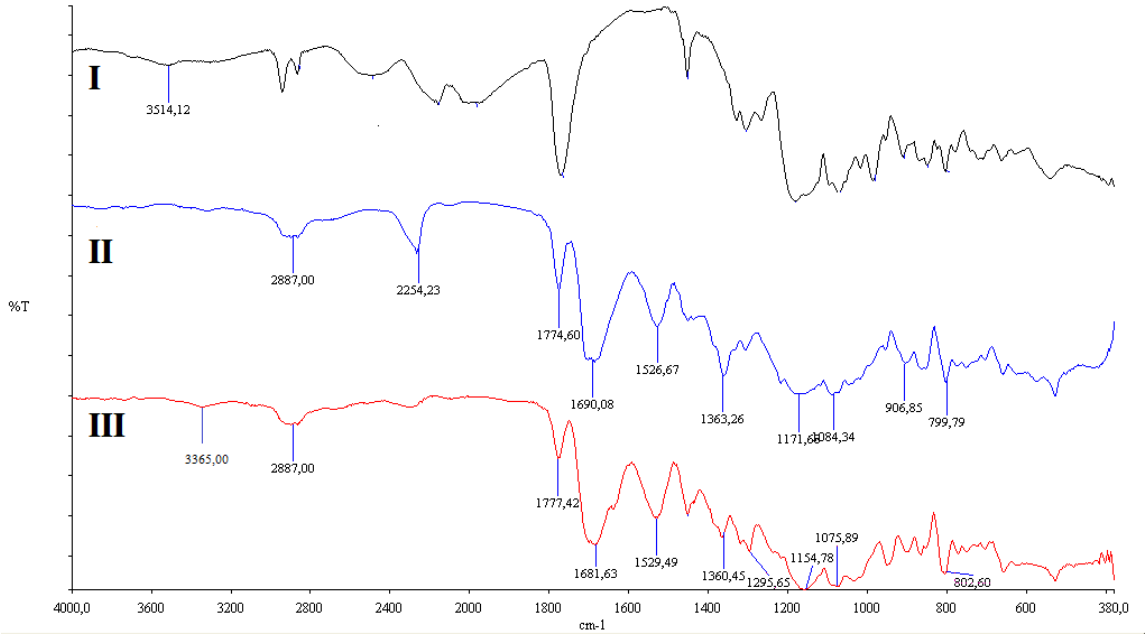
Bu bantlar, C=C (gerilme) titreşimi için 1681 cm^{-1} ve =C-H (eğilme) titreşimi için 802 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1075 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı, karbamit yapısındaki C-O-C (gerdirme) titreşiminden kaynaklanırken, 1154 cm^{-1} 'deki bant, HEMA'nın yapısındaki C-O-C (gerdirme) titreşiminden gelmektedir. Ayrıca, 1529 cm^{-1} 'de N-H (eğilme) ve C-N (gerdirme) titreşimlerinin kombinasyonundan oluşan amit-II bandı gözlemlenmektedir. 1297 cm^{-1}'deki bant ise C-F (stretch) gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır. [40,41]



Şekil 3.4. Florlu üretan akrilat oligomeri(F-UA) yapısı



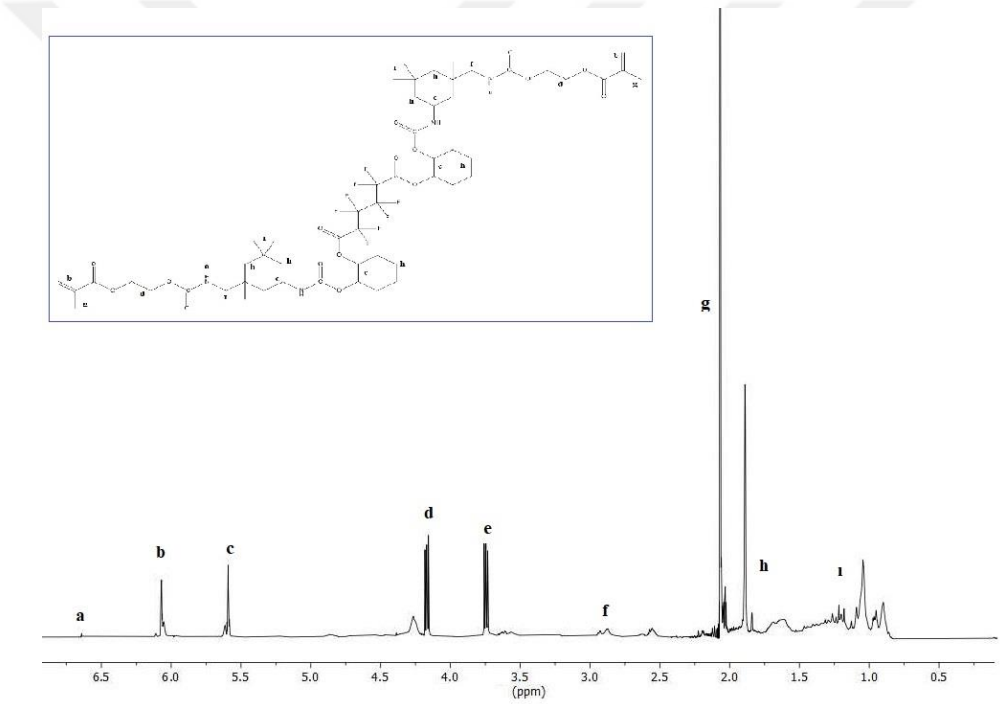
Şekil 3.5.a. Hidroksil sonlu florlu ester monomeri (FE-OH) FT-IR Spektrumları **(I)** Saf 1,2-epoksi siklo heksan'ın FT-IR Spektrumu, **(II)** FE-OH'nun FT-IR Spektrumu



Şekil 3.5.b Florlu üretan akrilat oligomeri FT-IR Spektrumları:
(I) FE-OH'nun FT-IR Spektrumu, **(II)** F-NCO'nun FT-IR Spektrumu
(III) F-UA'nın FT-IR Spektrumu

3.2.2. F-UA ‘nın ^{1}H-NMR Spektrumunun İncelenmesi

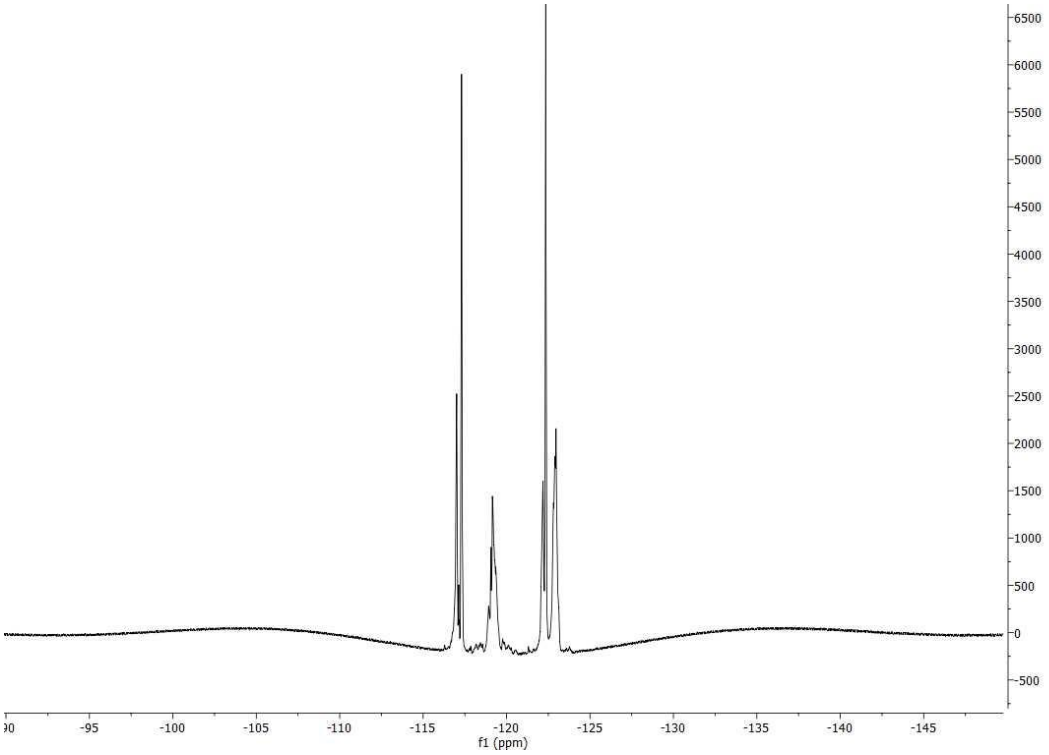
Şekil 3.6’da ki F-UA’ya ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde piklere karşılık gelen yapılar şu şekildedir: (a) 6.66 ppm; IPDI’dan gelen sekonder –NH protonları, (b) 6.10 ppm HEMA’nın =CH_2 protonları**,** (c) 5.6 ppm; sikloheksandan kaynaklı –CH protonları, (d) 4.29 ppm HEMA’nın ester grubundaki O–CH_2 protonu, (e) 3.7 ppm IPDI’nın -CH-NCO protonu, (f) 2.90 ppm; IPDI’ın nitrojen atomuna bağlı –CH_2 protonları, (g) 2.14-2.05 ppm HEMA’nın -CH_3 protonları, (h) 1.6-1.9 ppm; IPDI’nin siklik halkasında bulunan –CH_2 protonları, (ı) 0.95-1.24 ppm; IPDI’ın –CH_3 protonları varlığını göstermekte olup sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır. [39]



Şekil 3.6. F-UA’nın ^{1}H-NMR spektrumu

3.2.3. F-UA ‘nın ^{19}F-NMR Spektrumunun İncelenmesi

Şekil 311’de ki F-UA’ya ait ^{19}F-NMR spektrumu incelendiğinde -117.33 ve -122.88 ppm’de -CF_2 bağlarından gelen F varlığını göstererek sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır. [39]

