MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-ESASLI POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KAPLAMA UYGULAMALARI

YASEMİN EREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Suzan ABDURRAHMANOĞLU

İSTANBUL, 2018

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-ESASLI POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KAPLAMA UYGULAMALARI

YASEMİN EREN

(520815178)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Suzan ABDURRAHMANOĞLU

İSTANBUL, 2018

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-120917-0541 tarafından destek almıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamı kabul eden, bu eğitimim süresince benimle her konuda bilgi ve tecrübelerini paylaşan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Sevim KARATAŞ' a, tezin tamamlanmasında katkılarından dolayı eş danışmanım Doç.Dr.Suzan ABDURRAHMANOĞLU'na, tez çalışmalarım boyunca yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Dr. Burcu OKTAY' a, Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI' ya ve laboratuvardaki çalışma arkadaşlarıma,

Tüm hayatım boyunca bana olan inancını, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim AİLEME,

En içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Aralık 2018 **Yasemin EREN**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ i
ÖZET v
ABSTRACT vi
SEMBOL LİSTESİ vii
KISALTMALAR viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
I.GİRİŞ 1
1.1.Giriş 1
1.2.Tezin Amacı 2
1.3.Poliüretan 3
1.3.1.Poliüretan sentezi 4
1.3.2. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler 6
1.3.2.1. İzosiyanatlar 6
1.3.2.2. Polioller 7
1.3.2.3.Zincir uzatıcılar 8
1.3.2.4.Katalizörler 8
1.3.2.5. Yardımcı maddeler 8
1.4.Üretan Akrilatlar 8
1.4.1.Üretan Akrilat Çeşitleri 9
1.4.1.1.Polieter üretan akrilatlar 9
1.4.1.2.Çok bileşenli üretan akrilatlar 9
1.4.1.3.Poliester üretan akrilatlar 10
1.4.1.4.Poliol üretan akrilatlar 10
1.5.Poliüretanların Uygulama Alanları 11
1.5.1.Poliüretan kaplamalar 11
1.5.2. Poliüretan elastomerler 11
1.5.3.Poliüretan yapıştırıcılar ve bağlayıcılar 12
1.5.4.Poliüretan köpükler 12
1.5.5. Poliüretan fiberler 12
1.5.6. Biyo-esaslı poliüretan malzemeler 12
1.6. Nanokompozit ve Hibrit Malzemeler 13

1.6.1.Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları 14
1.7.POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxanes) 14
1.8.UV Işınları ile Hazırlanan Kaplamalar 15
1.8.1.UV Işınları ile Serbest Radikalik Polimerizasyon 15
1.8.2.UV Işınlarıyla Sertleştirilen Kaplama Malzemelerini Oluşturan Genel Bileşenler 18
1.8.2.1.Reaktif oligomerler 18
1.8.2.2.Reaktif seyrelticiler 22
1.8.2.3.Fotobaşlatıcılar 22
1.8.3.UV Işınları ile Sertleşen Kaplama Malzemelerinin Avantajları 23
II. MATERYAL VE YÖNTEM 24
2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler 24
2.2.Kullanılan Cihaz ve Aletler 31
2.3.Deneysel Yöntemler 33
2.3.1. Epoksi Esaslı Üretan Akrilat Reçine Sentezi (UA) 33
2.3.2.UV Işınları ile Sertleşebilen Nano Hibrid Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması 36
2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler 36
2.4.1.Serbest Filmlerin Hazırlanması 36
2.4.2.Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 37
2.4.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini 37
2.4.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 38
2.4.5.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) 38
2.4.6. UV-Vis Spektrofotometre 38
2.4.7.Şişme Testi 38
2.4.8.Kimyasal Dayanım Testi 39
2.4.9.Çözücü Madde Dayanım Testi 39
2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler 39
2.5.1.Çapraz Kesme-Yapışma Testi (Cross-cut) 39
2.5.2.Sarkaç Sertlik Testi (Pendulum Hardness) 40
2.5.3.Temas Açısı (Contact Angle) 40
2.6. Islak Reçineye Uygulanan Testler 40
2.6.1.Gerçek Zamanlı FT-IR (Real Time FT-IR) 40
III. BULGULAR ve TARTIŞMA 41
3.1. Üretan akrilat reçinenin (UA) yapı incelenmesi 41
3.2. Nano hibridlerin -C=C- Çift Bağ Dönüşümü (Real-Time FT-IR) 44

3.3. Nanohibrid Malzemelerin Karakterizasyonu 45
3.3.1. Nanohibridlerin Morfolojisi 45
3.3.2.Nanohibridlerin Termal Özellikleri 48
3.3.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Miktarı Tayini 49
3.3.4.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) 50
3.3.5.Şişme Testi 51
3.3.6.Kimyasal Madde Dayanım Testi 52
3.3.7.Çözücü Madde Dayanım Testi 53
3.3.8.Serbest Filmlerin UV İncelemesi 54
3.4.Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu 55
3.4.1.Temas Açısı 55
3.4.2.Yapışma Testi 58
3.4.3.Sarkaç Sertlik Testi 59
IV. SONUÇLAR 61
KAYNAKLAR 65
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

BİYO-ESASLI POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KAPLAMA UYGULAMALARI

Biyo-esaslı polimerler, toksik olmaması, kimyasal açıdan kararlı olması, dayanıklı olması, yeterli mekanik kuvvete sahip olması, biyolojik dokulara uyum göstermesi, uygun ağırlık ve yoğunlukta olması, işlenebilme kolaylığı göstermesi ve ekonomik olması sebebiyle endüstriyel alanda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı kaplama uygulamalarında kaliteyi yükseltmek için biyo-esaslı polimerlerden yararlanılır.

Bu tez çalışmasında biyo-esaslı yeni üretan akrilat nanohibrid kaplama malzemeleri hazırlandı. Bu çalışma 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada biyo-esaslı bir bileşik olan itakonik asit ile 1,2-epoksi siklo hekzan bileşiğinden bir diol bileşiği (-OH sonlu doymamış ester) sentezlendi. Elde edilen diol bileşiği izoforondiizosiyanat (IPDI) ve 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ile reaksiyona sokularak UV ışınları ile sertleşebilen yeni üretan akrilat oligomeri sentezlendi ve yapısı ATR-FTIR ile ve ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı. Elde edilen üretan akrilat reçinesine ağırlıkça %1, %3, %5 ve % 7 oranlarında POSS-Vinil (inorganik nanomateryal) ilave edilerek tiyol-en mekanizması üzerinden UV ışınları sertleştirildi. Hazırlanan nanokompozit kaplama malzemelerinin kimyasal dayanımları, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelendi.

Anahtar Sözcükler: Nanokompozit, itakonik asit, UV ışınları, tiyol-en, poliüretan.

Aralık 2018 **Yasemin Eren**

ABSTRACT

SYNTHESIS OF BIO-BASED POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIALS AND THEIR COATING APPLICATIONS

Bio-based polymers are widely used due to their non-toxicity, chemical stability, durability, sufficient mechanical strength, compatibility with biological tissues, suitable weight and density, ease of processing and economical in industrial field. Because of these properties bio-based polymers are utilized to improve the quality of coating applications.

In this thesis study, new bio-based urethane acrylate nanohybrid coating materials were synthesized. This study consists of three stages. In the first step, the diol compound (end of -OH unsaturated ester) was synthesized from a bio-based compound itaconic acid and 1,2-epoxy cyclohexane compound. Secondly, The resulting new urethane acrylate compound synthesized from diol compound was reacted with isophorone diisocyanate(IPDI) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and its structure examined by ATR-FTIR and 1H-NMR. Finally, POSS-vinyl (an inorganic nanomaterial) by weight rate in 1%, 3%, 5%, 7% was added to the obtained urethane acrylate resin and prepared resins were hardened with UV-rays on the thiol-en mechanism. Chemical strength, thermal, mechanic and morphological properties of prepared nanocomposite coating materials were analyzed.

Keywords: Nanocomposite, itaconic acid, Ultraviolet Rays (UV-Rays), thiol-ene, polyurethane.

December 2018 **Yasemin Eren**

SEMBOL LİSTESİ

T: Geçirgenlik

nm: Nanometre

a: Absorpsiyon katsayısı

R: Alkil

X: Halojen

A: Absorbans

I_0: Gelen ışığın şiddeti

I_t: Örnekten geçen ışığın şiddeti

ε: Molar absorbtivite ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)

c: Konsantrasyon

l: Örneğin kalınlığı

S_0: Temel singlet hal

S_1: Uyarılmış singlet hal

S_2: Triplet hal

I: Ara ürün

R: Reaktan

P: Ürün

R^*: Uyarılmış molekül

KISALTMALAR

DBTDL: Dibütiltin dilaurat

FT-IR: Fourier Transform Infrared

HEMA: 2-Hidroksietil metakrilat

HEA: Hidroksi etil akrilat

HDI: Heksametilen diizosiyanat

HPA: Hidroksi propil akrilat

IA: İtakonik Asit

IPDI: İzoforon diizosiyanat

MDI: Metilen difenil diizosiyanat

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

NVP: N-vinil pirolidon

PETA: Pentaeritritol tetraakrilat

PETMP: Pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat)

PI: Fotobaşlatıcı

POSS: Polihedral oligomerik siloksan

POSSV: Vinil-POSS

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA: Termal Gravimetrik Analiz

THF: Tetrahidrofuran

TMDI: 2,2,4-trimetil hekzametilen diizosiyanat

TPP: Trifenilfosfin

UV: Ultraviyole

XDI: Ksiliden diizosiyanat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Doğrusal poliüretanın yapısı…….…….……...3

Şekil 1.2. Poliüretan zincirinin yumuşak ve sert kısımları……....4

Şekil 1.3. İzosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki poliüretan reaksiyonu…...……....4

Şekil 1.4. Üretan reaksiyonu mekanizması……...……....5

Şekil 1.5. Ön polimer tekniğine göre poliüretan sentezi……...……....6

Şekil 1.6. Ticari olarak en sık kullanılan aromatik izosiyanatlar……..6

Şekil 1.7. Ticari olarak en sık kullanılan alifatik izosiyanatlar…….…...….7

Şekil 1.8. Üretan akrilat reaksiyonu…….....9

Şekil 1.9. POSS-vinil heptaizobütil…….15

Şekil 1.10. Fotobaşlatıcı (PI) ile radikal (R) oluşumu ……16

Şekil 1.11. Oluşan yeni radikalin reaksiyonu başlatma aşaması ……...…….…16

Şekil 1.12. Serbest radikalik polimerizasyonda çoğalma ……...17

Şekil 1.13. İki radikalin birleşerek sonlanması …….....……17

Şekil 1.14. İki radikal arasında gerçekleşen hidrojen transferi ile sonlanma …….…17

Şekil 1.15. Tiyol-en polimerizsyonunun birinci adımı ……...…21

Şekil 1.16. Tiyol-en polimerizasyonunun ikinci adımı ……..21

Şekil 1.17. İki radikal bileşik oluşturan I.tip fotobaşatıcılar……...…23

Şekil 2.1. Diol oluşum reaksiyonu…….....….34

Şekil 2.2. –NCO sonlu üretan oluşum reaksiyonu……..34

Şekil 2.3. Epoksi esaslı ürean akrilat (UA) oluşum reaksiyonu……..…….…...35

Şekil 2.4. Nanohibrid malzemelerin serbest filmleri……..……...37

Şekil 2.5. Çapraz kesme-yapışma testi değerlendirme ölçeği……...……..39

Şekil 3.1. FT-IR Spektrumu……...……...……..42

Şekil 3.2. Üretan akrilat reçinesine ait ^{1}HNMR Spektrumu……43

Şekil 3.3. Nanohibridlerin 1629 cm^{-1} de çift bağ dönüşümü……...45

Şekil 3.4. UA için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri……46

Şekil 3.5. UA-POSSV:1 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri……..….46

Şekil 3.6. UA-POSSV:3 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri……..…..47

Şekil 3.7. UA-POSSV:5 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri……...47

Şekil 3.8. UA-POSSV:7 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri……...48

Şekil 3.9. Nanohibrid malzemelerin TGA termogramları…….……..49

Şekil 3.10. Nanohibrid malzemelerin UV-vis diyagramları……55

Şekil 3.11. UA formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü……...…..57

Şekil 3.12. UA-POSSV:1 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü …….…....57

Şekil 3.13. UA-POSSV:3 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü……...…..…57

Şekil 3.14. UA-POSSV:5 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü……...….57

Şekil 3.15. UA-POSSV:7 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü ……...…....58

Şekil 3.16. UA1 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü …….……58

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Nanohibrid Kaplama Malzemelerinin Kompozisyonları…….....….36

Tablo 3.1. Nanohibrid Malzemelerin TGA Sonuçları……...……49

Tablo 3.2. Nanohibrid Malzemelerin Soxhlet ekstraksiyon sonuçları……50

Tablo 3.3. Nanohibrid Malzemelerin LOI Verileri…….……51

Tablo 3.4. Nanohibrid Malzemelerin Şişme Testi Verileri…….52

Tablo 3.5. Nanohibridlerin Kimyasal Madde Dayanım Testi Verileri……...…53

Tablo 3.6. Nanohibridlerin Çözücü Madde Dayanım Testi Verileri……...……...…54

Tablo 3.7. Nanohibrid Malzemelerin UV diyagramına göre geçirgenlik değerleri……54

Tablo 3.8. Nanohibrid Kaplama Malzemelerinin Temas Açısı Verileri…….56

Tablo 3.9. Nanohibrid Malzemelerin Yapışma Testi Verileri……59

Tablo 3.10. Nanohibridlerin Sarkaç Sertlik Testi Verileri……..…60

I.GİRİŞ

1.1.Giriş

Polimer nanokompozit malzemeler yaşamımızda yapıştırıcı, tekstil, otomotiv, yalıtım malzemesi, ilaç, boya, göz içi lensler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik malzemenin özelliklerini iyileştirmek amacıyla micro/nano boyutta inorganik katkı maddeleri ilave edilerek polimerik nanokompozit malzemeler hazırlanabilmektedir.

Günümüzde petrol kaynaklarının sınırlandırıcı olması ve sürdürülebilirliğin sağlanması açısından toksik olmayan, ekonomik olan, çevreye duyarlığı yüksek, kimyasal açıdan kararlı olması istenen malzemeler için biyo-esaslı polimerlere yönelik talep artmaktadır. Biyo-esaslı kaplama malzemeleri hazırlanırken bitkisel yağlar, bitkisel asitler, doğal kauçuklar, dikarboksilik asitler gibi yenilenebilir kaynaklardan yararlanılır. Biyoesaslı polimerlerin geliştirilmesi için doğal yağlar, kardanol, lignin, itakonik asit, şekerler, laktik asit gibi birçok yenilebilir kaynak kullanılarak termoset polimerler sentezlenmektedir. İtakonik asit, bazı bitkilerin bakteriyel fermentasyonu sonucu ya da karbonhidratlar veya sitrik asitin damıtma yoluyla elde edilerek endüstride metakrilik asitin yerine kullanabilen biyobazlı bir monomerdir. Çift bağ içeren itakonik asit katılma polimerizasyonlarında yer alır. İtakonik asit bazlı polimerler elastomer, plastik, kaplama, ilaç ve yapıştırıcı olarak çeşitli alanlarda tercih edilmektedir.

Poliüretanlar uygulama alanına göre termoplastik, termoset, elastomer olmak üzere istenilen özelliklere uygun olacak şekilde sentezlenebilir. Son yıllarda, termoset reçinelerin alev geciktirici, mekanik dayanım gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla inorganik bir madde olan POSS (polihedral oligomerik siloksan) bileşiği kullanılır. POSS, silikanın kimyasal olarak modifiye edilmiş halidir ve nanometre boyutuna sahiptir. POSS, polimer matrikse doğrudan katılarak polimer ile fiziksel olarak etkileşime girer ve polimer nanokompoziti oluşturur. POSS üzerinde –OH, -COOH, vinil, allil vb. gibi fonksiyonel gruplar bulundurarak polimer matrikse kimyasal olarak bağlanarak da polimer nanokompozitleri oluşturur. Polimer nanokompozit malzemenin Si esaslı inorganik yapısı termal kararlılık ve yanma direnci sağlarken, karbon bazlı

organik yapısı reçineyle uyumluluk ve reaktivite sağlar. Polimer matriks ile POSS arasındaki kovalent bağlanma POSS'un termoset ağına katılmasına izin verirken polimeride moleküler seviyede güçlendirmiş olur. Ayrıca POSS molekülleri kokusuz ve ortama uçucu organik bileşik vermediklerinden biyoesaslı polimer malzemelerin sentezinde sıklıkla tercih edilirler. POSS özellikle kaplama malzemelerinde ısı dayanımını artırıcı, mekanik özellikleri güçlendirici olarak kullanılan bir katkı maddesidir. Bununla birlikte polimer nanokompozit malzemelerin üretim süreçlerinde neredeyse hiç değişiklik gerektirmediğinden kopolimerizasyona kolaylıkla katılır.

Son zamanlarda gerek bilimsel çalışmalarda gerek endüstriyel alanda yapılan çalışmalarda polimer malzemelerin termal kararlılığını, mekanik ve kimyasal dayanımı artırmak aynı zamanda da çevre dostu olmalarını sağlamaları açısından poss içerikli organik-inorganik hibrit malzemeler kullanılmaktadır.

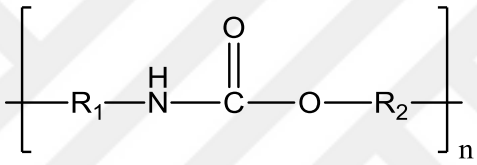
1.2.Tezin Amacı

Günümüz koşullarında petrol türevli hammaddelerin yerine çeşitli bitkisel yağlar, bitkisel asitler, dikarboksilik asitler gibi yenilenebilir kaynaklar kullanılarak hazırlanan biyo-esaslı kaplama malzemelerine yönelik ilgi sürekli artmaktadır. Özellikle çevre dostu olan, zaman ve enerji tasarrufu sağlayan UV ışınları kullanılarak sertleşebilen kaplamalardan da birçok alanda yararlanılmaktadır.

Hazırlanan Yüksek Lisans Tez Çalışmasında, biyo-esaslı bir bileşik olan itakonik asit ile 1,2-epoksi siklo hekzan bileşiğinden diol bileşiği sentezlendi. Elde edilen diol bileşiği de izoforondiizosiyanat (IPDI) ve 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ile reaksiyona sokularak UV ışınları ile sertleşebilen yeni üretan akrilat oligomeri sentezlendi ve yapısı ATR-FTIR ile ve ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı. Elde edilen üretan akrilat reçinesine ağırlıkça %1, %3, %5 ve % 7 oranlarında Vinil-POSS (inorganik nanomateryal) ilave edilerek tiyol-en mekanizması üzerinden UV ışınları ile sertleştirildi. Elde edilen nanokompozit kaplama malzemelerinin kimyasal dayanımları, termal (TGA), mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

1.3.Poliüretan

Poliüretanlar maliyet avantajı ve enerji tasarrufu sağlaması açısından günümüzde mobilya, otomotiv, inşaat, tıp gibi birçok sektörde giderek artan oranda kullanılmaktadır. Poliüretan üzerine ilk çalışmalar 1937 yılında Otto Bayer ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Poliüretan sentezlenmesi için dioller ve diizosiyanatlar olarak iki önemli bileşen gereklidir [1]. Bu iki bileşenin basamaklı polimerizasyonu sonucunda elde edilen poliüretanın yapısı Şekil 1.2 de gösterilmektedir. Farklı polioller, izosiyanatlar ve düşük molekül ağırlığına sahip zincir genişletici moleküller arasında gerçekleşen polikondenzasyon tepkimeleriyle birçok farklı özelliğe sahip poliüretanlar elde edilebilir [2].



