MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN SİLOKSAN ESASLI YENİ KAPLAMA MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

MERT ÇINAR

(520813023)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

İSTANBUL, 2016

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilimdalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: *FEN-C-YLP-080415-0128* tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca, gerek tez ile ilgili gerek tez dışı konularda gösterdiği yakın ilgi ve paylaştığı bilgilerden dolayı tez danışmanımProf.Dr. Sevim KARATAŞ'a,

Laboratuvarda çalışmalarım husunda desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım ve Tülin GACAL' a,

Eğitim hayatımı devam ettirmem konusunda beni her zaman teşvik eden, maddi ve manevi destek olan aileme ve hayat arkadaşlarıma, en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Aralık 2016 **Mert ÇINAR**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET **ix**

ABSTRACT **x**

SEMBOLLER **xi**

KISALTMALAR **xii**

ŞEKİL LİSTESİ **xiii**

TABLO LİSTESİ **xvi**

BÖLÜM I GİRİŞ

1.1. Giriş **1**

1.2. Tezin Amacı **2**

1.3. Poliüretanlar **3**

1.3.1. İzosiyanat Kimyası **5**

1.3.1.1. Birincil Reaksiyonlar **6**

1.3.1.2. İkincil reaksiyonlar **7**

1.3.2. Poliüretan Sentezi **10**

1.3.2.1. Tek Adım (one-shot) Metodu **10**

1.3.2.2. İki adım (prepolymer-önpolimer) Metodu **11**

1.3.3. Poliüretan Sentezinin Temel Bileşenleri **11**

1.3.3.1. İzosiyanatlar **12**

1.3.3.2. Polioller **13**

1.3.3.3. Katalizörler **14**

1.3.3.4. Zincir Uzatıcılar **15**

1.4. Hibrit kaplamalar ve Sol-jel Yöntemi **16**

1.4.1. Polisiloksanlar **18**

1.4.2. Sol jel kimyası **20**

1.4.3. Jel yapısı **22**

1.5. Fotopolimerizasyon **23**

1.5.1. Işığın Absorpsiyonu **24**

1.5.2. Uyarılmış hal ve enerji dağılımı **27**

1.5.3. Sistem içi dönüşüm ve sistemler arası geçişler **28**

1.5.3.1. Işımasız Deaktivasyon **29**

1.5.3.2. Işımalı Deaktivasyon **30**

1.6. UV ışığı ile Sertleşen Sistemler **31**

1.6.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon ve Reaksiyon Mekanizması **31**

1.6.1.1. Başlama Basamağı **31**

1.6.1.2. Çoğalma Basamağı ve Zincir Transferi Reaksiyonları **32**

1.6.1.3. Sonlanma Basamağı **33**

1.6.2. UV ışığıyla sertleşen sistemlerin bileşenleri **34**

1.6.2.1. Reaktif Reçineler **35**

1.6.2.2. Reaktif Seyrelticiler **37**

1.6.2.3. Fotobaşlatıcılar **37**

1.6.3. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları **39**

BÖLÜM II MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler **41**

2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aletler **46**

2.3.	Deneysel Yöntemler	**48**
2.3.1.	2,2-bis(4-β-hidroksietoksi) Fenil 6F Propan (HEPFA) Sentezi	**48**
2.3.2.	Poliüretan Akrilat (B-PUA) Reçine Sentezi	**49**
2.3.2.1.	Poliüretan Ön-polimer Sentezi	**49**
2.3.2.2.	Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi	**49**
2.3.3.	HEPFA İçeren Poliüretan Akrilat Reçine sentezi	**51**
2.3.3.1.	HEPFA içeren poliüretan önpolimer sentezi	**51**
2.3.3.2.	HEPFA içeren Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi	**52**
2.3.4.	PDMS İçeren Poliüretan Akrilat Reçine Sentezi	**54**
2.3.4.1.	PDMS İçeren Poliüretan Önpolimer Sentezi	**54**
2.3.4.2.	PDMS İçeren Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi	**55**
2.3.5.	Sol-jel Karışımının Hazırlanması	**55**
2.3.6.	UV Işınları İle Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması	**57**
2.4.	Serbest Filmlere Uygulanan Testler	**58**
2.4.1.	Termal Gravimetrik Analiz	**58**
2.4.2.	Germe Şekil Değiştirme Testi	**59**
2.4.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	**59**
2.4.4.	Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini	**60**
2.4.5.	Şişme Testi	**60**
2.5.	Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler	**60**

2.5.1. Yüzey Kaplamaların Hazırlanması **60**

2.5.2. Parlaklık Testi **60**

2.5.3. Temas Açısı **60**

2.5.4. Sarkaç Sertliği Testi **61**

BÖLÜM III BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. HEPFA'nın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi **62**

3.2. Poliüretan Akrilat Reçinesinin Yapı Analizi **63**

3.2.1. B-PUA' nın FT-IR spektrumunun incelenmesi **64**

3.2.2. B-PUA'nın 1H NMR Spektrumunun Yorumlanması **65**

3.3. HEPFA İçeren Reçinelerin Yapı Analizi **66**

3.3.1. HEPFA İçeren Reçinelerinin FT-IR Spektrumunun İncelenmesi **66**

3.3.2. H40-PUA'nın ^{1}H NMR Spektrumunun Yorumlanması **69**

3.4. PDMS İçeren Reçinelerin Yapı Analizi **70**

3.4.1. PDMS İçeren Reçinelerinin FT-IR Spektrumunun İncelenmesi **70**

3.4.2. PDMS içeren reçinenin ^{1}H NMR spektrumu yorumlanması **72**

3.5. Hazırlanan Hibrit Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu **73**

3.5.1. Serbest Filmlerin Karakterizasyonu **73**

3.5.1.1. Termal Gravimetrik Analiz **73**

3.5.1.2. Germe-Şekil Değiştirme Testi **74**

3.5.1.3. Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini **75**

3.5.1.4. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) **76**

3.5.1.5 Şişme Testi **77**

3.5.1.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi **78**

3.5.1.7. UV–Görünür Işık Spektroskopisi **82**

3.5.2. Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu **84**

3.5.2.1. Parlaklık Testi **85**

3.5.2.2. Yapışma Testi **85**

3.5.2.3. Sarkaç Sertliği Testi **85**

3.5.2.4. Temas Açısı **85**

BÖLÜM IV SONUÇLAR

Sonuçlar **88**

KAYNAKÇA **91**

EKLER

EK-1 Formülasyonların TGA Verileri **94**

EK- 2 Formülasyonların UV/VIS Spektroskopi Verileri **98**

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN SİLOKSAN ESASLI YENİ KAPLAMA MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

UV (ultraviyole) ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, düşük sıcaklıklarda hızlı sertleşebilme, düşük enerji tüketimi ve daha az çevre kirliliğine yol açması nedeniyle pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamaların en önemli uygulama alanları, kâğıt, ahşap, metal, karbon ve plastik endüstrileridir.

Bu çalışmada, UV ışınları ile sertleşebilen, termal ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş siloksan esaslı hibrit kaplamalar sentezlenmiştir. İlk aşamada monomer olarak kullanılan HEPFA [(2,2-bis(4-β-hidroksietoksi) Fenil 6F Propan] bileşiği sentezlenmiştir. İkinci aşamada LP1100 (Lupranol 1100), IPDI (İzoforon diizosiyanat) ve HEMA (Hidroksietil Metakrilat) bileşiklerinden yola çıkılarak poliüretan akrilat reçinesi sentezlenmiştir. Bununla birlikte, içeriğinde belirli oranlarda HEPFA ve PDMS bileşikleri bulunduran yeni poliüretan akrilat reçineler de hazırlanmıştır. Üçüncü aşamada ise UV ışınları ile sertleşebilen kaplama formülasyonları (poliüretan akrilat reçine, fotobaşlatıcı reaktif çözücü ve 10%, 20% ve 30% oranlarında sol-jel çözeltisinden oluşan) hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplama formülasyonları pleksi glass yüzeylere kaplanmış ve UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Elde edilen kaplama malzemelerinin yapıları FT-IR ve ^{1}H-NMR ile aydınlatılarak termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Aralık, 2016 **Mert ÇINAR**

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV CURABLE SILOXANE BASED NEW COATING MATERIALS

UV curable coating which is one of these techniques, are widely used due to its low energy consumption, leading less environmental pollution, and due to their advantage of being able to be hardness quickly even at low temperatures in many areas. The most important fields of application of such coatings are wood, paper, metal, carbon and plastic industries.

In this work, hybrid coatings based on siloxane, which are hardened by UV rays and improved in their thermal and mechanical properties, have been synthesized. In the first step, HEPFA [(2,2-bis (4-β-hydroxyethoxy) phenyl 6F propane], which is to be used as monomer, was synthesized. In the second step, polyurethane acrylate resin was synthesized from LP1100 (Lupranol 1100), IPDI (isophorone diisocyanate) and HEMA (Hydroxy Ethyl Methacrylate) compounds. However, new polyurethane acrylate based resins containing HEPFA and PDMS compounds have been prepared in specific proportions. In the third step, coating formulations containing 10%, 20% and 30% sol-gel solution were prepared and coated on plexiglass surfaces and cured with UV rays. In the third step, UV-curable coating formulations (containig polyurethane acrylate resin, photo-initiator, reactive solvent and sol-gel solution at 10%, 20% and 30% ratios) were prepared. Then formulations were coated on plexiglass surfaces and cured by UV rays. Thermal, mechanical and morphological properties of the prepared coating materials were investigated and their structure were investigated by FT-IR and ^{1}H-NMR.

Aralık, 2016 **Mert ÇINAR**

SEMBOL LİSTESİ

h : Planck sabiti (6,62620 x 10^{-34} J.s)

c: Işık Hızı, (2,997925 x 10^{8} m.s^{-1})

ε: Molar Absorbsiyon Katsayısı

ε_L: L Noktasındaki Uzama

ε_1: Germe ile Şekil Değiştirme

F: Germe Kuvveti

T: Geçirgenlik

I: Geçen ışının şiddeti

I_0: Gelen ışının şiddeti

α:Absorbsiyon katsayısı

***ℓ*:** Işığın madde içinde aldığı yol

S_0: Uyarılmamış singlet hal

S_1: Uyarılmış singlet hal (1.mertebe)

T_1: Triplet hal (1.mertebe)

A_0: Orjinal yüzey alanı

L_0: İlk uzunluk

L_1: Kopma anındaki uzunluk

υ: Işığın Frekansı (s^{-1})

λ: Dalga Boyu (A°; nm veya cm)

υ: Dalga Sayısı (cm^{-1})

σ: Kopma Dayanıklılığı

KISALTMALAR

IPDI: İzoforon diizosiyanat

HEMA: 2-Hidroksietil metakrilat

DBTDL: Dibütil kalay dilaurat

TEOS: Tetraetil-ortosilikat

LP 1100: Lupranol 1100

HEPFA: 2,2-bis(4-β-hidroksietoksi) Fenil 6F Propan

PDMS: Polidimetilsiloksan

NVP: N-vinil -2-pirolidon

DR1173: Darocur 1173

LR8981: Laromer 8981

TMPTA: Trimetilolpropan triakrilat

TGA: Termal Gravimetrik Analiz

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

UV: Ultraviyole

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 1.1.	Üretan grubu	**4**
Şekil 1.2.	Poliüretanın sert ve yumuşak kısımları	**5**
Şekil 1.3.	İzosiyanatın rezonans yapıları	**5**
Şekil 1.4.	Karbamik asit oluşumu	**6**
Şekil 1.5.	Üretan oluşumu	**6**
Şekil 1.6.	Üre oluşumu	**6**
Şekil 1.7.	İzosiyanat –Su reaksiyonu	**7**
Şekil 1.8.	Allofanat ve biüret oluşumu	**8**
Şekil 1.9.	İzosiyanatın dimerleşme ve trimerleşme reaksiyonları	**8**
Şekil 1.10.	Karbodiimitin oluşumu	**9**
Şekil 1.11.	Üretoneimin Oluşumu	**9**
Şekil 1.12.	Poliüretan Sentez Yöntemleri	**10**
Şekil 1.13.	Poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar	**12**
Şekil 1.14.	Poliüretan sentezinde kullanılan katalizörler	**14**
Şekil 1.15.	Organik / inorganik hibrit malzemelerdeki farklı etkileşimler	**17**
Şekil 1.16.	Polisiloksan Yapısı	**18**
Şekil 1.17.	Sık kullanılan sol-jel öncül örnekleri	**20**
Şekil 1.18.	Tetraetil ortosilikatların (TEOS) sol-jel işlemi	**21**
Şekil 1.19.	Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi	**22**
Şekil 1.20.	Elektromanyetik ışınların dalga spektrumu	**24**
Şekil 1.21.	Elektromanyetik dalganın manyetik alanı (H) ve elektrik alanı(E)	**25**
Şekil 1.22.	Jablonski Diyagramı	**28**
Şekil 1.23.	Foto-uyarılmış radikal oluşumunun Jablonski Diyagramı	**32**
Şekil 1.24.	Serbest radikal polimerizasyonu çoğalma ve zincir transferi basamakları	**33**

Şekil 1.25. Serbest radikal polimerizasyonu sonlanma basamağı **34**

Şekil 1.26. UV ile sertleşebilen kaplamalar için yaygın olarak kullanılan monofonksiyonel akrilatlar **36**

Şekil 1.27. UV ile sertleşebilen kaplamalar için yaygın olarak kullanılan multifonksiyonel akrilatlar **37**

Şekil 1.28. Benzoin eterin homolitik kırılması **38**

Şekil 1.29. Bimoleküler fotobaşlatıcıların fotolizi **39**

Şekil 2.1. HEPFA Sentezi **48**

Şekil 2.2. Poliüretan Akrilat Reçine (B-PUA) Sentezi **50**

Şekil 2.3. HEPFA İçeren Poliüretan Önpolimer Sentezi **52**

Şekil 2.4. HEPFA İçeren Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi **53**

Şekil 2.5. PDMS İçeren Poliüretan Akrilat Reçine Sentezi **56**

Şekil 3.1. HEPFA'nın kimyasal yapısı **62**

Şekil 3.2. HEPFA FT-IR Spektrumu **63**

Şekil 3.3. B-PUA poliüretan akrilat esaslı reçine **64**

Şekil 3.4. B-PUA FT-IR spektrumu **65**

Şekil 3.5. B-PUA ^{1}H NMR Spektrumu **66**

Şekil 3.6. HEPFA içerikli poliüretan akrilat esaslı reçine **67**

Şekil 3.7. *H20-PUA* FT-IR Spektrumu **67**

Şekil 3.8. *H40-PUA* FT-IR Spektrumu **68**

Şekil 3.9. *H40-PUA*'nın ^{1}H-NMR Spektrumu **69**

Şekil 3.10. *P10:H20-PUA* FT-IR Spektrumu **70**

Şekil 3.11. *H40:P20-PUA* FT-IR Spektrumu **71**

Şekil 3.12. *H40:P20-PUA*'nın ^{1}H-NMR spektrumu **72**

Şekil 3.13. *B/S:30* ve *H:40/S:30* Formülasyonlarının tanecik boyutları **78**

Şekil 3.14. *P:20/H:40* ve *P:20/H:40/S:30* formülasyonlarının tanecik boyutları (500nm) **79**

Şekil 3.15. B formülasyonuna ait SEM Görüntüleri **79**

Şekil 3.16. B/S:30 formülasyonuna ait SEM Görüntüleri **80**

Şekil 3.17. H:40 formülasyonuna ait SEM Görüntüleri **80**

Şekil 3.18. H:40/S:30 formülasyonuna ait SEM Görüntüleri **81**

Şekil 3.19. P:20/H:40 formülasyonuna ait SEM Görüntüleri **81**

Şekil 3.20. P:20/H:40/S:30 formülasyonuna ait SEM Görüntüleri **82**

Şekil 3.21. *B-PUA,H20-PUA* ve *H40-PUA* reçinelerinden sentezlenen formülasyonların deiyonize su ile temas açıları **86**

Şekil 3.22. *P10:H20-PUA* ve *P20:H40-PUA* reçinelerinden sentezlenen filmlerin deiyonize su ile temas açıları **87**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa
Tablo 1.1.	Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin karşılaştırılması	**13**
Tablo 2.1.	HEPFA içeren Poliüretan Akrilat reçine sentezinde kullanılan reaktant miktarları	**51**
Tablo 2.2.	PDMS içeren Poliüretan Akrilat reçine sentezinde kullanılan reaktant miktarları	**54**
Tablo 2.3.	B- PUA ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları	**57**
Tablo 2.4.	H20-PUA ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları	**57**
Tablo 2.5	H40-PUA ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları	**58**
Tablo 2.6.	P10-PUA ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları	**58**
Tablo 2.7	P20-PUA ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları	**58**
Tablo 3.1.	HEPFA'nın FT-IR Yapı Aydınlatması	**62**
Tablo 3.2	Kaplama malzemelerinin TGA sonuçları	**73**
Tablo 3.3.	Kaplama malzemelerinin Germe-Şekil Değiştirme sonuçları	**75**
Tablo 3.4.	Serbest filmlerin, %Jel Oranı; %LOI değeri; %Şişme miktarı	**76**
Tablo 3.5.	Formülasyonların Silika tanecik boyutları	**77**
Tablo 3.6.	P:20/H:40/S:30 formülasyonunun EDS sonuçları	**82**
Tablo 3.7.	Hibrit kaplamaların UV/VIS geçirgenlik değerleri	**83**
Tablo 3.8.	Pleksiglas kaplamalara uygulanan test sonuçları	**84**

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1. Giriş

Siloksan bazlı organik-inorganik hibrit malzemeler, organik polimerlerin esneklik, düşük yoğunluk, kolay işlenebilirlik gibi özellikleri ile silikanın çizilme dayanımı, sertlik, yüksek mekanik dayanım ve termal kararlılık gibi özelliklerini bir araya getirdiğinden dolayı son yıllarda önemi önemli ölçüde artmış ve araştırma konusu olmuştur.

Polisiloksanlar iyi termo-oksidatif kararlılık, ozon ve UV direnci, düşük cam geçiş sıcaklıkları (PDMS Tg = -123^{o}C), düşük yüzey enerjisi, düşük çözünürlük parametresi, hidrofobiklik, görünür ışığa karşı şeffaflık, yüksek gaz geçirgenliği ve biyolojik inertlik gibi endüstride kullanım açısından çok işlevli özelliklere sahiptir. Bunun yanında polisiloksanlar iyi mekanik mukavemet göstermezler bu yüzden kimyasal olarak çapraz bağlanmalı veya daha büyük sistemlerin bileşenleri olarak birleştirilmelidirler ve genellikle dolgu maddeleri (özellikle silika) ile takviye edilirler. Polisiloksanlar, yüksek mekanik özelliklere sahip malzemeler içerisine kendi benzersiz özelliklerini vermek için genellikle blok veya segmentli kopolimerler olarak katılmaktadırlar.

UV ışınları ile sertleştirme teknolojisi, daha az çevre kirliliği, düşük oranda uçucu organil bileşik (VOC), kolay adapte edilebilir, daha düşük proses maliyeti, düşük viskozite, mükemmel film kalitesi, yüksek kimyasal kararlılık, enerji tasarrufu, oda sıcaklığında hızlı kürleme hızı ve yüksek üretim verimliliği gibi avantajlara sahiptir ve yapıştırıcılar, matbaa mürekkepleri, cilalar, boyalar, ambalaj üst katmanlı filmler, fotorezist malzemeler, biyomalzemeler, deri endüstrisi için bitiş malzemeleri ve kuru tonerler gibi endüstriyel kaplamalarda kullanılan cazip bir teknolojidir. Bu alternatif kür teknolojisi, hızlı bir zincir büyüme reaksiyonunu tetikleyen reaktif türler oluşturmak için elektromanyetik spektrumun kısa dalga boyundaki radyasyon kaynaklarının fotonlarının enerjisini kullanır.

Geleneksel UV ile iyileştirilebilen formülasyonlar esas olarak reaktif akrilat oligomer, reaktif seyrelticiler, çok fonksiyonlu monomerler, foto-başlatıcılar, pigmentler ve katkı

maddelerinden oluşur. Fotobaşlatıcılar UV ışınları ile uyarılarak reaktif serbest radikalleri oluşturarak ortamda bulunan monomerlerle tepkimeye girerek polimerleşme sürecini başlatırlar. Akrilik reçineler (akrilat oligomerleri) genellikle koruyucu olarak kullanılmak üzere tercih edilirler ve hava koşullarına dayanıklılık, solvent direnci ve antikorozyon gibi performansından dolayı kaplamalarda kullanılırlar.

Poliüretanlar tokluk, esneklik ve uzama gibi mükemmel performans özelliklerine sahiptir. Poliüretan yapısı bloklar halinde ve iki farklı kısmdan oluşur; Yumuşak kısımlar, polimerik poliolden ve sert kısımlar multifonksiynel izosiyanattan meydana gelirler. İzosiyanatların ve poliollerin türünü ve kombinasyonunu seçerek yapı istenilen özelliklerin elde edilmesi için uyarlanabilir. İzosiyanat, çekme mukavemetini, modül ve sertliği etkilerken, poliol seçimi ile arzu edilen ek özellikler kazandırılır. Ayrıca segmentler arasında farklı fiziksel kuvvetler bulunur. Sert segmentlerin polar grupları arasındaki hidrojen bağlanması ile kuvvetli ikincil bağ etkileşimleri görülür ve bu özellik takviye edici dolgu maddesi partikülleri gibi davranmalarına neden olur.