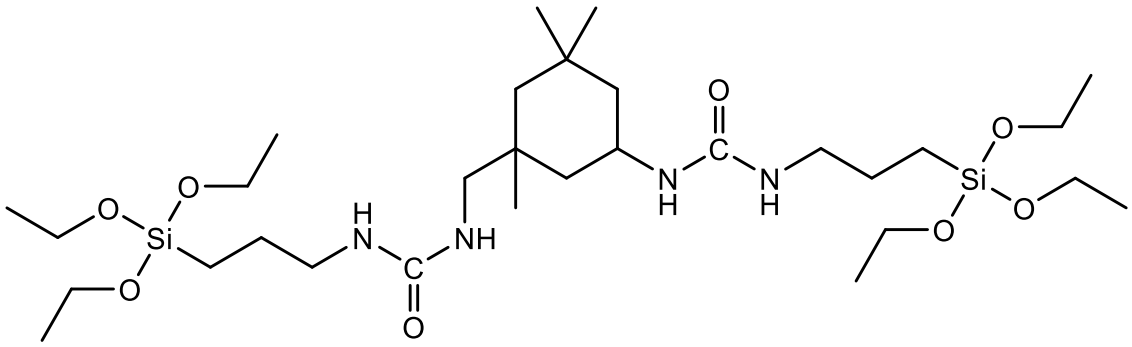


Şekil 3.7. F-UA’nın ^{19}F-NMR spektrumu

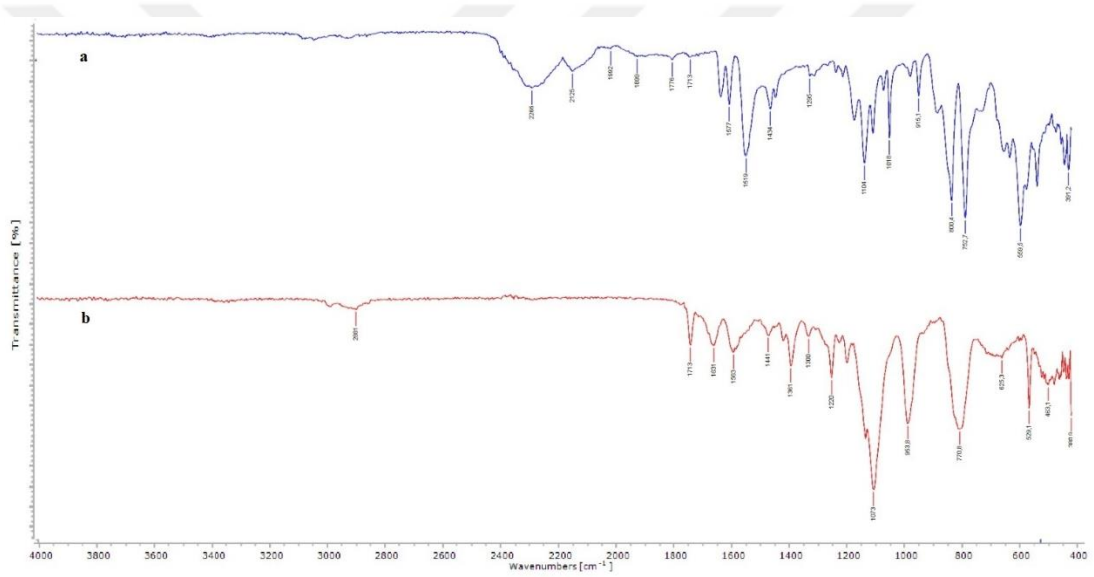
3.3. Sol-jel Ajan(APTES-Si) Yapı Analizi

3.3.1. Sol-jel Ajan’ın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi

Sol-jel ajanı IPDI ve APDES tepkimesi ile elde edilmiştir. Elde edilen sol-jel ajan Şekil 3.8.‘de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Sol-jel Ajan Yapısı



Şekil 3.9. Sol-jel Ajan FT-IR Spektrumu

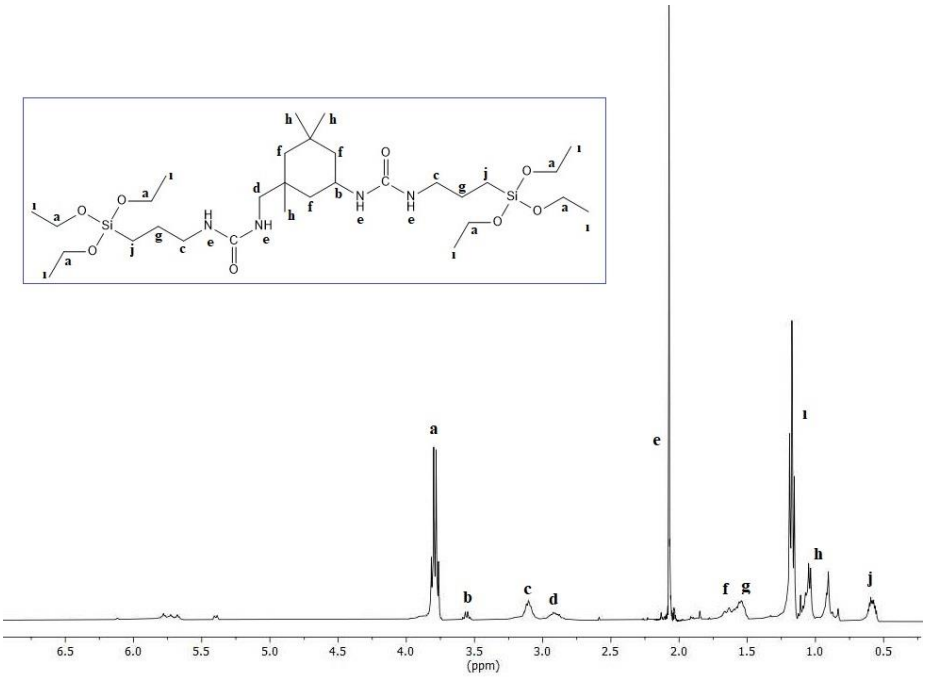
(a) Saf APTES FT-IR Spektrumu, **(b)** Sol-jel Ajanı FT-IR Spektrumu

Sol-jel ajanının sentezi sırasında alınan FT-IR spektrumu (Şekil 3.9) incelendiğinde reaksiyonun en güçlü kanıtı 2266 cm^{-1}'deki -NCO bandının kaybolması ile oluşan üre bağından kaynaklı NH(str.) gerilim titreşiminin oluştuğu gözlemlendi.

Bununla birlikte reaksiyon sırasında oluşan -NHCONH- grubunun yeni oluşan amid I bandının 1713 cm^{-1}'de ve simetrik N-C-N geriliminin 1220 cm^{-1}'de, Si-O bağı (stretch) 1073 cm^{-1} 'de ve bu pikteki küçük çatal APTES'ten gelen C-O bağını işaret ederken 1361 cm^{-1} pik ise Si-C bağını kanıtlar. Bu yorumlara göre sol-jel ajanının başarılı bir biçimde sentezlendiği anlaşılmıştır. [40,41]

3.3.2.Sol-jel Ajan'ın ^{1}H-NMR Spektrumunun İncelenmesi

Şekil 3.10'da ki sol-jel ajanına ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde piklere karşılık gelen yapılar şu şekildedir: (a) 3,77-3,84 ppm APTES'ten gelen $O–CH_2$ protonları, (b) 3.50-3.60 ppm; IPDI'nın -C_NCO protonu, (c) 3.15 ppm; IPDI ve APTES'in bağlandığı $Si-CH_2-CH_2-C\underline{H}_2-NH-$ protonu, (d) 2.90 ppm; IPDI'ın nitrojen atomuna bağlı $–CH_2$ protonları, (e) 2.10 ppm; IPDI'ın -NH protonları (f) 1.68 ppm; IPDI'nin siklik halkasında bulunan $–CH_2$ protonları, (g) 1.57- 1.53 ppm APTES'in IPDI'a bağlandığı uçtaki $Si-CH_2-C\underline{H}_2-CH_2$ protonu, (ı) 1.35 ppm; APTES'ten gelen $–CH_3$ protonları, (h) 0.85-1.20 ppm; IPDI'ın $–CH_3$ protonları ve (j) 0.59- 0.57 ppm APTES'ten gelen Si atomuna bağlı $–CH_2$ protonlarının varlığını göstermekte olup sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır. [41]



Şekil 3.10. Sol-jel Ajan ^{1}H-NMR Spektrumu

3.4. Hazırlanan Hibrit Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu

3.4.1.Serbest Filmlerin Karakterizasyonu

3.4.1.1. Termal Gravimetrik Analiz

Sentezlenen kaplama malzemelerinin termal kararlılıklarını ölçmek için TGA cihazı kullanıldı. Analiz sonuçları Tablo 3.1'de görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.11'de TGA termogramlarının yanı sıra DTG eğrileri de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kaplama malzemelerinin TGA sonuçları

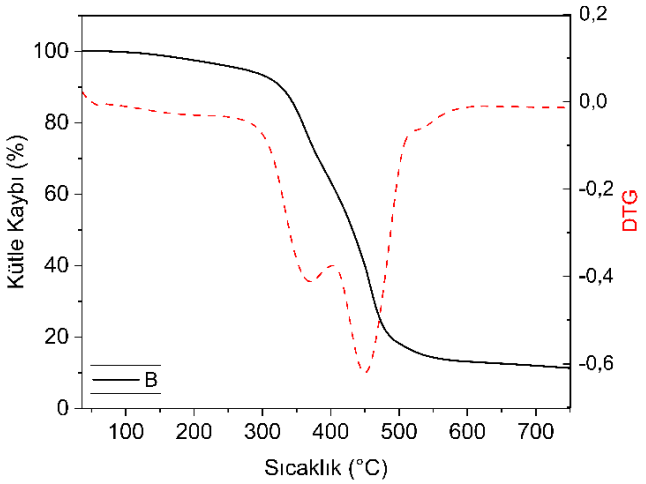
Formülasyonlar	**1.kütle kaybı (wt.%) (ºC)**	**2.kütle kaybı (wt.%) (ºC)**	**3.kütle kaybı (wt.%) (ºC)**	**10%'luk kütle kaybı (wt.%) (ºC)**	**50%'lik kütle kaybı (wt.%) (ºC)**	**Kül Miktarı (wt.%)**
B	366	450	-	327	432	11,29
B/S:15	361	461	-	309	436	12,42
B/S:30	357	454	-	305	435	14,67
B/F:15	244	362	456	282	426	9,94
B/F:15/S:15	245	365	452	269	425	10,8
B/F:15/S:30	244	360	453	297	432	12,75
B/F:30	245	366	459	244	397	7,9
B/F:30/S:15	246	361	458	247	405	9,4
B/F:30/S:30	247	356	444	245	406	13,45

Sentezlenen hibrit malzemelerin TGA/DTG eğrileri incelendiğinde; filmlerin ilk ağırlık kaybı 244 ila 366°C arasında gözlendi ve bu da üretan bağlarının kopmasına neden oldu. Poliüretanların ikinci ve son ağırlık kaybı sırasıyla 356°–461 °C ve 444°–459 °C aralığındadır. Bu, polimerin bozunması ile açıklanabilir. B formülasyonun bozunması ise ikinci ağırlık kaybı sırasında tamamlanmıştır. Sonuçlar, üre baz kat (B) ile karşılaştırıldığında artan F-UA ve sol-jel öncüsü içeriği ile ayrışma sıcaklıklarının daha yüksek değerlere kaydığını göstermiştir.