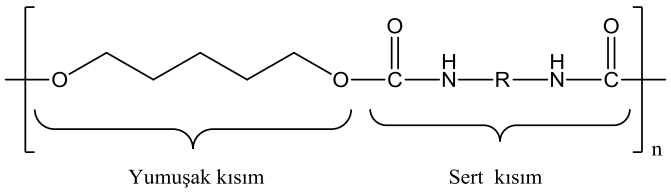
Şekil 1.1. Doğrusal poliüretanın yapısı

Poliüretanlar sert ve yumuşak kısımlardan oluşan polimerlerdir. Yumuşak kısımları poliüretan zincirindeki polioller oluşturmaktadır. Kullanılan poliester, polieter ya da polikarbonat polioller poliüretana elastikiyet kazandırır. Tercih edilen poliolün zincir uzunluğu ve çeşidi poliüretanların fiziksel özelliklerinde önemli rol oynar. Sert kısımlar ise üretanın yapısında bulunan izosiyanatlardan ileri gelir ve poliüretana sertlik kazandırarak mekanik özelliklerini etkiler [3,5.6].

İzosiyanatlar yüksek reaktifliğe sahip bileşiklerdir. Poliüretan sentezinde izosiyanat gruplarının konsantrasyonunun artmasıyla birlikte poliüretanın sertliği ve kırılganlığı artar.

Bir üretan polimerinde izosiyanatların biüret ve allofonat yapılarını oluşturmasıyla çapraz bağ yoğunluğu artar. Çapraz bağ yoğunluğunun artması malzemeye uygulanan kuvvete karşı direncini arttırırken malzemenin uzama miktarında azalmaya neden olur.

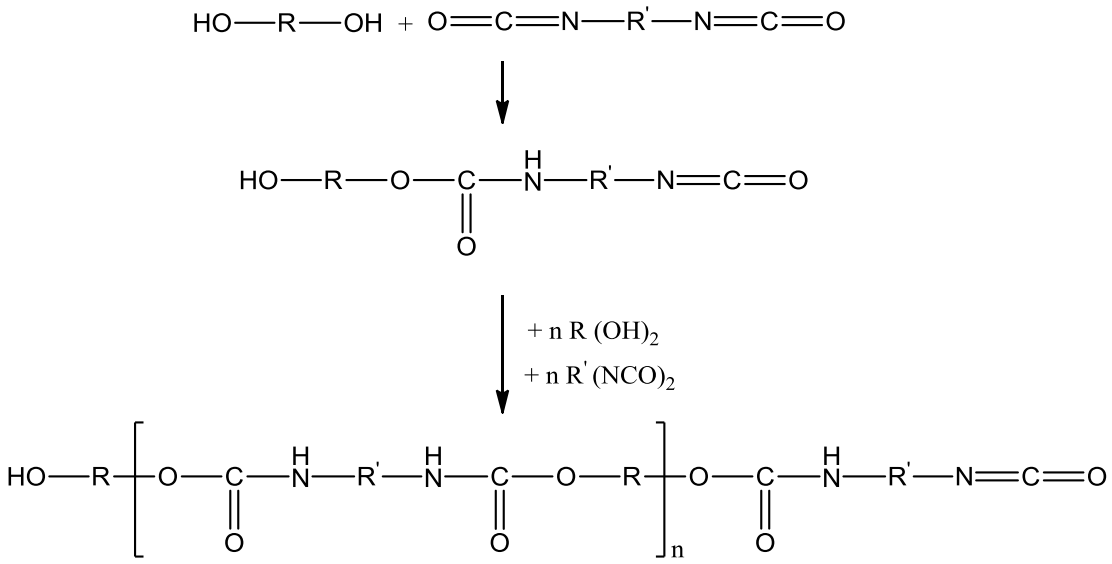
Bu sebeplerden dolayı poliüretan sentezinde istenilen mekanik özellikler, sert ve yumuşak kısımların oranı ile çapraz bağ yoğunluğuna göre belirlenmelidir [8,9].



Şekil 1.2. Poliüretan zincirinin yumuşak ve sert kısımları

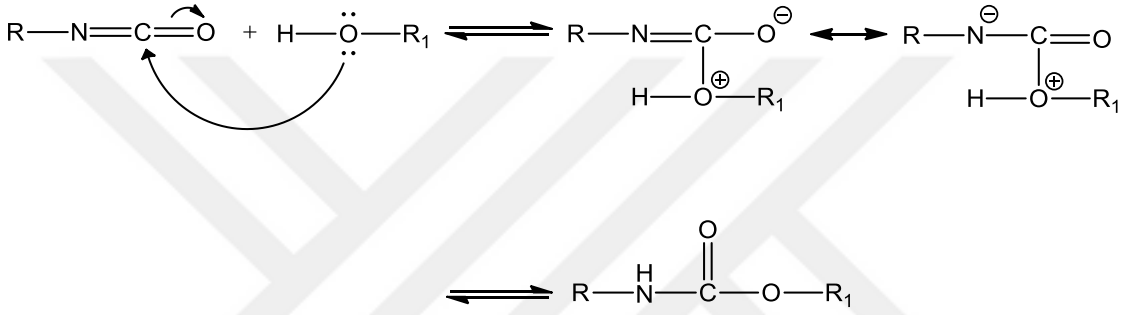
1.3.1.Poliüretan sentezi

Poliüretan sentezi, hidroksil grubu içeren bileşikler ve diizosiyanatlar arasındaki basamaklı polimerizasyon tepkimesiyle gerçekleşir. Reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleşirken, polimerizasyon süresince sıcaklık ve viskozite artmaktadır. Şekil 1.3. de hidroksil grubu ile diizosiyanatlar arasında gerçekleşen poliüretan sentez reaksiyonu gösterilmiştir.



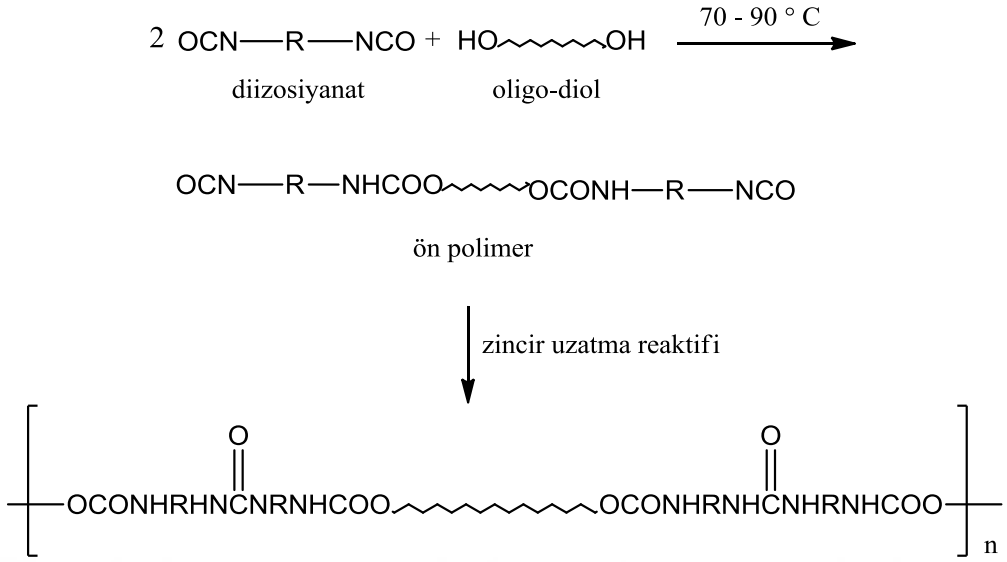
Şekil 1.3. İzosiyanat ve hidroksil grupları arasındaki poliüretan reaksiyonu

Üretan sentezi tepkime mekanizmasında hidroksil grubunun oksijeni, izosiyanat grubunun karbon atomuna saldırır. Böylece karbon atomu üzerinde pozitif yükün artması tepkimeyi hızlandırmış olur. Elektron çeken gruplar hidroksil içeren bileşiklere karşı izosiyanat gruplarının reaktifliğini artırırken, elektron veren gruplar ise izosiyanat gruplarının reaktifliği düşürür. Aromatik izosiyanatların alifatik izosiyanatlara göre daha reaktif olması ve aromatik izosiyanatlarla gerçekleşen tepkimelerin daha hızlı gerçekleşmesi bu sebepten ileri gelmektedir [10].



Şekil 1.4. Üretan reaksiyon mekanizması

Poliüretanlar, tek adımlı teknik ya da ön polimer tekniği olarak iki farklı şekilde sentezlenebilir. Tek adımlı poliüretan sentezi hızlı ve kolay olmasına karşın son ürünün istenilen özellikte olması kontrol edilemeyebilir. Bu nedenle poliüretan sentezinde daha çok ön polimer tekniğinden yararlanılmaktadır. Ön polimer tekniğine göre ilk basamakta oligodiol ile diizosiyanat fazlası varlığında $-NCO$ sonlu bir ön polimer elde edilir. Bu adımda stokiyometrik hesaplamalarla yumuşak ve sert kısımların uzunluğu kontrol edilebilir. İkinci basamakta ise çeşitli zincir uzatıcı ya da çapraz bağlayıcılar (diol ya da diamin) reaksiyona ilave edilerek istenilen özellikte poliüretan sentezlenebilir. Bu yöntemin reaksiyon şeması Şekil 1.5. de gösterilmektedir [11].

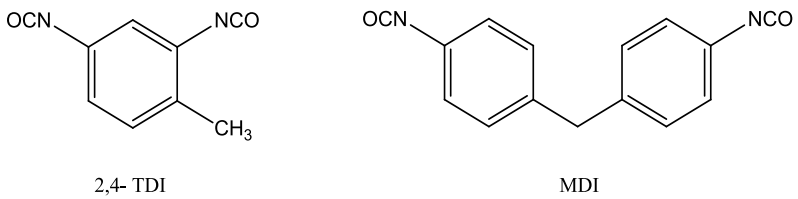


Şekil 1.5. Ön polimer tekniğine göre poliüretan sentezi

1.3.2. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

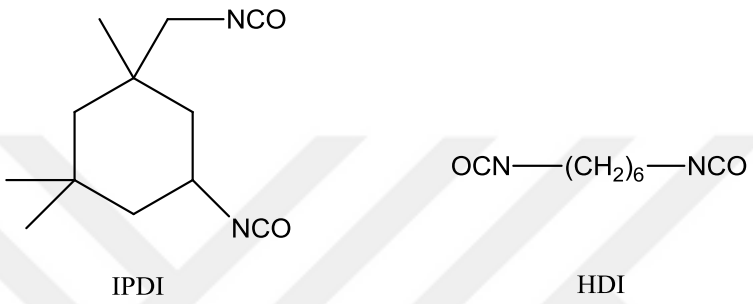
1.3.2.1. İzosiyanatlar

Poliüretan sentezinde kullanılan alifatik veya aromatik izosiyanatlar önemli ana bileşenlerden biridir. Aromatik diizosyanatlar alifatik izosiyanatlara göre daha reaktiftir [12]. Aromatik izosiyanatlar yapısındaki konjuge çift bağın etkisiyle UV ışığında foto degradasyona uğrar ve çabuk sararır fakat mekanik dayanımları yüksektir. Ticari olarak çok sık kullanılan aromatik izosiyanatlar, toluen diizosiyanat (TDI) , 4,4-difenilmetan diizosiyanat (MDI) yapıları Şekil 1.6. da verilmiştir.



Şekil 1.6. Ticari olarak en sık kullanılan aromatik izosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar ise aromatiklere göre daha pahalıdır ve UV ışığına, aşınmaya karşı daha dirençlidir. Ayrıca aromatik izosiyanatlara göre daha az reaktif olduklarından demir, kurşun, çinko, kobalt gibi metal katalizörlerin kullanılması ile reaksiyon hızlandırılabilir. Ticari olarak en sık kullanılan alifatik izosiyanatlar, 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsiklohekzil izosiyanat (IPDI) ve 1,6-dimetilen diizosiyanat (HDI) yapıları Şekil 1.7. de verilmiştir.



Şekil 1.7. Ticari olarak en sık kullanılan alifatik izosiyanatlar

1.3.2.2. Poliol ler

Poliüretan sentezinde kullanılan polioller yapısında iki ile sekiz arasında değişen hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. İstenilen özellikte poliüretan sentezlemek için poliol seçilmesi oldukça önemlidir. Düşük molekül ağırlığına sahip polioller kullanıldığında üretan gruplarının konsantrasyonunu artıracağından sert poliüretan sentezlenirken, yüksek molekül ağırlıklı polioller kullanıldığında daha esnek alkil zincirleri ve daha az üretan grubu içerdiğinden esnek poliüretanlar sentezlenir. Ayrıca poliolün zincir uzunluğu arttıkça elastomerik özelliği de artar. Poliester polioller yüksek ısı kararlılığı, daha iyi yapıştırıcı özelliğine ve çözücü direncine sahip poliüretanlar sentezlenmesi için polieter polioller ise sıcaklık direncine sahip poliüretan sentezi için daha uygundur [13].

1.3.2.3.Zincir uzatıcılar

Poliüretan sentezinde son ürünün de özelliklerini etkileyen zincir uzatıcı bileşenler kullanılır. Poliüretan sentezlenirken dioller ve diaminler gibi düşük molekül ağırlığına ve aktif hidrojen atomuna sahip difonksiyonel bileşikler zincir uzatıcı olarak kullanılır. Diollere örnek olarak 1,4-bütandiol, dietilen glikol, 1,6-hekzandiol elastomer poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılır.1,2-etilendiamin ve 1,6-hekzametilen diamin kullanılarak üretan zincirleri üre grupları ile uzatılabilir. Alifatik aminler üretan iyonomerlerinin zincirlerini uzatmak için sıklıkla kullanılır [14].

1.3.2.4.Katalizörler

Katalizörler genel anlamda reaksiyonun düşük sıcaklıkta daha hızlı ilerlemesini sağlarlar. Poliüretan sentezinde diol ile izosiyanatın reaksiyonuna etki eden birçok katalizör bulunmaktadır. En sık kullanılan tersiyer amin katalizörler trietil amin, 1,4-diazabisiklo(2,2,2) oktan ve organometalik katalizörler ise kalay oktoat ve dibütiltin dilaurat bileşiğidir [15].

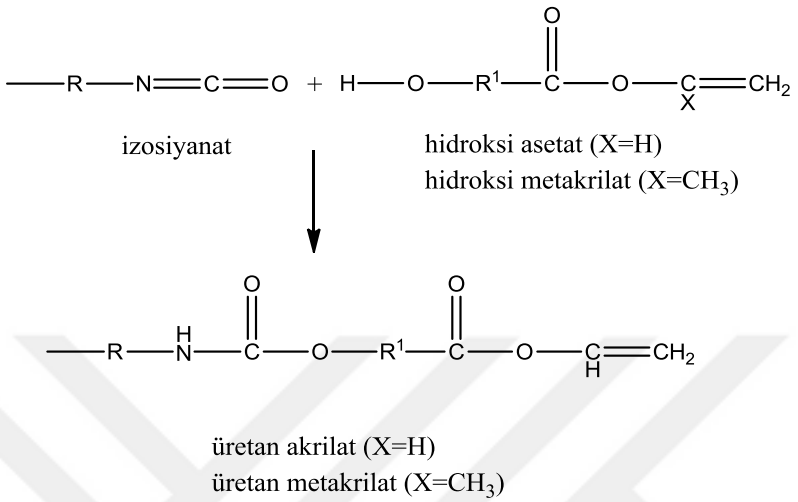
1.3.2.5. Yardımcı maddeler

Poliüretan sentezinde kullanılan yardımcı maddeler, son ürünün özelliklerine de etki eder. Otomotiv, tıp, yapı endüstrisi gibi alanlarda yardımcı maddeler önemli ölçüde kullanılır. Bu yardımcı maddeler; yüzey aktif maddeler, alev geciktiriciler, organik pigmentler, takviye lifleri ve dolgu maddeleridir [15].

1.4.Üretan Akrilatlar

Son günlerde enerji tüketimi ve çevre kirliliğine olan duyarlılığın artmasıyla UV ile kürlenen poliüretan akrilatlara olan ilgi de artmıştır. Üretan akrilatlar bir akrilik ya da metakrilik grubunun hidroksil grubu ile izosiyanat grubunun reaksiyonu sonucu oluşurlar. Akrilik grubu kullanılırsa üretan akrilat, metakrilik grubu kullanılırsa üretan metakrilat olarak isimlendirilir. Üretan akrilat sentezinde son ürünün istenilen özelliğine

göre HDI, MDI, IPDI, XDI, TMDI diizosiyanatlardan biri, hidroksi fonksiyonel grup olarak da HEA, HEMA ve HPA'dan biri kullanılabilir. Ayrıca hidroksil grubu içeren polyester, polieter ve polioller de zincir uzatıcı olarak tercih edilebilir.



Şekil 1.8. Üretan akrilat reaksiyonu

1.4.1.Üretan Akrilat Çeşitleri

1.4.1.1.Polieter üretan akrilatlar

Polieter üretan akrilatlar veya metakrilatlar poliol, çok fonksiyonlu izosiyanat ve hidroksi akrilat ya da metakrilat olmak üzere üç bileşenden oluşur. Polieter üretan akrilatlar, fonksiyonel bir izosiyanat ile bir polieter monomerine katılan 2-hidroksietil gibi doymamış bir hidroksi bileşiğinin tepkimesiyle oluşur.

1.4.1.2.Çok bileşenli üretan akrilatlar

Bir diizosiyanatın bir hidroksi akrilat ile tamamen reaksiyona sokulması yerine akrilat bileşiğinin bir kısmı bir ya da daha fazla hidroksi fonksiyonel bileşik ile değiştirilerek üretan akrilatların özelliklerinde çeşitlilik sağlanabilir. Örneğin esnek bir üretan akrilat sentezi için diizosiyanat ile uzun zincirli glikol reaksiyona sokulabilir. Polietilen glikol ve polipropilen glikol gibi alifatik diol polieterler ile hidroksi grubuna

sahip poliesterler bu amaç için kullanılabilir. Esneklik arttıkça malzemenin sertliği, sertleşme hızı ve çözücü direnci azalmaktadır. Çok dallanmış sert bir üretan akrilat için ise pentaeritrol gibi çok fonksiyonel bir poliol ile diizosiyanat ve hidroksi akrilat bileşiğinin yarısı reaksiyona sokulabilir.

1.4.1.3.Poliester üretan akrilatlar

Poliester üretan akrilatlar veya metakrilatlar üç bileşenden oluşur: poliester poliol, fonksiyonel diizosiyanat ve hidroksi içeren doymamış bir reaktif olarak akrilat ya da metakrilat.

1.4.1.4.Poliol üretan akrilatlar

Polioller, poliester ve polieterlere göre nispeten daha basit moleküllerdir ve üretan akrilat sentezinde yaygın olarak kullanılırlar. Etilen glikol, propilen glikol, 1,6-hekzandiol, gliserol, pentaeritrol üretan akrilat sentezinde kullanılan bazı poliollerdir. Eğer bir üretan akrilat sentezinde 1,6-hekzandiol gibi esenk zincir yapısına sahip bir diol kullanılırsa düşük çapraz bağ yoğunluğuna sebep olur ve sonuçta esnek bir üretan akrilat sentezlenir. Etilen glikol içeren üretan akrilatlar daha sert forma sahiptir. Sert üretan akrilat önpolimerleri, diizosiyanat, fonksiyonel polioller, pentaeritritol ve hidroksi monomerlerinden sentezlenir. Sert ve dayanıklı üretan akrilatlar yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahiptir ve bazen kırılgan yapıda olabilirler. Ayrıca TDI gibi aromatik izosiyanatların kullanılmasıyla sert üretan akrilatlar, HDI gibi alifatik diizosiyanatların kullanılmasıyla yumuşak üretan akrilatlar sentezlenir. Hidroksi etil akrilat (HEA) yerine hidroksi propil akrilat (HPA) kullanılması da üretan akrilat filmlerin esnekliğini artırır. Bu da HPA'nın HEA'a göre daha esnek yapıda olması ve çapraz bağ yoğunluğunu azaltmasından ileri gelir.