Son yıllarda hibrit malzemelerin iyileştirilmesi ile yeni ve üstün performanslı malzemelerin üretilmesinde önemli başarılar elde edilmiştir. Hibrit malzemeler; cam, metal, polimer gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak, hidrofobik ve hidrofilik kaplamalarda, inşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalarda, paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası yapımında, dekoratif amaçlı olarak cam yüzeyine renkli kaplamalarda, otomotiv sektöründe, korozyon önleyici kaplamalarda, kontak lenslerde, membranlarda, elyaf yapımında, yüksek darbe direncine sahip yanma geciktirici kompozit yapılarda, epoksi reçinelerinde yapıştırıcı ve laminasyonda olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır[1].

1.2.Tezin Amacı

Sol-jel yöntemi ve UV ışınları ile sertleşebilen kaplama tekniklerinin kullanımına artan ilgi, yeni malzemelerin kolaylıkla uygulanmasına, imalat süreçlerinde iyileştirmelere ve yeni analitik ve test yöntemlerinin geliştirilmesine sebep olmuştur. Hibrit malzemeler, mevcut ürünler için yeni işlevler yaratmak veya tamamen yeni uygulamalar geliştirmek için iki veya daha fazla farklı malzemenin özelliklerini birleştiren nanakompozitlerdir.

Bu çalışmada, organik/inorganik hibrit kaplamaların avantajlarından ve UV-kür tekniklerinden esinlenilerek yeni bir UV ışığı ile sertleşebilen siloksan esaslı kaplama sistemi geliştirilmiştir.

Bu çalışmada incelenecek yöntem üç aşamalıdır. İlk aşamada, HEPFA monomer bileşiği sentezlenmiştir ve İkinci aşamada poliüretan akrilat polimeri; polipropilen glikol esaslı Lupranol 1100, izoforon diizosiyanat (IPDI) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca belirli oranlarda HEPFA ve PDMS içeren yeni poliüretan akrilatlar sentezlenmiş ve FTIR spektroskopisi ile ^{1}H NMR analizi yardımıyla yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen reçinelerden UV ışınları ile sertleşebilen kaplama formülasyonları hazırlanmıştır ve teflon kalıp ile serbest film şeklinde ve pleksiglass üzerine kaplanarak UV ışınları yardımıyla sertleştirilmiştir. Bununla birlikte tüm kaplama formülasyonlarına 10%, 20% ve 30% sol-jel çözeltisi ilave edilerek hibrit kaplama malzemeleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm kaplama malzemelerinde bulunan *HEPFA, PDMS* ve *sol-jel* katkılarının kaplama malzemesinin fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklerine yaptığı etkiler araştırılmıştır.

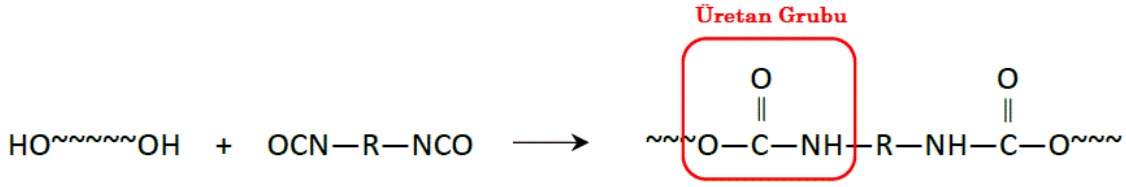
1.3.Poliüretanlar

Poliüretanların keşfi ilk olarak 1937 yılında Otto Bayer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Du Pont'un yüksek molekül ağırlıklı poliamit keşfinden yola çıkan Bayer, benzer materyaller kullanarak Du Pont'un patenti ile örtüşmeyen bir yöntem geliştirdi. Bunun için öncelikle alifatik bir diizosiyanat ile diamini reaksiyona sokarak ergimez ve yüksek hidrofilik özelliğe sahip poliüre sentezlemiştir. Bu konudaki ileri çalışmalar sonucu alifatik bir diizosiyanatın glikol ile reaksiyonu sonucu elde edilen materyalin sahip olduğu özellikler sebebiyle fiber ve plastik yapımında kullanılabileceğinin anlaşılmasıyla1940 yılında poliüretan üretimi endüstride yer almaya başlamıştır [1-4].

Poliüretanlar (PU); esnek köpüklerin kullanıldığı mobilya ve yatak sektörü başta olmak üzere elyaf, fiber, kaplama ve dolgu malzemesi olarak otomotiv ve tüketici sektöründe, sert ve yarı sert poliüretan köpüklerin kullanıldığı yapı endüstrisi ve buzdolabı üretiminde, ısı ve ses yalıtımında, boya yapıştırıcı ve elastomer üretiminde, kan ve doku ile uyumluluk sağlayabilen türleri yapay organ, implant, kalp kapakçığı ve ilaç salınım

sistemleri gibi uygulama alanlarının olduğu biyomedikal alanlarda da geniş bir kullanım alanı bulmuştur [2,4].

Sentez aşamasında seçilen monomerlerin yapılarına bağlı olarak çeşitli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olabilen poliüretanların ortak özelliği; şekil 1.1'de gösterildiği üzere izosiyanatlar ile poliollerin reaksiyonu sonucu oluşan üretan grubu (-NH-CO-O-) içermeleridir.

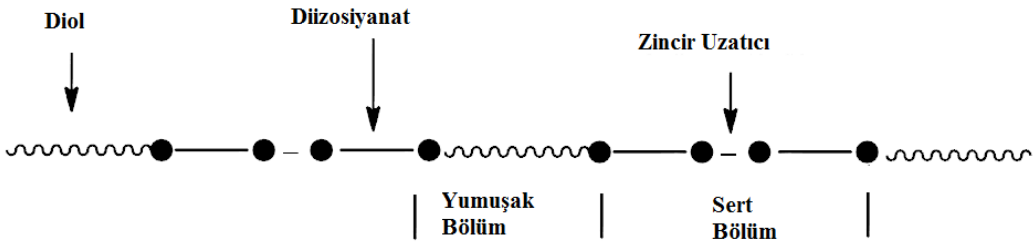


Şekil 1.1.Üretan grubu

Poliüretanlar üretan (oksikarbonilamino) grupları vasıtasıyla birbirine bağlanan ve yapısal olarak tekrar eden birimlerden oluşan makromoleküllerdir ve di- veya çok fonksiyonlu izosiyanatlarla di- veya polifonksiyonel hidroksi bileşiklerinin katılma polimerizasyonu ile meydana gelirler. Kantitatif olarak gerçekleşen katılma reaksiyonu sırasında; izosiyanat grubunun sahip olduğu rezonans yapısıyla açıklanan yüksek reaktivitesinden kaynaklanan yan reaksiyonlar sonucu amit, üre, biüret, allofanat ve izosiyanürat grupları oluşabilmektedir [4-7].

Kısa zincirli dioller ile diizosiyanatların reaksiyonu ile meydana gelen lineer poliüretanlar, zincir yapısındaki benzerlikten dolayı poliamitlerle karşılaştırıldığında daha yüksek erime, kristalin ve termoplastik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, genellikle daha düşük sıcaklıklarda erirler ve örneğin klorlu hidrokarbonlarda daha iyi çözünürlüğe sahiptirler. Üretan gruplarının hidrojenleri izosiyanat ile reaksiyona girerek allofanat ve biüret çapraz bağlayıcı gruplar oluşturabildiklerinden termal kararlılıkları poliamitlere kıyasla daha düşüktür. Bu reaksiyonlar geri dönüşümlüdür ve 110^{o}C üzerindeki sıcaklıkta oluşurlar. Poliüretanın zincir yapısındaki monomerler göz önüne alındığında poliollerin bulunduğu yumuşak bölümler ile diizosiyanatların bulunduğu sert bölümlerden meydana gelen blok kopolimerik bir yapı oluşturduğu ve bu sert

bölümlerin yumuşak bölümlerin matrisi içinde dağılarak iki fazlı bir morfolojiye sahip olduğu düşünülebilir [4,7-10].



Şekil 1.2. Poliüretanın sert ve yumuşak kısımları

Sentezlenecek olan poliüretana kazandırılmak istenen fiziksel ve mekanik özellikler çapraz bağlanmanın gerçekleştiği sert bölümler ile elastomerik özelliklerin belirlendiği yumuşak bölümlerin birbiri içindeki dağılımları ve oranına bağlı olarak, moleküler arası hidrojen bağları, polarite, molekül ağırlığı ve uzunluğu gibi parametrelerde yapılan değişikliklerle çeşitlendirilebilmektedir [10-12].

1.3.1. İzosiyanat Kimyası

Poliüretanların hazırlanmasında kilit faktör, izosiyanatların sahip olduğu yüksek reaktivitedir ve bu reaktivite özellikle aromatik sistemlerde azot, karbon ve oksijenden oluşan kümülatif çift bağ sırasındaki karbon atomunun belirgin pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır. şekil 1.3'te izosiyanat grubunun rezonans yapıları gösterilmektedir [4].



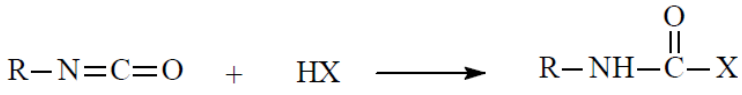
Şekil 1.3. İzosiyanatın rezonans yapıları

Rezonans yapılar göz önüne alındığında pozitif yükün C- atomu üstünde olduğu, negatif yükün ise Oksijen atomu, Azot atomu ve R grubu üstüne delokalize olduğu görülmektedir. Eğer R grubu aromatik bir yapıya sahip ise negatif yük bu R grubunda toplanmaktadır. Bu da aromatik izosiyanatların neden alifatik izosiyanatlardan belirgin bir şekilde daha reaktif olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, aromatik halkadaki substitute

gruplar, NCO grubunun pozitif karakterini de etkiler: para veya orto konumundaki bir elektron çeken grup, reaktiviteyi arttırırken, elektron verici grup, reaktiviteyi düşürür[1,9].

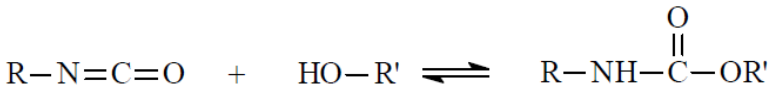
1.3.1.1. Birincil Reaksiyonlar

İzosiyanatlarının en önemli tepkimesi, nükleofilik reaktanta ait olan asidik H atomunun C=N'ye katılması yoluyla bir karbamik asit türevini oluşturulmasıdır. Gerçekleşen reaksiyon şekil 1.4'te gösterilmiştir. Katalizörlerin varlığından şiddetle etkilenen bu nükleofilik reaksiyonda bazik bileşikler (üçüncül aminler) ve metal bileşikleri (Sn, Zn, Fe tuzları) reaksiyonu hızlandırırken, asit bileşikleri (mineral asit, asit halit, vb.) reaksiyonu yavaşlatırlar [13-16].



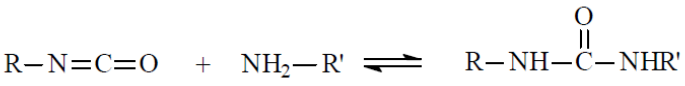
Şekil 1.4. Karbamik asit türevinin oluşması

Nükleofilik reaktantlar OH grubu içeren bileşikler olduğunda, reaksiyon sonucunda karbamik asit, ester veya üretan oluşur. Hidroksil grubunun reaktivitesişu sırayla azalmaktadır; primer hidroksil > sekonder hidroksil >>fenol gerçekleşen katılma reaksiyonu bir denge reaksiyonu olup izosiyanat grubu şekil 1.5'te gösterildiği gibi yüksek sıcaklıklarda yeniden düzenlenebilmektedir.[4,5,8].



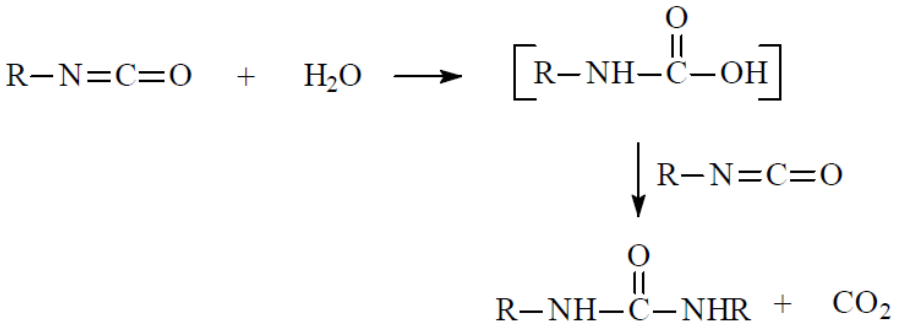
Şekil 1.5. Üretan oluşumu

Reaksiyonda yer alan nükleofilik reaktant amin içeren bir bileşik olduğunda izosiyanatla gerçekleşecek olan reaksiyon çok daha kuvvetli bir biçimde oluşur. Sonuç olarak, Şekil 1.6'da gösterildiği gibi bir üre bağlantısı oluşturulur [5,9,13].



Şekil 1.6. Üre oluşumu

İzosiyanat ile su arasında gerçekleşen reaksiyon izosiyanat ile alkol arasında gerçekleşen reaksiyonun özel bir durumudur ve primer ürün olarak oluşan karbamik asit kararlı bir yapıya sahip olmadığından ilgili amin ve karbondioksite ayrışır. Bu ayrışma sonucu meydana gelen amin sistem içindeki izosiyanatla reaksiyona girerek üre oluşturur. Poliüretan köpüklerin sentezi sırasında açığa çıkan karbondioksit üfleme ajanı işlevini üstlenir. Bununla birlikte yüksek molekül ağırlıklı, lineer termoplastik poliüretan elde edilmek isteniyorsa, şekil 1.7'de gösterildiği üzere, ortamda bulunan suyun reaksiyon sisteminden tamamen çıkarılması gerekir [5,13].

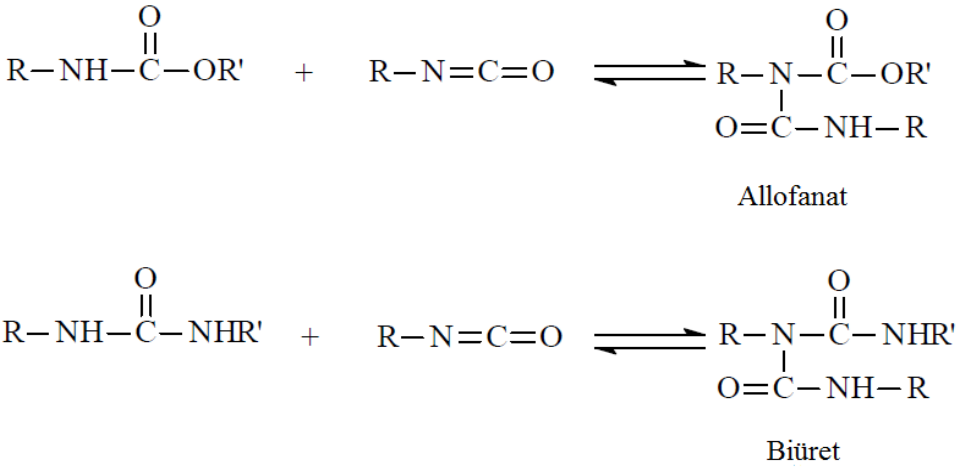


Şekil 1.7. İzosiyanat –Su reaksiyonu

1.3.1.2. İkincil reaksiyonlar

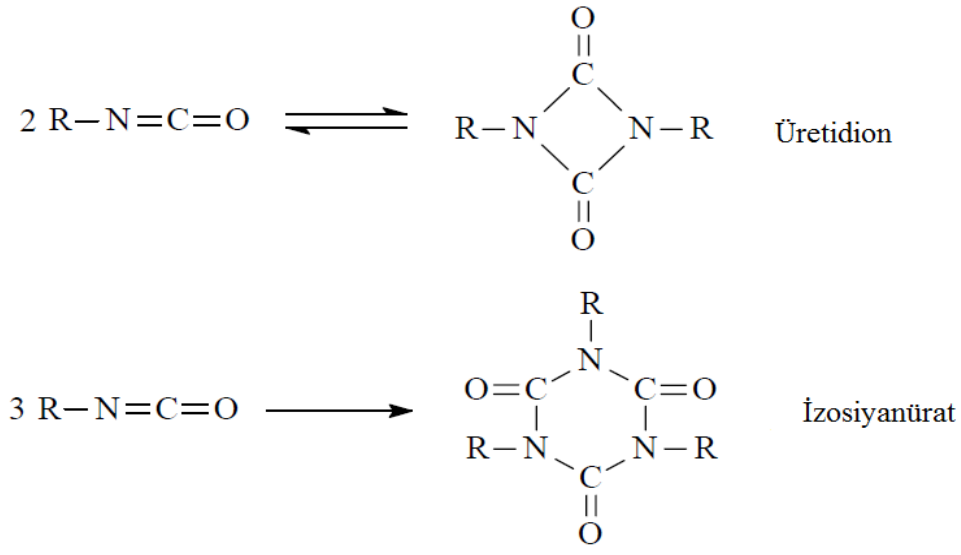
Poliüretanın sentezi sırasında oluşan üretan ve üre grupları aktif hidrojen içerebilirler ve bu bileşiklerin reaktivitesi; başlangıç reaktifleri, alkol ve aminlerden daha düşük olmasına karşın, daha kuvvetli reaksiyon koşulları altında, ortamda bulunan izosiyanatlara nükleofilik olarak saldırarak allofanat ve biüret yapıları oluşturabilirler.

Allofanatlar genellikle 120°C ile 150°C arasında oluşurken, biüretler 100°C ile 150°C arasında oluşurlar. Düşük termal kararlılıklarından dolayı, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi allofanatlar ve biüretler 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlangıç bileşenlerine ayrışırlar. Sentezlenecek olan poliüretanın yapısal özellikleri dikkate alınarak bu reaksiyonlar reaksiyon koşulları değiştirilerek kontrol altında tutulabilmektedir [5,8,13].



Şekil 1.8. Allofanat ve biüret oluşumu

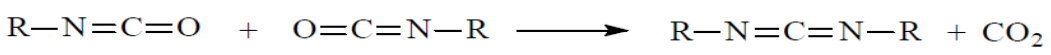
Allofanatların ve biüretlerin oluşması, poliüretanın çapraz bağlanmasına neden olabilir. Bu bağlar yüksek sıcaklıklarda ayrıştığından polimer, eriyik halde iken çapraz bağlanmayı arttırmak için polimerizasyonda genellikle az miktarda izosiyanat fazlası eklenir. Bu ikincil reaksiyonlara ilaveten, izosiyanatlar özellikle bazik bir katalizör varlığında kendisi ile reaksiyona girerek şekil 1.9'da gösterildiği üzere dimerleşereküretidion ve trimerleşerek izosiyanürat yapıları oluşturabilmektedir [4,5,13].



Şekil 1.9. İzosiyanatın dimerleşme ve trimerleşme reaksiyonları

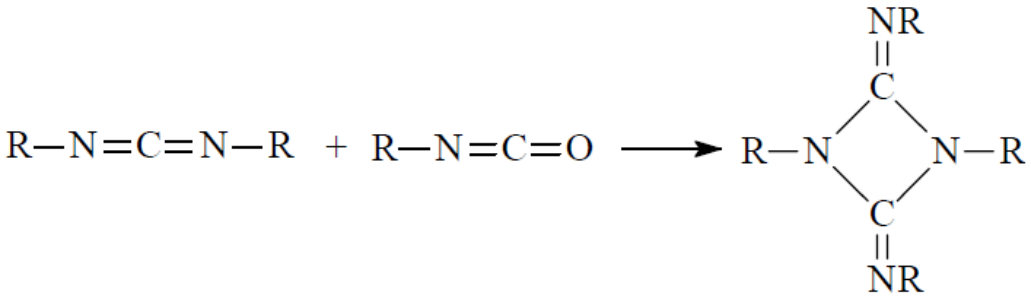
Dimerizasyon aromatik izosiyanatlar ile sınırlıdır ve orto substitute gruplar tarafından engellenmektedir. Örneğin, 2,4 ve 2,6-TDI dimerize olmaz iken, MDI oda sıcaklığında yavaşça dimerleşir ve 150°C'nin üzerinde reaksiyon geri dönüşümlü olarak gerçekleşir. Hem alifatik hem de aromatik izosiyanatın ısıtılmasıyla oluşturulabilen izosiyanüratlar ise çok kararlıdır ve reaksiyon kolaylıkla tersine çevrilemez [4,5,13].

Şekil 1.10'da gösterildiği gibi bir izosiyanatın başka bir izosiyanatla reaksiyon ortamında katalizör olmadan yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbodiimitler, 1-etil-3-metil-3-fosfolin-1-oksit gibi bir katalizör ile oda sıcaklığında da oluşabilmektedirler [5,13].