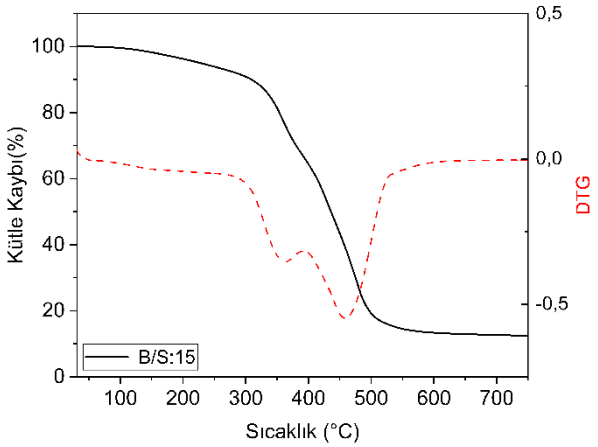
Aromatik gruplar içeren poliollerin, alifatik poliollerden daha iyi termal davranış sergilediği iyi bilinmektedir. F-UA'nın PUA'ya dahil edilmesi, florin grupları içeren aromatik yapısı nedeniyle beklendiği gibi kaplamaların termal özelliklerini iyileştirdi [10]. F-UA ve sol-jel içeriğinin arttırılması durumunda, termal stabilitedeki iyileşme, C-O (85.5 kcal/mol), C–C (82.6 kcal/mol) ve Si–C (76.0 kcal/mol) ile karşılaştırıldığında Si-O bağının (110 kcal/mol) daha yüksek ayrışma enerjisine bağlanabilir [10].

Numunelerin yüksek kömür verimi, alev geciktiriciliği için bir avantaj olabilir. Tablo 3.1'de sunulan sonuçlar, üretan baz katta (B) artan sol-jel içeriği ile kömür kalıntılarının önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Bununla birlikte, sol-jel içeren poliüretanlara F-UA eklendiğinde kömür kalıntıları biraz arttı. Saf formülasyonların (B, B/F:15 ve B/F:30) kömür verimi, artan sol-jel içeriği ile önemli ölçüde artmıştır. Hibrit filmlerin kömür kalıntılarının ağırlıkça %7.9 ile %14.67 arasında değiştiği görülmüştür.

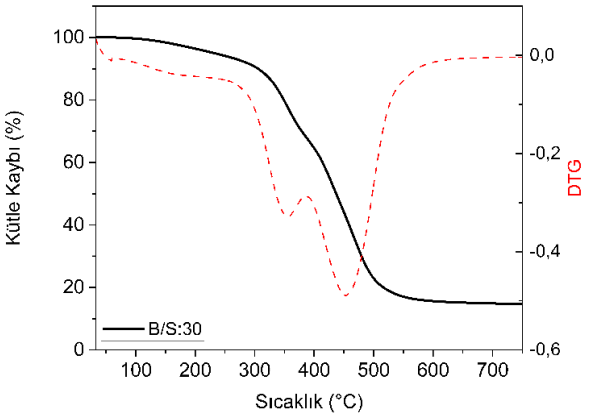
Sonuç olarak sentezlenen hibrit malzemelerin TGA/DTG eğrileri incelendiğinde; reçineler içerisindeki F-UA oranları ile sol-jel oranı arttıkça formülasyonların termal dayanımları ve kül yüzdelerinde belirgin bir artış görülmektedir.



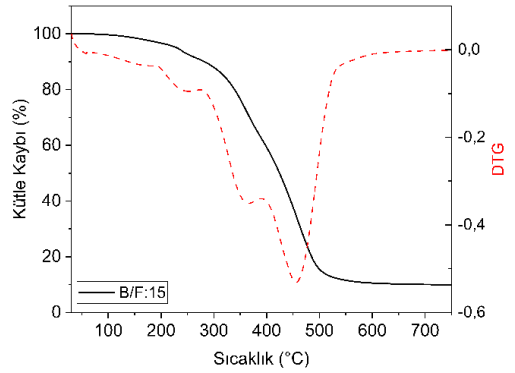
Şekil 3.11. Base (B)'nin TGA/DTG grafiği



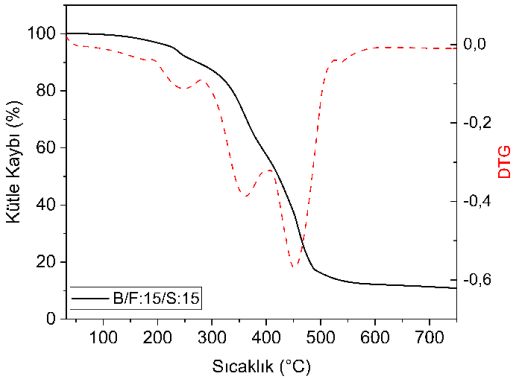
Şekil 3.12. B/S:15'in TGA/DTG grafiği



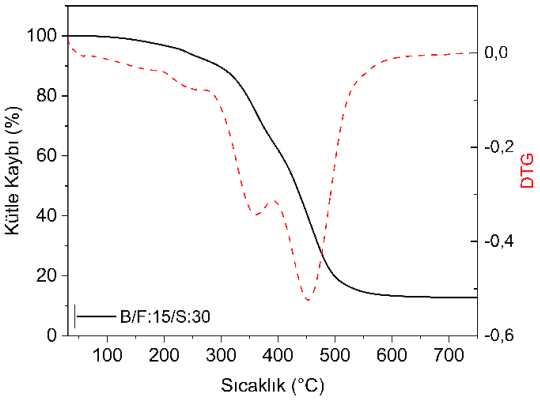
Şekil 3.13. B/S:30'un TGA/DTG grafiği



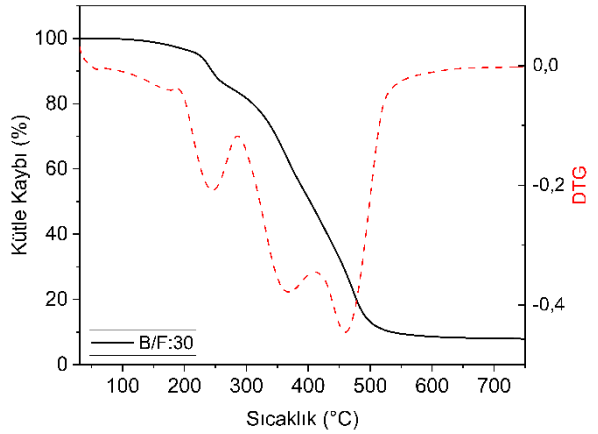
Şekil 3.14. B/F:15'in TGA/DTG grafiği



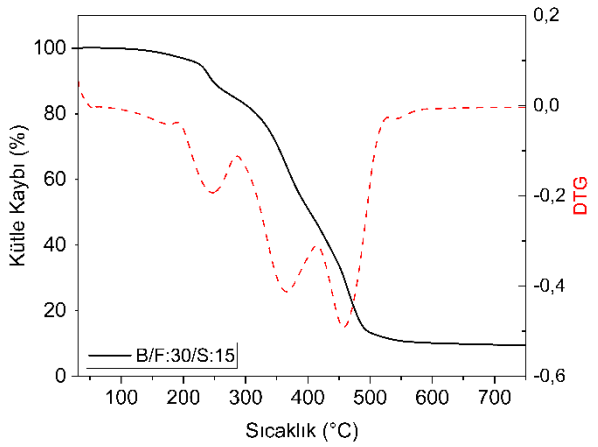
Şekil 3.15. B/F:15/S:15'in TGA/DTG grafiği



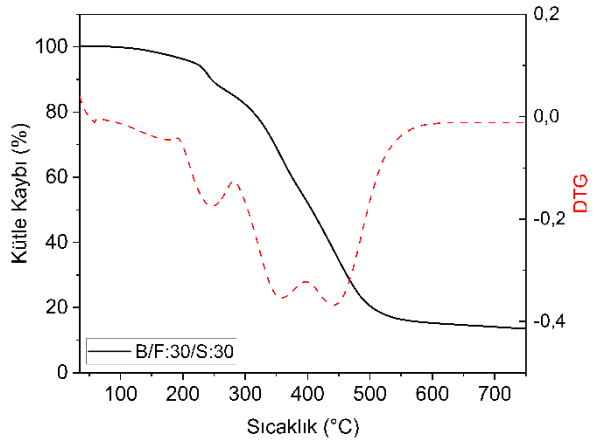
Şekil 3.16. B-PUA/F:15/S:30'un TGA/DTG grafiği



Şekil 3.17. B-PUA/F:30'un TGA/DTG grafiği



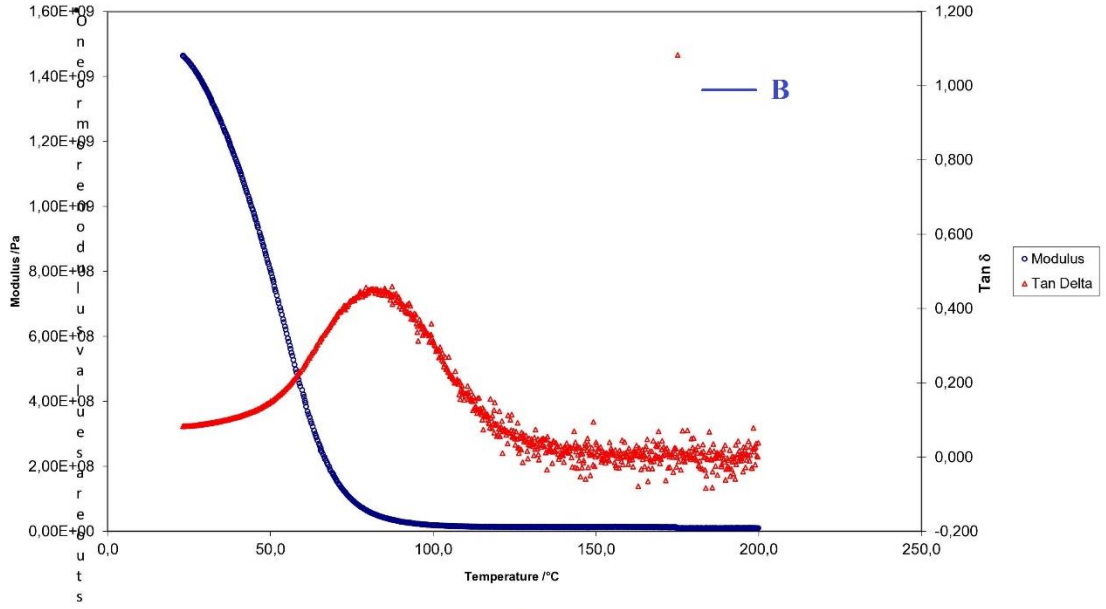
Şekil 3.18. B-PUA/F:30/S:15'in TGA/DTG grafiği