1.5.Poliüretanların Uygulama Alanları

Poliüretan malzemeler, yapıştırıcı, yalıtım malzemesi, elastomer, kaplama, boya otomotiv, tekstil olmak üzere birçok uygulama alanı vardır. Poliüretan malzemeler istenilen özelliklerine göre farklı şekillerde sentezlenebilir.

1.5.1.Poliüretan kaplamalar

Poliüretan kaplamalar, mükemmel parlaklık, sertlik, esneklik, kimyasal direnç ve yüksek UV dayanımına sahiptirler. Otomotiv, uçak gibi kimyasal dayanıma ihtiyaç duyulan yüzeylerde kullanıldığı gibi ahşap, spor salonu zeminleri, tekstil ve mobilya sektörlerinde de avantaj sağlayan malzemelerdir.

Poliüretan kaplama formülasyonları hazırlanırken izosiyanatlardan IPDI kullanılmasıyla daha sert ve yüksek gerilme özelliğine sahip kaplamalar elde edilirken, HDI bazlı olanlarla daha iyi kimyasal direnç gösteren kaplamalar elde edilir.

Ayrıca poliüretan kaplamalarda son ürünün özelliklerini istenilen şekilde elde edebilmek için NCO/OH stokiyometrik oranında değişiklikler yapılabilir. Eğer NCO/OH oranı 1'e eşit ise mekanik performansı iyi ve kimyasal direnci yüksek bir kaplama, NCO/OH oranı 1'den küçük olursa esnekliği ve yapışma özelliği yüksek fakat düşük çözücü ve kimyasal madde direncine sahip kaplamalar, NCO/OH oranı 1'den büyük olursa sert ve çözücü ile kimyasal madde direnci yüksek bir kaplama malzemesi elde edilir [16].

1.5.2. Poliüretan elastomerler

Poliüretan elastomerik malzemeler aşınma direnci, uzama ve darbe dayanımı açısından oldukça iyidir. Poliüretan elastomerler, endüstriyel ekipmanlarda (tekerlek, döndürücü gibi), ayakkabı tabanlarında, boru hatlarında ve otomotiv sektöründe kullanılır.

1.5.3.Poliüretan yapıştırıcılar ve bağlayıcılar

Poliüretan yapıştırıcılar, inşaat, ulaşım, esnek paketleme gibi sektörlerde poliüretana ilave edilen katkı maddeleriyle yapıştırıcı olarak kullanılırken, pigment ilavesiyle de boyalarda bağlayıcı olarak kullanılır.

1.5.4.Poliüretan köpükler

Sert poliüretan köpükleri üretmek için, malzemenin hücreleri su, köpük yapıcı katkılar veya gaz ile doldurularak hücrelerin genişlemesi sağlanır. Bu sert köpükler ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla bütün dondurucu ve buzdolaplarında, duvar, çatı gibi yüzeylerde kullanılır. Yumuşak poliüretan köpükler ise düşük yoğunluklu ve dayanıklı yapılarından ötürü otomobil koltuklarında, sandalye şiltelerinde, mobilyalarda yaygın olarak kullanır.

1.5.5. Poliüretan fiberler

Poliüretan fiber malzemelerin esnekliği ve dayanıklılığı yüksek olduğundan deniz kıyafetleri gibi birçok tekstil ürününde kullanılır.

1.5.6. Biyo-esaslı poliüretan malzemeler

Biyo-esaslı poliüretan malzemeler, petrolden elde edilen türevlerine göre daha iyi performans göstermesi, üretim maliyetinin düşük olması, hammadde fiyat değişkenliğini azaltması açısından poliüretan sektöründe gelişme göstermektedir. Bu tür malzemelerin sentezlenmesinde palmiye yağı, hint bademi yağı, şeker, mısır, gliserin, soya fasulyesi yağı gibi bitkisel kaynaklardan yararlanılmaktadır.

1.6. Nanokompozit ve Hibrit Malzemeler

Malzemelerin performansını artırmak ya da yeni özelliklere sahip farklı bir malzeme elde etmek amacıyla iki ya da daha fazla malzeme karıştırılarak hazırlanan malzemeler kompozit malzeme olarak tanımlanır. Kullanılan takviye edici malzeme nano boyutta ise nanokompozit malzeme olarak isimlendirilir.

Polimer nanokompozit malzemelerden spordan havacılığa kadar birçok endüstriyel alanda yararlanılır. Bu malzemeler yüksek mukavemet, korozyon direnci, boyutsal kararlılık, gaz geçirgenliği, yüksek mekanik ve termal özellik gibi avantajlar sağlamasıyla birçok uygulama alanında tercih edilmektedir.

Nanokompozitler için, katmanlı silikatlar, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler ve küresel alümina parçacıklar yaygın olarak kullanılır. Nanokompozit polimer malzemelere ek olarak geliştirilen hibrit malzemeler ise genel anlamda moleküler düzeyde organik ve inorganik malzemelerin karıştırılmasıyla hazırlanan malzemelerdir. Hibrit malzemeler, malzemenin çizilme direnci, hava direnci, aşınma direnci, gibi özelliklerinde iyileşme sağlar [17,18].

Hibrit malzemeler hazırlanırken, inorganik katkı malzemelerinin mekanik ve kimyasal dayanım, çevre direnci, termal kararlılık, gaz ve iyon geçirgenliği gibi özellikleri organik polimerlerin ise düşük yoğunluk, işlenebilme kolaylığı, esneklik gibi özellikleri bir araya getirilerek performansı yüksek malzemeler elde edilir.

Hibrit malzemeler iki şekilde sınıflandırılır;

I.Organik- İnorganik Hibrit Polimer Malzemeler (OIP), C atomlarından oluşan ana zincir üzerine bağlanmış olan inorganik yapıların yer aldığı hibrit malzemelerdir. Bunlar Ceramer olarak da isimlendirilir.

II. İnorganik-Organik Hibrit Polimer Malzemeler (IOP), ana zincir organik ve inorganik yapılardan oluşur ve uçlardaki fonksiyonel gruplarla çapraz bağlanma yaparlar. Bu malzemelerde Ormocer olarak isimlendirilir [19,20].

1.6.1.Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

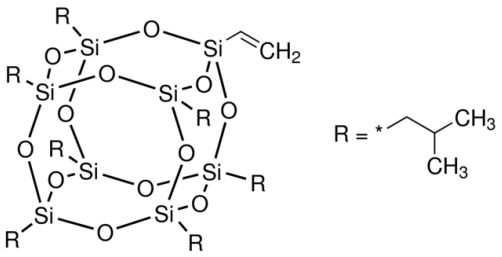
Hibrit polimer malzemeler, yüksek saydamlık göstermesi ve yüzeye iyi yapıştıkları için cam, metal gibi yüzeylerde koruyucu ya da dekoratif kaplama malzemesi olarak, membran ile elyaf yapımında, UV ile sertleşen yapıştırıcılarda, koku, gaz ve iyonlar için bariyer tabakası olarak, antistatik, antirelektif, hidrofobik, hidrofilik ve olefilik önleyici kaplama malzemelerinin yapımında olmak üzere çeşitli alanlarda tercih edilmektedir [21,22].

1.7.POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxanes)

POSS bileşiği, organik ve inorganik hibrit nanokompozit malzemelerin, inorganik kısmını oluşturan $R_n(SiO_{1.5})_n$ yapı formülünde R bir H atomu ya da alkil, hidroksil, akrilat ve epoksi gibi fonksiyonel organik birimden biri olan ve merkezinde silisyum atomundan oluşan inorganik bir bileşiktir. POSS yapısına eklenen bu fonksiyonel gruplar termoplastik ve termoset malzemelerin özelliklerinin iyileşmesine katkı sağlayarak POSS bileşiği ile polimer matrisi arasındaki uyumu da artırırlar. Bu uyum reaktif olan ya da reaktif olmayan gruplar kullanılarak sağlanabilir.

Organik gruplar reaktif ise polimer matris ile bu gruplar kovalent bağ oluşturabilirler. Eğer organik gruplar reaktif değilse polimer ile fonksiyonel grup arasında polar etkileşimler kurulabilir. Polimer ve POSS nanokompozit yapılarını elde etmek için genellikle kopolimerizasyon yöntemi kullanılır. Polimere eklenen POSS bileşiği sayesinde hibrit malzemelerin termal, mekanik, kararlılık, elektrik yalıtımı, yanma direnci gibi birçok özelliğinde iyileşme sağlanabilir [23].

Bu tez çalışmasında vinil-POSS (POSSV) bileşiği üretan akrilat matriksde inorganik katkı olarak kullanılacaktır. Çalışmada kullanılan POSS-vinil-heptaizobütil $C_{39}H_{65}O_{12}Si$ formülüne sahiptir ve yapısı Şekil1.9.'da verilmiştir.



Şekil 1.9. POSS-vinil-heptaizobütil

1.8.UV Işınları ile Hazırlanan Kaplamalar

Günümüzde UV ışınları ile sertleştirme (kürlenme) tekniği çok kullanılmaktadır. İçeriğindeki oligomerin yoğunluğuna bağlı olarak sertlik, esneklik, aşınma performans özellikleri açısından UV kürlenme teknolojisiyle hazırlanan kaplamalar birçok alanda tercih edilmektedir. UV ile kürlenen kaplamalar oligomer, monomer, foto direnci, hava koşullarına karşı dayanıklılık gibi çeşitli özelliklere sahip kaplamaların hazırlanmasına imkân sağlarlar. Fotopolimerizasyon sürecinde fotobaşlatıcının yoğunluğu kürlenme derecesini belirlemektedir. UV ile kürlenen hibrit malzemeler, yapının içindeki fotobaşlatıcının UV ışınlarının etkisiyle uyarılarak serbest radikal reaktiflerini oluşturur. Bu reaktifler de yapıda bulunan monomerlerle reaksiyona girerek serbest radikalik polimerizasyonu gerçekleştirirler [29].

1.8.1.UV Işınları ile Serbest Radikalik Polimerizasyon

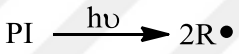
Serbest radikalik polimerizasyon tekniğinde polimerleşmeyi başlatan radikallerin açığa çıkması ışık absorbsiyonu ile gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlar sayesinde olur. Başlangıç aşamasında ışık sayesinde açığa çıkan radikaller zincir reaksiyonunda başka bir çift bağa katılarak yeni radikaller oluşturur. Büyüme aşamasında radikaller sayesinde aktifleşen moleküle diğer monomer moleküllerinin katılmasıyla zincir büyür. Sonlanma aşamasında ise aktif moleküllerin aktifliği bittiğinde ya da reaksiyon ortamında monomer kalmayıp kararlı bir yapı oluşuncaya dek zincir uzama reaksiyonları devam eder [32,33].

UV ışınları ile gerçekleşen serbest radikalik polimerizasyon yöntemi başlama, çoğalma ve sonlanma olarak üç aşamalı gerçekleşir.

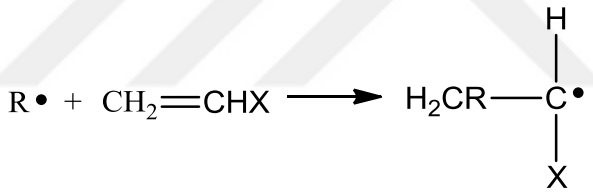
1.Başlama

Fotokimyasal reaksiyonların sonucunda uyarılmış moleküller radikalleri oluşturur ve bu radikal iyonları monomerin çift bağına katılarak polimerizasyonu başlatarak yeni bir monomer radikali oluşturur [34].

Fotobaşlatıcının radikalik parçalanması sonucu oluşan radikal monomerin çift bağına katılır ve radikalik monomer aktif merkezleri oluşturur. Radikallerin kararlılığı tersiyer > sekonder > primer sırasındadır [35].



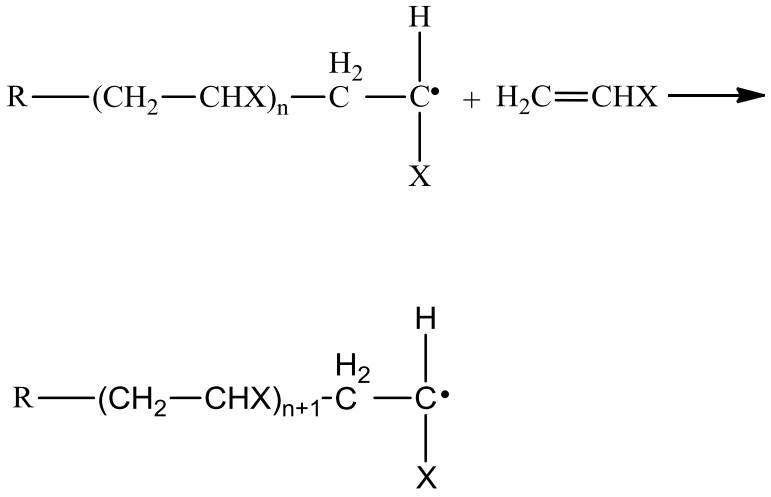
Şekil 1.10. Fotobaşlatıcı (PI) ile radikal ($R^{\bullet}$) oluşumu



Şekil 1.11. Oluşan yeni radikalin reaksiyonu başlatma aşaması

2.Çoğalma

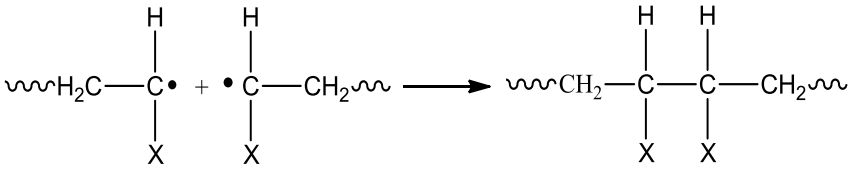
Oluşan radikalik monomer aktif merkezlere monomerler katılarak zincir büyümesi sağlanır ve polimerik aktif merkezler oluşur.



Şekil 1.12. Serbest radikalik polimerizasyonda çoğalma

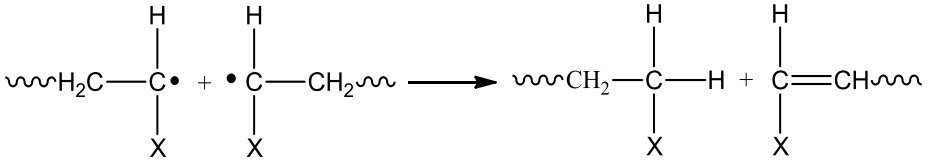
3.Sonlanma

Sonlanma aşamasında, ortamda kararlı bir polimer oluştuğu zaman çoğalma reaksiyonları durur. Sonlanma aşaması iki farklı şekilde gerçekleşir. İlki birleşme ile sonlanma, bu durumda bağ kırılması olmadan iki radikal kovalent bağ ile birleşerek tek bir polimer zinciri oluşturur.



Şekil 1.13. İki radikalin birleşerek sonlanması

İkincisi ise orantısız sonlanma, doymamış sonlu bir grup bulunduran radikal ile doymuş sonlu bir grup bulunduran başka bir radikal arasındaki hidrojen transferi ile iki polimer zinciri oluşmasıdır.



Şekil 1.14. İki radikal arasında gerçekleşen hidrojen tranferi ile sonlanma

Serbest radikalik polimerizasyon sırasında başlama, çoğalma, sonlanma aşamalaryla birlikte zincir transfer tepkimeleri de gerçekleşebilmektedir. Bir zincirdeki aktif merkez başka bir zincire geçerek tepkimelerini orda devam ettirebilir. Ortamda reaksiyona girmemiş monomer var ise ya da ortamda zincir transfer ajanları olduğu durumlarda gerçekleşir.

1.8.2.UV Işınlarıyla Sertleştirilen Kaplama Malzemelerini Oluşturan Genel Bileşenler

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda temel bileşen olarak reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılar yer alır. Bunların yanında formülasyonun içeriğinde pigmentler, köpük önleyici ve yüzey ıslatıcı ajanlar da bulunabilir [38,39].

1.8.2.1.Reaktif oligomerler

Formülasyonda kullanılacak reaktif oligomerler kaplama malzemesinin sertlik, esneklik, kimyasal madde dayanımı gibi fiziksel özelliklerine etki ettiğinden dolayı istenilen ürüne göre seçilmelidir. Genellikle düşük ya da orta molekül ağırlığına sahip ve fonksiyonel grup sonlu, UV ışık altında polimerleşen oligomerler kaplamanın önemli bir bileşenidir.

Kaplama malzemelerinde kullanılan oligomerler,

- Akrilat oligomerler
- Epoksi oligomerler
- Tiyol-en oligomerler
- Doymamış poliester-polistiren oligomerler olarak sınıflandırılır.

Akrilat Oligomerler

Doymamış gruba sahip akrilat oligomerleri UV ışınlarına karşı duyarlı olduğundan hızlı polimerleşirler. Aynı zamanda ucuz olmaları ve ticari olarak kolay elde edildiklerinden endüstride yaygın olarak kullanırlar. Metakrilat içeren oligomerler de tercih edilmektedir. Fakat akrilatlara göre daha yavaş polimerleşir ve esneklikleri daha azdır. Ancak metakrilatların aşınma ve ısıya olan dirençleri yüksek olduğundan akrilatlarla karıştırılarak kullanılabilirler [40,41]. Akrilat grupları kendi içinde, epoksi akrilatlar, polieter akrilatlar, poliester akrilatlar, poliüretan akrilatlar ve akrilik akrilatlar olarak sınıflandırılabilir.

1. Epoksi akrilatlar; akrilik ya da metakrilik asitlerin epoksi halka açılma tepkimesiyle elde edilir. Alifatik, aromatik epoksiler ile epoksitlenmiş yağ asitlerinden yola çıkarak son ürünün istenilen özelliklerine göre epoksi akrilatlar sentezlenebilir.

2. Polieter akrilatlar; polieterlerin akrilik asitlerle kondenzasyonundan ya da etil ile metil akrilatların ester değişimi tepkimesiyle elde edilir. Sentezde kullanılan polieterin molekül ağırlığına, sahip olduğu –OH fonksiyonel gruplarının miktarına bağlı olarak farklı özellikte polieter akrilatlar sentezlenebilir [42].

3. Poliester akrilatlar; akrilik asit ile hidroksil grubuna sahip poliester reçineyle kondenzasyon tepkimesi sonucunda elde edilir. Poliester akrilatlar hava şartlarına dayanıklı olmaları ve düşük viskoziteye sahip olmaları sebebiyle endüstride avantaj sağlarlar.

4. Poliüretan akrilatlar; aromatik ya da alifatik izosiyanatlar ile poliester diollerin reaksiyonu sonucunda hidroksialkil akrilat sonlu oligomerleri oluştururlar. Üretan akrilatlar aşınmaya, kimyasal madde ve atmosfer koşullarına olan dayanımları ile esnek özellik göstermelerinden dolayı kullanım alanları oldukça geniştir [43].

5. Akrilik Akrilatlar; ucuz olmaları, optik özelliklerinin iyi olması ve hava koşullarına karşı dirençli olmaları açısından tercih edilmektedir. Bu oligomerler, poliüretan kadar sağlam ve epoksitler kadar kimyasal dayanımı yüksek olmadığından değişik oligomerlerle karışım oluşturarak da kullanılabilir [44].

Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerlerin kullanıldığı kaplamalar korozyona, ısıya ve kimyasal maddelere karşı yüksek direnç göstermelerine rağmen kırılgan bir yapıya sahiptir. Epoksi oligomerler oksiran halkalarının açılıp Lewis-Bronsted asitlerinin katılımıyla gerçekleşen katyonik polimerizasyon tepkimesiyle elde edilirler. Epoksi oligomerlere hidroksil fonksiyonlu oligomerler katılarak esneklik, polimerizasyonun hızlandırılması gibi özelliklerini değiştirmek mümkündür [45,46].

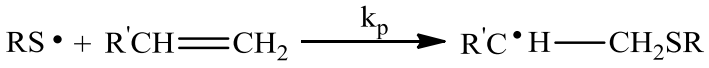
Tiyol-en Oligomerler

Tiyol-dien oligomerler olefinler ile serbest tiyol radikalleri arasında gerçekleşen reaksiyon sonunda elde edilir. Bu oligomerler üstün mekanik özelliklere sahiptir ve çok iyi yapışma sağlayan kaplama malzemelerinde yaygın olarak kullanılır. Tiyol-dien oligomerler, tiyil radikallerinin bir başka –en fonksiyonel grubuna katılması ile ya da tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojen abstraksiyonu sonucunda tiyil radikallerinin oluşması şeklinde olmak üzere iki aşamada ilerleyen serbest radikal zincir polimerizasyonu ile polimerleşirler [47]. Bu tez çalışmasında elde edilen üretan akrilat oligomeri ve onun hibrid formülasyonları UV-ışınları altında tiyol-en polimerizasyon tekniği kullanılarak sertleştirilmiştir.

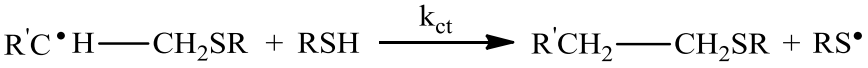
Tiyol-en fotopolimerizasyonu klasik kaplama malzemelerine göre daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahip filmler ile termoset plastiklerin üretiminde kullanılan hızlı ve etkili bir yöntemdir.

Tiyol-en polimerizasyonu klasik UV ile kürlenen polimerizasyon sistemlerine göre biraz farklıdır. Çünkü tiyol ve –en grupları hızlı bir zincir transfer reaksiyonuyla adım adım ilerler. Reaksiyonun ilk adımı bir –en fonksiyonelliğine sahip karbona tiyil radikalinin eklenmesi şeklindedir (Şekil 1.17.). İkinci adım, bir tiyol grubunun tiyil

radikali verecek şekilde hidrojen atomunu ayırması şeklinde gerçekleşir (Şekil 1.18.). Böylece devam eden bu ardışık zincir transfer reaksiyonları tiyolen polimerizasyonunun temelini oluşturur [50].



Şekil 1.15. Tiyol-en polimerizasyonunun birinci adımı



Şekil 1.16. Tiyol-en polimerizasyonunun ikinci adımı

UV ile sertleşen klasik kaplama malzemelerinin avantajlarının yanında bazı önemli problemleri bulunmaktadır. Bunlardan biri oksijen inhibisyonudur. Oksijen reaksiyonda karbon merkezli serbest radikallerle reaksiyona girerek oldukça düşük reaktiviteye sahip peroksit radikallerini oluşturur. Tiyol-en reaksiyonları oksijen inhibisyon problemini ortadan kaldırırlar çünkü tiyol grupları peroksit radikalleri ile reaksiyona girerek peroksit radikallerinden hidrojenin ayrılmasıyla yüksek reaktifliğe sahip tiyil radikallerini oluşturur. Ayrıca tiyol-en sistemleri hızlı tepkime verme ve homojen polimer yapısı oluşturma özelliği gösterir. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda yapıştırıcılar, mürekkep boyalar, optik malzemeler, biyomalzemeler, saydam kaplamalar gibi birçok alanda tiyol-en fotopolimerizasyon tekniğinden yararlanılmaktadır [51,52].

Doymamış Poliester-Polistiren Oligomerler

Doymamış poliesterler endüstride kolay temin edilebilir ve ucuzdurlar. Fakat sararma, oksijen duyarlılığının yüksek olması, yüksek oranda uçucu olma gibi özelliklerinden dolayı dezavantaj sağlarlar. Doymamış poliester oligomerler oksijen ile etkileşime girmeyen diallil ftalat (DAP), trimetilpropan diallileter (TMPDAE) gibi allil içeren poliesterler ve oleik, fumarik ve itakonik asitten öne gelen oksijenle etkileşime giren doymamış gruba sahip poliester oligomer olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir.

1.8.2.2.Reaktif seyrelticiler

Reaktif seyrelticiler, uçuculuk, az koku, çözünürlük ve düşük viskozite sağlayan monomerlerdir. Kullanılan reaktif seyrelticiler tek fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu olacak şekilde sınıflandırılır.

Tek fonksiyonlu seyrelticiler, düşük molekül ağırlığına sahip çözünürlük ve oligomerlere düşük viskozite sağlayan seyrelticilerdir. Kullanılan seyrelticiler kaplamanın özelliklerine de etki ederler. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda tek fonksiyonlu çözücü olarak genellikle etoksietil akrilat, vinil prolidon, isoboril akrilat, fenoksietil akrilat monomerleri kullanılır. Tek fonksiyonlu seyrelticiler çapraz bağlanma oranını düşürerek kaplama malzemesinin esnekliğini artırırlar.

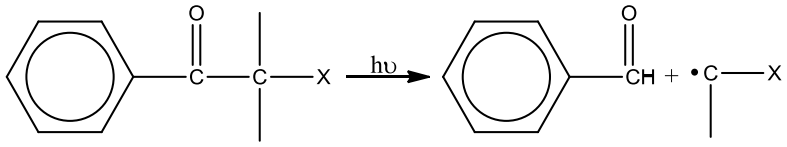
Çok fonksiyonlu seyrelticiler, iki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip çapraz bağlanma oranını artıran monomerlerdir. Bu sebepten de kaplama malzemesine sert ve kırılgan özellik katarlar.1,6-Hekzandiol diakrilat (HDDA), Tetraetilen glikol diakrilat(TEGDA), Tripropilen glikol diakrilat (TPGDA), polietilen glikol diakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA) sık kullanılan çok fonksiyonlu seyrelticilere örnek olarak verilebilir.

1.8.2.3.Fotobaşlatıcılar

UV ışınlarıyla gerçekleşen serbest radikalik polimerizasyon tepkimelerinde I. tip ve II. tip fotobaşlatıcı olarak iki tür fotobaşlatıcı kullanılır. Fotobaşlatıcılar polimerizasyonun verimliliğini etkilediğinden, çözünürlüğü yüksek, aktivasyon bölgesinde yüksek absorbsiyona sahip olma, düşük maliyet ve uçuculuk, zehirsiz olma gibi özellikleri bulundurmalıdırlar.

I.Tip Fotobaşlatıcılar

Bu tip fotobaşlatıcılar UV ışıkla homolitik C-C bağlarının homolitik kırılması sonucunda iki radikal bileşiği oluşturan aromatik karbonil yapılı fotobaşlatıcılardır.



Şekil 1.17. İki radikal bileşik oluşturan I.tip fotobaşlatıcılar

Benzoin türevleri, benzil ketaller, asetofenon türevleri ve açil oksim ester türevlerini bu sınıf altında toplayabiliriz.

II. Tip Fotobaşlatıcılar

II. tip fotobaşlatıcılar I.tip fotobaşlatıcılar gibi UV ile doğrudan parçalanıp radikal oluşturmadıkları için daha yavaş reaksiyon verirler. II. tip fotobaşlatıcılar, hidrojen verici bir molekül (alkol, amin gibi) ile kompleks oluşturarak hidrojen transferi yapıp ketil radikali ile birlikte polimerizasyonu başlatan radikalleri oluştururlar. Bu süreçte ketil radikali aktif olmadığından radikal-radikal birleşmesiyle yok olup, polimerleşme tepkimesi hidrojen verici birimi içeren radikalle ilerler.

1.8.3.UV Işınları ile Sertleşen Kaplama Malzemelerinin Avantajları

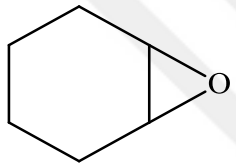
- Reaksiyon hızı yüksek olduğundan kısa sürede kürleme gerçekleşir böylece zaman tasarrufu sağlarlar.
- Çözücü içermedikleri için atık miktarları ve uçucu organik çözücü oranları düşüktür.
- Çevreye duyarlı malzemelerdir.
- İçeriğindeki çapraz bağlanma yoğunluğunun yüksek olması sebebiyle mekanik dayanımı yüksek malzemeler elde edilir.
- Düşük sıcaklıkta sertleşebildiklerinden çözücü ve kimyasal madde dayanımları yüksektir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez çalışmaları süresince kullanılan kimyasal maddeler, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Bu Yüksek Lisans tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddelerin molekül yapıları, teknik bilgileri ve kullanım şekilleri aşağıda belirtilmektedir.

1,2- epoksi siklohekzan

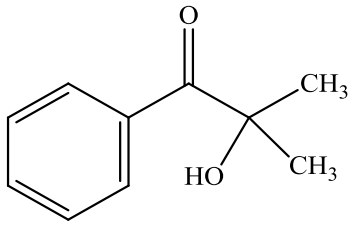


Tokyo Chemicals Industry firmasından temin edilmiştir ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 98.15 g/mol Formülü: $C_6H_{10}O$

Saflık: >98.0 % Kaynama Noktası:130°C

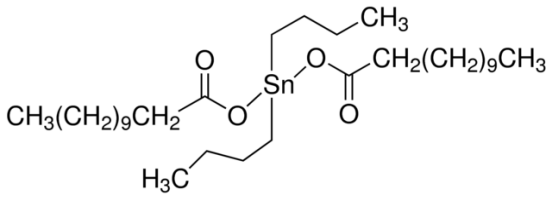
2-Hidroksi-2-Metilpropiofenon (Darocur1173)



Sigma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 164,20 g/mol Formülü: $C_6H_5COC(CH_3)_2OH$

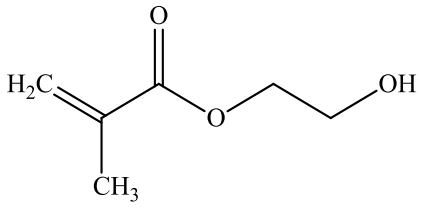
Dibutiltindilaurat (DBTDL, T12 katalizör)



Henkel firmasından temin edilerek bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 631,56 g/mol Kaynama Noktası:22-24°C

2-hidroksietil metakrilat (HEMA)

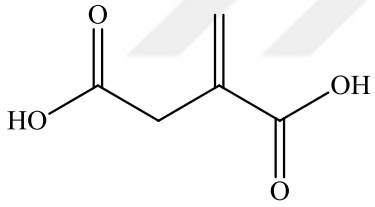


Merck firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 130,14 g/mol Formülü: $C_6H_{10}O_3$

Kaynama Noktası: 250°C /1.013 hPa

İtakonik Asit

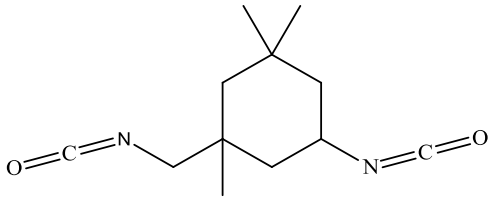


Tokyo Chemicals Industry (TCI) firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştr.

Molekül Ağırlığı:130,10 g/mol Formülü: $C_5H_6O_4$

Saflık: >99,0 % Kaynama Noktası:381° C

İzoforon Diizosiyanat (IPDI)

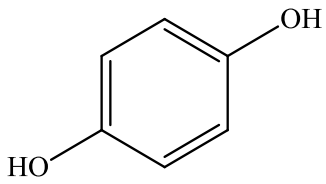


Alfa Aesar firmasından temin edilerek, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 222,3 g/mol Formülü: $C_{12}H_{18}N_2O_2$

Yoğunluk: 1.062 g/cm^3 Kaynama Noktası:158°C

Hidrokinon

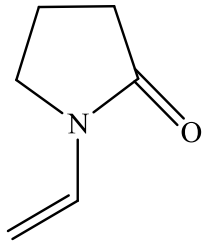


Merck firmasından temin edilerek, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 110,11 g/mol Formülü: $C_6H_6O_2$

Yoğunluk: 1,358 g/cm^3 Erime Noktası:172℃

N-vinil pirolidon (NVP)

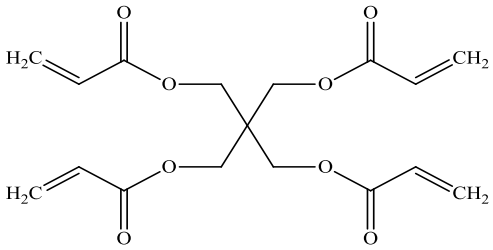


Sigma Aldrich firmasından temin edilerek, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 111,14 g/mol Formülü:C_6H_9NO

Saflık: >=99%

Pentaeritritol tetra akrilat (PETA)

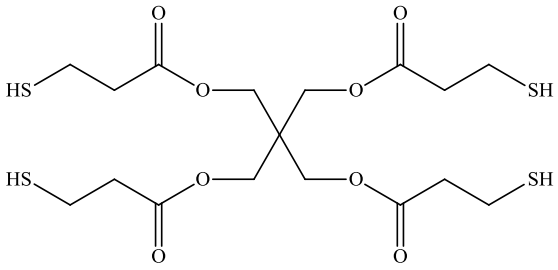


Sıgma Aldrich firmasından temin edilerek, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 352,34 g/mol Formülü: $(H_2C = CHCO_2CH_2)_4C$

Yoğunluk:1.19 g/ml (25°C)

Pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) (PETMP)



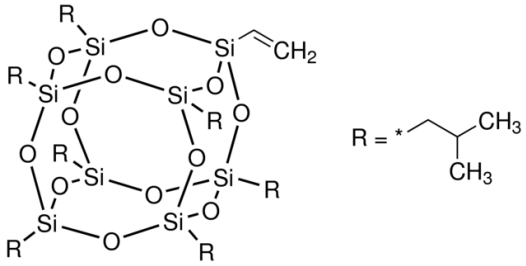
Sıgma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 488,66 g/mol Formülü:$C_{17}H_{28}O_8S_4$

Saflık:>95%

Kaynama Noktası:275°C /1 mmHg

POSS-vinil heptaizobutil (vinil-POSS)

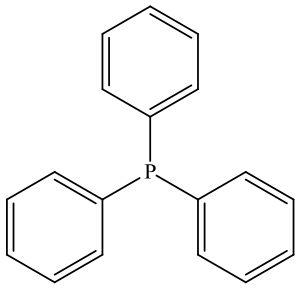


Sigma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 843,52 g/mol Formülü:$C_{30}H_{66}O_{12}Si_8$

Erime Noktası:213-219°C

Trifenilfosfin (TPP)



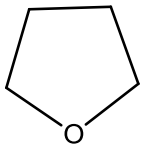
Sıgma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 262,29 g/mol Formülü: $C_{18}H_{15}P$

Kaynama Noktası: 377°C Yoğunluk: 1,1 g/cm^3

Çözücüler:

Tetrahidrofuran (THF)

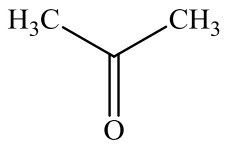


Merck firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 72,11 g/mol Formülü: C_4H_8O

Saflık: ≥99,9

Aseton



Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Molekül Ağırlığı: 58,08 g/mol Formülü: C_3H_6O

Kaynama Noktası: 56°C Yoğunluk: 0,79 g/cm^3

2.2.Kullanılan Cihaz ve Aletler

FTIR Spektrofotometre

Perkin Elmer Spektrum 100 markalı FTIR cihazı yapı analizi için kullanılmıştır.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

TGA, numune ağırlığını sıcaklık fonksiyonu olarak ölçülmesini sağlar. Sentezlenen farklı formülasyonlardaki kaplama malzemelerinin termal özelliklerini incelemek amacıyla Perkin Elmer STA 6000 isimli TGA cihazı kullanılmıştır.

Çapraz Kesme Yapışma Testi (Cross-cut Tester)

Hazırlanan kaplama formülasyonlarının pleksiglas yüzey üzerine yapışma derecelerini belirlemek amacıyla Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit kullanılmıştır.

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Hazırlanan kaplamaların hidrofobik özelliklerini incelemek amacıyla, Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak kaplamaların su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür.

Gerçek Zamanlı FTIR (Real Time FTIR)

Omnicure marka UV lamba cihazı ve Perkin Elmer Spektrum 100 markalı FTIR cihazı, kürleşme sırasında çapraz bağa dönüşen akrilat miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

The Philips XL30 ESEM-FEG markalı SEM cihazı kullanılarak hazırlanan numunelerin yüzey yapısı incelenmiştir.

UV-Vis Spektrofotometre

Shımadzu marka UV-2450 model UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak hazırlanan serbest filmlerinin geçirgenlikleri incelenmiştir.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Sentezlenen reçinenin molekül yapısının belirlenmesi için The Varian Mercury-VX 400 MHz BB marka NMR cihazı kullanılmıştır.

Sarkaç Sertlik Testi (Pendulum Hardness Tester)

BYK Gardner markalı sarkaç sertlik ölçme cihazı, kaplamaların sertlik derecelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Pleksiglas Plaka

Hazırlanan kaplama formülasyonların performansını değerlendirmek amacıyla 70 mm x 70 mm x 1 mm boyutlarında pleksiglas plakalar kullanılmıştır.

Teflon Kalıp

Hazırlanan formülasyonlardan serbest film elde etmek için her biri 50 mm x 10 mm x 1 mm boyutlarında beş bölmeli bir teflon kalıp kullanılmıştır.

UV Lamba

Osram marka Ultrawit 300 model, 300 Watt gücünde UV lambası kullanılarak elde edilen formülasyonlar teflon kalıplara dökülerek UV ışık altında sertleştirilmiştir.

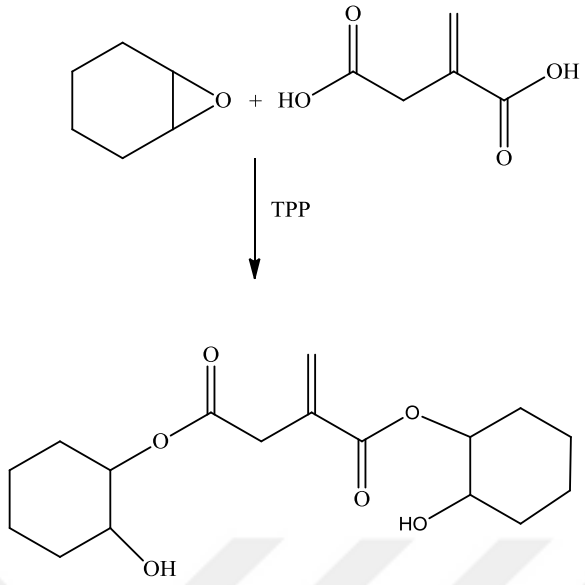
2.3.Deneysel Yöntemler

2.3.1. Epoksi Esaslı Üretan Akrilat Reçine Sentezi (UA)

250 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli cam balon, geri soğutucu, mekanik karıştırıcı, azot girişi ve musluklu damlatma hunisinden oluşan deney düzeneği kuruldu. Kurulan sistemden nemi uzaklaştırmak için bek alevi ile tüm düzenek kurutuldu. Cam balon yağ banyosu içine yerleştirilerek; 0,255 mol (25,026 g)1,2-epoksi siklohekzan, 0,1275 mol (16.575 g) itakonik asit ve 0,208 g TPP balonun içine yüklendi. Bu sistem, 100°C sabit sıcaklıkta 500 rpm devir hızla azot gazı altında bir saat boyunca karıştırıldı. Bir saatin sonunda sıcaklık 110°C 'ye getirilerek set edildi ve 5 saat boyunca azot gazı altında karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda 0,13 mol 41,809 g diol bileşiği elde edildi. Daha sonra elde edilen diol bileşiği (-OH sonlu doymamış poliester) üzerine azot gazı altında damlatma hunisiyle 2 saat boyunca aralıklarla 0,2552 mol (56,371 g) IPDI ve katalizör olarak 0,13 g DBTDL yüklendi. Reaksiyonun ilerleyişi bu aşamalarda FT-IR spektrofotometre ile kontrol edildi. 2 saatin sonunda sisteme 0,1572 g hidrokinon yüklendi ve 500 rpm devir hızla karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda 0,256 mol 56,908 g NCO sonlu üretan reçinesini elde ettik. Daha sonra 0,2552 mol (33,212 g) HEMA damlatma hunisiyle 40°C sabit sıcaklıkta 1 saat süreyle sisteme aralıklı olarak damlatılarak yüklendi. Bu reaksiyona 50°C sabit sıcaklık ve azot gazı altında 3 saat boyunca devam edildi ve FT-IR spektorofotometresinde –NCO piki kaybolunca reaksiyon sonlandırıldı.