Şekil 1.10. Karbodiimitin oluşumu

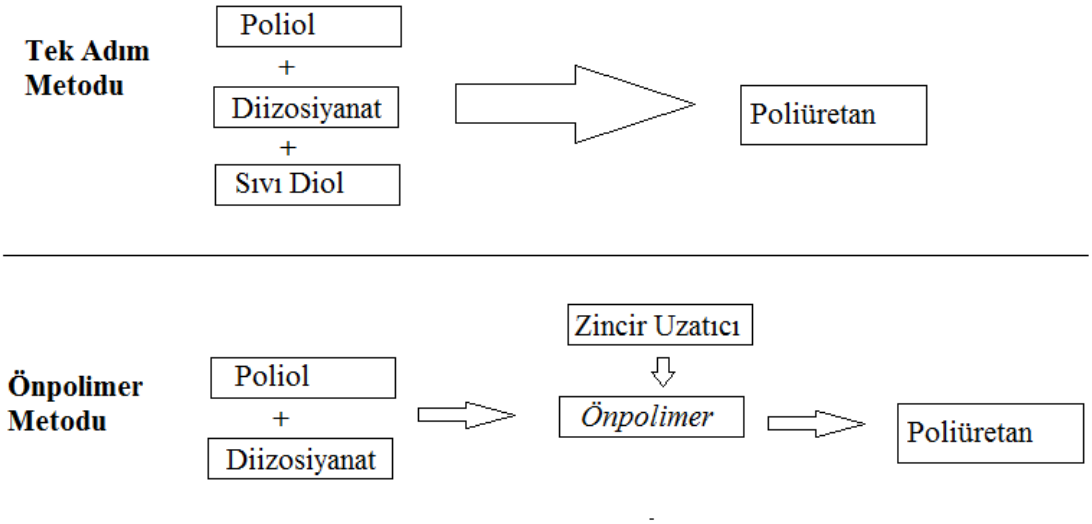
Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbodiimitler şekil 1.11'de gösterildiği gibi bir izosiyanat grubuyla tersinir olarak reaksiyona girerek bir üretodiimin oluşturabilirler [6].



Şekil 1.11. Üretodiimin Oluşumu

1.3.2. Poliüretan Sentezi

Poliüretanlar iki farklı yöntemle sentezlenirler ve Şekil 1.12'de gösterildiği gibi tek adım metodu (one shot prosess) ve iki adım (prepolymer, önpolimer) metodu olarak adlandırılırlar. Bu tez çalışmasında önpolimer metodundan çıkılarak poliüretanlar sentezlenmiştir [4].



Şekil 1.12.Poliüretan Sentez Yöntemleri

1.3.2.1. Tek Adım (One-shot) Metodu

Bu yöntem basitçe poliüretan ürününü eşzamanlı olarak polimerleştiren bir sıvı diol, bir poliol ve diizosiyanatı stokiyometrik karıştırılmaktadır. Termoplastik poliüretan elde etmek için, reaktantlar doğrusal bir yapı oluşturacak şekilde seçilmelidir. Buna, Şekil 1.12'de gösterildiği gibi tek adım metodu (one-shot process) adı verilir. Üretan sentezinde N, N'-dimetilasetamit (DMAc), dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamit (DMF) gibi dipolar aprotik çözücüler kullanılır. Reaksiyon karışımı, poliüretan elastomerleri hazırlamak için 80-100°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Bazı durumlarda, özellikle alifatik izosiyanatlar kullanıldığında katalizörler de önerilir [4,5].

1.3.2.2.Önpolimer (İki adım) Metodu

Bu yöntem, doğrusal bir poliol bileşiği ile diizosiyanat bileşiğinin reaksiyonunu sonucu yüksek molekül ağırlıklı NCO sonlu oligomerinin oluşturulmasına dayanır ve elde edilen oligomerler ön polimer olarak adlandırılırlar. Genellikle kolayca depolanabilen yapışkan sıvılardır. İkinci aşamada önpolimer, zincir uzatıcı görevi üstlenen bir diol ya da diamin ile reaksiyona sokularak poliüretan elde edilir bu adım ise genellikle zincir uzatma adımı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1.12'de gösterilmiştir [4,5].

1.3.3. Poliüretan Sentezinin Temel Bileşenleri

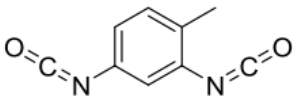
Bir alkol ve bir izosiyanat grubu kimyasal olarak reaksiyona girdiğinde bir üretan bağı oluşturur. Poliüretanlar, poliol ve en az iki izosiyanat grubu içeren bir izosiyanat bileşiğinin reaksiyonu sonucu elde edilirler. Temel bileşenleri olan diizosiyanatlar, polioleler ve düşük molekül ağırlıklı diol veya diamin zincir uzatma maddeleri, poliüretanların sentezinde ve tasarlanmasında hayati bir rol oynamaktadır.

1.3.3.1. İzosiyanatlar

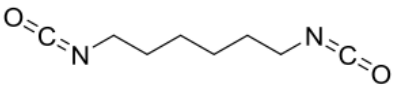
Poliüretan sentezinde alifatik ya da aromatik izosiyanatlar kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar aromatik izosiyanatların alifatik izosiyanatlara göre hidroksil grubuna karşı çok daha reaktif olduğunu ortaya koymuştur. Fakat aromatik izosiyanatlar ışıkta daha az kararlı olduklarından poliüretan kaplamalarda alifatik izosiyanatlar daha çok tercih edilmektedirler. İzosiyanatların stereokimyası reaktivitelerinde önemli bir rol oynar. Örneğin 2,4-toluen diizosiyanatın (TDI), para konumundaki -NCO grubu orto konumundaki NCO grubuna göre 25 kat daha reaktiftir. TDI'ın sahip olduğu bu özellik mono-fonksiyonlu ön-polimerlerin hazırlanmasını mümkün kılar [10,17].

Poliüretan sentezinde öncelikli olarak kullanılan aromatik izosiyanatlar 2,4-tolien diizosiyanat (TDI) ve difenil-metan-diizosiyanattır (MDI). MDI'ye kıyasla, TDI daha uçucudur ve dolayısıyla daha toksiktir [18].

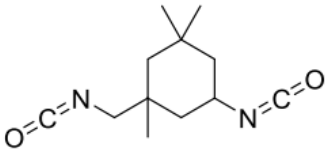
Heksametilen diizosiyanat (HDI), *izoforon diizosiyanat(IPDI)* ve bis(4 izosiyanatosikloheksil) metan (H_{12}MDI) en çok kullanılan alifatik izosiyanat bileşikleridir. HDI çok toksiktir ve bu nedenle dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır. IPDI, iki farklı izosiyanat grubuna (alifatik ve sikloalifatik izosiyanat grupları) sahiptir ve IPDI'nin birincil ve ikincil izosiyanat gruplarının eşit olmayan reaktivitesi, düşük moleküler dağılımlı önpolimerleri yapmak için kullanılmaktadır. Bu izosiyanatların kimyasal yapıları Şekil 1.13'tegösterilmiştir [18].



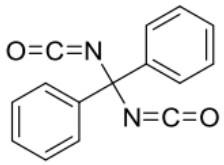
2,4-tolien diizosiyanat



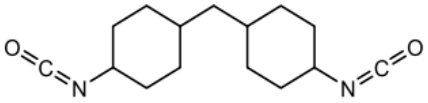
Heksametilen diizosiyanat



izoforon diizosiyanat



difenil-metan-diizosiyanat



bis (4 izosiyanatosikloheksil) metan

Şekil1.13. Poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılan izosiyanatlar

Endüstride kullanılan diğer önemli izosiyanatlar ise şunlardır; 4,4'-diizosiyanato disikloheksilmetan (H12-MDI), 1,5-naftalen diizosiyanat (NDI), tetrametilsilen diizosiyanat (TMXDI), p-fenilen diizositant(PPDI), 1,4-sikloheksan diizosiyanat (CDI), tolidin diizosiyanat (TODI) [4,9].

1.3.3.2. Polioller

Polioller, tanım olarak, molekül başına birden fazla hidroksil grubu içeren kimyasal bileşiklerdir. Üretan bağlantılı kimyasallar çoğunlukla poliüretanlar olarak ifade edilmesine rağmen, tüm bileşik göz önüne alındığında sadece küçük bir kısmı üretan gruplarıdır. Bir poliüretan ürünün özellikleri büyük ölçüde poliollere bağlıdır [10].

Polioller, ortalama molekül ağırlıkları 200-8000 g mol^{-1} olan 2 ve 8 reaktif grup içerek şekilde üretilirler. En önemli polioller, poliakrilat, polyester, polieter, polikarbonat, polikaprolakton ve poliüretan polioller gibi hidroksil fonksiyonlu polimerlerdir. Poliüretan sentezinde kullanılan poliollerin avantaj ve dezavantajları tablo 1.1'de gösterilmiştir [19].

Tablo 1.1. Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin karşılaştırılması [20]

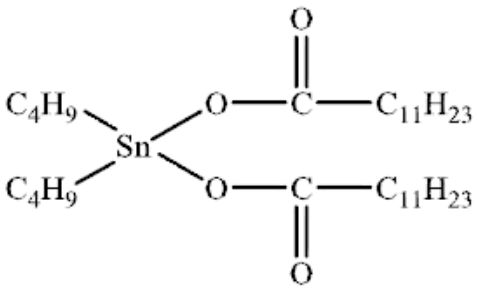
Poliol	Avantaj	Dezavantaj
Alifatik Poliester poliol	Oksidatif kararlılık, modül / sağlamlık	Viskozite, hidrolitik stabilite
Aromatik Poliester Poliol	Alev geciktiricilik, modul/mukavemet	Viskozite, düşük esneklik
Polieter Poliol	Hidrolitik stabilite, maliyet, viskozite, esneklik	Oksidatif kararlılık, Modül / mukavemet
Akrilik Poliol	Hidrolitik/oksidatif stabilite, sertlik	Viskozite, maliyet, düşük esneklik

Daha önce de açıklandığı gibi, poliüretanlar sert ve yumuşak bölümlerden oluşur. İzosiyanatların yer aldığı sert bölümler poliüretana sertlik ve bükülmezlik sağlarken, poliollerin bulunduğu yumuşak bölümler poliüretana iyi bir uzama ve esneklik özelliği kazandırır. Poliollerin kimyasal doğası poliüretanların fiziksel davranışlarını belirlerler .Poliester esaslı polioller, yumuşak segmentte ester bağına sahip oldukları için hidrolize duyarlı ve çözücüye karşı dirençli malzeme edilmiş olur. Hidrolitik saldırıya nispeten dirençli polieter bazlı polioller tercih edildiğinde ise ısıya karşı dayanım artar. Polibütadien ve poliizobütilen esaslı polioller tercih edildiğinde genellikle foto ve termal bozunmaya ve hidrolize karşı direnç artmaktadır [4,10,19].

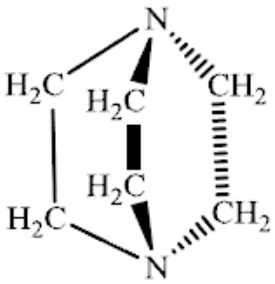
1.3.3.3. Katalizörler

Katalizörler bir reaksiyon aktivitesini değiştiren, ancak reaksiyon sırasında miktarı sabit kalan bileşiklerdir. Katalizör, reaksiyonun kontrol edici maddesi olarak düşünülebilmektedir ve şekil 1.14'te poliüretan sentezinde yaygın kullanılan katalizörlerden amin bazlı; 1,4-diazobisiklo [2.2.2] oktan, endüstrideki ismiyle DABCO ve organometalik bazlı; Dibütiltin dilaurat bilinen ismiyle *DBTDL* gösterilmiştir.

Genellikle, üçüncül aminler, Sn, Pb ve Hg'nin organometalik tuzları ve karboksilik asit tuzları, poliüretanların sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır.



DBTDL



DABCO

Şekil 1.14. Poliüretan sentezinde kullanılan katalizörler

Poliüretan sentezinde kullanılan başlıca katalizörler 3 ana başlıkta incelenebilir.

i. Aminler -NCO ve -OH reaksiyonlarını katalize ederler ve öncelikle hidroksil grubunu aktive ederek üretan tepkimesini hızlandırırlar. Üçüncül aminler ise en reaktif olanlardır ve su ile poliollerden daha kuvvetli reaksiyon gösterirler. Aminler, örneğin DABCO, poliüretan köpüklerde üfleme katalizörü olarak kullanılırlar.

ii. Sn, Pb ve Hg gibi organometalik tuzlar katalizörler olarak işlev görürler; Hg ve Pb'nin organometalik tuzları sırasıyla elastomerler ve katı sprey köpüklerin sentezinde hayati bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, Hg ve Pb katalizörlerinin toksik olmaları nedeniyle olumsuz özellikleri de vardır. Sn'nin organometalik tuzları, en yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir ve suya kıyasla poliollerin hidroksil grupları için daha kuvvetli reaksiyon verirler. DBTDL gibi organotinler poliüretan elastomerlerinin sentezini katalizlemek için kullanılmıştır, bu da aynı zamanda Şekil 1.14'te gösterildiği gibi oksidasyon ile kürleşen bağlayıcılar için bir kurutucu olarak kullanılır.

iii. Potasyum ve sodyum karboksilik asit tuzları ve kuaterner amonyum karboksilik asit tuzları çoğunlukla izosiyanüratta kullanılır [4,21-23].

1.3.3.4. Zincir Uzatıcılar

Zincir uzatıcılar, poliüretanın sentezi sırasında ön polimer türlerini bağlamak için kullanılan düşük molekül ağırlıklı difonksiyonel monomerlerdir. Çok fonksiyonluolanlar ise çapraz bağlayıcı olarak düşünülür, yaygın olarak, aktif hidrojen

grupları taşıyan zincir uzatıcılar olarak isimlendirilirler. Poliüretan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılır: aromatik / alifatik dioller ve diaminler. Genel olarak, poliüretan zincirleri alifatik bir diol veya diaminle uzatıldığında, aromatik zincirle genişletilmiş muadillerine göre daha yumuşak bir malzeme oluştururlar. Çünkü bunlar, nihai olarak, bitmiş ürünlerin mekanik, termal ve hidrolitik stabilitesini kontrol eden sert kısımların arasını doldururlar [4,9].

1.4.Hibrit kaplamalar ve Sol-jel Yöntemi

Hibrit malzemeler terimi, farklı malzemelerle karıştırılmış / birleştirilmiş malzemeleri ifade etmek için kullanılmış olmakla birlikte, ‘’kompozit’’ olarak da adlandırılmaktadırlar. Malzemenin bileşenleri birbirleri içinde çözünmez veya tamamen karıştırılmazlar. Hibrit malzemeler iki veya daha fazla malzeme sınıfındaki malzemeleri, tek bir bileşen/yapıda birleştirilerek tam bir avantaj elde etmeyi amaçlamaktadır [23, 24].

Hibrit malzemeler, kendisini oluşturan malzemelerden bağımsız olarak, kendisinde bulunmayan özelliklere sahip olabilirler. Örneğin katmanlı metal-plastik hibrit malzemeler polimer kompozitlerin bağlama ajanı olarak görev aldığı birbirine yapışmış polimer ve metal tabakaları şeklindedir ve daha düşük özgül ağırlık ve daha iyi darbe direncine sahiptirler [25].

Geleneksel bir kompozit malzeme, matris adı verilen sürekli bir faz ile bu fazı güçlendiren takviye fazdan oluşur. Polimer matrisi ile sıkça kullanılan takviye maddeleri, örneğin cam, karbon ve aramit elyaflarıdır. Takviye elemanları örneğin tanecik (partikül), kıl, pul veya lif formunda bulunmaktadırlar [26].

Matris ise polimerik, metalik veya seramik malzemeden oluşabilmektedir. Termosetler daha yaygın olarak kullanılsa da, hem termoplastik hem de ısıyla sertleşen polimerler bir matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. Cam ve seramik gibi inorganik malzemeler sert ancak darbelere dayanıklı değildir, yani kırılgandır, oysa organik polimer/oligomerler esnektir. Bununla birlikte, organik polimerler genelde ısıya karşı dengesizlik ve doğal bozunum eğilimi gibi bazı içsel dezavantajlara sahiptir. Genel olarak, inorganik türler optik özelliklerin yanı sıra iyi mekanik ve termal kararlılığa sahiptirler. Organik kısım, esneklik, tokluk, hidrofobiklik ve yeni elektronik veya optik

özellikler sağlar. Organik-inorganik hibrit malzemeler daha sonra organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerinin arzu edilen kombinasyonlarına sahip olabilirler. Geleneksel makro ölçekli bileşiklerin sahip olmadığı bu nanokompozit materyallerin yeni ve farklı özelliklerinnedeniyle, organik/inorganik hibrit materyallerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları materyal bilimindeki hızlı genişleyen bir araştırma alanı haline gelmesine sebep olmuştur. Bununla birlikte, inorganik malzemeler için geleneksel işleme koşulları genellikle yüksek sıcaklık içerir ve yüksek sıcaklıkta organik bileşiklerin yapısının bozunmadan kalması imkânsızdır. Böylece şartları yumuşatılmış sol-jel işleminin organik/inorganik hibrit materyallerin hazırlanmasındaki önemi artmıştır [24,27].

Esası inorganik polimerizasyon reaksiyonlarına dayanan sol jel işlemi, ise başlangıçta camlar ve seramik gibi inorganik materyallerin hazırlanması için kullanılan bir kimyasal sentez yöntemi olup, geniş bir uygulama yelpazesinde yeni mühendislik malzemelerinin tasarımını kolaylaştıran hibrit organik-inorganik malzemeleri sentezlemeyi de mümkün kılar. Bu materyaller, hibrit malzemeleri oluşturan organik ve inorganik fazları temsil eden;*ORMOSIL* (ORganically MOdified CERAMics), *CERAMERS* (CERamic polyMERs) ve *POLYCERAM* (POLYmeric CERAMics) olarak adlandırılmıştır.[36]

Sol-jel türevi organik-inorganik hibrit materyallerde, inorganik bileşenler organik ağa moleküler düzeyde dahil edilir. Bu, yüksek mekanik mukavemet, iyi kimyasal direnç, sağlamlık, yüksek termal kararlılık gibi inorganik malzemelerin, esneklik, hafiflik, iyi darbe direnci, yüksek dielektrik sabiti, sünebilme ve işlenebilirlik de dâhil olmak üzere organik polimerlerin avantajlarıyla birleştirilmesini sağlar [28].

Düşük sıcaklıklarda çalışma imkânının sağlanması, organik / inorganik hibrit materyallerin birbirine etkin bir şekilde adapte oldukları kanıtlanmıştır. Fazların birbiri içinde dağılımı değişenlik gösterse de, alan boyutları tipik olarak nanometre ölçeğindedir. Ağ sistemlerinin birçoğu çok farklı kırılma indekslerine sahip bileşenlerden oluşsa da, sonuçtaki malzemeler genellikle faz ayrımının mevcut olduğu küçük ölçekli uzunluklardan dolayı optik olarak şeffaf olarak hazırlanabilirler [23,29].

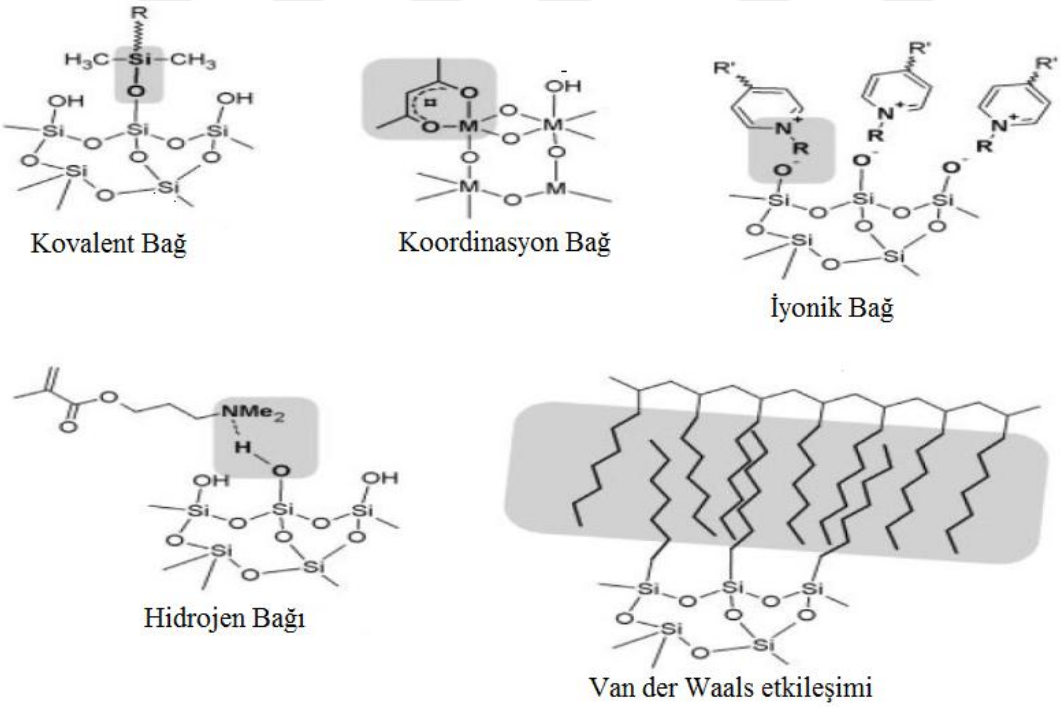
Hibrit materyalleri hazırlama yöntemleri, inorganik ve organik fazlar arasındaki kimyasal bağa göre üçe ayrılırlar:

(1) Organik bileşen doğrudan inorganik sol-jel sistemine karıştırılabilir, bu da elde edilen ürünün organik ve inorganik bileşenler arasında hiçbir kimyasal bağlanma olmaksızın basit bir karışım olmasını sağlar;

(2) Polimerik / oligomerik türler içinde mevcut bulunan işlevsel gruplar, inorganik öncüllerin hidrolizi ile reaksiyona girerek, aralarında kimyasal bağ oluşturarak hazırlanabilirler;

(3) Alkoksisilanlar, sol-jel işleminin solu veya başlangıç maddesi olarak kullanılabilirler [30].