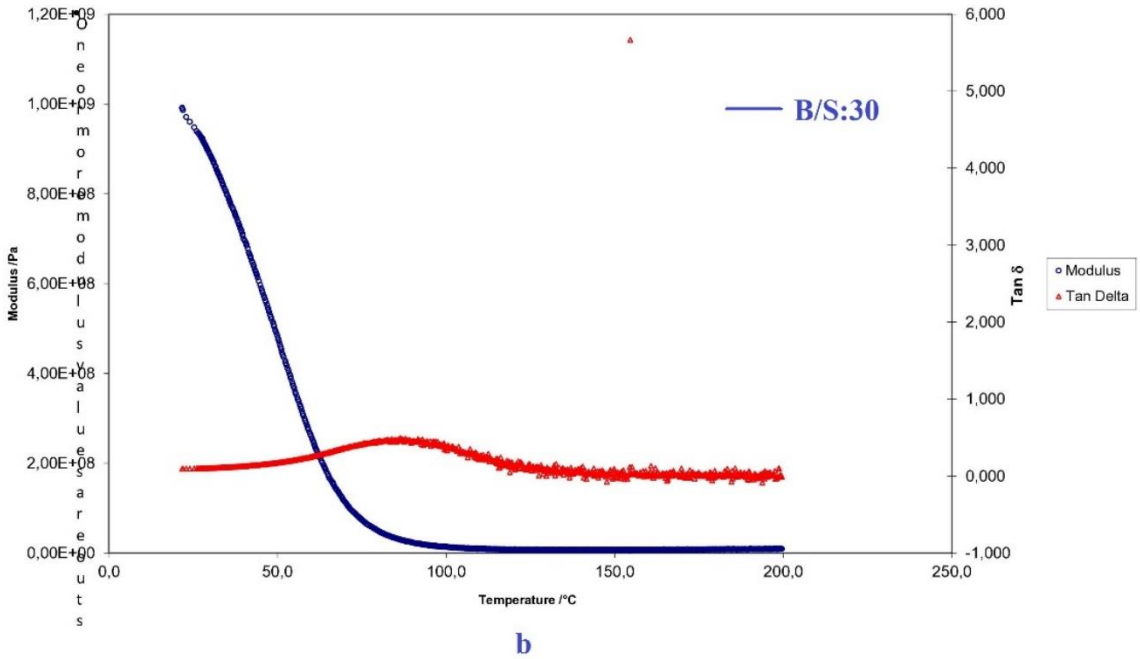
Şekil 3.19. B-PUA/F:30/S:30'un TGA/DTG grafiği

3.4.1.2. Dinamik Mekanik Analiz

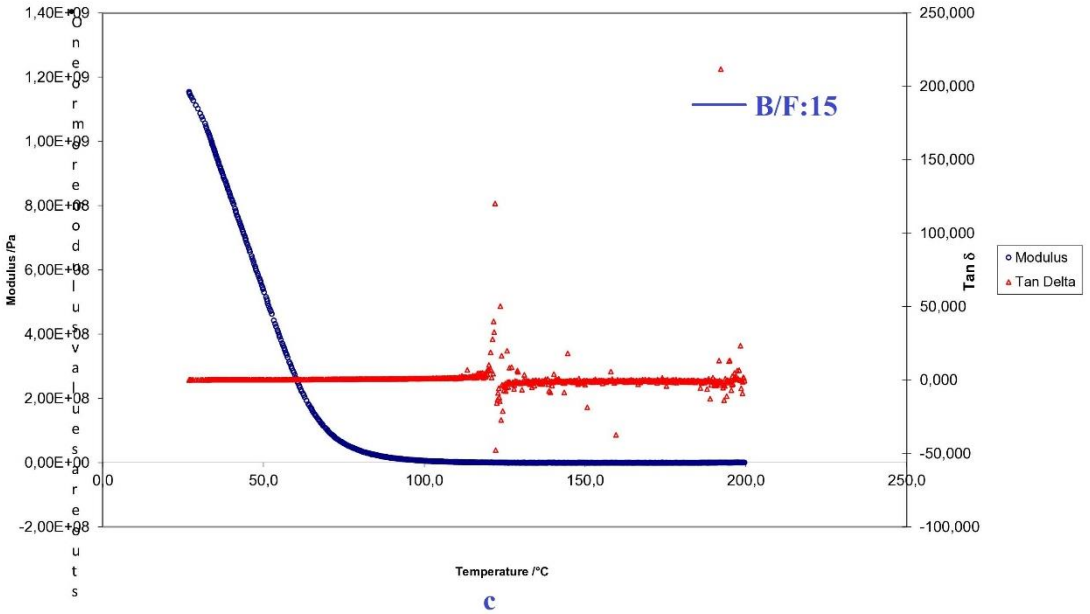
Hazırlanan polimerik malzemelerin, 1 mm X 10mm x10 mm boyutlarında örnekler kullanılarak yapılan termo mekanik analizleri 30ºC - 200 ºC aralığında 3ºC /dakika hızla gerçekleştirildi.



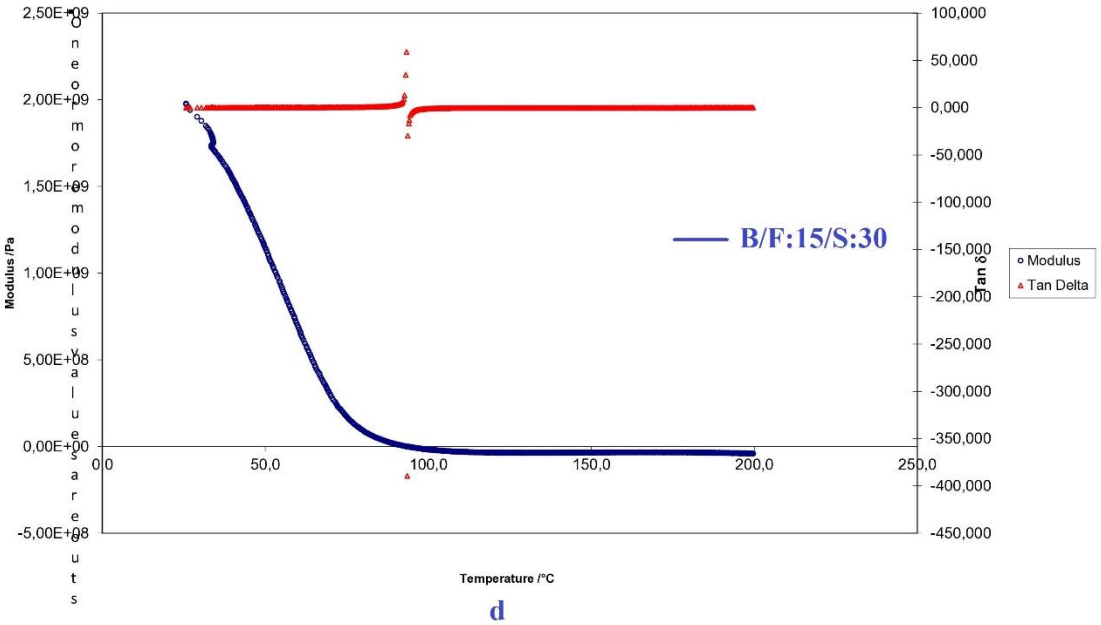
a



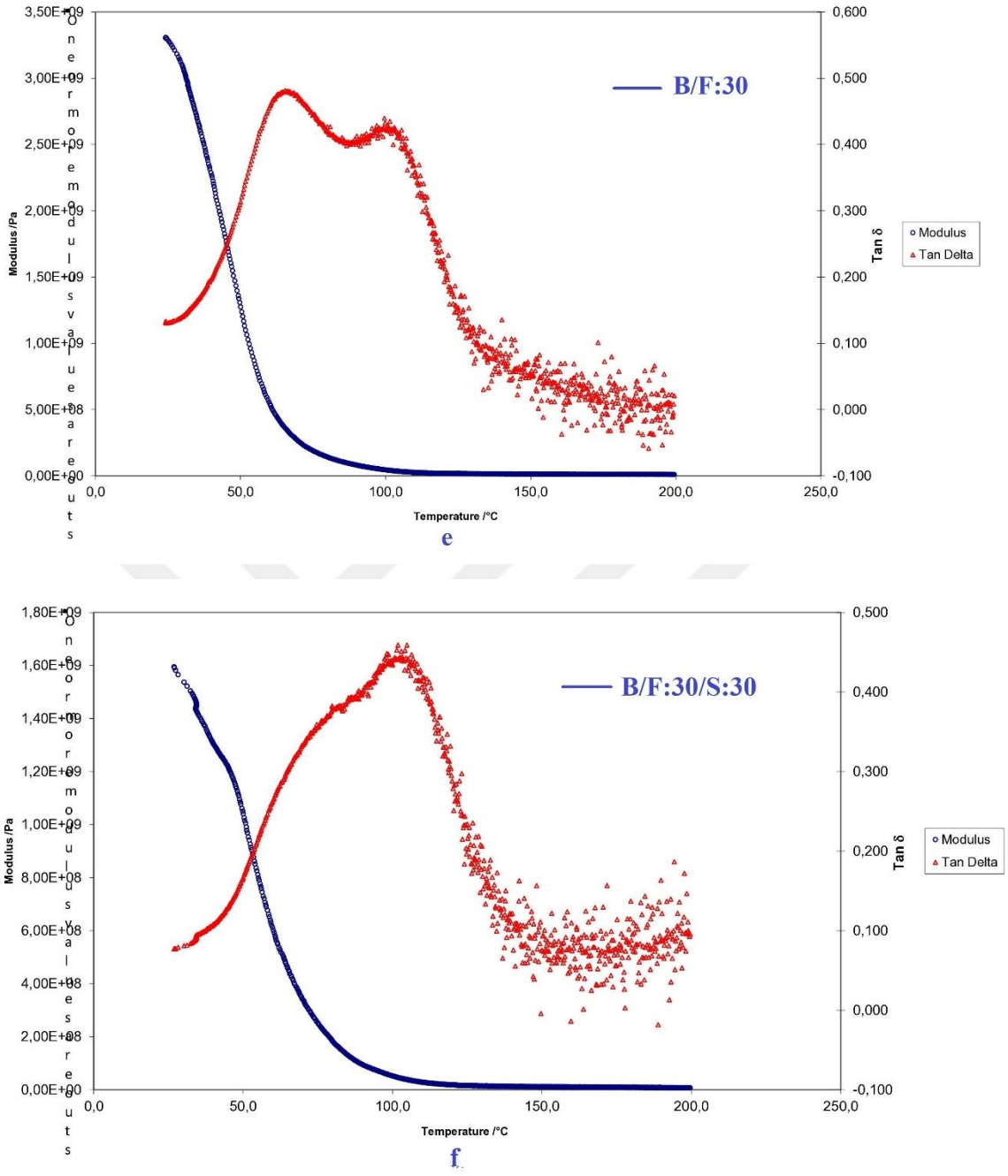
b


B/F:15
Modulus
Tan Delta
Modulus /Pa
Tan δ
Temperature /°C

c


B/F:15/S:30
Modulus
Tan Delta
Modulus /Pa
Tan δ
Temperature /°C

d



Şekil 3.20. Hibrit Kaplamaların DMA Grafikleri

(a) B formülasyonun DMA grafiği
(b) B/S:30 formülasyonun DMA grafiği
(c) B/F:15 formülasyonun DMA grafiği
(d) B/F:15/S:30 formülasyonun DMA grafiği
(e) B/F:30 formülasyonun DMA grafiği
(f) B/F:30/S:30 formülasyonun DMA grafiği

Depolama modülünün (E') logaritmasının sıcaklığa karşı grafiği incelendiğinde; iki tanjant hattının kesiştiği noktadaki sıcaklık değeri T_g olarak kaydedilir. Şekil 3.20 incelendiğinde T_g değerleri; (a) B formülasyon için 23,2 ^oC, (b) B/S:30 formülasyon için 21,8 ^oC, (c) B/F:15 formülasyon için 26,9 ^oC, (d) B/F:15/S:30 formülasyon için 25,7 ^oC, (e) B/F:30 formülasyon için 24,2 ^oC, (f) B/F:30/S:30 formülasyon için 27,0 ^oC bulunmuştur. T_g değerlerine karşılık gelen depolama modülü (E') ise; (a) B formülasyon için 1,463 GPa, (b) B/S:30 formülasyon için 0,9930 GPa, (c) B/F:15 formülasyon için 1,154 GPa, (d) B/F:15/S:30 formülasyon için 0,1978 GPa, (e) B/F:30 formülasyon için 3,303 GPa, (f) B/F:30/S:30 formülasyon için 1,595 GPa bulunmuştur. Sonuç olarak depolama modülünün hibrid kaplamalarda florür ve sol-jel içeriğinin artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. (Not: B/F:15 ve B/F:15/S:30 örneklerinin DMA çekimleri tekrarlanacaktır. Makale için tekrar DMA grafikleri değerlendirilecektir.)