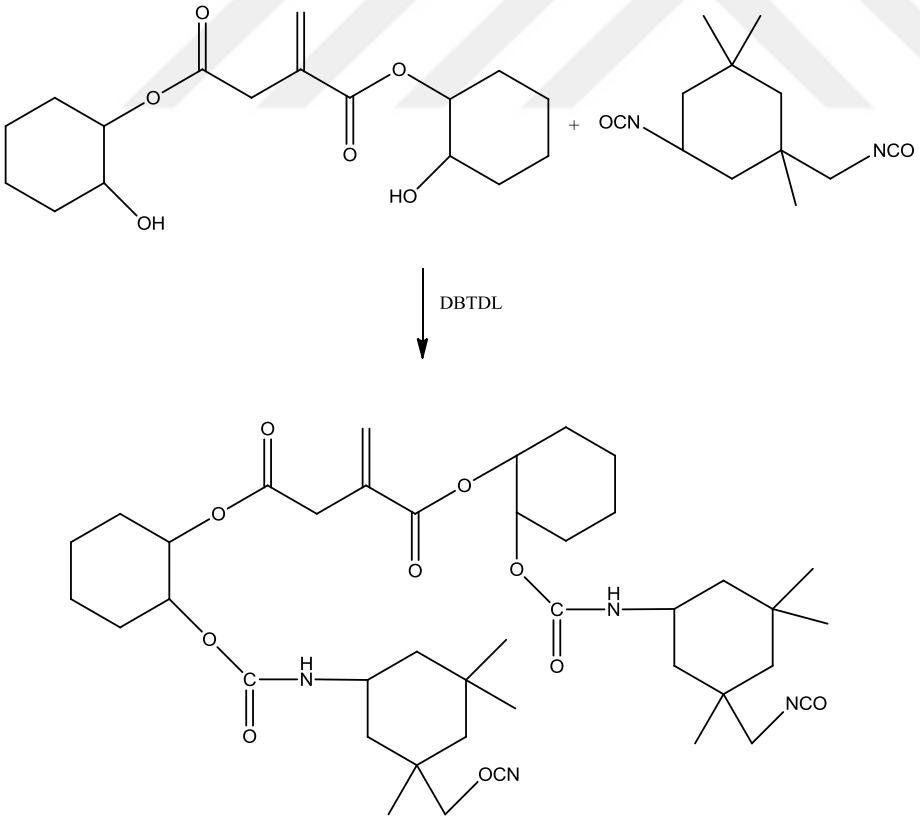
Reaksiyon sonunda epoksi esaslı üretan akrilat reçinesi elde edildi. Üretan akrilat reçinesinin FTIR ve ^{1}H-NMR ile yapısı aydınlatıldı. Reçinenin sentezlenme aşamaları üç basamak halinde Şekil 2.1. Şekil 2.2. ve Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

1.Basamak:



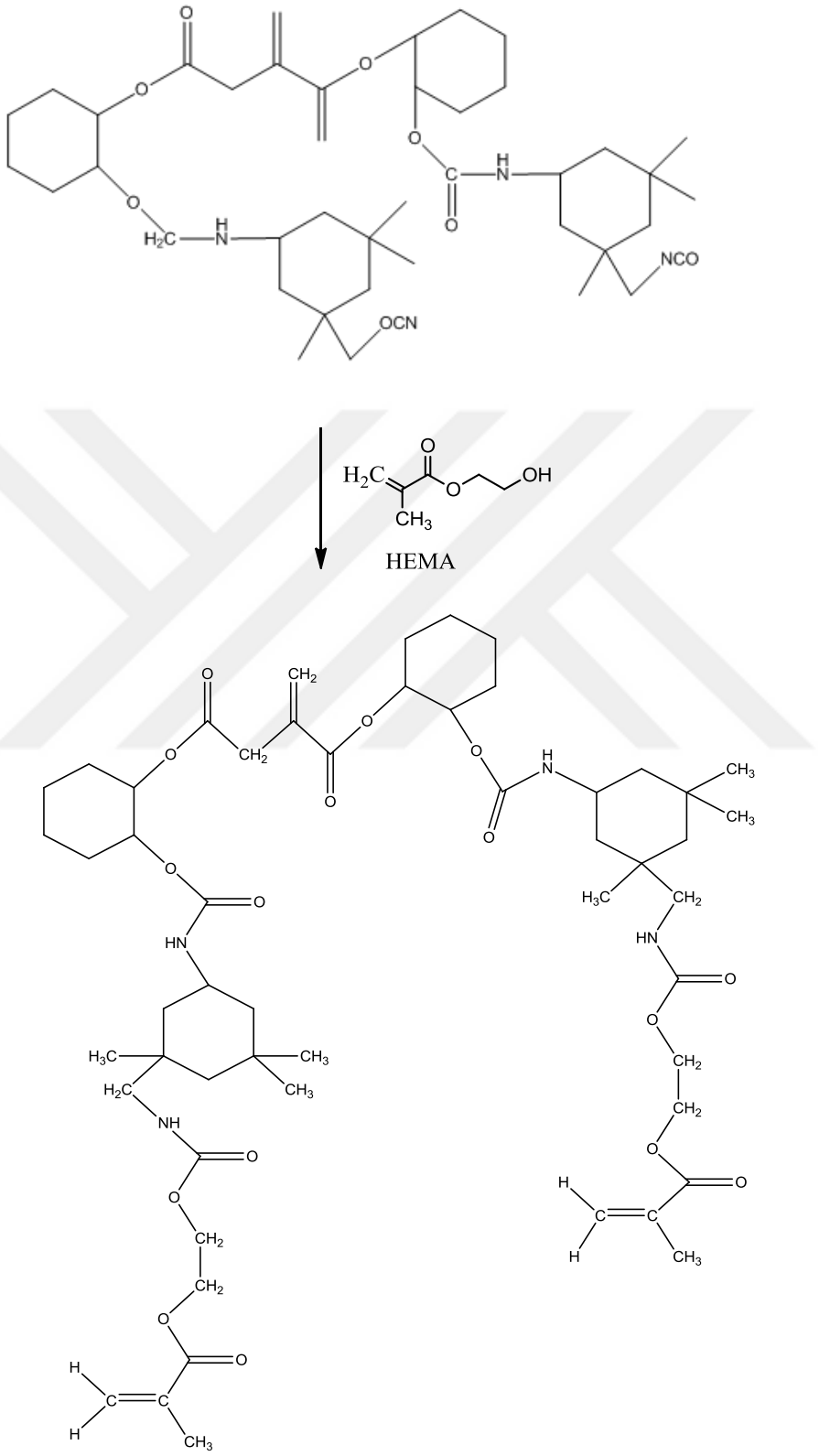
Şekil 2.1. Diol oluşum reaksiyonu

2.Basamak: İzosiyanat İlavesi



Şekil 2.2. -NCO sonlu üretan oluşum reaksiyonu

III. Basamak: Akrilat İlavesi



Şekil 2.3. Epoksi esaslı üretan akrilat (UA) oluşum reaksiyonu

2.3.2.UV Işınları ile Sertleşebilen Nano Hibrid Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması

Sentezlenen üretan akrilat reçinesinin içinde yer alan aseton vakum etüvünde 45°C sıcaklıkta uzaklaştırıldı. Üretan akrilat reçinesine belirli oranlarda NVP, PETA, PETMP ve fotobaşlatıcı (Darocur1173) ilave edilerek UV-ışınları ile sertleşebilen UA reçine formülasyonu hazırlandı. Ayrıca bu karışıma ağırlıkça %1 ,%3, %5 ve %7 oranlarında POSS- Vinil bileşiği THF içinde çözülerek UA formülasyonu içerisine ilave edilerek homojen dört yeni hibrid formülasyonu hazırlandı. Hazırlanan tüm formülasyonlar homojen olarak karışması ve içinde hava kabarcığı kalmaması için 50°C de ultrasonik banyoda tutuldu. Tüm formülasyonların içerikleri aşağıda Tablo 2.1. de yer almaktadır.

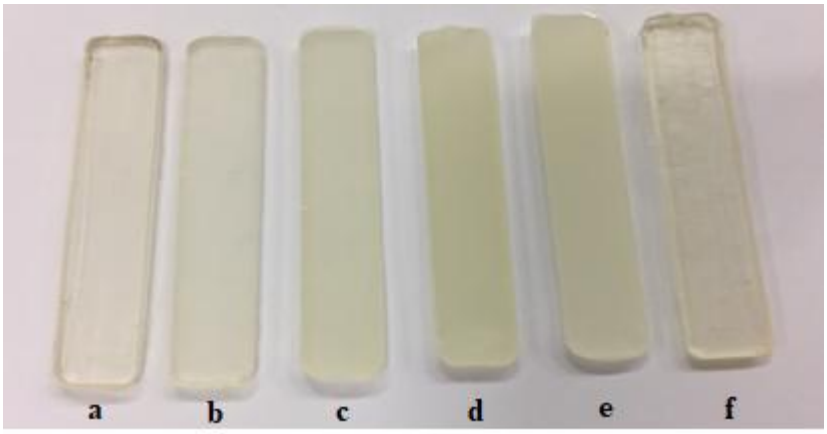
Tablo 2.1. Nano Hibrid Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Formülasyon	UA	NVP	PETA	PETMP	Darocur1173	POSS-Vinil
UA	52%	15%	10%	20%	3%	-
UA-POSSV:1	52%	15%	10%	20%	3%	1%
UA-POSSV:3	52%	15%	10%	20%	3%	3%
UA-POSSV:5	52%	15%	10%	20%	3%	5%
UA-POSSV:7	52%	15%	10%	20%	3%	7%
UA1	58%	17%	-	22%	3%	-

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler

2.4.1.Serbest Filmlerin Hazırlanması

Hazırlanan farklı kompozisyonlarda ve homojen haldeki tüm nanohibrid formülasyonlar, ebatları 50 mm x 10 mm x 1 mm olan beş bölmeli teflon kalıba dökülerek, Osram markalı Ultrawit 300 model, 300 Watt gücünde UV lambası altında 3 dakika süreyle bekletilerek polimerleşmesi sağlandı. Hazırlanan serbest filmler Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Nanohibrid malzemelerin serbest filmleri

a)UA b) UA-POSSV:1 c) UA-POSSV:3 d)POSSV:5 e)POSSV:7 f)UA1

2.4.2.Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Farklı formülasyonlardan hazırlanan nanohibrid kaplama malzemelerinin termo-oksidatif kararlılıkları, Perkin Elmer marka TGA cihazıyla hava atmosferi altında 30°C den 800°C ‘ye 10°C/dk hızla ısıtılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm III’ de verilmiştir.

2.4.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Hazırlanan kaplama malzemelerinin jel miktarını belirlemek için Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Serbest filmlerden alınan küçük parça halindeki numunelerin ilk tartımı alınarak, örnekler soxhlet kartuşu içine koyulup 4 saat boyunca aseton ile ekstraksiyon yapıldı ve vakum etüvünde 50°C de bir saat süreyle kurutuldu. Kurutulan örnekler tekrar tartıldı. İlk ve son tartım arasındaki kütleler oranlarak verim hesabı yapılıp, serbest filmlerin jel miktarı belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm III’ de yer almaktadır.

2.4.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Nano hibrid malzemelerin morfolojisi serbest filmler üzerinden taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Numuneler sıvı azot altında kırılarak, kırık yüzeyler platin ile kaplandı ve SEM cihazında incelendi. Elde edilen SEM görüntüleri ve yorumlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.5.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) testi, bir maddenin yanması için ortamda bulunması gereken minimum oksijen miktarının ölçülmesidir. Azot ve oksijen konsantrasyonları ayarlanan cam bir fanus içine sabitlenen malzemelerin serbest filmleri en fazla 180 saniye yanacak şekilde, gerekli minimum oksijen miktarı belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.6. UV-Vis Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesine dayanır. Birçok molekül UV veya Vis dalga boylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplar. Hazırlanan serbest filmlerinin her birinin geçirgenliği UV-Vis Spektrofotometre ile incelenmiştir. Sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.7.Şişme Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin suya karşı olan direncini ölçmek amacıyla Şişme Testi yapıldı. Bu testte her bir serbest filmden alınarak tartılan küçük parçalar bir gün süreyle su içinde bekletildi. Sudan çıkarılan örneklerin yüzeyleri kurulanarak tekrar tartım alınarak şişme miktarı % olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.8.Kimyasal Dayanım Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin asitlere karşı olan dayanımı incelendi. Serbest filmlerden alınan küçük parçalar ilk ağırlıkları tartılarak bir gün süreyle %10' luk HCl çözeltisi, % 10'luk H_2SO_4 çözeltisi ve % 10' luk CH_3COOH (asetik asit) çözeltisi içinde bekletildi ve son ağırlıkları tartıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

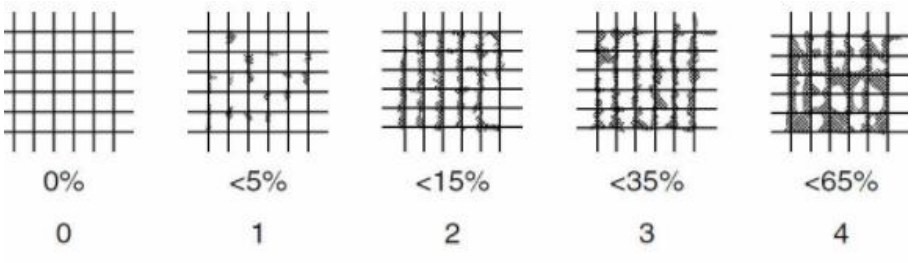
2.4.9.Çözücü Madde Dayanım Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin çözücülere karşı olan dayanımı incelendi. Serbest filmlerden alınan küçük parçalar ilk ağırlıkları tartılarak bir gün süreyle kloroform, ksilen ve metanol içinde bekletildi ve son tartımları alınarak ağırlıkça % kayıpları belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de verilmiştir.

2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler

2.5.1.Çapraz Kesme-Yapışma Testi (Cross-cut)

Kaplama malzemelerinin pleksiglas yüzeye yapışmalarını değerlendirmek için çapraz kesme-yapışma testi uygulanmaktadır. Gardco Paint Adhesion Test Kit kullanılarak kaplamaların üzerine kesme aralıkları 1 mm olacak şekilde çizgiler çizildi. Çizilen bu kareler test kitinde yer alan fırça ile iki kez tarandı ve kaplama yüzeyleri bir büyüteç ile incelenerek çapraz kesme-yapışma testi değerlendirme ölçeğine göre yapışma dereceleri belirlendi. Bu test için değerlendirme ölçeği aşağıda verilmiştir. Test sonuçları Bölüm III' de yer almaktadır.



Şekil 2.5. Çapraz Kesme-Yapışma Testi Değerlendirme Ölçeği

2.5.2.Sarkaç Sertlik Testi (Pendulum Hardness)

Hazırlanan nanohibrid kaplama formülasyonları ile kaplanan pleksiglas yüzeyler üzerinde salınan sarkacın yüzey sertliğine bağlı olarak sönümlenme süresinin ölçülmesi için sarkaç sertlik testi yapılmıştır. Test sonuçları Bölüm III' de yer almaktadır.

2.5.3.Temas Açısı (Contact Angle)

Hazırlanan kaplama malzemelerinin yüzey aktif enerjisi ile ilgili bilgi edinmek ve temas açısını ölçmek için deiyonize su kullanıldı. Pleksiglas kaplamaların temas açısı derece ve görüntüleri Bölüm III' de yer almaktadır.

2.6. Islak Reçineye Uygulanan Testler

2.6.1.Gerçek Zamanlı FT-IR (Real Time FT-IR)

UV ışık altında tiyol-en mekanizması üzerinden sertleşebilen formülasyonların çift bağ dönüşüm yüzdelerini hesaplamak amacıyla gerçek zamanlı FT-IR değerleri incelenmiştir. Sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

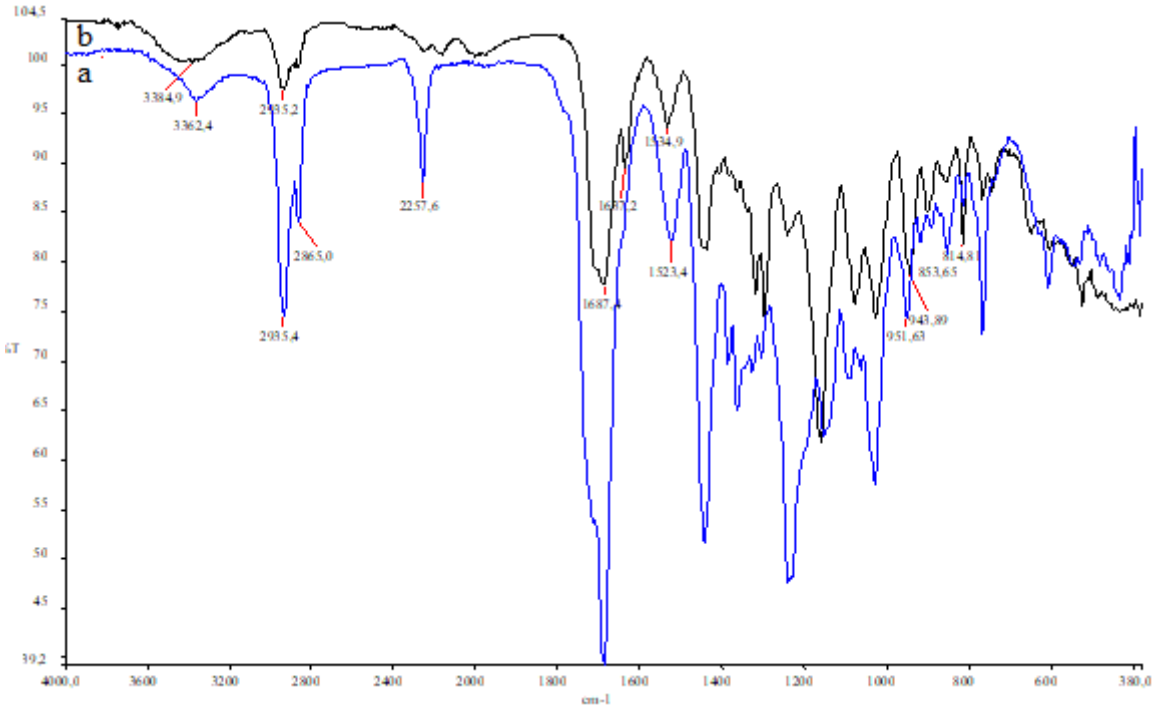
3.1. Üretan akrilat reçinenin (UA) yapı incelenmesi

Bu çalışmada epoksi esaslı üretan akrilat reçinesi sentezlenmiş olup sentez 3 aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada, itakonik asit ile 1,2-epoksi siklo hekzan bileşiğinden diol (-OH sonlu doymamış ester) bileşiği elde edildi. İkinci aşamada, elde edilen diol bileşiği izoforondiizosiyanat (IPDI) ile reaksiyona girerek -NCO sonlu üretan hazırlanmıştır. Son aşamada ise -NCO sonlu üretan ile HEMA reaksiyona girerek üretan akrilat reçinesi (UA) hazırlanmıştır. Elde edilen epoksi esaslı üretan akrilat reçinesinin yapısı FT-IR ve 1H-NMR 'ı ile aydınlatılmıştır.