Bir kompozit ürünün özellikleri fazın boyutu, şekli ve ara yüzey özellikleri gibi faktörlerden büyük ölçüde etkilenir. Hibrit malzemeler genellikle iki faz arasındaki etkileşim mekanizmasına ve gücüne dayanarak iki gruba ayrılır. Van der Waals ve hidrojen bağlanması vasıtasıyla zayıf etkileşimleri gösteren hibrit malzemeler, Sınıf I olarak adlandırılır. Sınıf II, organik ve inorganik fazlar arasındakikovalent bağlardan kaynaklanan kuvvetli kimyasal etkileşimi gösterir. Şekil 1.15'te hibrit malzemeler arasında meydana gelebilen etkileşimler gösterilmiştir [29].



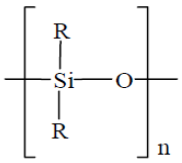
Şekil 1.15. Organik / inorganik hibrit malzemelerdeki farklı etkileşimler

Kompozit malzemelerin araştırma ve uygulama alanları inorganik olarak modifiye edilmiş organik polimerlerden organik bileşiklerle modifiye edilmiş inorganik camlara

kadar uzanır.Bu materyallerin potansiyel uygulamaları arasında çizilme ve aşınmaya karşı dayanıklı kaplamalar, elektriksel ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler, yapıştırıcılar ve kontakt lens malzemeleri elastomer ve plastik takviyesi, katalizör ve gözenekli destek, boya Lazer ve kimyasal/biyomedikal sensör malzemeleri, fotokromik hibrid malzeme vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır [31].

1.4.1. Polisiloksanlar

Polisiloksanlar, 1940'lardan beri piyasada bulunan önemli bir polimer sınıfıdır. Bir polisiloksanın tekrar birimi, Şekil 1.16'da gösterildiği gibi, her bir silikon atomuna bağlı iki organik grup içeren değişen silikon ve oksijen atomları içerir.R grupları, metil (CH_3), vinil ($CH=CH_2$), fenil (C_6H_5), hidrojen (H) ve trifloropropil ($CF_3CH_2CH_2$) gruplarını içerebilen organik ikame edicilerdir, ancak en önemli tür metil grubudur.



Şekil 1.16. Polisiloksan Yapısı

Siloksan (Si-O) bağı kısmen iyoniktir (% 40-50) ve güçlü asitler veya bazlar tarafından parçalanabilir. Siloksan bağının iyonik özelliği, bu inorganik-organik polimerlerin termal stabilitesinden kısmen sorumlu olabilmektedir[32,33].

Polisiloksanların önemli özellikleri şöyledir; iyi termo-oksidatif kararlılık, ozon ve UV direnci, düşük cam geçiş sıcaklıkları (*PDMS;* Tg = -123^oC), düşük yüzey enerjisi, düşük çözünürlük parametresi, hidrofobiklik, görünür ışığa karşı şeffaflık, yüksek gaz geçirgenliği ve biyolojik inertlik [33].

Polisiloksanlar iyi mekanik mukavemet göstermezler, bu yüzden elastomerler oluşturmak için kimyasal olarak çapraz bağlanmalı veya daha büyük sistemlerin bileşenleri olarak birleştirilmelidir. Polisiloksanlar, yüksek mekanik özelliklere sahip malzemeler içerisine kendilerine özgü özelliklerini vermek için genellikle blok veya segmentli kopolimerler olarak katılmaktadırlar [34].

Polisiloksan kimyasında kullanılan en önemli reaksiyonlardan biri hidrosilasyondur. Bir hidrosilasyon reaksiyonunda, bir alken (-C=C-) ya da alkin (-C≡C-) bağı genelinde bir hidrosilil grubu (≡Si-H) eklenerek yeni bir Si-C bağı oluşturulur; Bu reaksiyonlar, siloksan monomerlerinin ve polimerlerin işlevselleştirilmesi için yararlıdır[35].

Bir çapraz bağlama reaksiyonu olarak hidrosilasyon kullanmanın yararı, reaksiyonda oluşan düşük molekül ağırlıklı yan ürünlerin bulunmaması ve bu nedenle boşluk içermeyen şebekelerin elde edilmesi mümkün kılmasıdır. Bu reaksiyonun bir diğer önemli özelliği, örneğin Si-O-C bağlarına kıyasla, oluşan Si-C bağlarının hidrolitik olarak kararlı olmasıdır [35,36]. Hidrosilasyon reaksiyonlarında, hidroksil ve amino gruplarını içeren bazı işlevsel grupların hidrosilasyon koşulları altında hidrosilil ile reaksiyona girmesi istenmeyen bir durumdur [30].

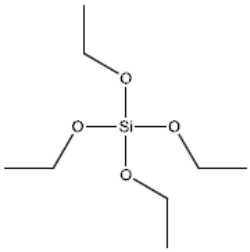
Siloksan kimyasında sol-jel reaksiyonu önemli bir yer tutmaktadır. yeni Si-O-Si bağları veya Si-O-C bağları oluşturmak için siloksan bileşiğinin önce asit/baz kataliziyle hidroliz edilmesi ve ardından kondenzasyon reaksiyonlarına tabi tutulması gerekir. Bu reaksiyonlara sol-jel reaksiyonu denir [36].

1.4.2. Sol -jel kimyası

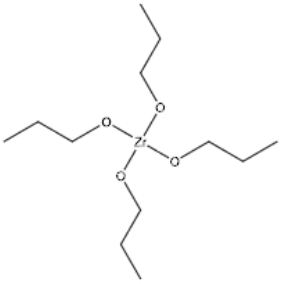
Hibrit materyalleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan temel tekniklerden biri olan sol jel; küçük moleküllerin (genellikle öncüler olarak adlandırılır) hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu polimerik yapıları oluşturmasıdır [37].

Çözeltinin hazırlanması için kullanılan başlangıç maddeleri (öncüller), genellikle, metal alkoksitler [M(OR)n] gibi inorganik metal tuzları veya metal organik bileşikleridir. Burada M; Si, Ti, Zr, Al, B vb. gibi metalleri simgelemekte olup R ise, tipik olarak, bir alkil grubudur ve moleküllerinde M-O polar kovalent bağların varlığı ile tanımlanırlar ve metal alkoksit sol-jel öncüllerinin bazı örnekleri Şekil 1.17'degösterilmiştir.[37,38]

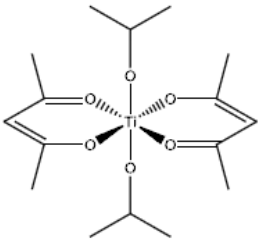
Genel olarak, sol-jel işlemi dört aşamaya sahiptir: (1) hidroliz, (2) monomerlerin zincir ve parçacıkları oluşturacak şekilde yoğunlaştırılması ve polimerizasyonu, (3) parçacıkların büyümesi, (4) polimer yapıların yığılması ve ardından oluşum; Sıvı ortam boyunca uzanan ve şişme ve jel oluşumuyla sonuçlanan ağlar meydana getirir [37].



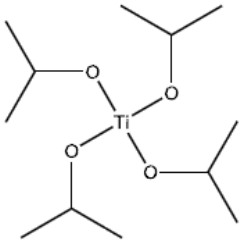
tetraetil ortosilikat



zirkonyum(IV) propoksit



titanyum diizopropoksit

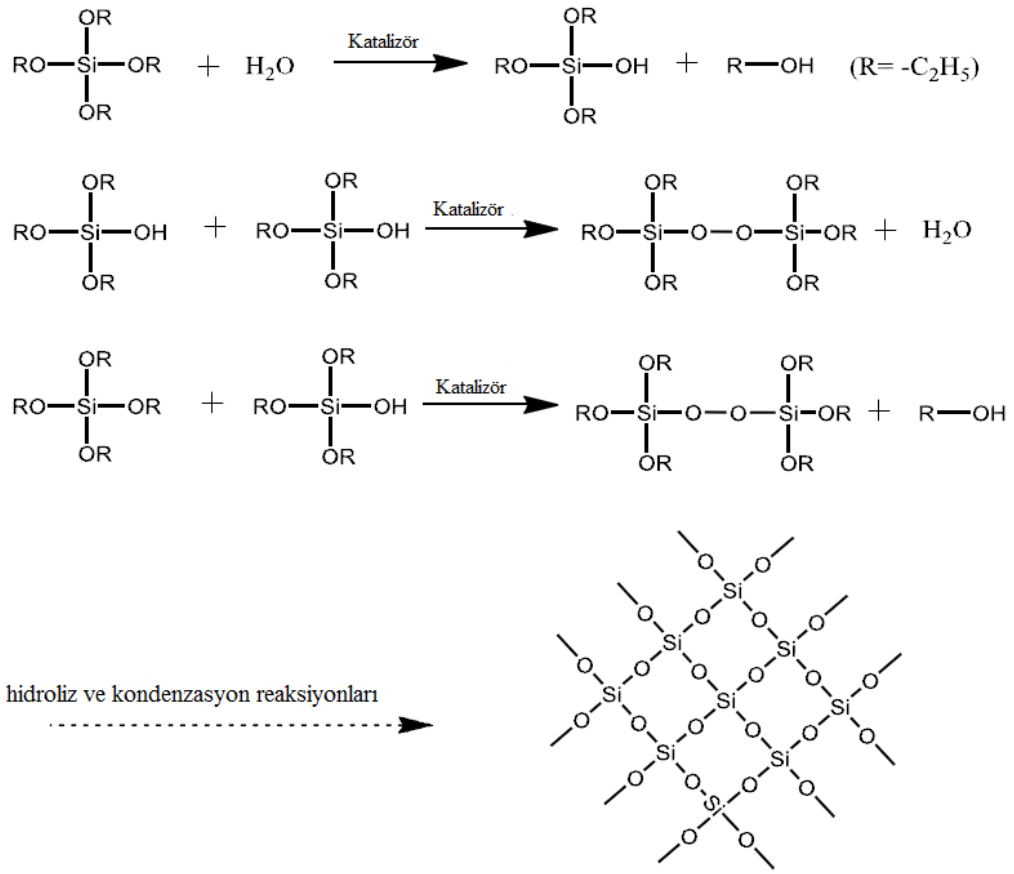


titanyum (IV) izopropoksit

Şekil 1.17. Sık kullanılan sol-jel öncül örnekleri

Tetraetil ortosilikat (TEOS), silika bazlı organik-inorganik hibrit malzemelerin belkemiğini oluşturan Si-O-Si bağlarını oluşturmak için sol-jel işleminde silis için bir öncül olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Sol-jel işlemi, şekil 1.18'de TEOS üzerinden gösterilmektedir.

Sol-jel öncülleri asit veya baz katalizörler varlığında hidroliz edilerek silanolleri oluştururlar. Silanoller daha sonra kendiliğinden veya öncü moleküller ile tepkimeye girerek kondenzasyon tepkimeleriyle siloksan grupları oluştururlar. Bir Si-O-Si ağı, çok sayıda hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu ile oluşur. Sol-jel işlemi ve nihai ürünlerin yapısı, alkoksi grubu (R), sistemin pH' ve sıcaklığı, çözücü ve suyun sol-jel öncüllerine oranına bağlı olarak değişiklikler gösterir. Tüm bu faktörlerinarasında pH ve suyun sol-jel öncülerine oranı en önemlisidir [38].



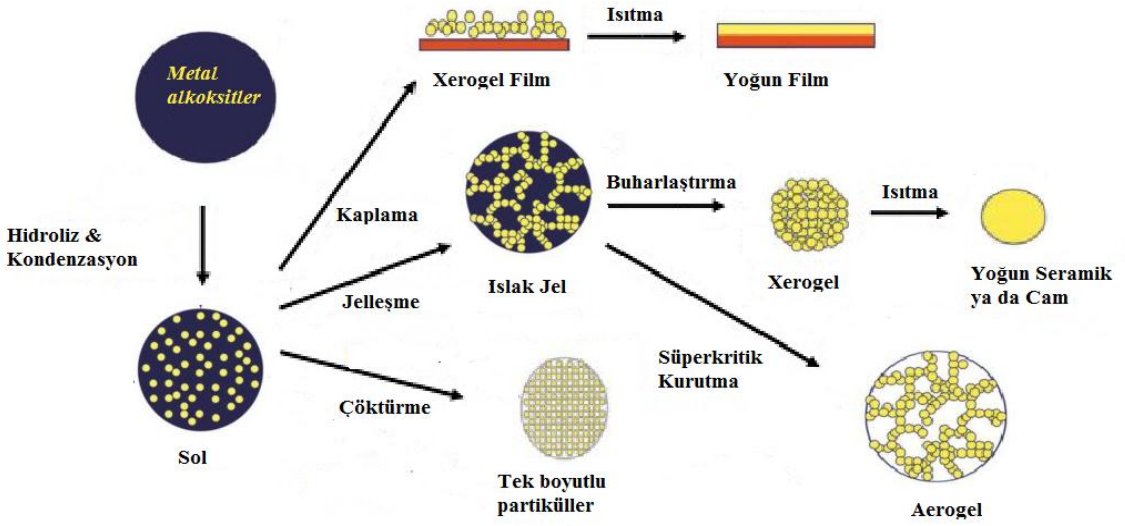
Şekil 1.18. Tetraetil ortosilikatların (*TEOS*) sol-jel işlemi

Sol-jel işlemi sırasında; asitler katalizör (düşük pH) olarak kullanıldığında ve/veya suyun sol-jel öncülerine oranı düşük olduğunda, hidroliz oranı kondenzasyondan daha hızlı gerçekleşir ve bu da lineer veya dallanmış yapılara sahip ürünlerin elde edilmesini sağlar. Aksine bazik (yüksek pH) ortamda ve/veya suyun sol-jel öncüllerine oranı yüksek olduğu durumda, kondenzasyonun hidroliz ile karşılaştırıldığında daha hızlı gerçekleştiği ve bunun bir sonucu olarak, oldukça yoğunlaşmış kümeler elde edilmektedir [37-39].

1.4.3. Jel yapısı

Sol-jel metodu ile ortaya çıkan yapılar şekil 1.19'da gösterilmiştir. Kurutma işlemi, çevre basıncında ve 100°C'nin altındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilirse, çözücü sıvı, önemli ölçüde büzülme ile uzaklaştırılır ve nihai malzeme, nispeten sağlam, tipik olarak

şeffaf ama gözenekli malzemeler elde edilir ve bir Xserojel olarak adlandırılır. Gözenek boyutu, hidrolizin zamanı ve sıcaklığı ve kullanılan katalizör türüne bağlıdır [40].



Şekil1.19. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi

Kurutma işlemi sırasında jel hacmi birkaç kez azalır ve gözenek çapı doğrudan ıslak jelin büzülmesi ile ilgilidir. Solvent, aşırı kritik (süper kritik) koşullar altında alındığında, jel şebekesi küçülmez ve aerojel adı verilen oldukça gözenekli, düşük yoğunluklu bir materyal üretilir [41]. Silika aerojeller son derece hafif, kırılgan malzemelerdir, ancak yine de ele alınması için yeterince güçlüdür. Sıklıkla şebeke bağlılığına ve aerojel yoğunluğuna bağlı olarak basınç dayanımı, gerilme mukavemeti ve elastik modülü çok düşüktür. Aerojel ağlar genellikle fraktal geometrik mimari olarak tanımlanır. Xerojel ve aerojel yapıları Şekil 1.19'da gösterilmiştir [40,41].

1.5. Fotopolimerizasyon

Kaplama teknolojilerinin hızla gelişmesi ile endüstriyel sektörde uçucu organik karbon içeren çözücülerin kullanımına getirilen sınırlamalar sonucu solvent bazlı kaplamaların pazar payı önemli ölçüde azalmakta ve alternatif çevre dostu sistemlerin, özellikle su bazlı, toz ve radyasyonla sertleşen (UV/EB) kaplamaların payı giderek artmaktadır [42].

Fotopolimerizasyon malzeme üretiminde kullanılan ve hızla gelişen proseslerden biridir ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Fotopolimerizasyon teknolojisi son derece ekonomik ve verimli bir süreç olmanın yanı sıra geleneksel termal polimerizasyon yöntemlerine kıyasla daha çevreci bir yöntem olduğundan plastik pazarındaki büyümesi genişlemeye devam etmektedir [43].

Isı yerine ışığın kullanımı; oda sıcaklığında yüksek reaksiyon oranı sağlaması, çözücü içermeyen formülasyonların kullanımına olanak vermesi, düşük enerji ihtiyacı duyması, uygulanacak yüzey alanı ve uygulama süresinin kontrol edilebilmesi ve kimyasal çeşitliliğe izin vererek farklı türlerdeki polimerlere uygulanabilme imkânı sunarak üstün özellikler sağlar. Işığın kullanımının sağladığı bu avantajlar sayesinde geleneksel filmler, baskılı devre kartlarının imalatı, optik fiberlerin için kaplamalar, kontak lensler ve diş hekimliği gibi birçok uygulama alanı bulmaktadır [43 -45].

Fotopolimerizasyon en basit haliyle tanımlanmak istenirse; spektrumun UV ya da görünür bölgesindeki dalga boyuna sahip ışık tarafından başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Fotopolimerizasyon belirli dalga boyundaki ışığı absorbe edebilen bileşikler tarafından başlatılır. Başlatma kaynağının dalga boyu ya da dalga boyu aralığı, monomer(ler), başlatıcı(lar) ve foto başlatıcılar, varsa pigmentler veya boyaları içeren reaktif bir sistem tarafından belirlenir [42].

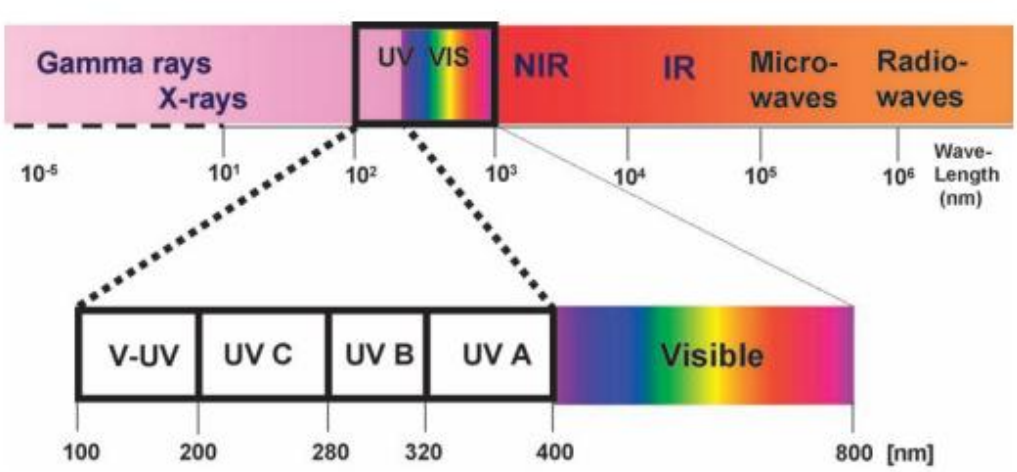
Başlatıcı ışığı emerek birtakım uyarılma, hidrojen absorbsiyon, ya da elektron transfer reaksiyonlarına uğrayarak aktif bir merkez üretir. Gerekirse reaksiyon karışımına az miktarlarda fotosensitayzır eklenerek etkin dalga boyu, çalışmak istenilen dalga boyuna kaydırılabilir. Bu durumda fotosensitayzır etkin dalga boyuna sahip ışığı emer ve uyarılmış hale gelir. Böylece foto başlatıcıyla reaksiyona girebilecek aktif katyon veya radikaller oluşturarak reaksiyonun başlamasını sağlar. Aktif merkezlerin üretiminden sonra fotopolimerizasyonda; büyüme ve sonlanma basamakları geleneksel (termal) polimerizasyon teknikleriyle aynı şekilde devam eder [42]. Işığın absorpsiyonu ile başlayan süreç ve meydana gelen fotokimyasal reaksiyonlar bölüm 1.5.1'de detaylı olarak incelenmiştir.