3.4.1.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Kaplama malzemelerinin çapraz bağ yoğunluğu hakkında yorum yapabilmek için yapılan bir işlemdir. Hazırlanan formülasyonlar ile hazırlanan filmlerin ilk ağırlıklarının, ilk sifondan sonra 6 saat aseton ile ekstraksiyon sonrasında kurumaları sağlandıktan sonra ölçülen ağırlıkları, ilk ağırlıklarına oranlanarak %jel değeri hesaplanır. Elde edilen veriler Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Veriler incelendiğinde hazırlanan serbest filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun 93% - 100% aralığında bir değere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemelerde yüksek çapraz bağlanma oranına ve filmlerin iyi derecede kürlenmesine bağlanabilir.

Tablo 3.2. Kaplama malzemelerinin %Jel Oranı

Formülasyonlar	Jel Oranı (%)
B	96
B/S:15	98
B/S:30	98,5
B/F:15	96,0
B/F:15/S:15	100
B/F:15/S:30	99
B/F:30	93,3
B/F:30/S:15	94,9
B/F:30/S:30	93,4

3.4.1.4. Germe-Şekil Değiştirme Testi

Germe-şekil değiştirme testi, boyutları bilinen serbest filmlerin uzama ve direnç özelliklerini değerlendirmek için yapılır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, B/S:15 ve B/S:30 hibrit kaplama filmlerinin base formulasyon (B) ile karşılaştırıldığında E-modülü, kopma uzaması ve kopma mukavemetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, hibrid kaplamalarda (B/S:15 ve B/S:30) Sol-jel ajanın üç fonksiyonlu olması ve aromatik benzen halkası içermesine atfedilebilir. Çünkü bu durum malzemenin sert ve kırılgan olmasına neden olabilir. B/F:15, B/F:15/S:15 ve B/F:15/S:30 hibrit kaplama filmlerinin E-modülü, kopma uzaması ve kopma mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak B/F:15/S:15 hibrit kaplama filmin bakıldığında kopma mukavemetinin diğer malzemelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

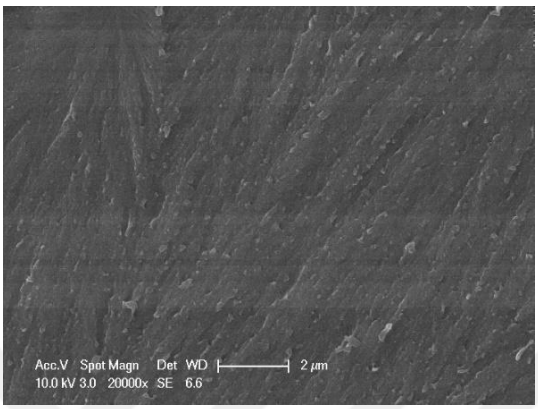
Sol-jel ve F-PUA katkılarının, bu hibrit kaplamalardaki esnekliği arttırdığı ve formülasyonlardaki malzemenin iyileştirdiği belirlenmiştir. B/F:30, B/F:30/S:15 ve B/F:30/S:30 hibrit kaplama filmlerinin E-modülü ve kopma mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak kopma uzamasının azaldığı görülmüştür. Sol-jel ve F-PUA katkılarının, bu hibrit kaplamalardaki esnekliği arttırdığı ve formülasyonlardaki malzemenin mukavemetini olumlu yönde iyileştirdiği belirlenmiştir. [10]

Tablo 3.3. Kaplama Malzemelerinin Germe-Şekil Değiştirme sonuçları

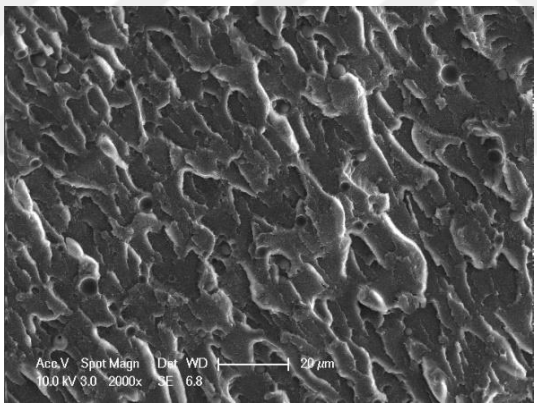
Formülasyonlar	E-Modül (N/mm^2)	Kopma Mukavemeti (kg/cm^2)	Kopma Uzama (%)
B	1554,63	1554,03	36,32
B/S:15	1473,49	1309,03	32,85
B/S:30	1370,89	1384,53	26,72
B/F:15	727,76	1298,31	24,72
B/F:15/S:15	1670,59	1968,92	29,73
B/F:15/S:30	1786,83	1374,28	37,96
B/F:30	972,02	738,34	31,89
B/F:30/S:15	1077,24	981,46	23,87
B/F:30/S:30	1051,61	1453,54	17,19

3.4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

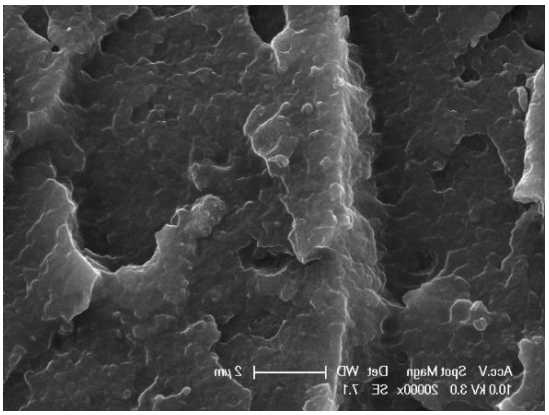
Örnek filmlerin morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Numuneler, sıvı azot altında kırılarak, ardından kırık yüzeyler platin ile kaplanarak SEM cihazında gözlemlendi. SEM görüntüleri Şekil 3.20.'de yer almaktadır.



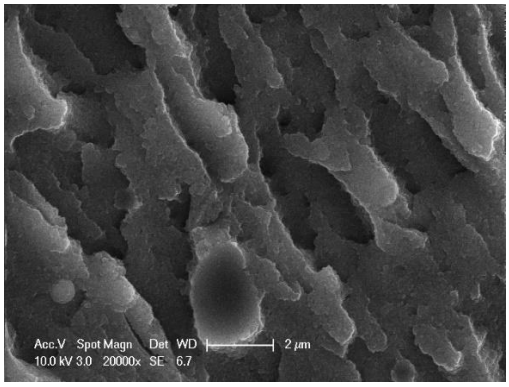
B



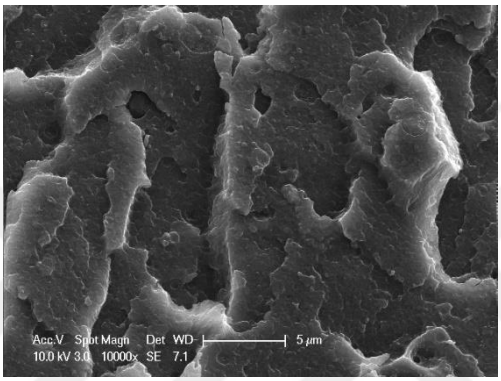
B/S:30



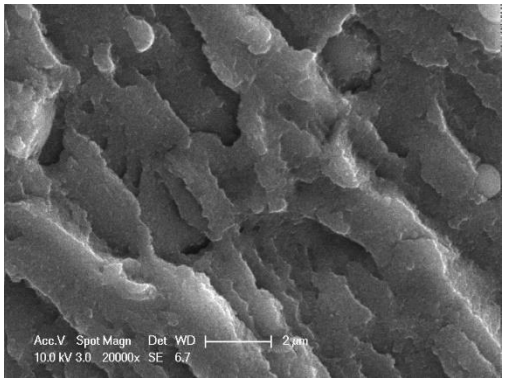
B/F:15



B/F:15/S:30



B/F:30



B/F:30/S:30

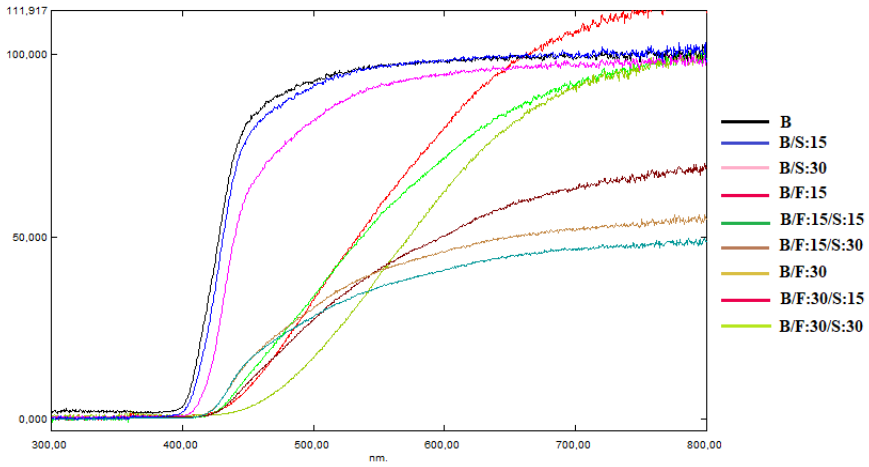
Şekil 3.21. Hibritlerin SEM görüntüleri

3.4.1.6. UV–Görünür Işık Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten sonraki azalmasının ölçülmesine dayanır. Elde edilen serbest filmlerin geçirgenliği, UV-Vis Spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.4 'de yer almaktadır. Sonuçlara bakıldığında F-UA katkısının malzemenin geçirgenliğini azalttığı görülmektedir. Sol-jel katkısı ise F-UA katkısının az olduğu malzemede geçirgenliği attırırken, F-UA katkısının daha fazla olduğu malzemede geçirgenliği azalttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 3.4. Hibrit kaplamaların % geçirgenlik (T) değerleri