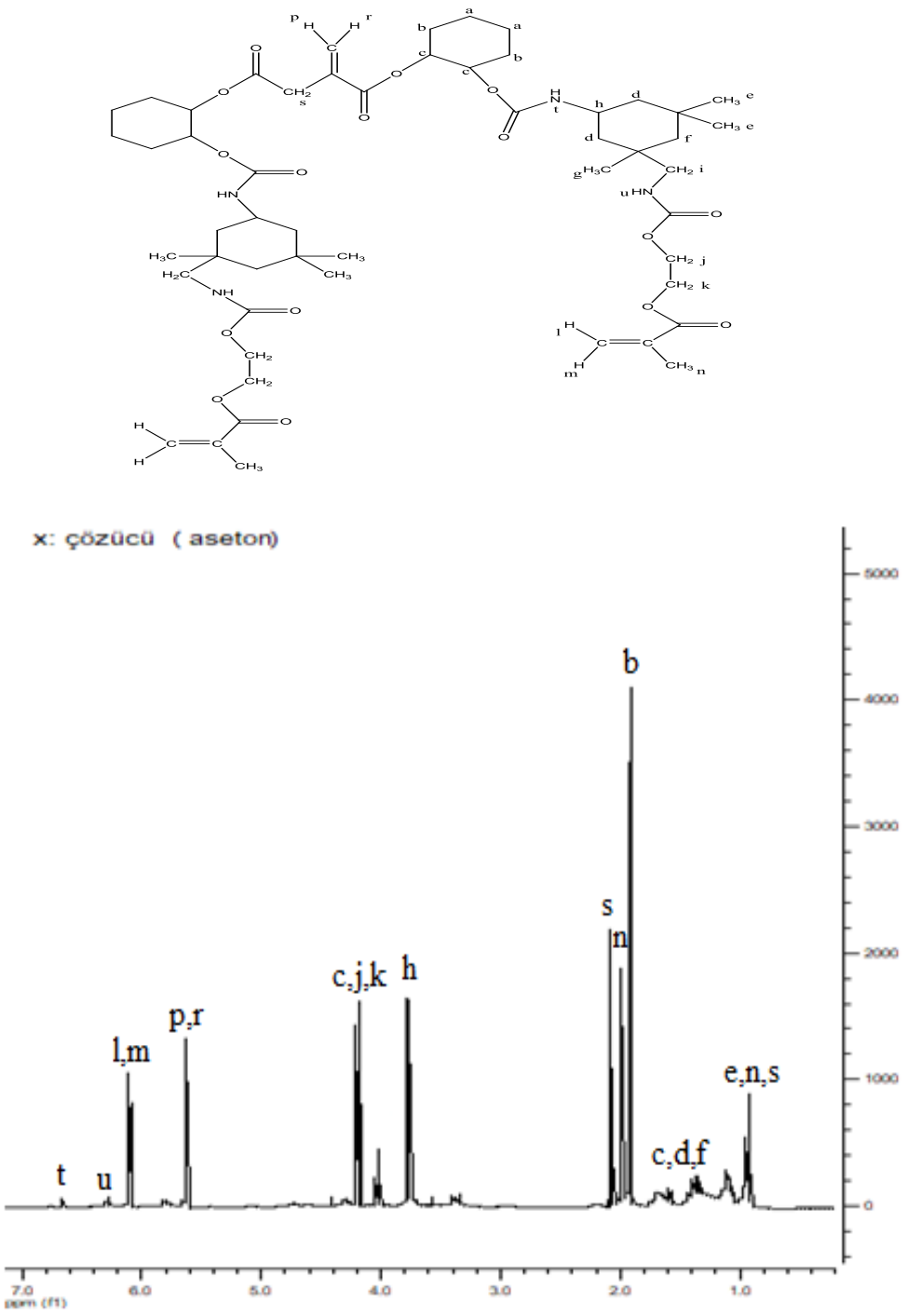
Elde edilen üretan akrilat reçinesinin Şekil 3.1.de FTIR spektrumu verilmiştir. Şekil 3.1.' de –NCO sonlu poliüretan bileşiğinde, 2257,6 cm^{-1} bandında asimetrik –NCO piki ve 3362 cm^{-1}'de üretanlar için karakteristik olan (–NH) piki, görülmektedir. Bunlarla birlikte, 2935 cm^{-1}'de alifatik (C-H), 1695 cm^{-1}'de amide ait (C=O) gerilim pikleri ve 1523 cm^{-1}'de amid II bandına ait pikleri gözlemlenmiştir. Şekil 3.1.'i incelediğimizde, 2258 cm^{-1} 'de –NCO' ya ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Bunlarla birlikte, 3385 cm^{-1}' de üretanlar için karakteristik olan (–NH) piki, 2935 cm^{-1}'de alifatik (C-H), 1637 cm^{-1}' de vinil ve akrilatlara ait –C=C- band, 1687 cm^{-1}'de amide ait (C=O) gerilim pikleri ve 1535 cm^{-1}'de amid II bandına ait, 814 cm^{-1}'de akrilata ait –C=C- pikleri gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumları sentezlenen üretan reçinesinin yapıları ile uyum içinde olup yapıyı doğrulamaktadır.

Şekil 3.2.'de sentezlenen üretan akrilat reçinesinin (UA) ^1H NMR spektrumuna ait sinyallere bakıldığında; ^1H-NMR (CD_3COCD_3, 2.05) δ (ppm) : 6.66 (üretan-NH, siklohekzan-OCO-NH-izoforon); 6.28-6.26 (üretan-NH, -CH_2-NH-OCO-); 6.11-6.09 (-OCO-CH_2=C); 5.63-5.60 (itakonik asit, C=CH_2); 4.22-4.17 (sikloheksan-CH-OCO- ve –NHCO-CH_2CH_2-OCO-); 3.80-3.74 (-O-CONH-CH-izoforon); 2.10 (itakonik asit, -OCO- CH_2 –C=C-); 1.97 (akrilat, CH_2=C(CH_3)); 1.92-1.90 (siklohekzana ait -CH_2-CH_2-);1.62-1.30 (izoforona ait –CH_2-CH_2-); 0.94-0.90 (izoforona ait –CH_3, -C(CH_3)$_2$-) sinyaller spekturumun üretan akrilat reçinesinin yapısını doğrulamaktadır.

.



Şekil 3.1. FTIR spektrumu **a)** –NCO sonlu poliüretan **b)** Üretan akrilat (UA) reçinesi



Şekil 3.2. Üretan akrilat reçinesine ait ^{1}H -NMR Spektrumu

3.2. Nano hibridlerin -C=C- Çift Bağ Dönüşümü (Real-Time FT-IR)

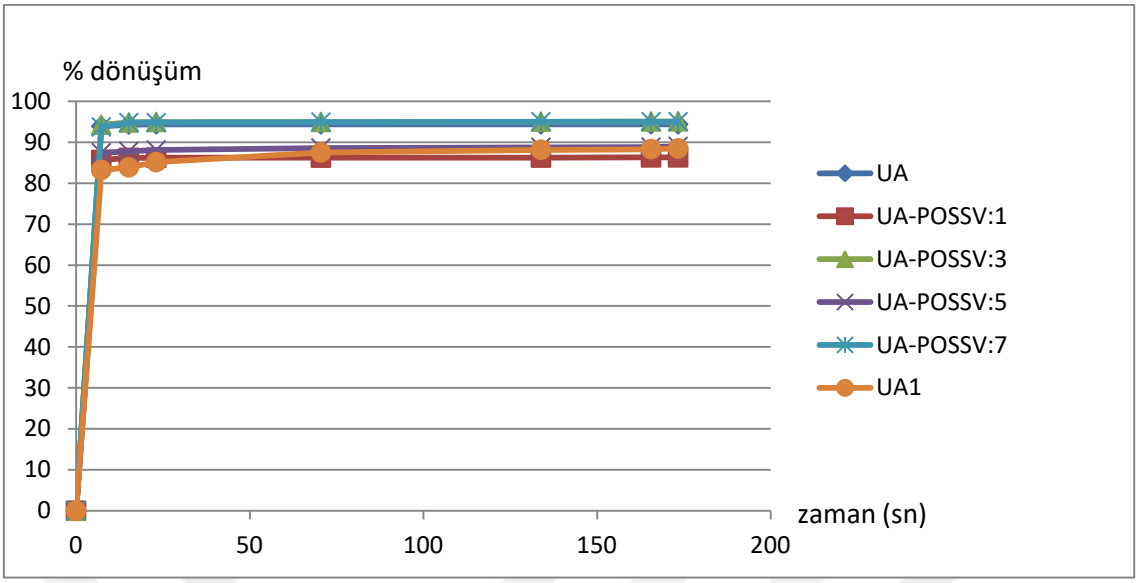
Hazırlanan tüm formülasyonların çifte bağ dönüşüm yüzdelerini incelemek amacıyla gerçek zamanlı FT-IR yapıldı. Şekil 3.5' de üretan akrilat reçine ve hibridlerinin 1637 cm^{-1} deki C=C çifte bağa ait dönüşüm grafiği verilmiştir. Grafik, zaman (saniye) ve % dönüşüm arasında çizilmiştir. Bunun için hazırlanan KBr tabletler üzerine konan reçineler 3 dakika UV ışını ile etkileştirilerek 400-4000 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumları alınarak ilk ve son saniyeler arası akrilat pik dönüşümleri incelenmiştir. Sonuçlar % dönüşüm-saniye arasında çizilen grafiğe aktarılmıştır.

% dönüşüm aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

A_0 = UV ışıması öncesi absorbans At = UV ışıması sonrası absorbans olmak üzere,

% Dönüşüm= $100[1-(At/A_0)]$

Şekil 3.3.' de nanohibridlerin 1637 cm^{-1} deki -C=C- çifte bağ dönüşüm yüzdeleri görülmektedir. Tüm formülasyonlarda –C=C- çift bağ dönüşümü %95.40 ile %83.7 arasındadır. Dönüşüm grafiğine baktığımızda UA1 reçinesi çapraz bağlayıcı olan PETA'yı içermediği için çift bağ dönüşümü % 83.7' dir. UA reçinesinin çift bağ dönüşümü %95.40' tır. Formülasyona POSSV (%1, %3, %5, %7) ilave ettikçe çift bağların % dönüşümünün biraz azaldığı grafikten de görülmektedir. Bu durum, örneklerin kalınlığından ve viskozitelerinden kaynaklanabilir. Fakat UA formülasyonuna %7 POSSV ilave edildiğinde ise çift bağ dönüşümü % 87.8 olarak belirlenmiştir. Bu durum, POSSV' nin reçinenin viskozitesini arttırmasına ve çapraz bağ oluşumu esnasında oluşan serbest radikallerin, aktif segmentlerin göçünü olumsuz etkilemesi ve jel oluşumu ile açıklanabilir.

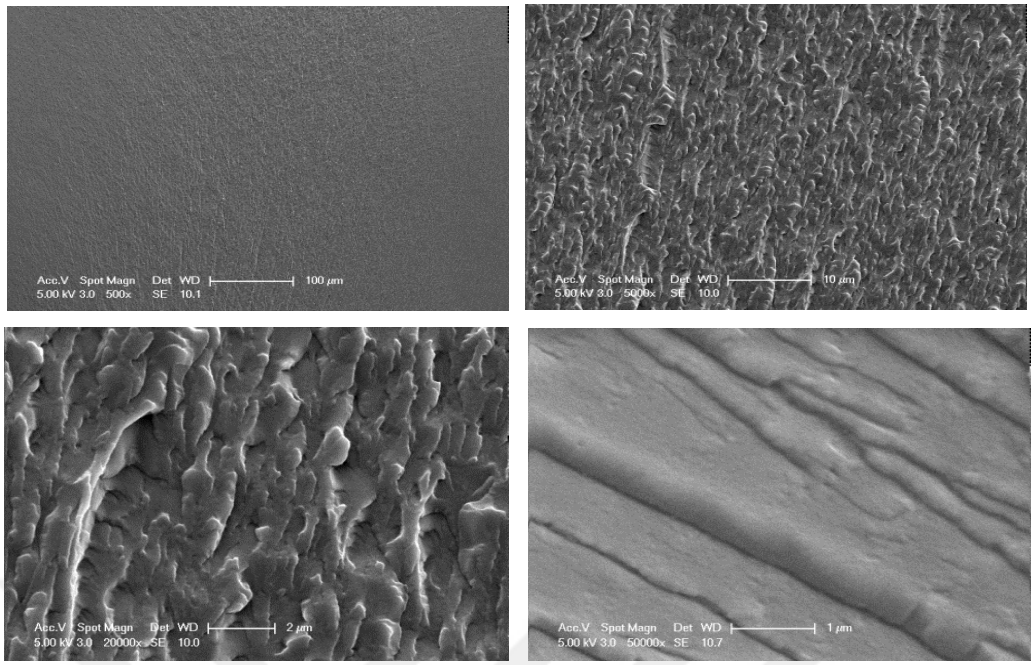


Şekil 3.3. Nano hibridlerin 1637 cm^{-1} de çift bağ dönüşümü

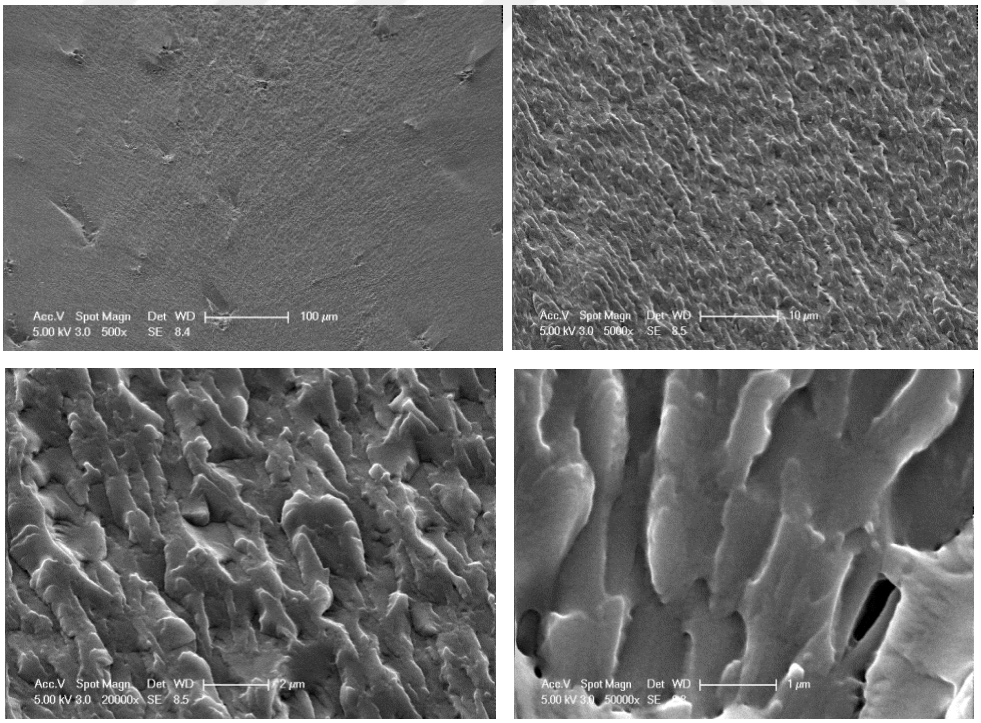
3.3. Nanohibrid Malzemelerin Karakterizasyonu

3.3.1. Nanohibridlerin Morfolojisi

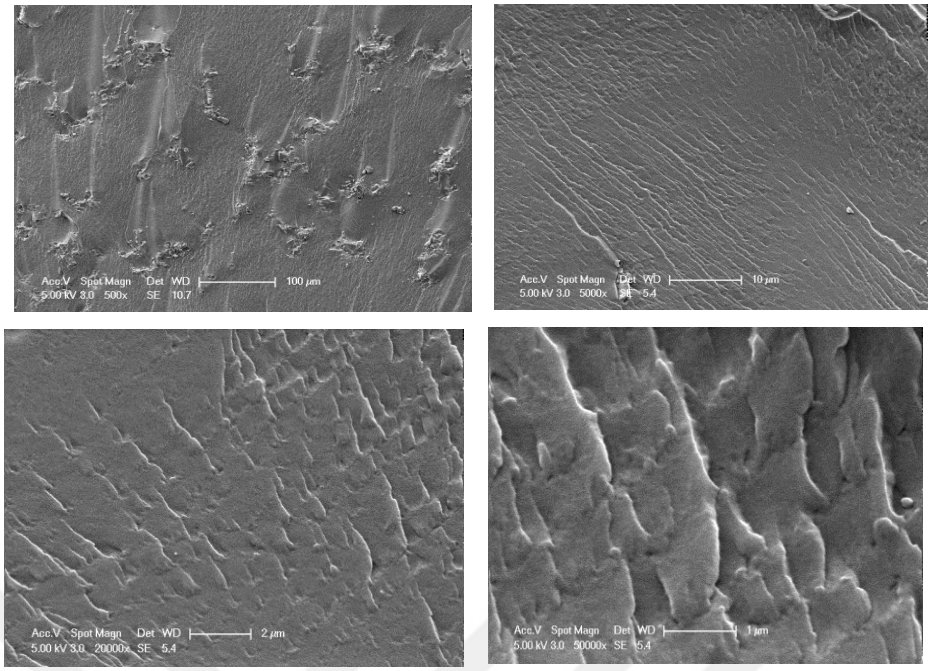
Hazırlanan nanohibrid kaplama malzemelerine ait serbest filmler sıvı azot altında kırılarak ve kırılan yüzeyler platin ile kaplanarak SEM cihazında morfolojik yapıları incelendi. Şekil 3.4.'ü incelediğimizde UA reçinesine %1 POSSV ilave edildiğinde inorganik katkının polimer matriksde hemen hemen homojen olarak dağıldığını söyleyebiliriz. Polimer matriksde POSSV oranı arttıkça inorganik nanopartiküllerin aglomera olduğu görülmektedir. POSSV oranı arttıkça matriksde POSSV açısından zengin faz sayısı da artmaktadır. Sonuç olarak, düşük oranda POSSV içeren polimer matriks daha az sayıda faz ayrımına sahip olduğu için malzeme daha şeffaftır. Yüksek oranda POSSV içeren polimer matriks daha fazla sayıda faz ayrımına neden olduğu için böyle bir malzeme daha mat görünmektedir. SEM sonuçları Şekil 2.4.' de verilen polimerik filmlerin görünümü ile uyuşmaktadır.