Fotopolimerizasyon gerçekleşen reaksiyon türüne göre iki kategoriye ayrılabilir; Fotokimyasal serbest radikal(örneğin akrilatlar) polimerizasyonu ve fotokimyasal katyonik(örneğin halka açılma reaksiyonları; epoksitler) polimerizasyon. Fotokimyasal

katyonik polimerizasyon yöntemi son yıllarda büyük önem kazanmış olsada, serbest radikal polimerizasyonu; akrilatlar, doymamış poliesterler ve poliüretanların formülasyonlarına kolayca uygulanabildiğinden endüstride daha geniş bir uygulama alanı bulmuştur [44].

1.5.1. Işığın Absorpsiyonu

Elektromanyetik radyasyon (ışınlar); fonksiyonel monomerler, oligomerler ve polimerler ile ilgili çeşitli işlemlerde enerji kaynağı olarak kullanılarak yeni kimyasal bağların oluşmasını sağlar.



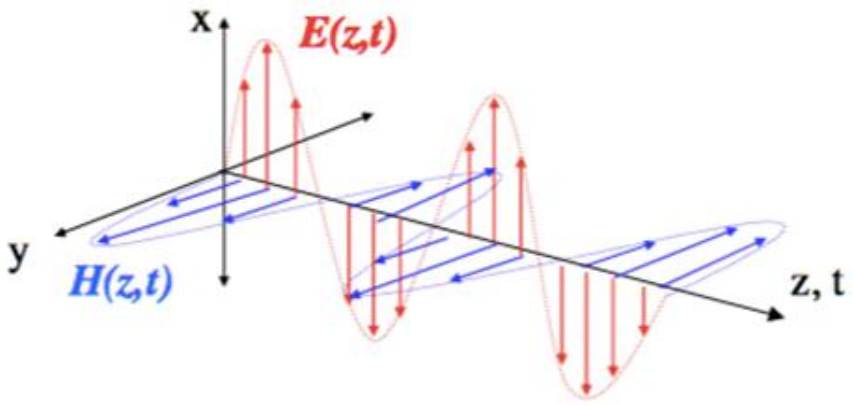
Şekil1.20. Elektromanyetik ışınların dalga spektrumu

Polimerik sistemlerde kullanılan ışık tipik olarak 200 ile 400 nm arasında uzanan ultraviyole tayf aralığında değişen dalga boylarına sahiptir. Bazı özel durumlarda, 750 nm'ye varan görünür bölgedeki dalga boylarını da içerebilmektedir [46].

Elektromanyetik spektrumda dalgalar şekil 1.20'de gösterildiği gibi, binalar büyüklüğündeki uzun radyo dalgalarından bir atomun çekirdeği kadar küçük kısa gama ışınlarına kadar geniş bir aralıkta değişiklik gösteren dalga boylarına sahip; elektrik ve manyetik alanda yayılan titreşimlerdir.

Hareket halindeki elektrik ve manyetik yükleri şekil 1.21'de de gösterildiği üzere titreşimler halinde elektromanyetik dalgayı meydana getirir. Elektromanyetik dalga mavi renk ile gösterilen bir elektrik alanı ve kırmızı renk ile gösterilen bir manyetik

alanın eşleşmesiyle oluşur. Elektromanyetik dalganın elektik ve manyetik alanları birbirine diktir ve koordinat çizgisi üstünde tek bir yönde ışık hızıyla hareket eder [46].



Şekil 1.21. Elektromanyetik dalganın manyetik alanı(H) ve elektrik alanı(E)

Elektromanyetik dalgalar, dalga boyları ile ifade edilebildiği gibi frekans ve enerjileri ile de ifade edilebilirler. Bir gamma ışınını enerjisiyle ve ya da bir ultraviyole dalgayı dalga boyuyla veya bir infrared dalgasını ise frekansıyla ifade etmek mümkündür. Enerji dalga boyu ve frekans arasındaki bağıntı:

$E = h\upsilon = h\,(c/\lambda) = h\,c\upsilon'$

Şeklinde ifade edilir.

Burada;

h = Planck sabiti, ($6{,}62620 \times 10^{-34}$ s)

υ = ışığın frekansı, (s^{-1})

λ = Dalga boyu, (A°; nm veya cm)+

c = Işık hızı, ($2{,}997925 \times 10^{8}$ $m.s^{-1}$)

υ'= Dalga sayısı (cm^{-1}) olarak belirtilmiştir.

Bu bağıntıdan da anlaşılacağı üzere absorbe edilmiş bir ışığın enerjisi frekansı ile doğru, dalga boyu ile ters orantılıdır [42, 47].

Fotokimyasal işleyiş küçük moleküllerde olduğu gibi polimerlerde de aynıdır. Grotthus-Draper Kanunu, bir ışığın fotonuabsorplanmadan fotokimyasal bir reaksiyonun gerçekleşemeyeceğini ifade eder. Belirli bir dalga boyundaki ışığı soğuran kromofor gruplar tarafından absorblanan ışığın yoğunluğu; Beer Lambert Kanunu ile açıklanır ve fotokimyasal tepkimenin verimliliği ile doğru orantılıdır.

$I = I0\ 10^{-\varepsilon cd}$

Bu eşitlikteki

I: Geçen ışının şiddeti

I_0: Gelen ışının şiddeti

ε: Molarabsorbtivite

c: Konsantrasyon

d: optik yol uzunluğu olarak tanımlanır.

Yukarıdaki eşitlikte optik yoğunluk ya da absorbans;

A = log (I/ I0) olarak alınırsa;

A= εcd bağıntısı elde edilir [48].

Bir fotokimyasal reaksiyonsüresince oluşan veya tepkimeye giren moleküller arasındaki ilişki ve belirli bir sürede soğurulan foton sayısı kuantum verimi; Q cinsinden belirtilir.

$$Q= \frac{Belirli\ işlem\ ile\ tepkime\ veren\ moleküllerin\ sayısı}{sistem\ tarafından\ absorbe\ edilen\ quant\ sayısı}$$

Kuantum verimi fotokimyasal reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde önemli yer tutar. Basitçe değinilmek istenirse Q=1 iken; soğurulan her foton bir fotokimyasal tepkime meydana getirir. Q>1 durumunda fotonlar zincirleme tepkime oluştururken Q<1 durumunda ise diğer işlemler ama fotokimyasal tepkimeye katılırlar [48,49].

1.5.2. Uyarılmış hal ve enerji dağılımı

Elektromanyetik ışımayı soğuran kromofor gruplar, elektronik olarak uyarılmış seviyelerde (hal) bulunurlar ve her uyarılmış seviye kendine özgü belirli bir yapı, enerji ve ömre sahiptir [50].

Belirli bir uyarılmış haldeki atom veya molekülün toplam enerjisi:

$E_t = E_e + E_v + E_r$

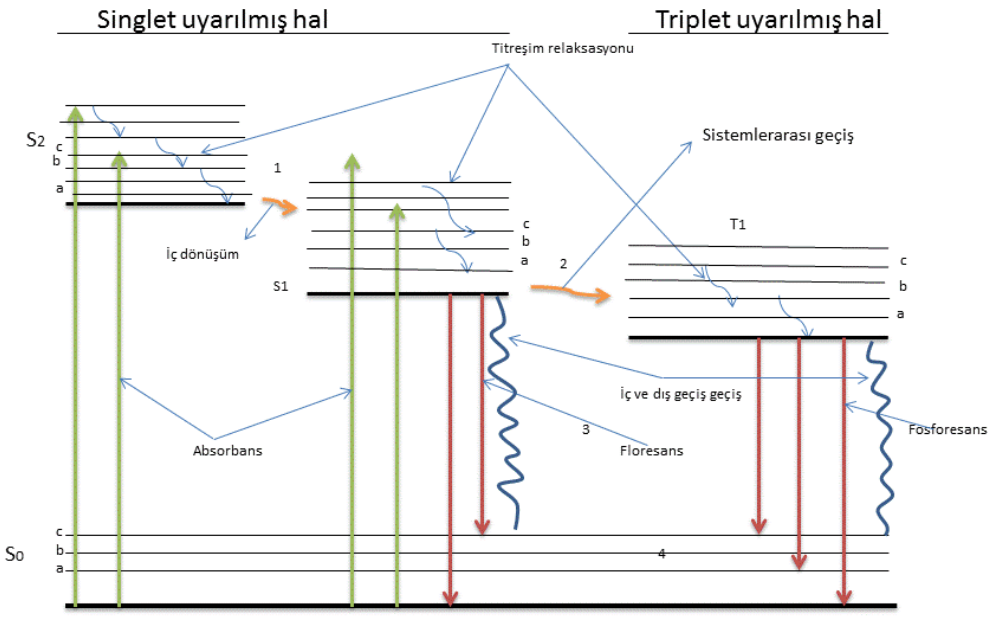
bağıntısı ile verilir. Bubağıntıda E_e elektronik uyarılma enerjisi, E_r dönme (rotasyon) enerjisi, E_v titreşim enerjisi şeklinde ifade edilmektedir.

$E_e >> E_v >> E_r$

Elektronik uyarılma enerjisi; rotasyon ve titreşim enerjilerinden daha büyüktür. Bu sebeple elektronik geçişler dalga boyu daha kısa olan; UV ve görünür bölge ışınlarıyla (200-800nm) meydana gelirken titreşim geçişleri IR ışınları (1000-1500nm) ile gerçekleşirler. Dönme geçişlerinin gerçekleşebilmesi için ise daha büyük dalga boylarındaki (10000-10000nm) ışınlara ihtiyaç duyulur [51].

Uyarılmış halde bulunan kromofor gruplar, enerjilerinin artmasından dolayı bir üst enerji seviyesine geçerler ve burada kararsız bir halde bulunurlar. Soğurulan ışığın enerjisini genellikle ısı şeklinde geri vererek temel enerji seviyesine dönerler. Bazı durumlarda ise temel enerji haline dönerken enerjisinin tamamını ya da bir bölümünü ışık şeklindedışarısalarlar. Bu durum fotolüminesans olarak adlandırılır. Işığın soğurulması sırasında kromofor gruplarda meydana gelebilecek enerji geçişleri ve fotofiziksel işlemler şekil 1.22'de Jablonski Diyagramında gösterilmiştir [48].

Jablonski Diyagramında dikey yön artan enerji seviyelerini ifade etmekte olup elektronik seviyeler kalın yatay çizgilerle belirtilmiş olup bu kalın çizgilerin üzerinde a,b,c ile belirtilen ince yatay çizgilerse bulunan halin titreşim enerji seviyelerini göstermektedir. S_o, S_1, ve S_2 sırasıyla molekülün singlet (temel hal), birinci ve ikinci uyarılmış tekli (singlet) halini tanımlamakta kullanılmıştır. T_1 ve T_2 ise triplet enerji seviyelerini ifade etmektedir [49, 51].



Şekil 1.22. Jablonski Diyagramı

1.5.3. Sistem içi dönüşüm ve sistemler arası geçişler

Temel halde tüm organik bileşiklerin elektron spinleri çifttir. Işığın soğurulması ile S_0 temel halde bulunan elektronlardan biri uyarılarak bir üst enerji seviyesine (S_1 veya S_2) geçer. Absorpsiyon olarak tanımlanan bu elektronik geçiş 10^{-15} saniye gibi kısa bir sürede gerçekleştiğinden Frank Condom prensibi gereğince çekirdeğin yer değiştirmesi dikkate alınamayacak kadar az olduğundan, molekülün S_0, S_1 ve S_2 seviyelerindeki geometrik yapısı değişmez kabul edilir. Bu sebeple S_0, temel halden, S_1 ve S_2 singlet geçişleri izinli geçişler olarak tanımlanır. Singlet temel enerji seviyesinden, Triplet enerji seviyesine geçişlerde ise elektronspin değiştirmek zorundadır bu sebeple bu geçişler izinsiz geçişler olarak tanımlanır. Triplet enerji seviyesine geçiş ancak uyarılmış singlet halin (S_1 ve S_2) bir triplet halle örtüşmesi sonucu gerçekleşir [50,52].

Molekül uyarılmış enerji düzeylerinden, singlet temel enerji düzeyine geçerken enerjisini; Işımasız ve ya ışımalı deaktivasyon seklinde kaybedebilir ya da uyarılmış moleküllerin radikal gruplar oluşturarak ayrışması ile fotokimyasal reaksiyonlar oluşturur. Aşağıda belli bir dalga boyundaki ışıkla uyarılma ve sonrasında gerçekleşebilecek enerji dönüşümleri verilmiştir [50].

$M+h\nu_1$------>M^* *(Absorpsiyon)*

M^* ----→$M+ h\nu_2$ *(ışımalı deaktivasyon)*

M^* ----→M+ ısı *(ışımasızdeaktivasyon)*

M^*-----→Z *(fotokimyasal reaksiyon)*

1.5.3.1.Işımasız Deaktivasyon

Işığın soğurulması ile oluşan molekülün elektronik enerji düzeyleri ile titreşim enerji düzeyleri birbirleriyle çakışacak kadar yakın konumlanmış ise enerjisini tamamen veya bir bölümünü ışımasız olarak atabilir. Bu işlemler ışımasız deaktivasyon şeklinde tanımlanır.

i. İç Dönüşüm;

Işık ile uyarılmış bir molekülün ışımasız olarak daha alt elektronik enerji seviyesindeki hale geçişi tanımlamaktadır. Bu dönüşümler molekül içerisinde gerçekleşirler.

$^1S^*_1$------→$^1S_0$ + *ısı*

Temel (singlet) enerji düzeyine geçişte, enerji moleküller arasındaki çarpışma yolu ile dışarıya ısı halinde verilir. Hız sabiti k_{IC} olarak tanımlanan iç geçişler 10^{-12} saniye gibi kısa bir sürede gerçekleşirler.

ii. Dış Dönüşüm;

Uyarılmış bir elektronik enerji düzeyinde bulunan molekül, ortamda bulunan çözücü molekülleri veya safsızlıktan kaynaklanan diğer moleküllerileetkileşerek sahip olduğu enerjiyi sönümlemesi olayıdır. Birinci uyarılmış singlet (S_1) ve triplet (T_1) enerji düzeylerinden, temel singlet enerji düzeyine geçişler iç geçişlerle meydana gelebildiği gibi dış geçişlerle de meydana gelebilir [50,52].

iii. Titreşim Relaksasyonu;

Absorblanan ışığın dalga boyuna bağlı olarak, uyarılmış bir elektronik enerji seviyesinde bulunan molekül, bir diğer titreşim enerji düzeyine çıkabilir fakat reaksiyon sırasındaki diğer çözülmüş moleküller ile etkileşmesi enerjisinde azalmaya sebep olur.

Relaksasyon süreci ortalama 10^{-14} saniyede gerçekleşir ve bu süre elektronik uyarılmış enerji düzeyindeki süreye kıyasla daha az bir sürede gerçekleştiğinden baskılanırlar [52].

iv. Sistemler arası geçiş:

Absorblanan ışıkla birlikte uyarılan molekülün birinci uyarılmış enerjidüzeyi (S_1) ile birinci uyarılmış triplet halinin (T_1) örtüşmesi sonucu gerçekleşir.

$$^1S_1^* \text{------}\rightarrow {}^3T_1^* + \text{ısı}$$

Bu durum uyarılan molekülün elektronunda spin değişmesine yol açar ve triplet enerji düzeyi ile çakışarak triplet enerji düzeyine geçer. Hız sabiti k_{isc} dir [47].

1.5.3.2. Işımalı Deaktivasyon

Işığın soğurulması ile uyarılmış olan bir molekül, sahip olduğu fazla enerjinin tamamını ve ya bir bölümünü ışık şeklinde salarak bir ışık emisyonuna sebep olur. Bu tip geçişler ışımalı deaktivasyon olarak adlandırılır. Işık emisyonu en düşük seviyedeki spin tekleşmesi sonucu meydana gelir [48,51].

i. Floresans

Uyarılmış birinci singlet enerjidüzeyinden (S_1) temel singlet enerji düzeyine izinli geçiş sırasında gerçekleşen ışık emisyonu olayıdır.

$$^1S_1^* \text{--}\rightarrow {}^1S_0 + h\nu_2$$

Ortalama olarak 10^{-8}saniyede meydana gelen elektronik bir geçiştir ve hızsabitik$_f$dir.

ii. Fosforesans

Triplet enerji seviyesinde (T_1) bulunan uyarılmış haldeki molekülün temel enerji seviyesine ışımalı bir şekilde geçişidir.

$$^3T^*_1 \text{---}\rightarrow {}^1S_0 + h\nu_3$$

Bu geçiş gerçekleşirken molekülün uyarılmış elektronunun spini temel enerji düzeyindeki elektronlar eş spine sahip olduğundan spinini değiştirmesi gerekir.

Busebepletemel hale geçiş yasaklı olarak tanımlanır. Fosforesans sırasındaki ışık yayımı 10^{-4}-10^{0} saniye aralığında bir sürede gerçekleşir ve hız sabiti k_p dir [47,51].

1.6. UV Işığı ile Sertleşebilen Sistemler

UV ışığıile sertleştirilebilen sistemler, maruz kalınan radyasyon sonucu çapraz-bağlanma gerçekleşen formülasyonlardır. Bilinen iki farklı tipte ışık ile sertleştirilebilen sistem mevcuttur. Bunlardan ilki ışığın absorbsiyonu ile çapraz bağlanma reaksiyonları veren ‘’Işığa duyarlı yüksek molekül ağırlıklı polimerler’’ ikincisi ise ışığın absorbsiyonu ile polimer reaksiyonları veren düşük molekül ağırlığına sahip ‘’fotopolimerize sistemler’’dir. Bu iki sistem genel bir tabir olarak fotopolimerler olarak adlandırılırlar.

Polimerizasyonun gerçekleşeceği formülasyonların bileşenleri fotoreaktif değildir. Polimerleşmenin gerçekleşebilmesi için sisteme, ışığı absorblayan ve uyarılarak reaksiyona girebilen bir bileşen eklenir. Bu reaksiyon son olarak polimerizasyon işlemini başlatan radikalleri oluştur. Işıkla uyarılabilen bu molekül ya da moleküler sistemler radikalikfotobaşlatıcı olarak tanımlanırlar. Radikaller direk olarak fotokimyasal reaksiyonlar sonucu ya da termal reaksiyonları takip eden primer fotokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşur [42].

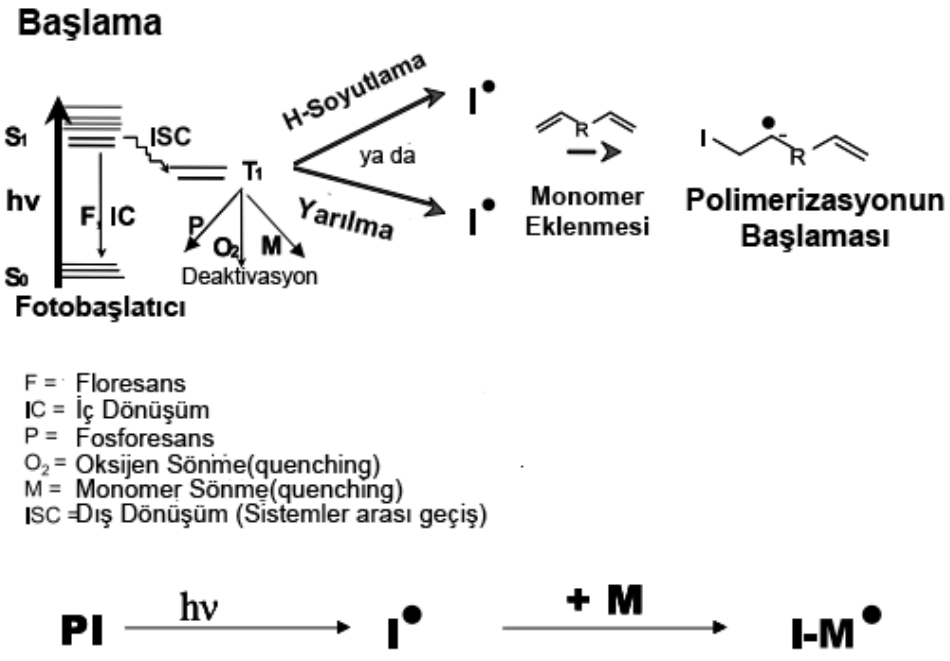
1.6.1. Serbest Radikalik Polimerizasyon ve Reaksiyon Mekanizması

UV kürleme mekanizması radikalik aktif merkezlerin oluşturulduğu başlama; aktif merkezlerin büyüyerek molekül ağırlığının hızlı bir şekilde arttığı çoğalma ve zincir üzerindeki aktif merkezlerin yok edilerek büyümenin durduğu sonlanma basamaklarından meydana gelir [46].

1.6.1.1.Başlama Basamağı

Işığın soğurulması ile uyarılan fotobaşlatıcıdaha yüksek bir singlet enerji seviyesine yükselir. Şekil 1.23’te gösterildiği gibi uyarılmış halde birden çok işlem gerçekleşebilir. Bunlardan ilkideaktivasyonun radyasyonsuz iç dönüşüm ve ısı açığa çıkması ile temel hale dönüş şeklinde ya dafloresans emisyonu ile gerçekleşir. İkincisi ise sistemler arası geçiş (ISC) ile uyarılmış triplet enerji düzeyine geçiştir. Fotokimyasal işlemler sonucu

serbest radikallerin oluşumu, molekülün singlet halinden ziyade iki eşleşmemiş elektrona sahip olduğu uyarılmış triplet halinde gerçekleşir.