Formülasyonlar	Geçirgenlik (T%)		
	700 nm	600 nm	500 nm
B	98.6	97.7	92.6
B/S:15	99.5	97.8	91.3
B/S:30	96.4	94.2	81.7
B/F:15	63.2	50.3	27.3
B/F:15/S:15	46.5	40.7	28.1
B/F:15/S:30	51.9	45.6	30.4
B/F:30	91.2	62.4	16.8
B/F:30/S:15	106.3	80.1	32.5
B/F:30/S:30	91.3	71.6	33.6



Şekil 3.22. Hibrit Kaplamaların UV-VIS Diyagramları

3.4.1.7. Şişme Testi

Şişme testi, serbest filmlerin suya karşı dayanıklılığını belirlemek için yapılır. Bu testte filmlerin ilk olarak tartımı alındıktan sonra 24 saat saf su içinde bekletilir ve süre sonunda tekrar tartım alınır. İki tartım arasındaki farkın ilk tartıma oranını kullanarak % şişme miktarı hesaplanır. Tablo 3.5.'de her numune için hesaplanan % şişme miktarı verilmiştir. Ölçülen değerler incelendiğinde; B, B/S:15 ve B/S:30 hibrit kaplama filmlerinde sol-jel katkısının miktarı arttırıldığında malzemenin suya karşı dayanıklılığını arttığı gözlenmiştir. F-PUA katkısının ise hibrit malzemenin suya karşı dayanıklılığını düşürdüğü gözlenmiştir. Ancak F-PUA katkısının yanında sol-jel miktarının arttırılması malzemeyi suya daha dayanıklı hale getirdiği gözlemlenmiştir.

3.4.1.8. Kimyasal Madde Dayanım Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin asitlere karşı direncini belirlemek için her bir örneğin küçük parçaları tartıldı ve ardından %10'lık luk HCl, H_2SO_4, NaOH ve CH_3COOH çözeltilerinde 24 saat boyunca bekletildi. Daha sonra kurutulan örnekler tekrar tartılarak, kütle kaybı hesaplandı. Malzemelerin kütle kaybı miktarları Tablo 3.5'te gösterilmiştir. B/F:30, B/F:30/S:15 ve B/F:30/S:30 hibrit kaplama filmlerinin, kimyasal maddelerin tamamına karşı dayanıklılığının az olduğu ve aşındığı gözlenmiştir. Hibrit kaplama filmlerinin; diğerlerine kıyasla H_2SO_4'e daha dirençli iken NaOH'e karşı direncinin en az olduğu gözlenmiştir.

3.4.1.9. Çözücü Madde Dayanım Testi

Kaplanan malzemelerin çözücüye olan direncini belirlemek amacıyla her örnekten küçük parçalar tartıldı ve ardından ksilen ve metanol içinde 24 saat boyunca bekletildi. Daha sonra kurutulan örnekler tekrar tartılarak, kütle kaybı hesaplandı. Malzemelerin kütle kaybı miktarları Tablo 3.6'da sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; çözücü olarak toluen kullanıldığında F-PUA ve sol-jel miktarını arttırmanın hibrit kaplama filmlerinin direncinin artmasını sağladığı gözlenmiştir. Çözücü olarak metanol kullanıldığında ise F-PUA ve sol-jel miktarını arttırmanın hibrit kaplama filmlerinin direncinin artmasını sağlamasına rağmen toluene gösterdiği direnci gösteremediği gözlenmiştir. Ancak hibrit kaplama filmlerinin genel olarak kloroforma dayanıklı olmadığı ve aşındığı gözlenmiştir.

Tablo 3.5. Hibrit Kaplamaların Şişme Test ve Kimyasal Madde Dayanım Test Sonuçları

Formülasyonlar	HCl (%10)		H_2SO_4 (%10)		Asetik Asit (%10)		NaOH(%10)		Şişme Testi (%)
	% kütle kaybı	Görünüm	% kütle kaybı	Görünüm	% kütle kaybı	Görünüm	% kütle kaybı	Görünüm	
B	1,2	iyi	1,6	iyi	2,3	iyi	2,1	iyi	2.8
B/S:15	2,2	iyi	1,9	iyi	2,2	iyi	11,1	iyi	3.8
B/S:30	2,2	iyi	0,8	iyi	2,3	iyi	1,5	iyi	1.6
B/F:15	3,2	iyi	2,1	iyi	4,3	iyi	4,7	iyi	5.2
B/F:15/S:15	2,8	iyi	0,9	iyi	5,2	iyi	6,3	iyi	5.9
B/F:15/S:30	4,3	iyi	1,3	iyi	5,3	iyi	11,0	iyi	4.4
B/F:30	9,5	aşınmış	1,4	aşınmış	8,2	aşınmış	2,8	aşınmış	5.6
B/F:30/S:15	2,2	aşınmış	1,5	aşınmış	5,8	aşınmış	5,3	aşınmış	5.1
B/F:30/S:15	1,8	aşınmış	0,5	aşınmış	7,9	aşınmış	17,7	aşınmış	4.3

Tablo 3.6. Hibrit kaplamaların Çözücü Madde Dayanım Test Sonuçları

Formülasyonlar	Toluen		Metanol		Kloroform	
	% kütle kaybı	Görünüm	% kütle kaybı	Görünüm	% kütle kaybı	Görünüm
B	1.62	iyi	7,7	iyi	19.5	iyi
B/S:15	9.3	iyi	5,2	iyi	1.6	iyi
B/S:30	3.8	iyi	11,2	iyi	6.1	iyi
B/F:15	1.3	iyi	14,3	iyi	4.9	aşınmış
B/F:15/S:15	1.8	iyi	11,3	iyi	15.3	aşınmış
B/F:15/S:30	4.6	iyi	9,41	iyi	8.6	iyi
B/F:30	3.2	iyi	10,3	iyi	3.2	iyi
B/F:30/S:15	2.1	iyi	2,4	iyi	13.8	iyi
B/F:30/S:30	0.2	iyi	4,1	iyi	9.9	iyi

3.4.2. Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu

3.4.2.1. Sarkaç Sertliği Testi

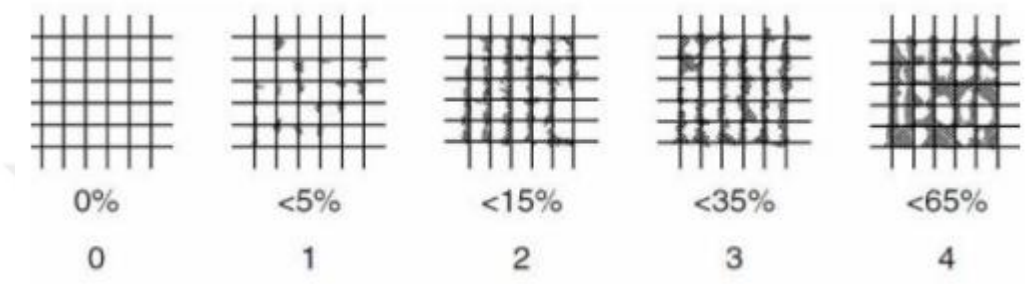
Sarkaç sertliği yöntemi, pleksiglas yüzeylere kaplanmış hibrit malzemelerin, aletin numune yüzeyindeki kinetik enerjisinin kaybı ile değerlendirilen bir sönümleme yöntemidir. Bu yöntemde, kaplama üzerinde salınım yapan bir sarkacın sönümleme süresi ölçülerek sertlik belirlenir. Kaplamanın viskoelastik davranışı da sertlik düzeyini etkiler. Yumuşak bir yüzey zayıf bir sönümleme süresine neden olurken, sert yüzeyler daha uzun bir sönüm süresine sahiptir. Tablo 3.7'deki sarkaç sertliği verileri incelendiğinde, F-UA ve sol-jel katkılarının miktarının artırılmasıyla malzemenin sertliğinin arttığı gözlemlenmiştir. B, B/S:15 ve B/S:30 hibrit kaplama filmlerinin sertliğinin, F-UA katkılı filmlere kıyasla daha yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. B'nin sertliği sırasıyla F:15 ve F:30 için 114'ten 56'ya ve 48'e düşmüştür. Ancak sol-jelin F-UA içeren PUA'ya dahil edilmesi durumunda sertlik değerlerindeki artış polimer omurgasındaki siloksan bağlarının sertliğinin iyileştirilmesinde rol oynadığı söylenebilir. Ek olarak, sol-jel içeriği arttırıldığında tüm hibrit kaplamaların sertliği artmıştır. Hibrit filmlerin sertliği, tüm poliüretan formülasyonlarına sol-jel çözeltisi eklendiğinde kademeli olarak yükseldi. Bu, sol-jel işlemi sırasında kararlı ve yoğun Si-O-Si ağının oluşumuyla sertliğe bağlanabilir. [10]

Tablo 3.7. Pleksiglass kaplamalara uygulanan test sonuçları

Formülasyonlar	Yapışma	Sarkaç Sertliği (König)	Temas Açısı (θ)	
			Su	Etilen Glikol
B	0	114.6	64.8	58.4
B/S:15	0	112.0	72.5	67.1
B/S:30	0	112.6	73.4	64.2
B/F:15	0	56.2	65.8	58.2
B/F:15/S:15	0	101.4	82.1	62.9
B/F:15/S:30	0	107.2	82.6	66.3
B/F:30	0	48.9	64.1	57.9
B/F:30/S:15	0	75.3	76.5	67.9
B/F:30/S:30	0	130.7	80.5	67.8

3.4.2.3. Çapraz Kesme Testi (Cross-cut)