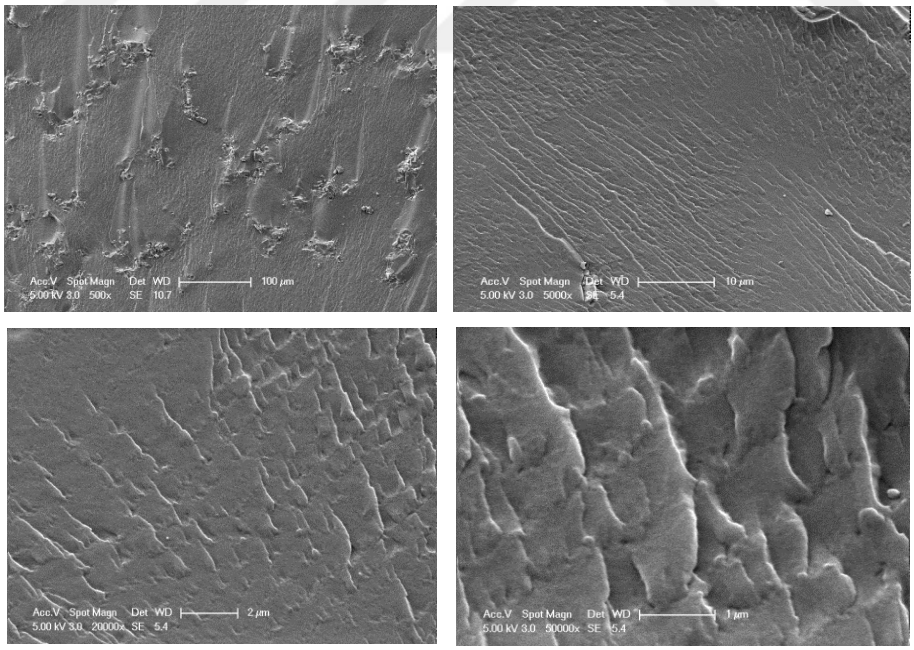
Şekil 3.4. UA için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri



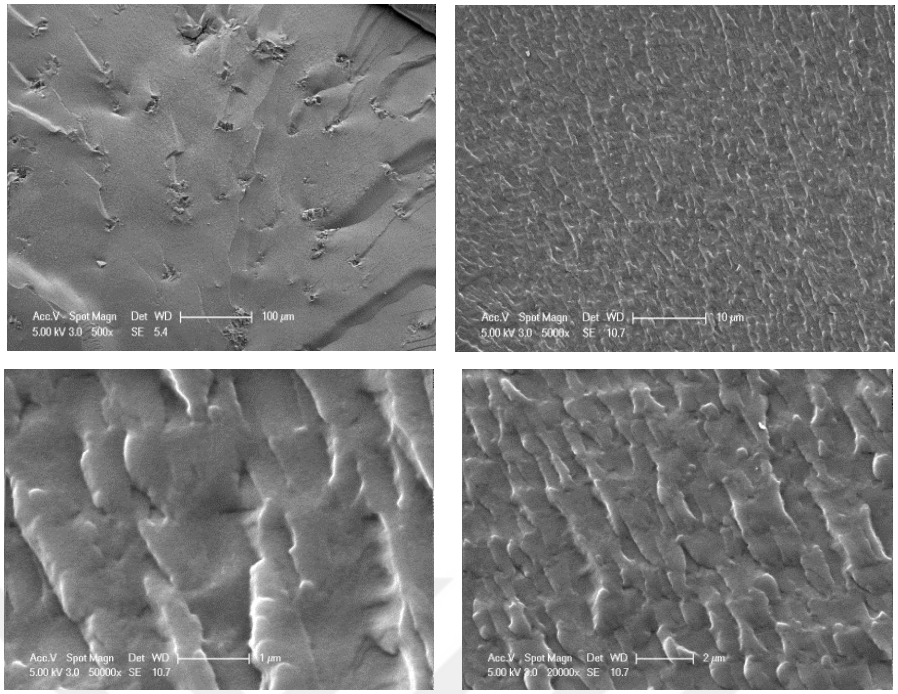
Şekil 3.5. UA-POSSV:1 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 3.6. UA-POSSV:3 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri



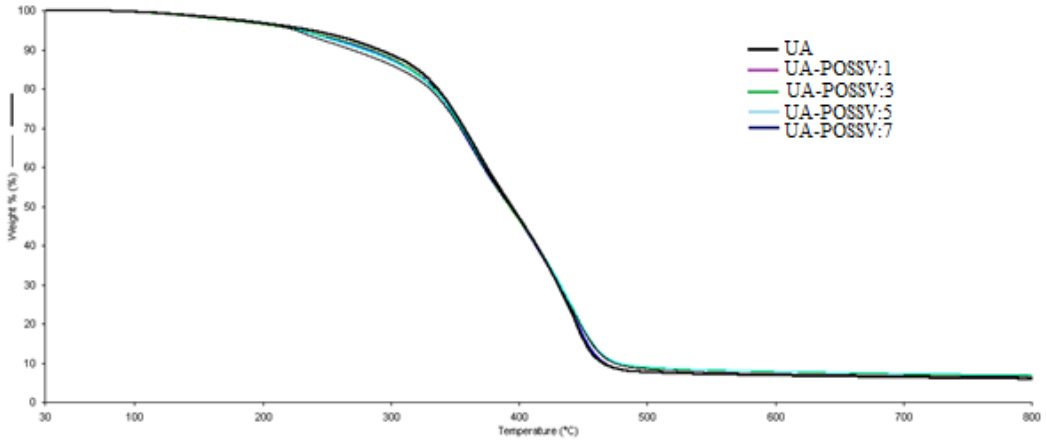
Şekil 3.7. UA-POSSV:5 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 3.8. UA-POSSV:7 için farklı büyütmedeki SEM görüntüleri

3.3.2.Nanohibridlerin Termal Özellikleri

UV ile sertleştirilen farklı formülasyonlardaki serbest filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını incelemek için TGA kullanılmıştır. Şekil 3.11' deki TGA termogramlarına ve Tablo 3.1' deki TGA sonuçlarına bakıldığında reçineye ilave edilen POSS-vinil miktarı arttıkça kül miktarının arttığı böylece malzemenin termal kararlılığını da artırdığı görülmektedir.



Şekil 3.9. Nanohibrid Malzemelerin TGA termogramları

Tablo 3.1. Nanohibrid Malzemelerin TGA Sonuçları

Formülasyon	% 5 'lik Kütle Kaybı (°C)	İlk Kütle Kaybı (°C)	Son Kütle Kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
UA	223.01	322.57	388.83	5.36
UA-POSSV:1	216.56	328.68	409.14	6,01
UA-POSSV:3	224.01	323.33	398.21	6,70
UA-POSSV:5	221.35	322.61	408.36	6,44
UA-POSSV:7	208.45	327.54	391.18	7,00

3.3.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Miktarı Tayini

Serbest filmlerin soxhlet ekstraksiyonu ile çapraz bağ yoğunluğu ölçülmüştür. Farklı formülasyonlardan hazırlanan serbest filmlerden alınan numuneler tartılıp üç saat süreyle aseton ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra aseton içinde çözünmeden kalan kısım vakum etüvünde 45 °C sıcaklıkta bir gün boyunca kurutuldu ve tartım alınarak, ilk ve son tartım oranlanarak % jel miktarı hesaplanmıştır. Tablo 3.2' de verilen sonuçlara göre malzemelerdeki jel miktarı %93-%99 arasında değişmektedir.

Tablo 3.2. Nanohibridlerin Soxhlet ekstraksiyon sonuçları

Formülasyon	Jel Miktarı (%)
UA	99
UA-POSSV:1	97
UA-POSSV:3	97
UA-POSSV:5	93
UA-POSSV:7	95
UA1	95

3.3.4.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Hazırlanan serbest filmlerin alev alması için gerekli minimum oksijen yoğunluğunu ölçmek amacıyla LOI testi yapılmıştır. Tablo 3.3' de yer alan LOI sonuçlarına bakıldığında POSS-vinil ilavesiyle malzemenin yanmazlık özelliğinin arttığı görülmektedir.

Tablo 3.3. Nanohibrid Malzemelerin LOI verileri

Formülasyon	LOI (%)
UA	22
UA-POSSV:1	23
UA-POSSV:3	23
UA-POSSV:5	24
UA-POSSV:7	24
UA1	23

3.3.5.Şişme Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin suya karşı direncini ölçmek amacıyla her örnekten küçük parçalar tartıldıktan sonra 24 saat saf suda bekletildi. Yüzeyleri kurutulan örnekler tekrar tartılarak, kütle kaybı hesaplanmıştır. Malzemelerin şişme miktarları Tablo 3.4' de gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Nanohibrid Malzemelerin Şişme Testi Verileri

Formülasyon	Şişme Miktarı (%)
UA	0
UA-POSSV:1	0,27
UA-POSSV:3	0,38
UA-POSSV:5	0,88
UA-POSSV:7	0,61
UA1	0,54

3.3.6.Kimyasal Madde Dayanım Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin asite karşı direncini ölçmek amacıyla her örnekten küçük parçalar tartıldıktan sonra %10 luk HCl, H_2SO_4 ve CH_3COOH çözeltileri içinde 24 saat süreyle bekletildi. Yüzeyleri kurutulan örnekler tekrar tartılarak, kütle kaybı hesaplanmıştır. Malzemelerin kütle kaybı miktarları Tablo 3.5' de gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Nanohibridlerin Kimyasal Madde Dayanım Testi Verileri

Formülasyon	HCl (%10)		H_2SO_4(%10)		Asetik Asit (%10)		NaOH(%10)	
	görünüm	% kütle kaybı	görünüm	% kütle kaybı	görünüm	% kütle kaybı	görünüm	% kütle kaybı
UA	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1	sarımsı	< 20
UA-POSSV:1	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1	sarımsı	< 40
UA-POSSV:3	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 2	sarımsı	< 40
UA-POSSV:5	iyi	< 1	iyi	< 2	iyi	< 1	sarımsı	< 20
UA-POSSV:7	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 2	sarımsı	< 20
UA1	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 3	sarımsı	< 25

3.3.7.Çözücü Madde Dayanım Testi

Hazırlanan kaplama malzemelerinin çözücü maddeye olan direncini ölçmek amacıyla her örnekten küçük parçalar tartıldıktan sonra ksilen ve metanol içinde 24 saat süreyle bekletildi. Yüzeyleri kurutulan örnekler tekrar tartılarak, kütle kaybı hesaplanmıştır. Malzemelerin kütle kaybı miktarları Tablo 3.6’ da gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Nanohibridlerin Çözücü Madde Dayanım Testi Verileri

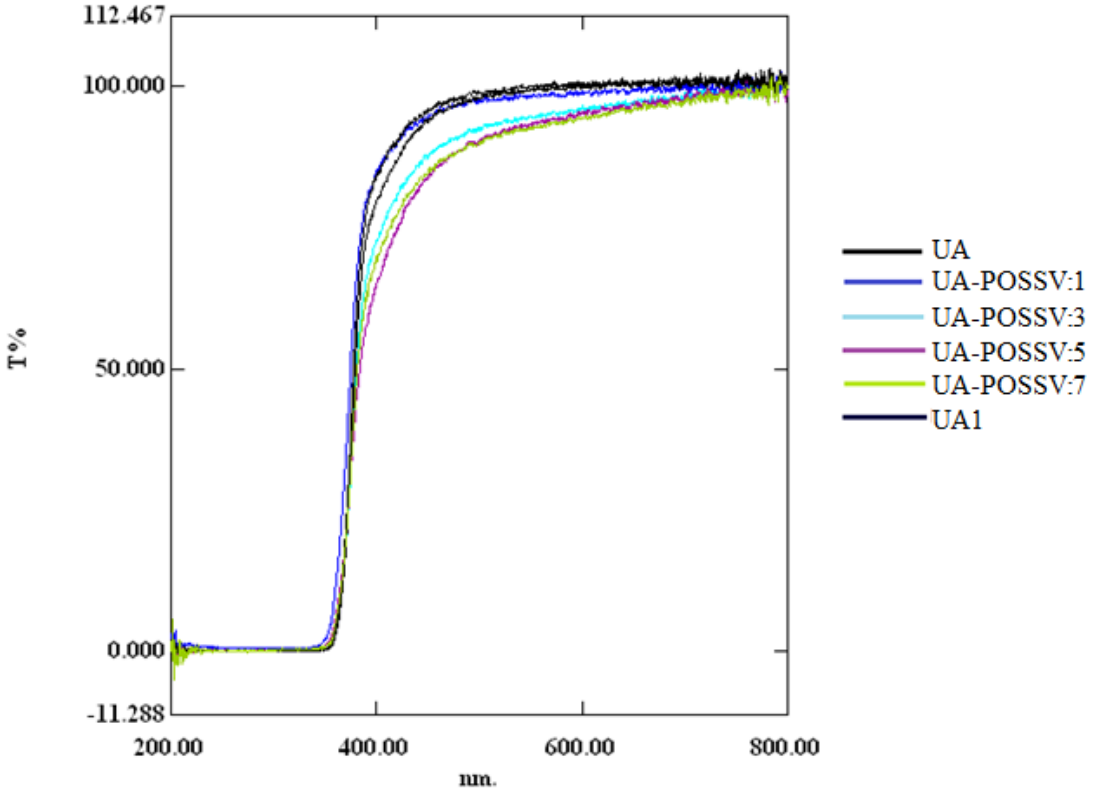
Formülasyon	Ksilen		Metanol		Kloroform	
	görünüm	% kütle Kaybı	görünüm	% kütle Kaybı	görünüm	% kütle Kaybı
UA	iyi	< 1	iyi	< 5	kırık	< 35
UA-POSSV:1	iyi	< 1	iyi	< 4	kırık	< 35
UA-POSSV:3	iyi	< 1	iyi	< 4	kırık	< 30
UA-POSSV:5	iyi	< 1	iyi	< 4	kırık	< 30
UA-POSSV:7	iyi	< 1	iyi	< 5	kırık	< 30
UA1	iyi	< 1	iyi	< 5	kırık	< 35

3.3.8.Serbest Filmlerin UV İncelemesi

Hazırlanan serbest filmlerin optik özelliklerini incelemek için UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 200-800 nm dalga boyu arasındaki geçirgenlik (T%) değerlerine Tablo 3.7.'de bakıldığında artan dalga boyuyla serbest filmlerin geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmüştür.

Tablo 3.7. Nanohibridlerin UV diyagramına göre geçirgenlik değerleri

Formülasyon	500 nm'de T%	600 nm'de T%	700 nm'de T%
UA	98	100	100
UA-POSSV:1	97	99	99
UA-POSSV:3	92	96	98
UA-POSSV:5	90	95	97
UA-POSSV:7	89	94	97
UA1	97	100	100



Şekil 3.10. Nanohibridlerin UV-vis diyagramları

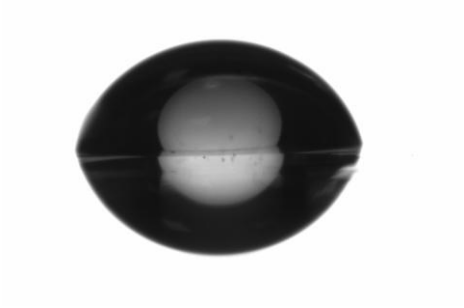
3.4.Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu

3.4.1.Temas Açısı

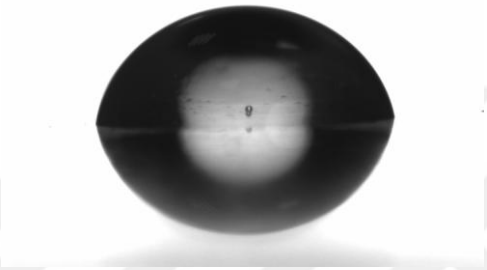
Hazırlanan kaplama formülasyonları pleksiglas yüzey üzerine kaplanarak deiyonize su ile olan temas açıları ölçülmüştür. Formülasyonlardaki POSS vinil içeriğinin artmasıyla daha hidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. Kaplama malzemelerine ait temas açısı değerleri Tablo 3.9' da ve temas açısı görüntüleri Şekil 3.13, 3.14 ve 3.15.de verilmiştir.

Tablo 3.8. Nanohibrid Kaplama Malzemelerin Temas Açısı Verileri

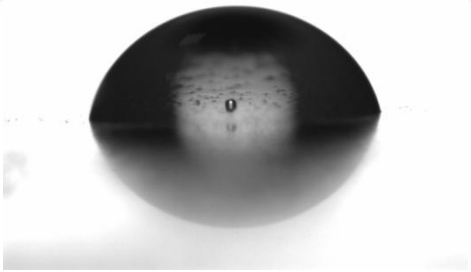
Formülasyon	Su (°)
UA	76
UA-POSSV:1	79
UA-POSSV:3	79
UA-POSSV:5	79
UA-POSSV:7	82
UA1	70



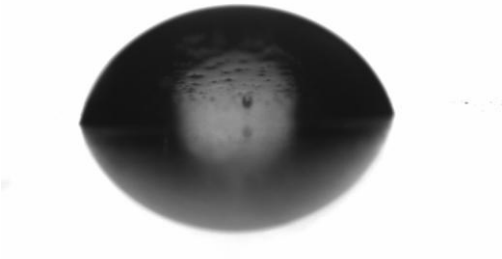
Şekil 3.11. UA formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü



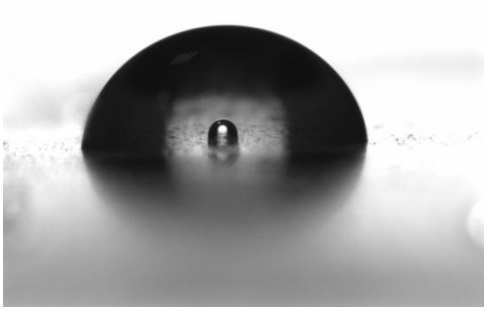
Şekil 3.12. UA-POSSV:1 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü



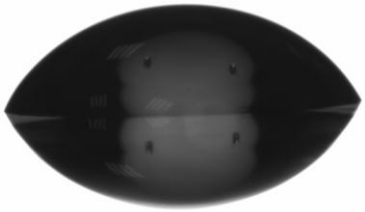
Şekil 3.13. UA-POSSV:3 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü



Şekil 3.14. UA-POSSV:5 formülasyonuna ait tema açısı görüntüsü



Şekil 3.15. UA-POSSV:7 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü



Şekil 3.16. UA1 formülasyonuna ait temas açısı görüntüsü

3.4.2.Yapışma Testi

Hazırlanan formülasyonların substrata (pleksiglas yüzeye) daha iyi yapışabilmesi için yüzeye koronolama işlemi uygulandı.

Kaplanan pleksiglas malzemelerin yüzeyleri # şeklinde çizilerek formülasyonun yapışma derecesi çapraz kesme-yapışma testi değerlendirme ölçeğine göre belirlenip sonuçlar Tablo 3.10’ da verilmiştir. Bu sonuçlara göre tüm formülasyonların, pleksiglas yüzeylere çok iyi yapıştığı görülmektedir.

Tablo 3.9. Nanohibridlerin Yapışma Testi Verileri

Formülasyon	Yapışma Derecesi
UA	0
UA-POSSV:1	0
UA-POSSV:3	0
UA-POSSV:5	0
UA-POSSV:7	0
UA1	0

3.4.3.Sarkaç Sertlik Testi

Kaplama malzemelerinin sertliğini ölçmek için hazırlanan formülasyonlar pleksiglas yüzeye kaplandıktan sonra, kaplanan yüzey üzerinde salınan sarkacın yüzey sertliğine bağlı olarak sönümlenme süresi (sn) belirlenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 3.10.da verilmiştir.