Şekil 1.23. Foto-uyarılmış radikal oluşumunun Jablonski Diyagramı

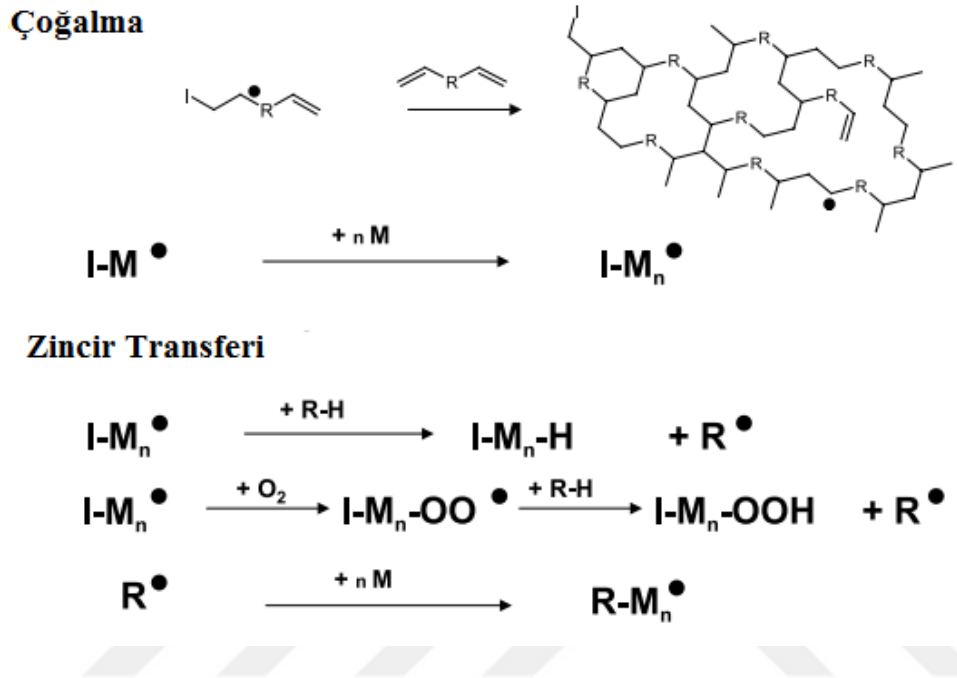
Radikallerin oluşumu, monomer söndürme, oksijen söndürme ve fosforesans gibi deaktivasyon işlemi ile yarışmaktadır. Triplet halde radikallerin oluşumu iki ana reaksiyon sonucu gerçekleşir; daha etkili bir yöntem olan α-bağının molekül içi parçalanması veya bir hidrojen atomunun moleküller arası soyutlanması (abstraksiyonu) [42].

Bu aşamadan sonra oluşan reaktif başlatıcı radikali, çevresinde bulunan vinil veya akrilatın çift bağına eklenerek monomerde yeni bir aktif merkez oluşturur. Işığın absorplanması ile gerçekleşen tüm bu işlemler, polimerizasyon reaksiyonun başlama basamağını oluşturur. Başlama basamağından sonra fotouyarılmış polimerizasyonda gerçekleşecek olan basamaklar radikal polimerizasyon basamaklarıyla aynıdır [46].

1.6.1.2. Çoğalma Basamağı ve Zincir Transferi Reaksiyonları

Bir zincir reaksiyonunda monomerik tekrarlanan birimlerin eklenerek polimer omurgası ürettiği basamaktır. Şekil 1.24'te görüldüğü üzere bir önceki basmakta oluşturulmuş foto-uyarılmış radikaller, bu basamakta hızlı bir şekilde yeni kovalent bağlar kurarak

polimer zincirin uzamasına olanak sağlarlar. Eğer reaksiyon ortamındaki foto-uyarılmış radikallerin miktarı yüksek ise, birbirlerine bağlanarak daha kısa polimer zincirlerin oluşmasına neden olurlar. Formülasyon hazırlanırken oluşan radikal sayısı dikkate alınmalıdır [42,46].



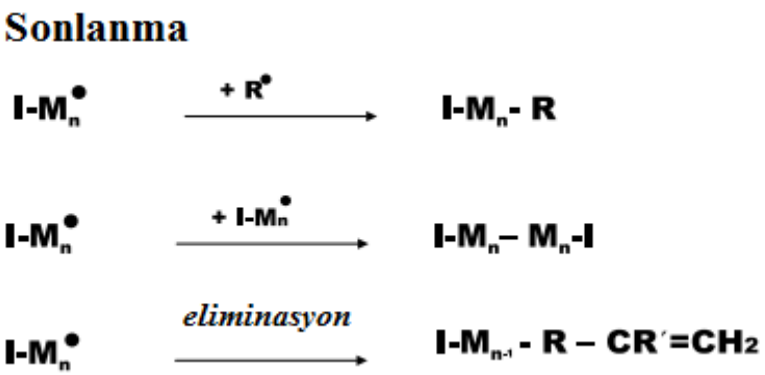
Şekil 1.24. Serbest radikal polimerizasyonu çoğalma ve zincir transferi basamakları

Çoğalma basamağında meydana gelen zincir transferi reaksiyonları, şekil 1.24'de gösterildiği gibi, büyüyen radikal zincirin başka bir monomer birimine eklenmediği, ancak komşu bir R-H grubunun hidrojenini çalması ile meydana gelir. Arta kalan serbest radikal büyüyen bir zinciri başlatarak diğer zincirin sonlanmasına açar. Radikallerin oksijen ile reaksiyonu inert koşullar altında yürütüldüğünde doğrusal polimerlerin polimerizasyonunda önemli bir rol oynamaz fakat kaplamaların sertleştirilmesi genellikle atmosferik koşullar altında gerçekleştirilir, bu nedenle oksijen girişimi önemli bir rol oynamaktadır [42].

1.6.1.3. Sonlanma Basamağı

Çoğalma aşamasında hızla büyüyen polimer zincirinin uzaması bir süre sonra durur. Reaksiyon ortamında bulunan radikaller kovalent bağlar kurarak aktifliklerini kaybederek çeşitli yollarla polimerizasyonun sonlanmasına neden olurlar. Polimerleşme işleminin tamamlanması şekil 1.25'te gösterildiği üzere iki aktif ucun birleşmesi

disproporsyonlaşma ve eliminasyon yoluyla gerçekleşebileceği gibi zincir transferi ya da safsızlıklara bağlı olarakta sonlanabilir ve bu durumlar reaksiyonun verimine göre çeşitli oranlarda meydana gelebilir [42,53].



Şekil 1.25. Serbest radikal polimerizasyonu sonlanma basamağı

1.6.2. UV ışığıyla sertleşen sistemlerin bileşenleri

UV kürleme teknolojisi, reaktif bir sıvı formülasyonun katı bir kaplama filmine foto-başlatılmış hızlı dönüşümü üzerine kuruludur. Başlatan tür bir katyon, bir anyon veya bir radikal olabilir. UV ile sertleşebilen kaplamaların büyük çoğunluğu radikal üreten foto-başlatıcıları temel alır. Bu formülasyonların radikal polimerizasyona dayanan temel bileşenleriise şöyledir:

• Kaplamanın arzulanan özelliklerine bağlı olarak seçilebilen idare eden, birden fazla polimerleştirilebilen çift bağ içeren ***Reaktif Reçineler***,

• Formülasyonun viskozitesinin ayarlanmasından sorumlu olan kopolimerleştirilebilir ***Monomerik Seyrelticiler***,

• ***Foto başlatıcılar***,

ve gerekli olduğu durumlarda bu 3 ana bileşene ek olarak, yüzey aktif katkı maddeleri, kayma katkı maddeleri, dolgu maddeleri, pigmentler, ışık dengeleyicileri vb. maddeler sisteme eklenebilmektedir [42].

1.6.2.1. Reaktif Reçineler

Serbest radikal foto-kürleme sistemlerinde genellikle doymamış karbon-karbon çift bağlı oligomerler reaksiyon karışımının ana bileşenini oluştururlar. Oligomerler bir filmin ana özelliklerinden sorumludur. Serbest radikal reaktif merkez, oligomer ile reaksiyona girerek karbon-karbon çift bağını açar ve büyüyen ağa bir molekül ekleyerek reaksiyona girer. UV- kürleme işleminde kullanılan reçineler 3 ana başlık altında toplanabilir;

(1) Doymamış polyesterler,

(2) Akrilat sistemleri; akrilatlı polyester, akrilik epoksi reçine, akrilatlı üretanlar (hem alifatik hem de aromatik), akrilik silikon reçineler, akrilatlı polieter, akrilatlı melaminler, akrilik yağlar, N-vinil üretanlar,

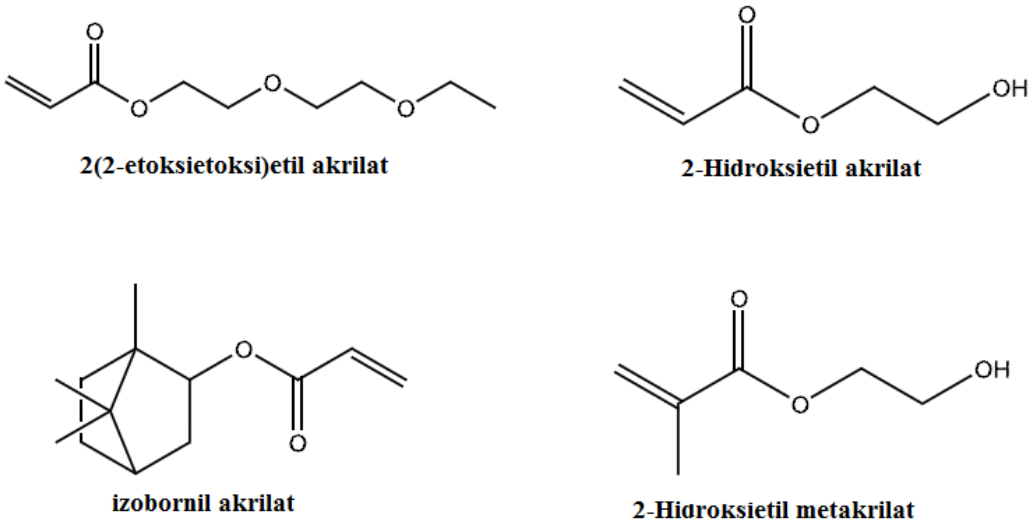
3) Tiyol-en sistemleri [43,54].

UV ışığıyla sertleşen kaplamalarda ilk zamanlarda doymamış polyesterlerin stirenlerle karışımlarına dayanıyordu. Tek başına doymamış polyesterler UV ışınıyla kürleşebilmelerine rağmen yüksek viskoziteye sahip olduklarından sisteme strienler ilave edilerek düşük maliyet ve hızlı kür oranına kavuşarak kaplamanın endüstride uygulanması kolaylaştırılmıştır. Bununla birlikte, stirenin yüksek uçuculuğu bu kaplamaların geniş uygulama alanını sınırlamıştır [55,56].

Günümüzde ise endüstride UV ile sertleşen kaplamalar, tek işlevli akrilatlar, çok fonksiyonlu akrilatlar ve farklı molekül ağırlıklı akrilatlanmış oligomerler dahil olmak üzere akrilik reaktiflere dayanmaktadır. Burada "akrilatlar" terimi hem akrilatları hem de metakrilatları temsil etmektedir. Tek işlevli akrilatlar, kaplamanın viskozitesini düşürmek için çoğunlukla reaktif seyrelticiler olarak kullanılan düşük film viskoziteli bileşiklerdir, bu da kaplama uygulaması ve film oluşum süreci için elverişlidir. En sık kullanılan monofonksiyonel akrilatların bazıları Şekil 1.26'da gösterilmektedir.

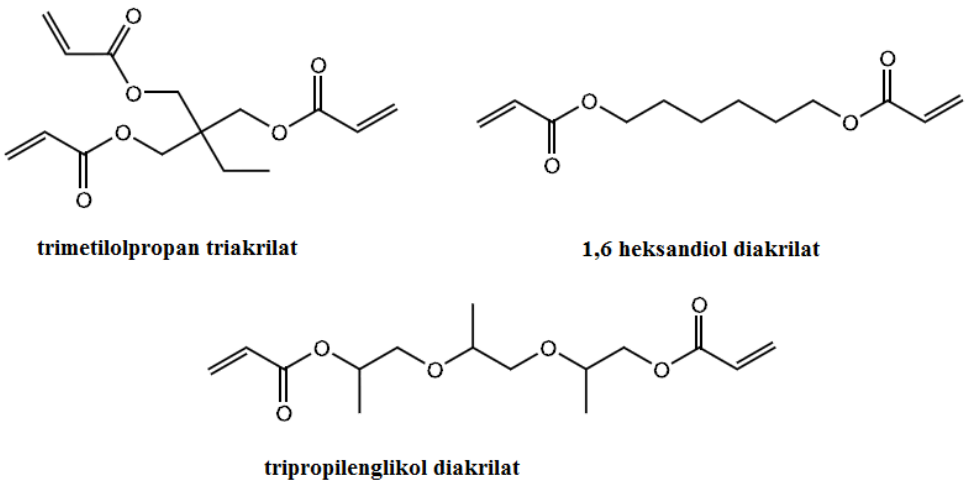
2(2-Etoksietoksi)etil akrilatların ortam sıcaklığında çok düşük viskoziteye sahip olmalarından dolayı izobornil akrilatlar hem viskoziteyi düşürdüğü hemde kaplamaların Tg'sini arttırdığından endüstride tercih sebebi olmuşlardır. 2-hidroksietil akrilatlar ve 2-hidroksietil metakrilatlar, üretan akrilatları oluşturmak üzere izosiyanatla sonlanan

oligomerler ile reaksiyona sokmak için kullanılabilen hidroksil gruplarına sahiptirler fakat sahip oldukları yüksek toksisite kullanımlarını kısıtlamaktadır [56].



Şekil 1.26. UV ile sertleşebilen kaplamalar için yaygın olarak kullanılan monofonksiyonel akrilatlar

Çok işlevli (multifonksiyonel) akrilatlar ise poli-işlevselliklerinden ötürü kür hızını ve çarpaz bağlanma yoğunluğunu arttırmak için kullanılan nispeten düşük viskoziteli moleküllerdir. Endüstride sıkça kullanılan multifonksiyonel akrilatlar şekil 1.27'de gösterilmiştir [55,57].



Şekil 1.27. UV ile sertleşebilen kaplamalar için yaygın olarak kullanılan multifonksiyonel akrilatlar

Akrillenmiş oligomerler ise yapışma, sertlik, aşınma direnci gibi kaplama özelliklerinin çoğuna katkıda bulunurlar. üretan akrilat ve akrilatlı epoksitler, UV ile sertleşebilen kaplamaların hazırlanmasında ağırlıklı olarak kullanılır. Bu çalışmada üretan akrilat esaslı reçinler sentezlenmiş olup Bölüm 2.3'te detaylı biçimde anlatılmıştır.

1.6.2.2. Reaktif Seyrelticiler

Viskoziteyi ayarlamak için kullanılanreaktif seyrelticiler;monomerler, oligomerik akrilatlar veya vinil eterler olarak sıralanabilir. Stiren, N-vinil pirolidon gibi monomerler ve akrilik asit monomerlerinin tek işlevli esterleri en iyi seyrelticiler olup yüksek uçuculuk, güçlü koku, yanıcılık ve cilt tahrişi gibi özelliklere sahiptirler. Mono fonksiyonel izobornil akrilat veya trimetilol propan formal monoakrilat, çapraz bağlanma veya daha düşük çapraz bağlanma yoğunluğu arasında yüksek molekül ağırlığına sahip olarak geliştirilmiştir. Bu özellik daha iyi esneklik, düşük koku ve düşük uçuculuk ile sonuçlanır. Tripropilen glikol diakrilat (TPGDA), trimetilolpropan triakrilat (*TMPTA*), propoksile gliserol triakrilat (GPTA, OTA480 gibi) ve heksandiol diakrilat (HDDA), çok fonksiyonlu monomerlerin bazı tipleridir ve akrilik asit ile polioller arasındaki esterifikasyon reaksiyonları sonucu meydana gelirler fakat payları çok azdır. Pentaerythritol tetraakrilat (PTA) veya dipentaerythritol heksakrilat (DPHA), daha yüksek fonksiyonel akrilatlardır ve az miktarlarda, katkı maddeleri olarak kullanılırlar. Küçük bir miktarda kullanımı çapraz bağlanma yoğunluğunu değiştirebilir ve sert fakat kırılgan filmlerin oluşmasına neden olur. Mono- veya difonksiyonel epoksitler ve vinil eterler ağırlıklı olarak katyonik polimerizasyonda reaktif seyrelticiler olarak kullanılırlar [26].

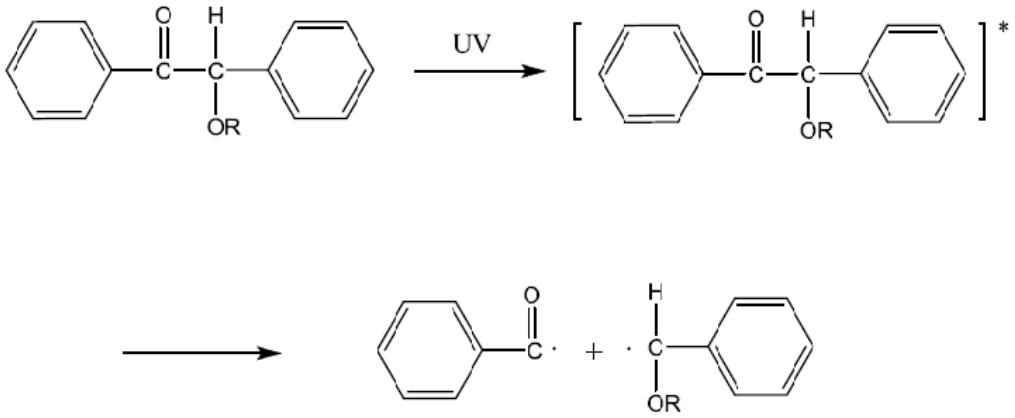
1.6.2.3. Fotobaşlatıcılar

Serbest radikal UV sertleşebilen kaplamalarda önemli bir rol oynayan fotobaşlatıcılar, ışığın absorplanması ile meydana gelen bir dizi fotokimyasal işlemden sonra serbest radikaller oluşturulmasını sağlayan ve genellikle 1-5% oranında reçineye eklenen bileşiklerdir. Serbest radikallerin oluşumu sırasında meydana gelen fotokimyasal işlemler bölüm 1.6.1.1'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.Fotobaşlatıcı seçimi yüksek molar sönüm katsayısı, yüksek miktarda verim ve monomerlerin monomer radikallerin yüksek reaktivitesine bağlı olarak seçilir [42].

Serbest radikalik polimerizasyonda kullanılmakta olan fotobaşlatıcılar I.tip ve II.tip olmak üzere ikiye ayrılırlar.

I.Tip Fotobaşlatıcılar

Norrish 1 tip olarakta adlandırılan α-bölünme tipi fotobaşlatıcılar UV ışınları ile doğrudan etkileşerek, tek moleküllü bölünme reaksiyonları sonucu serbest radikal oluştururlar. Işık fotonunun absorpsiyonu ile bu moleküller α veya β konumunda iki serbest radikal oluşturacak şekilde ayrışırlar ve II. tip fotobaşlatıcılara göre daha yüksek etkinliğe sahip olduklarından endüstride daha çok kullanım alanına sahiptirler şekil 1.28'de gösterilen Benzoin türevleri, asetofenon türevleri ve açilfosfin oksitler örnek olarak gösterilebilir [57].

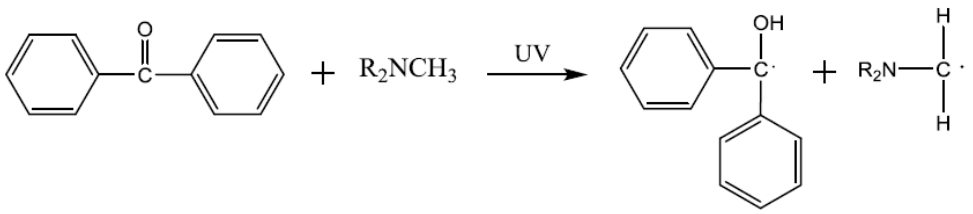


Şekil 1.28. Benzoin eterin homolitik kırılması

II.Tip Fotobaşlatıcılar

Bimoleküler fotobaşlatıcılar olarak bilinen II.tip fotobaşlatıcılar, benzofenonlar veya tioksanlar gibi aromatik ketonlar ve hidrojen vericilerden oluşur. UV radyasyona maruz bırakıldığında aromatik ketonlar hidrojen vericilerinden hidrojeni soyutlayarak kaplama reçinelerinin polimerizasyonunu başlatabilen reaktif radikaller oluştururlar.

Şekil 1.29'da gösterildiği üzere bu başlatıcılar, uyarılan hallerinde radikaller üretmek için ikinci bir yardımcı başlatıcı (co-initiator) molekül ile etkileşime girerek serbest radikal oluştururlar [42,57].