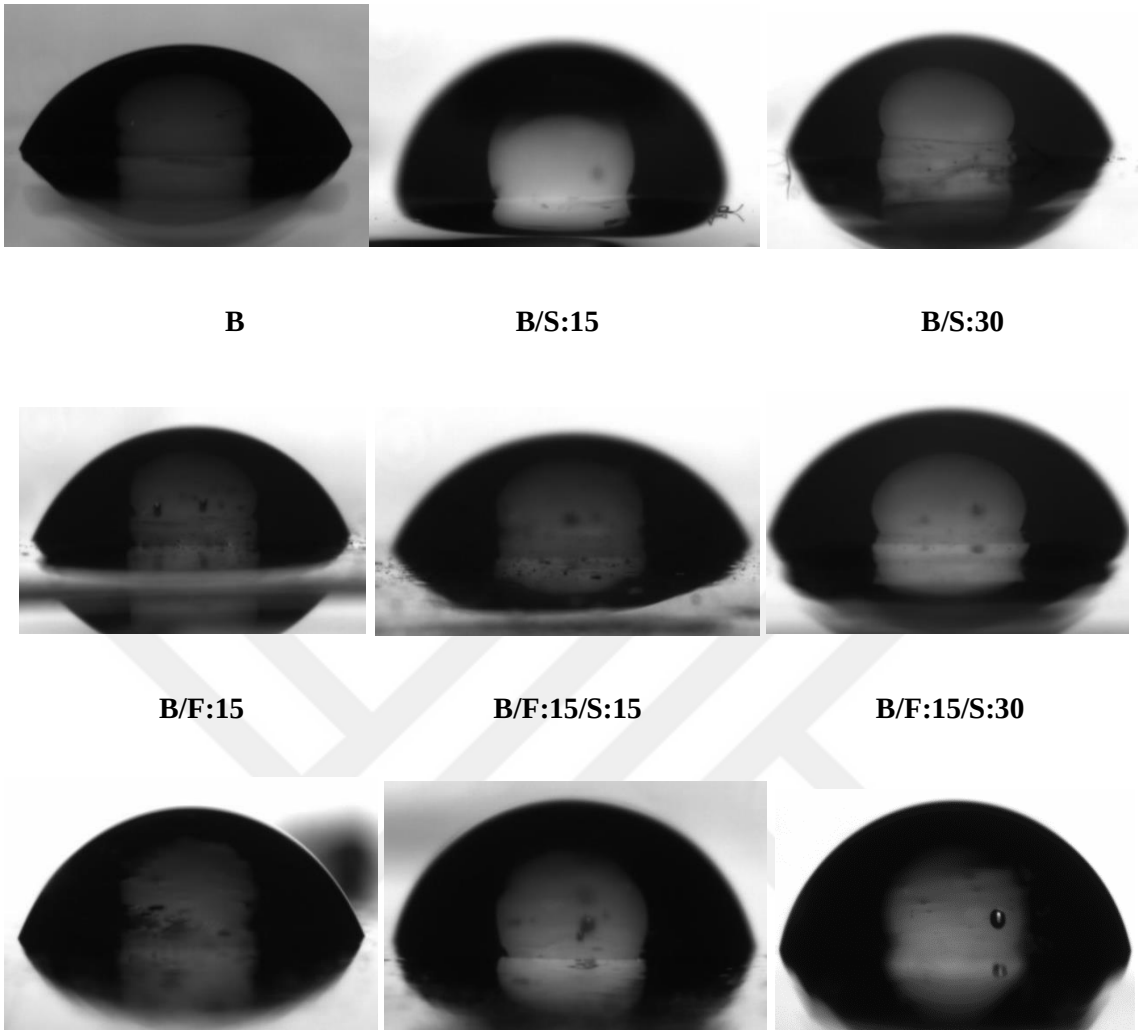
Pleksiglas malzemelerin yüzeyleri, # şeklinde bir desenle çizilerek, yapışma derecesi çapraz kesme-yapışma testi değerlendirme ölçeğine göre belirlendi ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.7'de sunuldu. Bu sonuçlara göre, tüm formülasyonların Pleksiglas yüzeylere oldukça iyi bir şekilde yapıştığı görüldü. Bu veriler, üretan akrilat oligomerleri ve Pleksiglas yüzeyler arasındaki mükemmel etkileşimle bağlantılıdır.



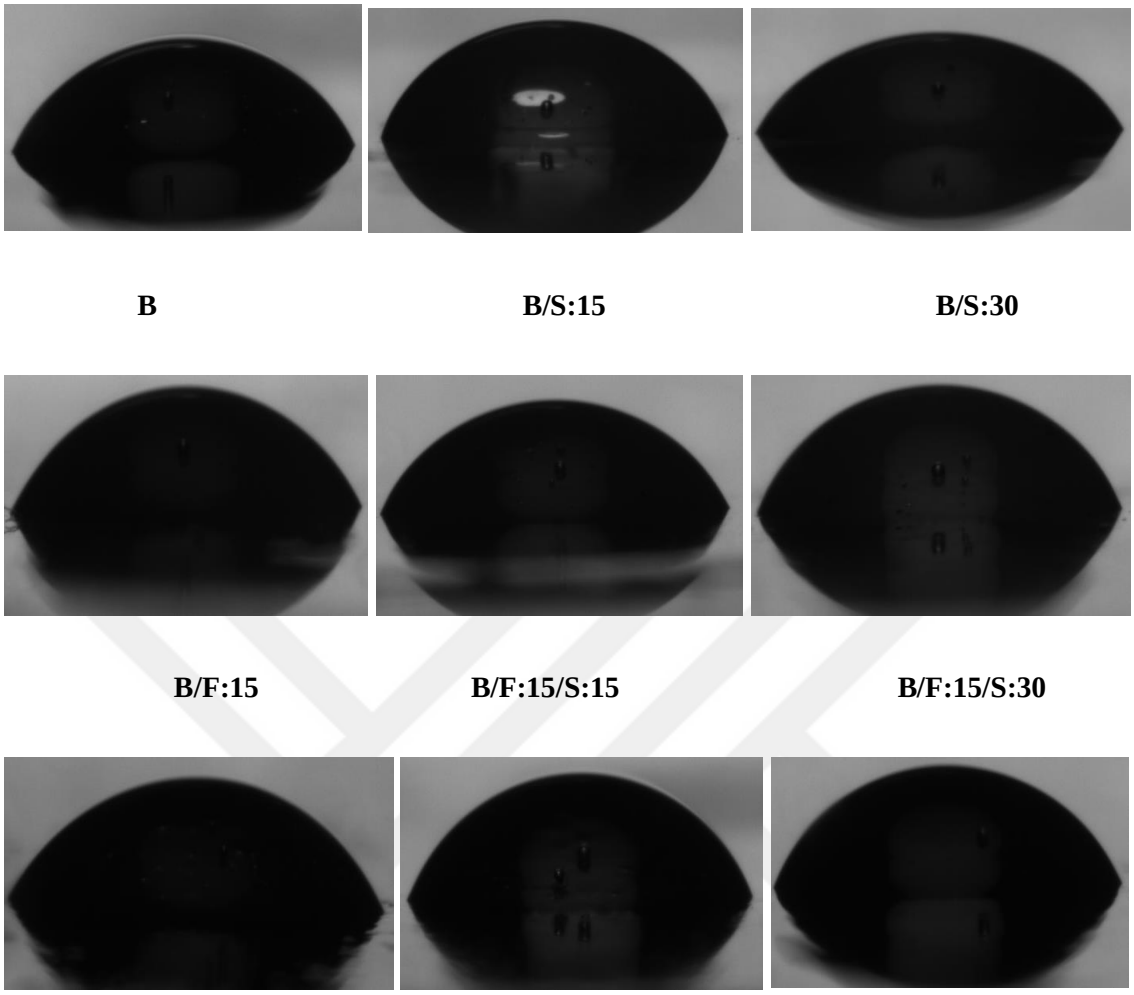
Şekil 3.23. Çapraz Kesme Testi Değerlendirme Ölçeği

3.4.2.2. Temas Açısı

Üretilen poliüretan esaslı hibrit kaplama malzemelerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin değerlendirilmesi için deiyonize su ve etilen glikol damlalarının temas açıları ölçülmüştür. Her damlacığın sağ ve sol taraflarında ölçümler alındı. Damlacıklar, formülasyonlarla kaplı pleksiglaslara 5 farklı lokasyonda uygulanmış ve ortalama değerler belirlenmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen veriler Tablo 3.7'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, F-UA ve sol-jel yapılarının PU omurgasına dahil edilmesinin su/etilen glikol temas açılarını kademeli olarak artırdığını gösterdi. Dahası, daha yüksek sol-jel içeriğine sahip hibrit kaplama formülasyonları da daha iyi temas açısı değerleri gösterdi. Bu sonuçlara, sol-jel içeriğindeki artışa bağlı olarak artan çapraz bağ yoğunluğunun yanı sıra F-UA dahil edilmesinden kaynaklanan artan sertlik ve ayrıca F-UA ve sol-jel öncüleri arasındaki iyi sinerjik etkiler dahil olmak üzere bir dizi faktör atfedilebilir. [10]



Şekil 3.24. Base, B/F:15 ve B/F:30’ un deiyonize su ile temas açıları



Şekil 3.25. Base, B/F:15 ve B/F:30'un etilen glikol ile temas açıları

IV.SONUÇLAR

Bu çalışmada sol-jel tekniği kullanılarak poliüretan akrilat esaslı UV ışığı ile sertleşebilen yeni hibrit kaplamalar sentezlenmiştir. Puranol G305 ve MDI 50 bileşiğinden elde edilen izosiyanat sonlu üretan oligomerinin (UO-NCO), 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ile reaksiyona sokularak UV ışınları ile sertleşebilen üretan akrilat oligomeri (UA) sentezlendi ve yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı. Bununla birlikte hibrit kaplamaların mekanik ve fiziksel özelliklerine katkı sağlayan UV ışınları ile sertleşebilen florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) sentezlenerek, yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{19}F-NMR ile aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen reçinelere; fotobaşlatıcı (DR1173 ve BAPO), reaktif seyreltici (NVP) ve sol-jelin eklenmesi ile UV ışınları ile sertleşebilen kaplama formülasyonları ve onların hibritleri hazırlanmıştır.

UV ışınları ile sertleşebilen üretan akrilat oligomeri (UA) sentezlendi ve yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı. Üretan akrilat oligomerin ilk aşaması olan izosiyanat sonlu üretan oligomeri(UO-NCO) sentezinde reaksiyonun en güçlü kanıtı Puranol G305'den kaynaklanan 2868 cm^{-1}'deki -OH bandının kaybolasıyken; sentezin ikinci aşamasında 2266 cm^{-1}'deki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolmasıyla reaksiyon sonlandırılmıştır. 3394 cm^{-1}'de N-H bağının (str.) titreşimi, 1705 cm^{-1}'de üretan grubunun C=O (str.) titreşimi (amid I) ve 1598 cm^{-1} amid II bandı varlığı üretan yapısını, 1529 cm^{-1}'de aromatik halka gerilim pikini, 1219 cm^{-1}'de CO stretch, 1159 cm^{-1} deki omuz şeklindeki bant ise HEMA'nın yapısındaki C-O-C (stretch) gerilim titreşimini göstermektedir.

Florlu üretan akrilat oligomeri (F-UA) sentezlendi ve yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{19}F-NMR ile aydınlatıldı. FT-IR spektrumu incelendiğinde; reaksiyonun sonlanması 2254 cm^{-1} 'de ki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolup, 3365 cm^{-1} 'de ki yayvan N-H bandının gözlemlenmesiyle doğrulanmıştır. F-UA'ya ait ^{19}F-NMR spektrumu incelendiğinde -117.33 ve -122.88 ppm'de $-CF_2$ bağlarından gelen F varlığını göstermekte olup sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır.

Sol-jel ajanı sentezlendi ve yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı. FT-IR spektrumu incelendiğinde reaksiyonun en güçlü kanıtı 2266 cm^{-1}'deki -NCO bandının kaybolmasıdır.