Tablo 3.10. Nanohibrid Malzemelerin Sarkaç Sertlik Testi Verileri

Formülasyon	**Sarkaç Sertlik Testi Verileri (saniye)**
UA	96
UA-POSSV:1	98
UA-POSSV:3	101
UA-POSSV:5	104
UA-POSSV:7	110
UA1	90

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada biyo esaslı UV-ışınları ile sertleşebilen nanoboyutta POSS-vinil (inorganik bileşik) içeren üretan akrilat hibrid kaplama malzemeleri geliştirilmiştir. Bu çalışmada epoksi esaslı üretan akrilat reçinesi 3 aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada, itakonik asit ile 1,2-epoksi siklo hekzan bileşiğinden diol (-OH sonlu doymamış ester) bileşiği elde edildi. İkinci aşamada, elde edilen diol bileşiği izoforondiizosiyanat (IPDI) ile reaksiyona girerek -NCO sonlu üretan hazırlanmıştır. Son aşamada ise -NCO sonlu üretan ile HEMA reaksiyona girerek UV-ışınları ile sertleşebilen üretan akrilat reçinesi (UA) hazırlanmıştır. Elde edilen epoksi esaslı üretan akrilat reçinesinin yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR'ı ile aydınlatılmıştır.

Elde edilen üretan akrilat reçinesinin Şekil3.1'de FTIR spekturumu verilmiştir. Şekil 3.1.'de –NCO sonlu poliüretan bileşiğinde, 2258 cm^{-1} bandında asimetrik –NCO piki ve 3362 cm^{-1}'de üretanlar için karakteristik olan (–NH) piki, görülmektedir. Bunlarla birlikte, 2935 cm^{-1}'de alifatik (C-H), 1695 cm^{-1}'de amide ait (C=O) gerilim pikleri ve 1523 cm^{-1}'de amid II bandına ait pikleri gözlemlenmiştir. Şekil 3.1.'i incelediğimizde, 2258 cm^{-1} 'de –NCO'ya ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Bunlarla birlikte, 3385 cm^{-1}'de üretanlar için karakteristik olan (–NH) piki, 2935 cm^{-1}'de alifatik (C-H), 1637 cm^{-1}'de vinil ve akrilatlara ait –C=C- band, 1687 cm^{-1}'de amide ait (C=O) gerilim pikleri ve 1535 cm^{-1}'de amid II bandına ait, 814 cm^{-1}'de akrilata ait –C=C- pikleri gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumları sentezlenen üretan reçinesinin yapıları ile uyum içinde olup yapıyı doğrulamaktadır.

Şekil 3.2.'de sentezlenen üretan akrilat reçinesinin (UA) ^{1}H NMR spektrumuna ait sinyallere bakıldığında; ^{1}H NMR (CD_3COCD_3, 2.05) δ (ppm) : 6.66 (üretan-NH, siklohekzan-OCO-NH-izoforon); 6.28-6.26 (üretan-NH, -CH_2-NH-OCO-); 6.11-6.09 (-OCO-CH_2=C); 5.63-5.60 (itakonik asit, C=CH_2); 4.22-4.17 (sikloheksan-CH-OCO- ve –NHCO-CH_2CH_2-OCO-); 3.80-3.74 (-O-CONH-CH-izoforon); 2.10 (itakonik asit, -OCO- CH_2 –C=C-); 1.97 (akrilat, CH_2=C(CH_3)); 1.92-1.90 (siklohekzana ait -CH_2-CH_2-);1.62-1.30 (izoforona ait –CH_2-CH_2-); 0.94-0.90 (izoforona ait –CH_3, -C(CH_3)$_2$-) sinyaller spektrumun üretan akrilat reçinesinin yapısını doğrulamaktadır.

Elde edilen üretan akrilat (UA) reçinesine %1, %3, %5 ve %7 oranlarında POSS-vinil bileşiği katılarak sırasıyla UA-POSSV:1, UA-POSSV:3, UA-POSSV:5 ve UA-POSSV:7 nanohibridleri hazırlanmıştır.

Tüm nanohibrid malzemelerdeki çift bağ dönüşümü incelemek için Real-Time FTIR ile incelendi. Şekil 3.3'de nanohibridlerin 1637cm^{-1} deki -C=C- çifte bağ dönüşüm yüzdeleri görülmektedir. Tüm formülasyonlarda –C=C- çift bağ dönüşümü %95.40 ile %83.7 arasındadır. Dönüşüm grafiğine baktığımızda UA1 reçinesi çapraz bağlayıcı olan PETA' yı içermediği için çift bağ dönüşümü % 83.7'dir. UA reçinesinin çift bağ dönüşümü %95.40'tır. Formülasyona POSSV (%1, %3, %5) ilave ettikçe çift bağların % dönüşümünün biraz azaldığı grafikten de görülmektedir. Bu durum, örneklerin kalınlığından ve/veya viskozitelerinden kaynaklanabilir. Fakat UA formülasyonuna %7 POSSV ilave edildiğinde ise çift bağ dönüşümü %87.8 olarak belirlenmiştir. Bu durum, POSSV'nin reçinenin viskozitesini arttırmasına ve çapraz bağ oluşumu esnasında oluşan serbest radikallerin, aktif segmentlerin göçünü olumsuz etkilemesi ve jel oluşumu ile açıklanabilir.

Hazırlanan nanohibrid kaplama malzemelerine ait serbest filmler sıvı azot altında kırılarak ve kırılan yüzeyler platin ile kaplanarak SEM cihazında morfolojik yapıları incelendi. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 incelediğimizde UA reçinesine %1 POSSV ilave edildiğinde inorganik katkının polimer matriksde hemen hemen homojen olarak dağıldığını söyleyebiliriz. Polimer matriksde POSSV oranı arttıkça inorganik nanopartiküllerin aglomera olduğu görülmektedir. POSSV oranı arttıkça matriksde POSSV açısından zengin faz sayısı da artmaktadır. Sonuç olarak, düşük oranda POSSV içeren polimer matriks daha az sayıda faz ayrımına sahip olduğu için malzeme daha şeffaftır. Yüksek oranda POSSV içeren polimer matriks daha fazla sayıda faz ayrımına neden olduğu için böyle bir malzeme daha mat görünmektedir. SEM sonuçları Şekil 2.4 'de verilen polimerik filmlerin görünümü ile uyuşmaktadır.

UV ile sertleştirilen farklı formülasyonlardaki serbest filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını incelemek için TGA kullanılmıştır. Şekil 3.9'daki TGA termogramlarına ve Tablo 3.1'deki TGA sonuçlarına bakıldığında reçineye ilave edilen POSS-vinil miktarı arttıkça kül miktarının arttığı böylece malzemenin termal kararlılığını da artırdığı görülmektedir.

Hazırlanan serbest filmlerin yanmazlık özelliğini incelemek için LOI testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 3.3' de verilmiştir. Tablo 3.3. incelendiğinde formülasyonlarda POSSV içeriğinin artmasıyla malzemelerin yanma dayanımının biraz arttığı görülmüştür.

Kaplama malzemelerinin soxhlet ekstraksiyonu ile çapraz bağ yoğunluğu ölçülmüştür. Tablo 3.2'de verilen sonuçlara göre malzemelerdeki jel miktarı %93-%99 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar malzemelerde çapraz bağlanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Hazırlanan nanohibrid kaplamaların çeşitli kimyasal maddelere (HCl, H_2SO_4, CH_3COOH, NaOH ve Ksilen, Metanol, Kloroform) karşı direncini ölçmek için yapılan test sonuçlarına baktığımızda %1'den az kütle kayıpları görülmüştür. (Tablo3.5.). Tablo 3.6.'dan da görüldüğü gibi kaplama malzemeleri bahsi geçen kimyasallara karşı dayanıklıdır. Yalnız malzemelerde NaOH' lı ortamda hafif sararma ve kloroformlu ortamda ise kırılmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum malzemelerin belirtilen kimyasallara karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kaplama malzemelerinin suya karşı olan direncini ölçmek amacıyla şişme testi uygulandı. Tablo 3.4.'de verilen sonuçlar göre kaplama malzemelerinin suya karşı dirençlerinin iyi olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen hibrid malzemelerin ışık geçirgenliği UV-VIS spektrofotometresi ile incelendi. UV-VIS diyagramlarını incelediğimizde (Şekil 3.10.), UA, POSSV ilavesi yapıldığında UA-POSSV:1, UA-POSSV:3, UA-POSSV:5 ve UA-POSSV:7'nin görünür bölgede ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar bize reçineye ilave edilen POSSV nanopartiküllerinin kaplama malzemesinin şeffaflığını biraz azalttığını göstermektedir.

Hibrit malzemelerin hidrofobik özelliklerini incelemek için deiyonize su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı görüntü (Şekil 3.11.-Şekil 3.16.) ve değerlerine bakıldığında (Tablo 3.8.) sentezlenen kaplama malzemesinin POSSV içeriği arttıkça hidrofobik özelliğinin arttığı görülmüştür.

Sentezlenen kaplama malzemelerin cross-cut test sonuçlarına bakıldığında (Tablo 3.9.) reçinenin yüzeye çok iyi yapıştığı görülmektedir.

Kaplama malzemelerin yüzey sertliğini incelemek için yapılan sarkaç sertlik testi sonuçları (Tablo 3.10.) incelendiğinde POSSV' nin de kaplama malzemelerinin sertliğinin iyileştirildiği görülmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, itakonik asitten yola çıkarak sentezlenen UV ışık ile sertleştirilen biyo-esaslı kaplama malzemelerinin petrol bazlı türevlerine göre daha iyi çözücü direnci gösteren, parlaklığı yüksek, termal, mekanik ve kimyasal özellikleri daha iyi olan malzemeler olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında da termal, mekanik ve fiziksel özellikler açısından iyileştirilmiş biyo-esaslı özellikte nanokompozit kaplama malzemeleri başarıyla hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Mihail Ionescu,Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane,E-book. **(2006).**

[2] Chattapadhyay,DK; Raju, KVSN. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science, **(2007)**. 32,352-418.

[3]Dr.Richard Heath. Isocynate-Bassed Polymers:Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates and their Copolymers, Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition), **(2017).**

[4] High Performance Bio-based Polyurethane Elastomers: Effect of Different Soft and Hard Segments, Chinese Journal of Polymer Science Vol. 34, No. 7, **(2016)**, 901–90 9.

[5] Gisselfalt K, Helgee B., Effect of soft segment length and chain extender structure on phase separation and morphology in poly(urethane urea)s. Macromol Mater Eng **(2003)**; 288(3):265–71.

[6] Martin DJ, et al. The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. II. SAXS-DSC annealing study. J Appl Polym Sci **(1997)**; 64(4):803–17.

[7] Zuhal Hoşgör,Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Formülasyonlarının İncelenmesi, **(2011)**.

[8] Xu R, Manias E, Snyder AJ, Runt J. Macromolecules **(2001)**; 34:337.

[9] Physical Properties of Crosslinked Polyurethane,Yu-Min Tsai, Tzyy-Lung Yu,Yu-Hsien Tseng, Polymer International 47, **(1998)** 445-450.

[10]Mihail Ionescu,Handbook, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes,Chapter 2, Basic Chemistry of Polyurethane, **(2006).**

[11] Hanna Dodiuk, Goodman, Sydney H. Handbook of Thermoset Plastics, **(2013).**

[12] A. Basu, S. Farah, K.R. Kunduru, S. Doppalapudi, W. Khan,A.J. Domb, Polyurethanes for controlled drug delivery, Advances in Polyurethane Biomaterials **(2016).**

[13] D.K. Chattopadhyay1, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, Progress Polymer Science 32 **(2007)** 352–418.

[14] 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 52 **(2007)** 915–1015.

[15] Hanna Dodiuk, Goodman, Sydney H. Handbook of Thermoset Plastics, **(2013).**

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

[17] Y. Shi, K. Kanny and P. Jawahar, Hybrid Nanocomposites: Processing and Properties, Advanced Composite Materials 18 **(2009)** 365–379.

[18] Monika Pilz1, Ferdinand Männle, Christian R. Simon, Susannah L. Trevor, Huaitian Bu and Bjorn S. Tanem, New Method for Improving Properties of Polymer Composites by Using Organic Inorganic Hybrid Polymers, **(2009)** Trans Tech Publications, Switzerland.

[19] Dınesh Balgude and Anagha Sabnıs, Synthesis and Characterization of Bio-based Hybrid Polyurethane Materials, **(2014).**

[20] Ömer Faruk Vurur, Synthesis of Modified Epoxy Acrylate Resın,Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, **(2011).**

[21] Mert Çınar, UV Işınları ile Sertleşebilen Siloksan Esaslı Yeni Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması ve Karekterizasyonu,Marmara Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, **(2016)**.

[22] Emrah Çakmakçı, Allylamino diphenylphosphine oxide and poss containing flameretardant photocured hybrid coatings, Progress in Organic Coatings 105 **(2017)** 37–47.

[23] Ying Wang, Fengguo Liu, Xiangxin Xue, Synthesis and characterization of UV-cured epoxy acrylate/POSS nanocomposites, Progress in Organic Coatings 76 **(2013)** 863– 869.

[24] Dian Zhang, Yufeng Liu, Yunhui Shi and Guangsu Huang, Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) on crystallization behaviors of POSS/ polydimethylsiloxane rubber nanocomposites, RSC Adv., **(2014)**, 4, 6275

[25] Chunhong Li, Hang Xiao, Xianfeng Wang, Tao Zhao, Development of green waterborne UV-curable vegetable oil-based urethane acrylate pigment prints adhesive: Preparation and application, Journal of Cleaner Production 180 **(2018)** 272-279

[26] J.A. McConnell and F.K. Willard, **(1990)**, "Structure-Performance Relationships of Urethane Acrylates", Radiation Curing of Polymeric Materials, ACS Symposium Series, pp. 272-283. Washington D.C

[27] Bahadır Güler, Fotoaktif Üretan Akrilat Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(2010).**

[28] Zhenglong Yang, Douglas A. Wicks, Charles E. Hoyle, Hongting Pu, Junjie Yuan ,Decheng Wan , Yongsheng Liu , Newly UV-curable polyurethane coatings prepared by multifunctional thiol- and ene-terminated polyurethane aqueous dispersions, mixtures: Preparation and characterization Polymer 50 **(2009)** 1717–1722

[29] Heping Xu, Fengxian Qiu, Yingying Wang, Wenling Wu, Dongya Yang, Qing Guo, UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties, Progress in Organic Coatings 73 **(2012)** 47– 53

[30] Cowan D.O.; Drisko R.L.: ‘‘Elements of Organic Chemistrty, Plenum Press, **(1976)**, NewYork

[31] Tezcan Paralı, Yeni Bir Fotobaşlatıcı Olan 1- Merkapto-4-Metoksitiyozantonun Sentezi ve Polimerizasyonunun İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, **(2004).**

[32]Ranby B.,Rabek, F.J.,**(1975)**.Photodegradation Photo-Pxidation and Photostabilization of Polymers,John Wiley and Sons, London.

[33]Billmeyer F.W., Textbook of Polymer Science, 2nd Ed., Wiley-Interscience,London. **(1971)**.

[34] Odian,G.,’’Principles of Polymerization22, Wiley-Interscience Press, **(1981)**.

[35] Mayo F.R.,Walling,C.,**(1950)**. Chem. Rev., 46,191-287

[36] Holman R., Olring, P., U.V. and EB Curing Formulations for Printin Inks, Coatings and Paints,Sita Technology,London, **(1988)**.

[37] Homan, R.: ‘‘ Radcure Coatings are the Environmentally Acceptable Technology’’, The Coating Agenda, 182-183.

[38] Ioan S.; Grigorescu G.; Stanciu A.,Polym. Plast. Tech. Eng.,39 **(2000)** 807.

[39] Levine E., “Formulating Ultraviolet Curable Coatings”,73,8, **(1983)** 26-29

[40] Pelgrims J.: Present Status of Ultraviolet Chem.Assoc., **(1978)** 61,114-118.

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

[42] Sacks, M.: “UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives”,; Process Economics Program, Menlo Park,; California, Report No.152, **(1982)**.

[43] Decker D.: ‘‘ Photoinitiated curing of multifuntional monomers, Act. Polymer , 45, **(1984)**, 333-347.

[44] Vrancken A.: ‘‘Radiation Curing in The Eighties’’, J.Oil.Col. Chemical Assoc.79 No:5 **(1984)**, 118-116.

[45] O’Hara K.: “Liquid Resin Systems for UV Curing-A Review” , Journal of Polymer Paint Color, 175,4141, **(1985)** 254-270.

[46] Boer B., Meng H., Prepichka D.F., Zheng J., Frank M.M., Chabal “Synthesis and Charcaterization of Their Self Assembled Monolayers” , Langmuir, 19, **(2003)**, 4272-4284.

[47] Baxter J.E., Davidson, R.S., Hageman, H.J., Overeem, T.,1988. Makromol, Chem, **(1988)**189,2769.

[48] Yagci, Y, Mishra, M.K., **(1998)**, “Handbook of Radical Vinil Poly.”, Marcel Decker, N.Y. 149-203

[49] Chunhai Liu, Tingcheng Lia,, Junheng Zhang, Sufang Chen, Zhicai Xu, Aiqing Zhang,Daohong Zhang,Preparation and properties of phosphorous–nitrogen containingUV-curable polymeric coatings based on thiol–ene click reaction, Progress in Organic Coatings, 90 **(2016)** 21-27

[50] Andrew B. Lowe, Thiol-ene ‘click’/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification, Polymer 55 **(2014)** 5517-5549

[51] Mihail Ionescu, Dragana Radojc˘ic´, Xianmei Wan, Zoran S. Petrovic´,Thomas A. Upshaw, Functionalized vegetable oils as precursors for polymers by thiol-ene reaction, European Polymer Journal 67 **(2015)** 439–448

[52] Stowe F.S.: Speciality Reactive Monomers for RC Coatings, Modern Paint and Coating, **(1983)** 72/5, 43-47

[53] Tülin İmamoğlu,Yanma Geciktirici Monomer Akrilat İçeren Oligomerlerin Fotoçapraz Bağlanması,İstanbul Teknik Üniversitesi,**2001**

[54] Yang ZL, Wicks DA, Hoyle CE, Nanda AK. PMSE Preprints **2006**;94:230.

[55] Nanda AK, Wicks DA, Madbouly SA, Otaigbe JU. Macromolecules **2006**; 39:7037.

[56] Nanda AK, Wicks DA. Polymer **2006**; 47:1805.

[57] N.B. Cramer, C.N. Bowman, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 39 **(2001)** 3311.

[58] M. Sangermano, B. Voit, F. Sordo, K.J. Eichorn, G. Rizza, Polymer 49 **(2008)**

[59] Shrikant K. Bobade, Nagarjuna Reddy Paluvai, Smita Mohanty & S. K. Nayak, Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation: A Review,Polymer-Plastics Technology and Engineering, **(2016)**

[60] Terese E. Glodek, Steven E. Boyd , Ian M. McAninch, John J. LaScala, Properties and performance of fire resistant eco-composites using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) fire retardants, Composites Science and Technology 68 **(2008)** 2994–3001

[61] Rodrigo Silva, Cl ´ eia Salles, Raquel Mauler and Ricardo Oliveira, Investigation of the thermal, mechanical and morphological properties of poly(vinyl chloride)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites, DOI 10.1002/pi.2851, **(2010)**

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Yasemin Eren

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 12.07.1992

Yabancı Dil: İngilizce

E-posta: yneren@gmail.com

Eğitim Durumu

Üniversite: Kocaeli Üniversitesi,Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya – 2015

Lise: Bayrampaşa Tuna Lisesi - 2010

Projeler

‘’ Biyo-esaslı Polimer Nanokompozit Malzemelerin Sentezi ve Kaplama Uygulamaları’’ Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-120917-0541

Kongreler

‘’ Synthesis of Bio-based Polymer Nanocomposite Materials and Their Coating Applications ‘’

20 Mart 2018 tarihinde, Uluslararası PaintİstanbulTurkcoat Kongre kapsamında İstanbul’da sunuldu.