Şekil 1.29. Bimoleküler fotobaşlatıcıların fotolizi

1.6.3. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları

UV ışığı ile sertleşebilen kaplamateknolojisi, geleneksel kaplama teknolojilerinden belirgin olarak farklıdır. Neredeyse ara kür ve çözücü madde olmaması, birkaç saniye içinde kuru ve tam kürlenmiş film elde etmeyi sağlamasının yanında sertleşen yüzeyler hemen işlenebilir ve basılı mallar hemen kaplanabilir, kabartılabilir, kaplanmış yüzeyler zımparalanabilir, tekrar katlanabilir, yapıştırılamaz ve bekleme süresi olmadan monte edilebilir. Olmadan Radyasyon kürü, düz (iki boyutlu) yüzeylerde kaplamaları iyileştirmek için ideal bir teknolojidir. Özellikle alt tabaka, grafik sanat uygulamaları ve ahşap kaplama uygulamalarında olduğu gibi bir uygulama bandı boyunca bir konveyör bandı üzerinde hareket ettirildiğinde, bir radyasyon sertleştirme ünitesinin kurulumu ve çalışması kolaydır. Endüstride kullanıldığında; enerji tasarrufu (genelde oda sıcaklığında hızlı kürlenme), yüksek üretim hızı, küçük alan gereksinimleri gibi ekonomik avantajlarının yanında; genellikle solventsiz formülasyonların hazırlanması, kolay geri dönüştürme imkânı (atık azaltma) ve enerji tasarrufu gibi ekonomik avantajları ve düşük sıcaklıkta çalışma, yüksek ürün dayanıklılığı, uygulama çeşitliliği, yüksek çizilme direnci ve kimyasal direnç, leke ve çözücü direnci gibi performans avantajlarına sahiptir [42,58].

Bunun yanında malzeme maliyetleri, stabilizatörlerinin varlığında UV kürlenmesi yavaşlaması, yüzeydeki oksijen inhibisyonu (birçok radikal kür sisteminde), neme duyarlılık (katyonik kür sistemi) gibi sakıncalara sahiptir. Geleneksel kaplama teknolojisine kıyasla. UV Işığıyla sertleşebilen kaplamaların Avantajları ve sakıncaları su şekilde sıralanabilir.

Avantajlar

- Çok hızlı kür hızı
- Zaman ve maliyet tasarrufları
- Uçucu solventlerin (VOC) yokluğu, sıfıra kadar düşük VOC emisyonu
- Sertleşmiş filmler üstün direnç özelliklerine ve parlaklığa sahiptir
- Kürle için azaltılmış enerji tüketimi (çevre ve maliyet)
- UV ünitesi durumunda nispeten küçük sermaye yatırımları
- Az yer gereksinimi (özellikle UV üniteleri için)
- Isıya duyarlı yüzeylerde uygulama mümkün olması
- Kaplama/mürekkep ışınlamadan önce kurumaması (makine durması durumunda sorun olmaz, kolay temizlenebilir ve kolay geri dönüştürülebilir)

Dezavantajları

- Üç boyutlu hedeflerin iyileştirilmesi, komplekssertleştirme üniteleri (gölge alanlar) gerekmesi
- Bazı ham maddelerde cilt tahrişine sebep olması
- Çok mat kaplamalar elde etme zorluğu ve özellikle metal veya bazı plastik yüzeylere yapışma
- Yüksek film kalınlıklarında yüksek pigmentasyon seviyelerinin sertleşme problemleri oluşturması
- Kuruma kür formülasyonlarının doğal viskozitesinin bazı uygulama yöntemlerinde oda sıcaklığında gerçekleştirilememesi
- Kürleme birimini çalıştırmak ve bakım yapmak nitelikli personel gerekmesi, kısmen yüksek hammadde maliyetleri ve Elektron Beam teknolojisine kıyasla nispeten yüksek yatırım maliyetleri [58].

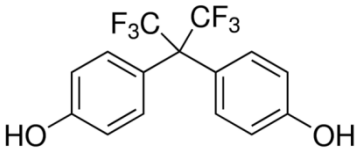
BÖLÜM II

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında gerekli olan tüm kimyasallar ve kullanılan kimyasalların genel özellikleri ile tedarik eden firmalar aşağıda listelenmiştir.

Hekzaflorobisfenol A

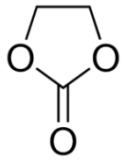


Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılan kimyasal; Alfa Aesar firmasından temin edildi.

Molekül Ağırlığı:336,23 g/mol Kapalı Formülü: $C_{15}H_{10}F_6O_2$

Saflık: %97

Etilen Karbonat

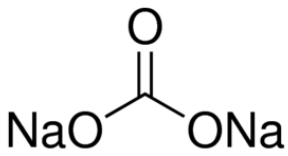


Aldrich firmasından temin edilen kimyasal saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 88,06 g/mol Kapalı Formülü: $C_3H_4O_3$

Saflık: %98 Yoğunluk: 1.321 g/cm^3

Sodyum karbonat

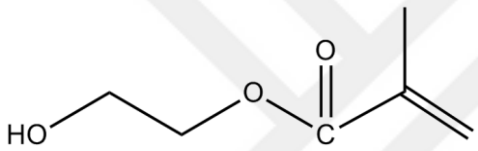


Merck firmasından temin edilen kimyasal herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 105,99 g/mol Kapalı Formülü: Na_2CO_3

Saflık(%): 99 Erime Noktası: 85°C

2- Hidroksietil metakrilat (HEMA)

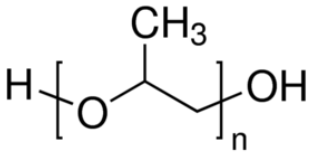


Merck firmasından temin edilen kimyasal herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 130,15g/mol Kapalı Formülü: $C_6H_{10}O_3$

Saflık:%98 Yoğunluk: 1.073 g/cm^3

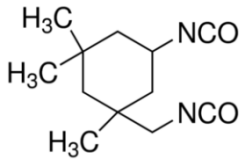
Lupranol 1100 (LP 1100)



BASF firmasından temin edilen bu kimyasal molekül ağırlığı 1100 g olan bir polietilen glikoldur. Vakum etüvünde bir gün boyunca 120^{o}C'de kurutma işlemi uygulandıktan sonra kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 1100 g/mol Yoğunluk: 1.00 g/cm^3

İzoforon Diizosiyanat (IPDI)

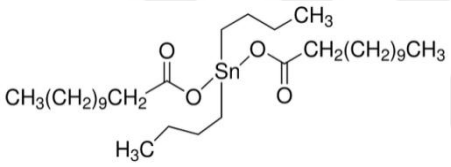


Alfa Aesar firmasından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Kapalı Formülü: $C_{12}H_{18}N_2O_2$ Yoğunluk: 1.062g/cm^3

Kaynama noktası: 158 °C Molekül ağırlığı: 222,3 g/mol

Dibutiltindilaurat (DBTDL)

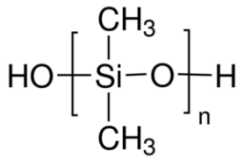


Sigma-Aldrich firmasından alınan kimyasal, katalizör olarak herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 632 g/mol Kaynama noktası: 22–24 °C

Kapalı Formülü: $C_{32}H_{64}O_4Sn$

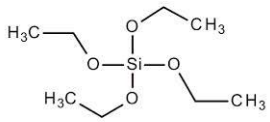
Polidimetil siloksan (PDMS)



Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Ortalama Molekül Ağırlığı: 550 g/mol Yoğunluk: 0.95 g/cm^3

Tetraetil-ortosilikat (TEOS)

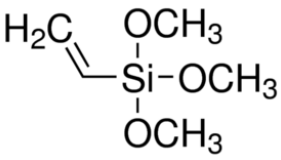


Merck firması tarafından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 208,33 g/mol Kaynama noktası: 22–24 °C

Kapalı formülü: $(C_2H_5O)_4Si$ Yoğunluk: 0.94 g/cm^3

Viniltrimetoksisilan

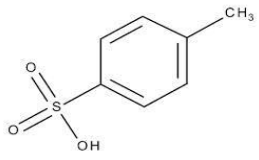


Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 148,23 g/mol Yoğunluk: 0.968 g/cm^3

Kapalı formülü: $C_5H_{12}O_3Si$

ρ-toluensülfonik Asit

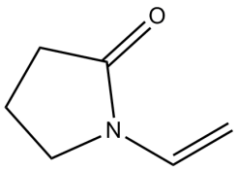


Fluka firmasından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 190,22g/mol Kapalı Formülü: $C_7H_8O_3S$

Saflık: %98

N-vinil -2-pirolidon (NVP)

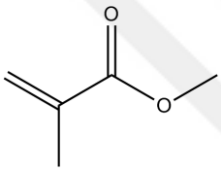


ISP firmasından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 111,14 g/mol Saflık: %97

Kapalı formülü:C_6H_9NO

Metil metakrilat (MMA)

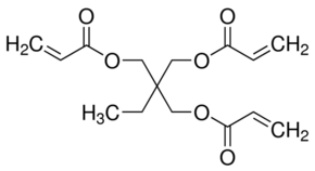


Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilen kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı 100,12 g/mol Saflık: %99

Kapalı formülü: $C_5H_8O_2$

Trimetilolpropan triakrilat(TMPTA)

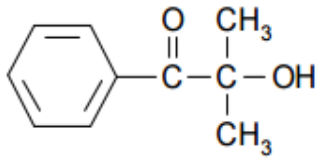


Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilen ve inhibitör olarak 600 ppm hidrokinon içeren kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı 296,32 g/mol Yoğunluk: 1,1 g/cm^3

Kapalı formülü: $C_{15}H_{20}O_6$

Darocur 1173 (DR1173)



Ciba Specalty Chemicals firması tarafından temin edilen fotobaşlatıcı herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı 164,2 g/mol Yoğunluk: 1.08 g/cm^3

Kapalı formülü: $C_{10}H_{12}O_2$

Laromer 8981 (LR8981)

BASFfirması tarafından temin edilen poliester akrilat esaslı kimyasal herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı. Yoğunluk: 1.15 g/cm^3

Aseton

Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Formülü: C_3H_6O Yoğunluk: 0,79 g/cm^3

Kaynama noktası: 56 °C Molekül ağırlığı: 58,08 g/mol

Diğer kimyasallar: Deneysel çalışmalar sırasında yukarıda sıralanan kimyasallar dışında farklı amaçlarla deiyonize su, sodyum bikarbonat, metanol vb. gibi kimyasallar da kullanılmıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aletler

FT-IR Spektrofotometre

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

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış kaplama materyallerinin termal özelliklerini incelemek için PerkinElmer STA 6000 markalı TGA cihazı kullanıldı.

Çekme-Kopma Cihazı (Tensile Tester)

Serbest filmlerin elastik modülü, kopma uzama ve mukavemetini ölçmek için Zwick Rolle markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı.

Parlıklık Ölçme Cihazı (Glossmeter)

BYK-Gardner (Micro-TRI) parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak 20^{o}, 60° ve 85°'de kaplamaların parlaklıkları ölçüldü.

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Malzemelerin hidrofobik özelliklerini incelemek için, su damlaları ile olan temas açıları Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak ölçüldü.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Malzemelerin Tg değerlerini belirlemek için Perkin Elmer DSC Pyris Diamond markalı cihaz kullanıldı.

Çapraz Kesme- Yapışma Testi (Cross Cut Tester)

Kaplamaların yüzeye yapışma verimlerini test etmek için Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit kullanıldı.

Teflon Kalıp ve Pleksiglass Plakalar

Serbest filmleri hazırlamak için 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında hücreleri bulunan teflon kalıp ve Kaplama malzemelerinin kaplanması için 70 mm x 70 mm x 1 mm ebatlarında pleksiglass plaka yüzeyleri kullanıldı.

UV Lamba

Farklı fomülasyonlarda hazırlananan materyallerin serbest radikalik polimerizasyon ile sertleştirmek için Osram firmasına ait Ultrawit 300 model, 300Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Sentezlenen maddelerin moleküler yapılarının aydınlatılması için NMR spektrumları (DMSO-d_6) 400 MHz Mercury VX400 BB markalı NMR cihazı kullanıldı

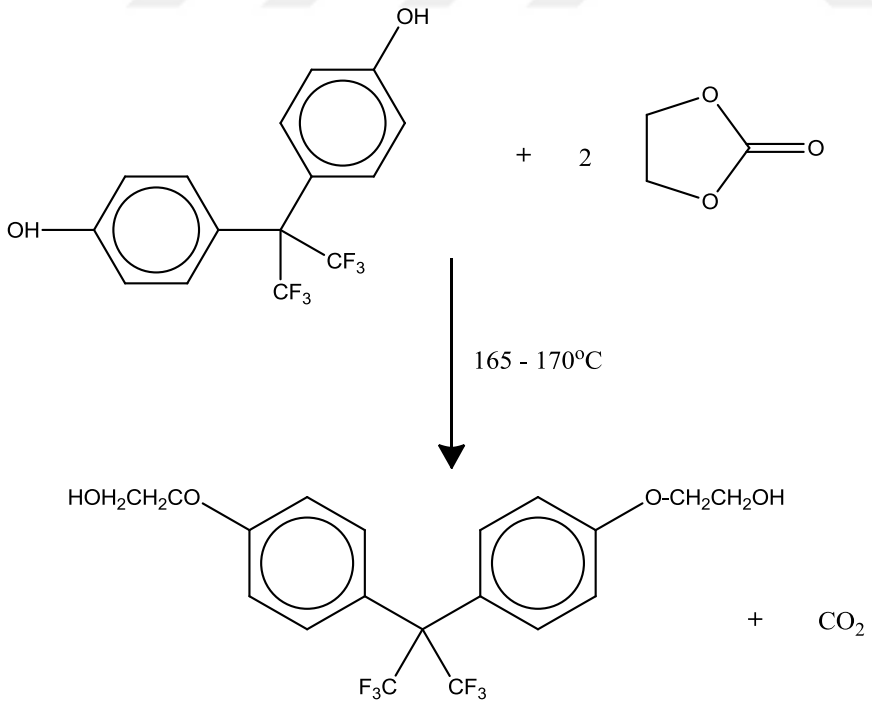
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan malzemelerin morfolojisini tespit etmek için, sıvı azot altında kırılan ve kırık yüzeyleri platinle kaplanan serbest filmler JEOL markalı JSM-5910LV model SEM cihazı kullanılarak görüntülendi.

2.3. Deneysel Yöntemler

2.3.1. 2,2-bis(4-β-hidroksietoksi) fenil 6F propan (*HEPFA*) Sentezi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve azot girişi ile donatılan 500 ml'lik yuvarlak dipli balona; 0.14 mol (47.55g) Hekzaflorobisfenol A ve 0.28 mol (24.9g) etilen karbonat ve katalizör görevi üstlenen 0.07g sodyum karbonat yüklendi. Daha sonra reaksiyon karışımı kademeli bir şekilde sıcaklığı 165-170^0 C ye gelene kadar ısıtıldı ve reaksiyon 4 saat sonunda tamamlandı. Reaksiyona girmemiş olan etilen karbonatın uzaklaştırılabilmesi için elde edilen ürün distillenmiş su ile birkaç defa yıkandıktan sonra elde edilen amorf madde vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon verimi %90 olarak hesaplandı.



Şekil 2.1.*HEPFA* Sentezi

2.3.2. Poliüretan Akrilat Reçine (B-PUA) Sentezi

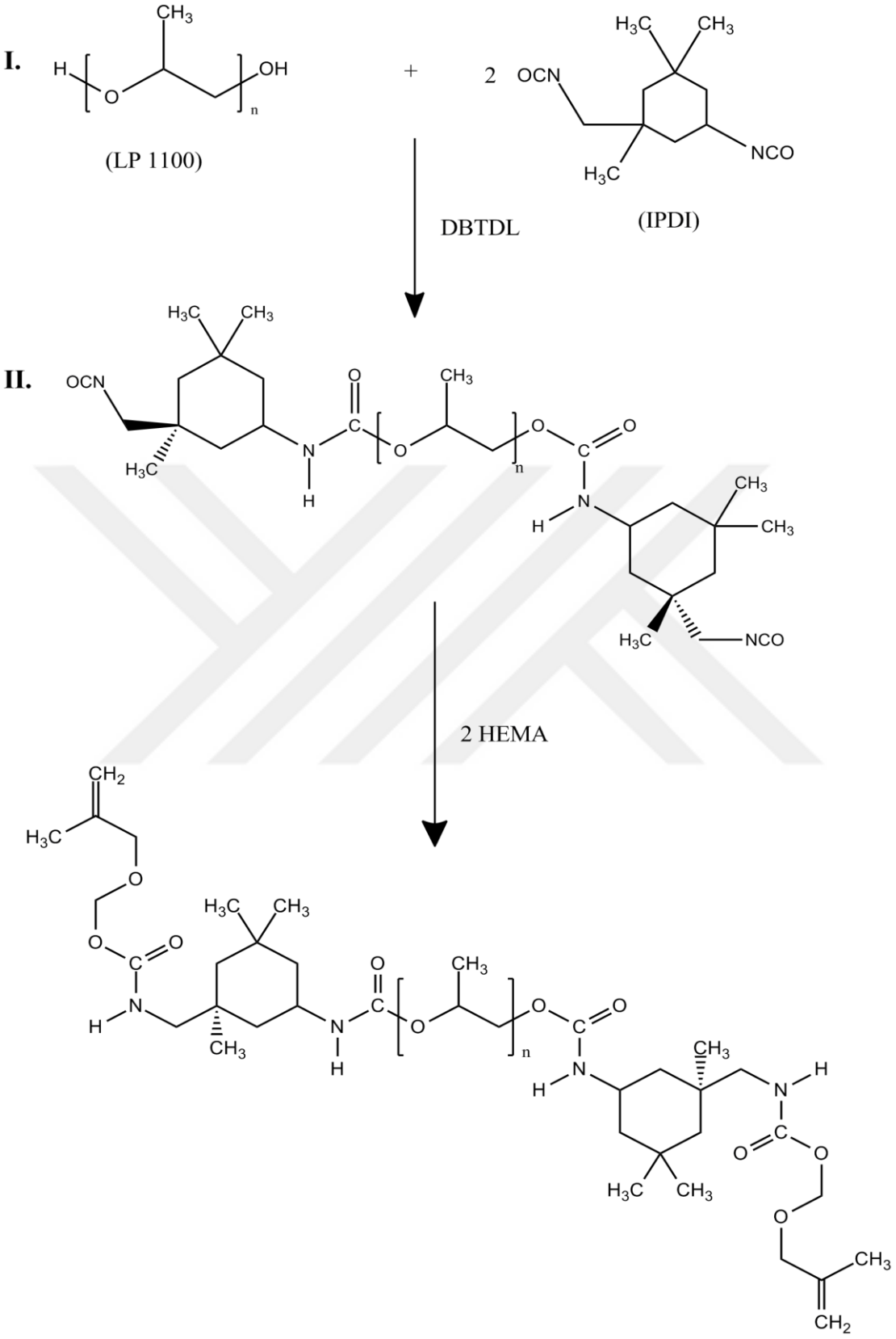
İki adımda gerçekleştirilen poliüretan akrilat esaslı reçine sentezinde; öncelikle Lupranol 1100 (LP1100, 1 mol eşdeğer), izoforondiizosiyanat (IPDI, 2 mol eşdeğer) ile reaksiyona sokularak diizosiyanat sonlu ön polimer elde edildi. İkinci aşamada ise elde edilen önpolimer HEMA ile reaksiyona sokularak poliüretan akrilat (B-PUA) oluşturuldu. Sentez sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sekil 2.2'de gösterilmiştir.

2.3.2.1. Poliüretan Önpolimer Sentezi

3 boyunlu 500 ml'lik balon; mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, damlatma hunisi, azot girişi ve kalsiyum klorür tüpü ile donatıldı. Sistem azot gazı altında flaşlama yöntemiyle nemden arındırıldıktan sonra 15 ml asetonda çözülen 0.03mol (33g) LP1100 balona yüklendi. Damlatma hunisi yardımıyla 15 ml aseton içerisinde çözülen 0.06 mol (13.34g) IPDI 2 saat içerisinde kontrollü bir şekilde balona yüklendikten sonra 4 damla DBTDL eklendi. Reaksiyon sıcaklığı kademeli olarak 1 saat içerisinde arttırılarak 60^{o}C'ye yükseltildi.6 saat sonunda tamamlanan reaksiyon, FT-IR spektrumu yardımı ile -OH bandının kaybolması ve karakteristik izosiyanat pikinin gözlemlenmesiyle doğrulandı. Gerçekleştirilen reaksiyon şekil 2.2.I'de gösterilmiştir.