Hazırlanan formülasyonların fiziksel ve mekanik özellikleri Bölüm III'te uygulanan testler ile aydınlatılmıştır. Poliüretan akrilat esaslı hibrit kaplamaların termal özellikleri TGA ile incelenmiştir. Tablo 3.1'deki veriler incelendiğinde formülasyonlarda bulunan F-UA ve sol-jel miktarları arttıkça, çapraz bağlanma miktarları da arttığından termal dayanımı arttırdığı anlaşılmıştır. Kül miktarlarının artması, yanma sırasında daha çok oksijene ihtiyaç duyması, yanma geciktiriciliğine katkıda bulunduğunun göstergesidir.

Hazırlanan kaplama malzemelerine ait serbest filmler, sıvı azot altında kırıldı ve kırılan yüzeyler platin ile kaplanarak SEM cihazında morfolojik yapıları incelendi. Şekil 3.20'deki gözlemler, F-UA'nın UA reçinesine ilave edilmesi durumunda inorganik katkının polimer matris içinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Bu bağlamda, düşük oranda F-UA içeren polimer matris, daha az sayıda faz ayrımına sahip olduğu için malzeme daha şeffaf görünürken, yüksek oranda F-UA içeren polimer matris, daha fazla sayıda faz ayrımına neden olduğundan dolayı malzeme daha mat bir görünüme sahiptir.

F-UA ve sol-jelin kaplama malzemelerinin fiziksel dayanıklılığına etkisini belirlemek için germe-şekil değiştirme testi ve sarkaç testi gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.3 ve Tablo 3.7'de sunulan sonuçlar incelendiğinde, yapılan katkıların malzemenin esnekliğini azalttığı ancak kaplamaların dayanıklılığını arttırarak sağlamlık kazandırdığı gözlemlenmiştir.

Hibrit malzemelerin hidrofobik özellikleri, deiyonize su ve etilen glikol kullanılarak temas açısı ölçümüyle belirlenmiştir. F-UA ve sol-jel oranının artmasıyla hidrofobik özelliklere katkı sağlandığı ve sol-jel oligomerlerinin miktarındaki artışın temas açısının yükselmesine neden olduğu gözlemlenmiştir.

Hazırlanan nanohibrid kaplamaların çeşitli kimyasal maddelere karşı direncini ölçmek için yapılan test sonuçları incelendiğinde, sol-jel ilavesinin kütle kayıplarını azalttığı görülmüştür. Aynı şekilde, Tablo 3.6'dan da anlaşılacağı üzere, kaplama malzemelerinin belirli kimyasallara karşı dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, B/F:30 katkılı malzemelerin kimyasal dayanımının düşük olduğu ve aşınma meydana geldiği belirlenmiştir. Ayrıca, B/F:15 katkılı malzemelerin kloroform ortamında aşınma gösterdiği gözlemlenmiştir. Yalnız malzemelerde NaOH'lı ortamda hafif sararma ve kloroformlu ortamda ise kırılmalar gözlenmesi, malzemelerin belirtilen kimyasallara karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Kaplama malzemelerinin suya karşı direncini ölçmek amacıyla yapılan şişme testi sonuçları, Tablo 3.5'te sunulan verilere göre kaplama malzemelerinin suya karşı dirençlerinin iyi olduğunu göstermektedir.

Elde edilen hibrit malzemelerin ışık geçirgenliği, UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak incelendi. UV-VIS diyagramlarını incelediğimizde (Şekil 3.4), F-UA ilavesinin görünür bölgede ışık geçirgenliğinin azaldığını gözlemliyoruz. Bu sonuçlar, reçineye ilave edilen F-UA nanopartiküllerinin kaplama malzemesinin şeffaflığını bir miktar azalttığını göstermektedir.

Yapılan yapışma testi sonuçlarına göre, hibrit kaplama malzemelerinin pleksi glass üzerine son derece iyi yapıştığı belirlenmiştir. Ayrıca, kaplama malzemelerinin çapraz bağ oranını belirlemek için yapılan soxhlet ekstraksiyon yöntemi sonuçlarına göre, serbest filmlerin jel oranının %93 ile %100 arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu oranlar, malzemelerin çapraz bağlanma oranının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında, termal, mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirilmiş flor esaslı nanokompozit kaplama malzemeleri başarıyla hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Szycher, M.,Szycher‟s Handbook of Polyurethanes., CRC Press, USA. 1999

[2] Mihail Ionescu, Handbook, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes,Chapter 2, Basic Chemistry of Polyurethane, 2006

[3] Eren Y., "Biyo-Esaslı Polimer Nanokompozit Malzemelerin Sentezi Ve Kaplama Uygulamaları" Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 11-12, 2018

[4] A. Basu, S. Farah, K.R. Kunduru, S. Doppalapudi, W. Khan,A.J. Domb,Polyurethanes for controlled drug delivery, Advances in Polyurethane Biomaterials, 218-219, 2016

[5] Chattapadhyay,DK; Raju, KVSN. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science, 357, 2007

[6] Piotr Krol, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes, Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers,copolymers and ionomers, Progress in Materials Science, 925-927, (2007)

[7] C. Hepburn, Polyurethane Elastomers, Springer Science & Business Media, 5,6, 2012

[8] Gama, NV; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Poliüretan Köpükler: Geçmişi, Bugünü ve Geleceği, Malzemeler 2018, 11, 1841

[9] Cardoso, V.F.; Correia, D.M.; Ribeiro, C.; Fernandes, M.M.; Lanceros-Méndez, S., Fluorinated Polymers as Smart Materials for Advanced Biomedical Applications *Polymers* 2018, *10*, 161.

[10] Çınar, M., Karataş, S. UV ile kürlenebilen kaplamalar için flor ve siloksan içeren poliüretan akrilat hibritlerinin sol-jel yöntemi ile sentezi. *Polim. Boğa.* **80**, 11975–12001 (2023).

[11] Yu, Y., Liao, B., Jiang, S., Li, G., & Sun, F. (2015). Işığa duyarlı-florosilikon-üretan akrilat prepolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Tasarlanmış Monomerler ve Polimerler*, *18*(3), 199–209. https://doi.org/10.1080/15685551.2014.999458

[12] Fluorinated polymers, Toyoko Imae, T. Imae / Current Opinion in Colloid and Interface Science 8, 307–314, 2003

[13] V.C. Malshe, Nivedita S. Sangaj,Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings,Progress in Organic Coatings, Volume 53, Issue 3, 207-211, 2005

[14] H.G. Bryce, in: J.H. Simons (Ed.), Fluorine Chemistry, vol. V, Academic Press, 1964 (Chapter 4).

[15] S. Munekata, Fluoropolymers as coating material, Prog. Org. Coat. 16 (1988) 113–134

[16] L. Merhari, Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology, Springer, 2009

[17] Çınar M., "UV Işınları İle Sertleşebilen Siloksan Esaslı Yeni Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu " Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 11-12, 2016

[18] Ayşin DURAL EREM, Gülay ÖZCAN (2013): Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları, Tekstil ve Mühendis, 20: 89, 36-47.

[19] Çetin ÇİMEN, Polimer Nanokompozit Kaplama Teknikleri ve Sunduğu Performanslar, Review Article, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt 14, Sayı 1 – 2, 37 - 45, 2021 / Volume 14 Issue 1 – 2, 37 – 45, 2021

[20] Augustın T.Chen, Ronald T. Wojcık, Olın Corp, Chesıre, Conn, Coating Materials Polyurethane Coatıng for Metal and Plastıc Substrates, 2000

[21] Fengyuu Liv Armin Liu, Wenju Tao, Youjian Yang, Preparation of LIV cumable organic/inorganic hybrid contings-u review,Progress in Organic Coatings, 2020

[22] Mackenzie J.D., Bescher E.P., "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Usingthe Sol–Gel Process", Acc. Chem. Res., 40 (9), 810–818, 2007

[23] Saka, S., Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication,New York, 1-49, 1996

[24] R. Behnam, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, H. Mardani, Chemistry Select, 5 , 962, 2020

[25] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, Progress in Polymer Science, Volume 32, Issue 3, 352-418, 2007

[26] S. Sakka (ed.), Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing Characterization and Application, Kluwer Acad. Publish., Boston/Dordrecht/London, 2005.

[27]Hench L.L.: "Sol-Gel Technology"; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, 1-28, 1996

[28] Schwalm, R. 2006. UV coatings, Basics Recent Developments and New Applications, Elsevier Ludwigshafen, Germany, sayfa:22-30

[29] Qian, X. ve Jiang, S., Grafenin organik/inorganik silikon bazlı malzemelerle modifikasyonu ve UV ile kürlenen poliüretan kompozit kaplamalarda güçlendirilmesi. Polim. Compos., 39: 746-754, 2018

[30] Tiyol-Ene Fotopolimerizasyonunun Mekanizması ve Modellenmesi, Neil B. Cramer, Tanner Davies, Allison K. O'Brien ve Christopher N. Bowman, Makromoleküller, 4631-4636, 2003

[31] Dolez P., Ivfark M., Love B.I.:Journal of Applied Polymer Science,0182,546-554, 2001

[32] Bruce M. Monroe, Gregory C. Weed. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. Chemical Reviews, Vol. 93, No. 1, 435-448, 1993

[33] Duan, H. , Dong, W. , Wang, X. , Tao, X. , Ma, H., geliştirilmiş mekanik özellikler için çoklu aktif terminal grupları içeren UV ile kürlenebilir poliüretan akrilat reçinesi . J. Uygulama Polim. bilim , 136 , 48147,2019

[34] İmamoğlu T., "Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrilat Oligomerlerin Fotoçapraz Bağlanması" Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 15–38, 2001

[35]Schwalm, R., UV coatings, Basics Recent Developments and New Applications, Elsevier Ludwigshafen, Germany, 11-15, 2006

[36]Gavande, V., Lee, S., Im, D., Nagappan, S., Ha, C.-S. ve Lee, W.-K., Poliketon nanofiber: yeni UV ile kürlenebilen, oldukça şeffaf ve esnek poliüretan nanokompozit filmlerin geliştirilmesi için etkili bir takviye. Polim Uluslararası, 69: 1008-1017, 2020

[37] Xia, W.; Zhu, N.; Hou, R.; Zhong, W.; Chen, M. Florlu Hidrofobik UV-Çapraz Bağlanabilen Tiyol-Ene Poliüretan Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Kaplamalar, 7, 117, 2017

[38] Bayramoğlu G.; Kahraman V.; Apohan N.; Güngör A. (2007) "The Coating Performance of Adipic Acid Modified and Methacrylated Bisphenol- A BasedEpoxy Oligomers" Polymers for Advanced Technologies, Wiley Interscience.

[39] Ender Erdik, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 3. Baskı, 2005

[40] George Sokrates, Kızılötesi ve Raman Karakteristik Grup Frekansları: Tablolar ve Grafikler ,John Wiley ve Oğulları,153-198,2004

[41] Zhi Jian, He Yong, Xiao Ming, Nie Jun, Preparation and properties of dual-cure polyurethane acrylate, Progress in Organic Coatings 66, 35–39, 2009

[42] IONESCU, M.: Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. 1st ed. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Livesey Ltd, 2005. 557 p. ISBN 1-85957-491-2.