2.3.2.2. Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi

İkinci aşamada reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra 15 ml asetonda çözülen 0.06 mol HEMA damlatma hunisi yardımı ile 2 saat içerisinde damla damla balona yüklendi. Yükleme tamamlandıktan sonra sıcaklık kontrollü bir şekilde arttırılarak 50^{o}C'ye yükseltildi. Reaksiyon süresince belirli aralıklarla gözlemlenen FT-IR spektrumu yardımı ile izosiyanat pikinin tamamen kaybolduğu gözlemlenerek reaksiyon 5 saat sonra sonlandırıldı. Oda sıcaklığına getirilen reçine buzdolabında saklandı. Gerçekleştirilen reaksiyon şekil 2.2.II'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Poliüretan Akrilat Esaslı Reçine (*B-PUA*) Sentezi (I. I.Önpolimer Sentezi, II. Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi)

2.3.3. HEPFA İçeren Poliüretan Akrilat Reçine sentezi

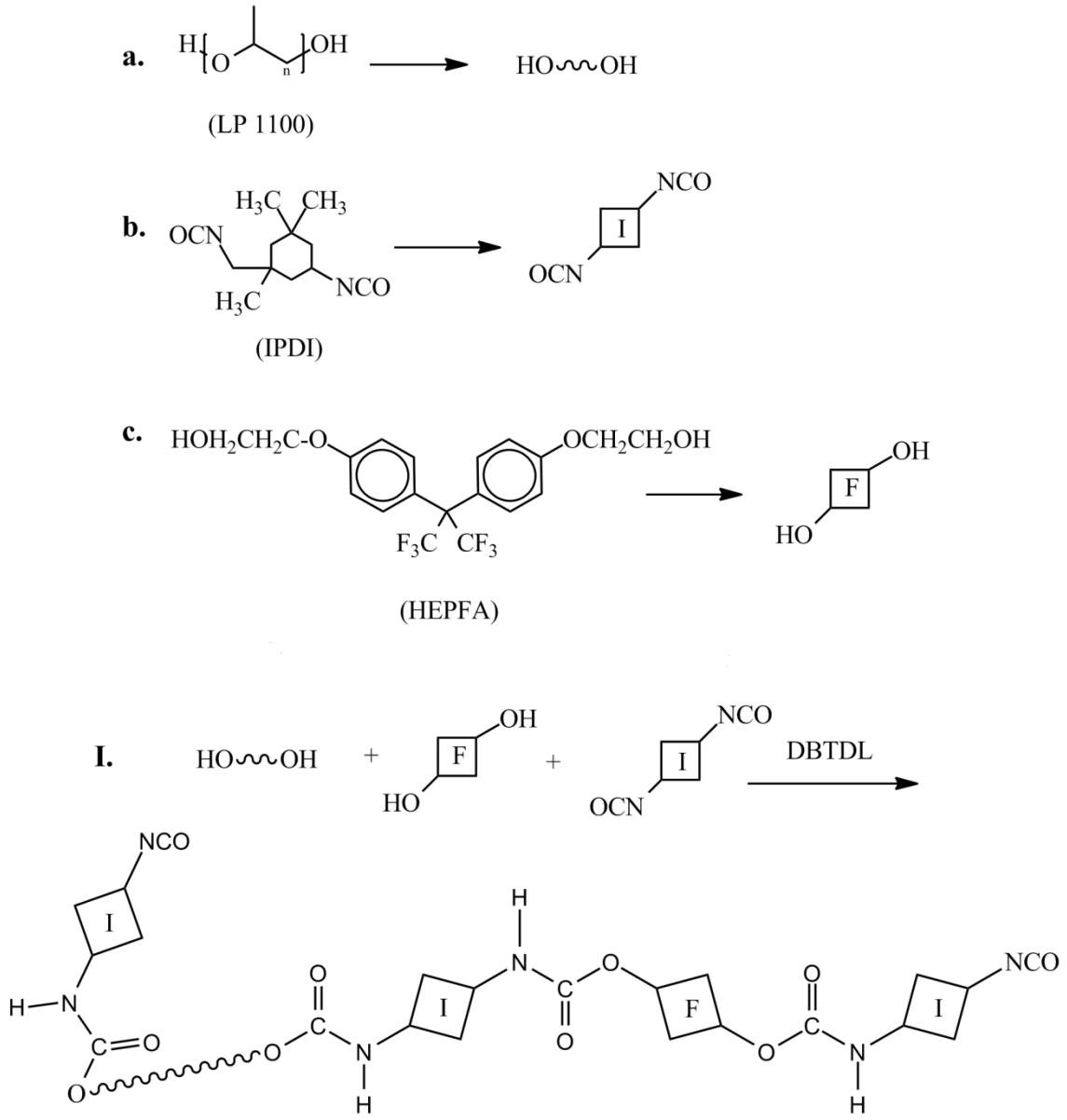
İki adımda gerçekleştirilen sentezde edilecek olan reçineler, 20% ve 40% HEPFA monomeri (*H20-PUA, H40-PUA*) içerecek şekilde tasarlandı. Sentezde kullanılan reaktant miktarları Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. HEPFA içeren Poliüretan Akrilat reçine sentezinde kullanılan reaktant miktarları

Reaktantlar	**20% HEPFA - PUA Oligomer (*H20-PUA*)**	**40% HEPFA -PUA Oligomer (*H40-PUA*)**
HEPFA	$7.5x10^{-3}$ mol (3.18g)	0.015mol (6.36g)
LP1100	0.03mol (33g)	0.0225 mol (24.75g)
IPDI	0.075 mol (16.67g)	0.075 mol (16.67g)
HEMA	0.075mol (9.76g)	0.075mol (9.76g)

2.3.3.1. HEPFA içeren poliüretan önpolimer sentezi

3 boyunlu 500 ml'lik balon; mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, damlatma hunisi, azot girişi ve kalsiyumklorür tüpü ile donatıldıktan sonra oluşturulan sistem, azot gazı altında flaşlama yöntemi ile nemden arındırıldı. Daha sonra 0.03 mol (33g) LP1100 ve $7.5x10^{-3}$ mol (3.18g) *HEPFA* 10 ml asetonda çözülerek balona eklendi. Daha sonra üzerine 4 damla katalizör DBTDL eklendi ve damlatma hunisinden 10 ml aseton içerisinde çözülen 0.075 mol (16.67g) IPDI damla damla balona yüklendi. Yükleme işlemi 1 saat içerisinde tamamlandı ve sistem sıcaklığı kontrollü bir şekilde 60^{o}C'ye yükseltildi.Reaksiyon süresince saat başı alınan FT-IR spektrumunda karakteristik izosiyanat pikinin oluştuğu ve -OH bandının kaybolduğu gözlemlendi ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlandı. Sentez reaksiyonu şekil 2.3.I de gösterilmiştir.

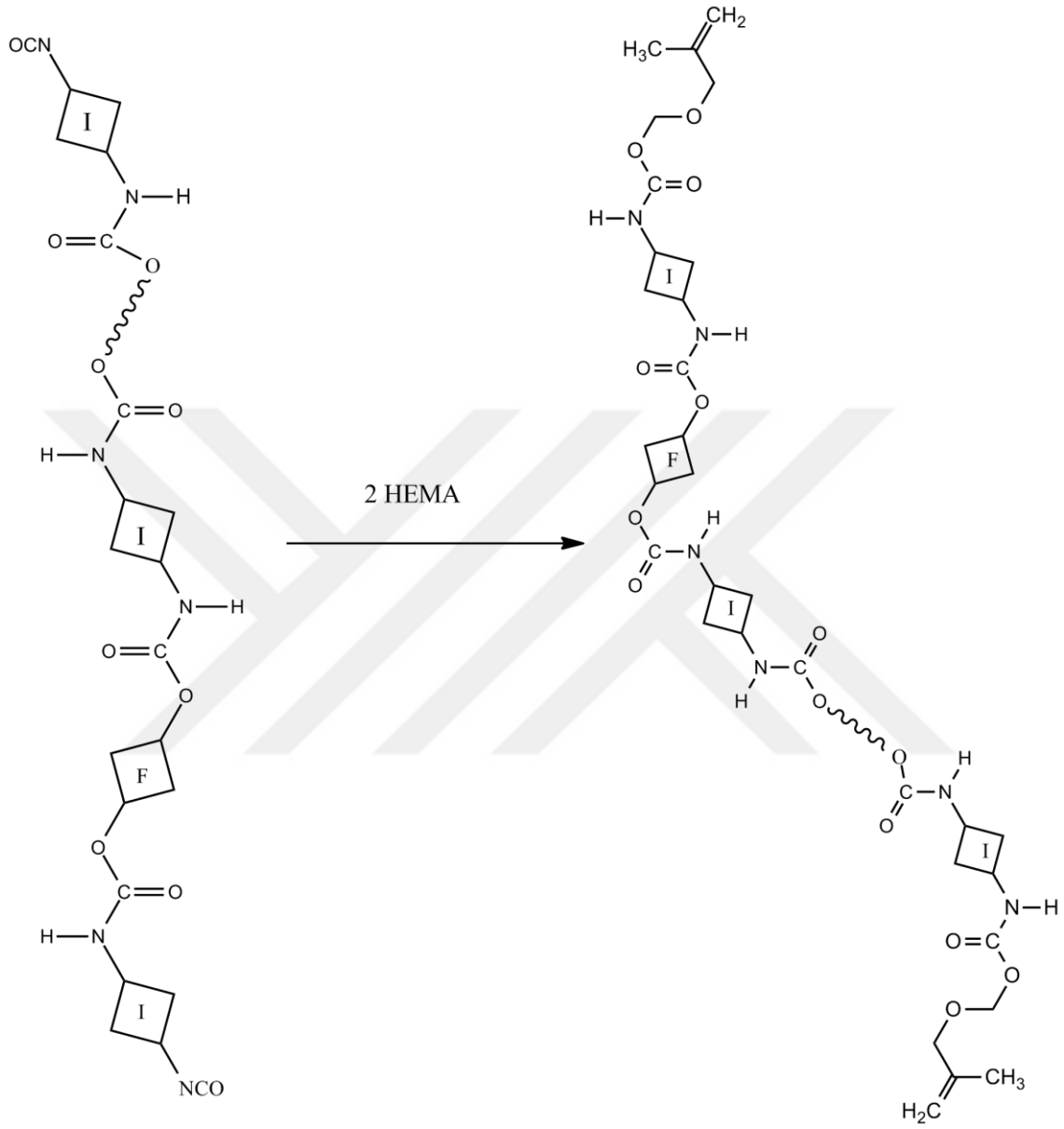


Şekil 2.3. *HEPFA* İçeren Poliüretan Önpolimer Sentezi

2.3.3.2.HEPFA içeren poliüretan akrilat oligomer sentezi

Bir önceki basamakta kurulmuşreaksiyon sistemi, oda sıcaklığına getirildikten sonra içerisine 0.075 mol (9.76g) HEMA 15 ml asetonda çözülerek damlatma hunisi yardımıyla damla damla balona yüklendi. Yükleme işlemi 2 saat içinde tamamlandı. Daha sonra sıcaklık kontrollü bir şekilde 50 ^{o}C'ye yükseltildi. 5 saat süren reaksiyon, FT-IR spektrumunda izosiyanat pikinin tamamen kaybolduğu gözlemlenerek

doğrulandı. Elde edilen *HEPFA* katkılı reçine buzdolabında saklandı. Sentez reaksiyonu şekil 2.4'te göstermiştir.



Şekil 2.4. *HEPFA* İçeren Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi

HEPFA içeren önpolimer ve poliüretan akrilat oligomer sentezleri, *%40 HEPFA* içerecek şekilde tasarlanarak tekrarlandı ve elde edilen reçine buzdolabında saklandı. Tablo 2.1'de %20 ve %40'lık *HEPFA* içeren poliüretan akrilat oligomerlerin *(H20-PUA, H40-PUA)* sentezinde kullanılan kimyasal miktarları belirtilmiştir.

2.3.4. PDMS İçeren Poliüretan Akrilat Reçine Sentezi

İki adımda gerçekleştiren sentez; içerdiği kimyasal oranları farklı olacak şekilde tasarlanarak iki reçine elde edildi. Bu reçinelerden ilki *10% PDMS ve 20% HEPFA (P10:H20-PUA),* ikincisi ise *20% PDMS ve 40% HEPFA (P20:H40-PUA)* içerecek şekilde tasarlandı. Sentez boyunca kullanılan reaktantlar Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. *PDMS* içeren Poliüretan Akrilat reçine sentezinde kullanılan reaktant miktarları

Reaktantlar	**P10:H20-PUA Oligomer**	**P20:H40-PUA Oligomer**
PDMS	$3.75x10^{-3}$mol (2.06g)	$7.5x10^{-3}$mol (4.12g)
HEPFA	$7.5x10^{-3}$ mol (3.18g)	0.015mol (6.36g)
LP1100	0.0265mol (29.15g)	0.015 mol(16.5g)
IPDI	0.075 mol (16.78g)	0.075 mol (16.67g)
HEMA	0.075mol (9.826g)	0.075mol (9.76g)

2.3.4.1. PDMS içeren poliüretan önpolimer sentezi

3 boyunlu 500 ml'lik balon; mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, damlatma hunisi, azot girişi ve kalsiyumklorür tüpü ile donatılan sistem, azot gazı altında flaşlama yöntemi ile nemden arındırıldı. Daha sonra 0.0265 mol (29.2g) LP1100, $3.75x10^{-3}$ mol (2.0625g) *PDMS* ve $7.5x10^{-3}$ mol (3.18g) *HEPFA* toplamda 20 ml asetonda çözülerek balona eklendi. Daha sonra üzerine 4 damla DBTDL eklendi ve damlatma hunisinden 10 ml aseton içerisinde çözülen 0.0755 mol (16.67g) IPDI damla damla balona yüklendi. Yükleme işlemi 1 saat içerisinde tamamlandı ve sistem sıcaklığı kontrollü bir şekilde 60^{o}C'ye yükseltildi. Reaksiyon süresince saat başı alınan FT-IR spektrumunda karakteristik izosiyanat pikinin oluştuğu ve -OH bandının kaybolduğu gözlemlendi ve reaksiyon 6 saat sonunda tamamlandı. Sentez reaksiyonu şekil 2.5.I'de göstertmiştir

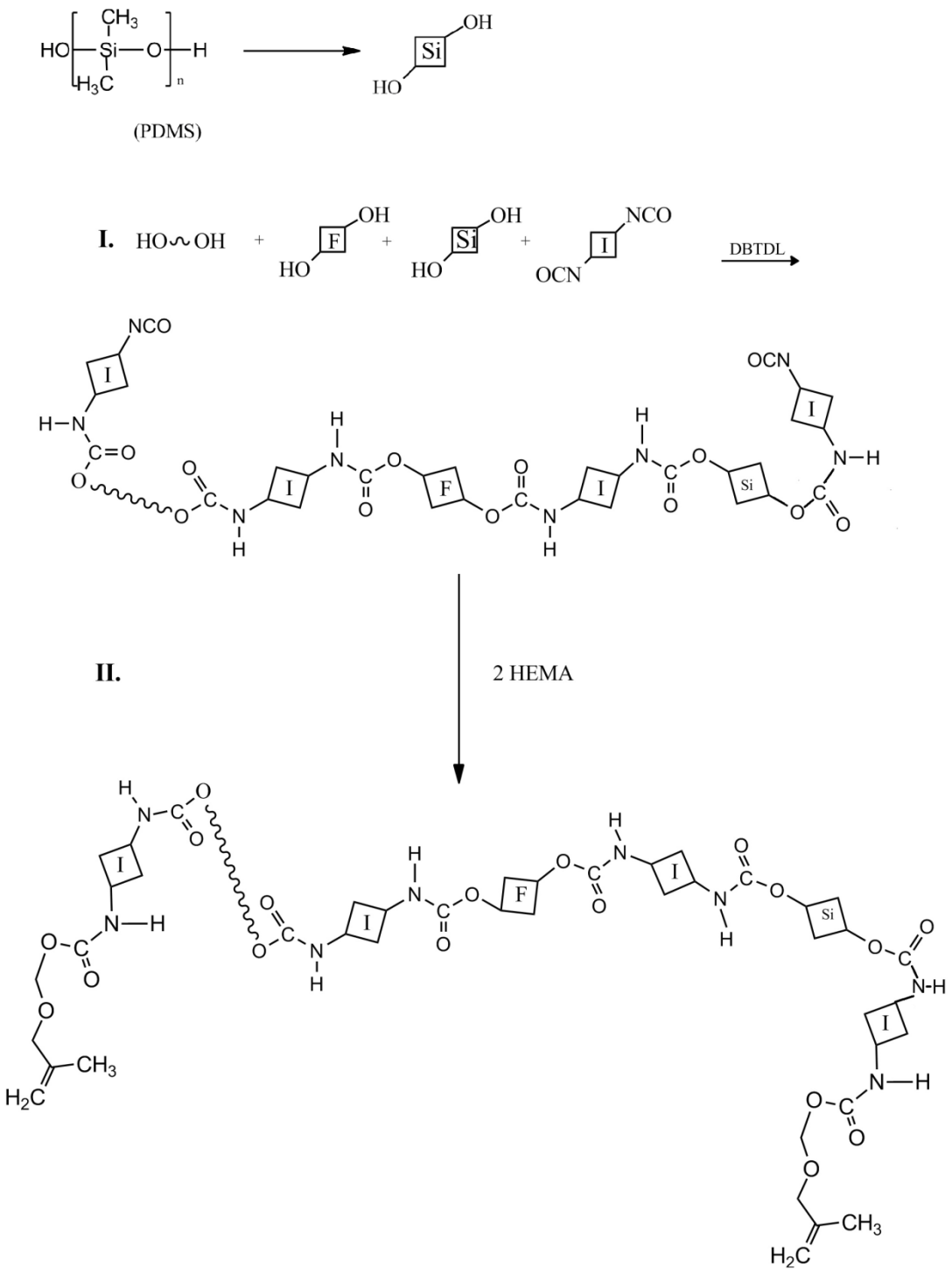
2.3.4.2. PDMS İçeren Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi

Oda sıcaklığına getirilen *PDMS* içerikli önpolimere, 15 ml aseton içerisinde çözülen 0.0755 mol (9.83g) HEMA damlatma hunisi yardımıyla sisteme kontrollü bir şekilde 1 saat içerisinde yüklendi. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı kademeli bir şekilde arttırılarak 50 ^{o}C'ye getirildi. Reaksiyon FT-IR spektrumunda izosiyanat piki tamamen kaybolana kadar devam ettirildi.5 saat sonunda reaksiyon tamamlandı. Elde edilen PDMS esaslı reçine oda sıcaklığına getirildikten sonra hava almayacak bir şekilde korunarak buzdolabında saklandı. Sentez reaksiyonu şekil 2.5.2 de göstertilmiştir.

PDMS içeren ön polimer ve poliüretan akrilat oligomer sentezleri, tablo 2.2'de verilmiş olan miktarlarda reaksiyona sokularak *20% PDMS* ve *40% HEPFA* içerecek şekilde tasarlanarak tekrarlandı ve elde edilen reçineler (*P10:H20-PUA, P20:H40-PUA*) buzdolabında saklandı.

2.3.5. Sol-Jel Karışımının Hazırlanması

Sol-jel karışımı, ışıktan kaynaklanabilecek polimerleşmenin önüne geçmek için koyu renkli cam şişe içerisinde hazırlandı. İnorganik başlangıç maddesi olarak 0.045 mol (9.41g) TEOS, organik ve inorganik fazların birbirlerine kovalent bağlanmasını arttırmak amacı ile bağlama ajanı olarak 0.0225 mol (3.349g) viniltrimetoksisilan cam şişe içerisine alındı. Dahasonra üzerine çözücü 0.1575 mol (3.236g) deiyonize su ve 5g etil alkol eklendi. Kısmi hidrolizasyon sırasında katalizör olarak 0.1g g p-toluen sülfonik asit sistemin pH'ı 4-5 arası bir değere gelene kadar eklendi. Manyetik karıştırıcı yardımı ile alüminyum folyoya sarılarak 1 gece boyunca karıştırıldı ve elde edilen karışım buzdolabında muhafaza edildi.



Şekil 2.5. *PDMS* İçeren Poliüretan Akrilat Reçine Sentezi (I. PDMS İçerikli Poliüretan Önpolimer Sentezi, II. *PDMS* İçerikli Poliüretan Akrilat Oligomer Sentezi)

2.3.6. UV Işınları İle Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Deneysel kısımda elde edilen poliüretan akrilat oligomerler (*PUA, H20-PUA, H40-PUA, P10:H20-PUA, P20:H40-PUA*) formülasyonlarda kullanılmadan önce içerisinde bulunan aseton vakum etüvünde 40 ^{o}C'de uzaklaştırıldı. Daha sonra, *LR8981, NVP, PEGDA, TMPTA, MMA* ve fotobaşlatıcı *(DR1173*) eklenerek homojen ve şeffaf bir hal alıncaya kadar cam baget yardımıyla karıştırılarak formülasyon karışımları hazırlandı. Daha sonra her bir formülasyon karışımına; %10, %20 ve %30 oranlarında sol-jel karışımı katılarak organik-inorganik hibrit karışımlar hazırlanmıştır. Tüm formülasyonlar polimerleşme işleminden önce vakum etüvünde 40 ^{o}C'de 15 dakika bekletilerek hava kabarcıklarının yok olması sağlandı. Formülasyonlar teflon kalıplara (50mm x 10mm x 1mm) ve pleksi glass (70mm x 70mm x 1mm) yüzeylere kaplanarak UV-ışınları ile sertleştirilerek kaplama malzemeleri elde edilmiştir. Hazırlanan formülasyonların kompozisyonları *Tablo 2.3-2.7'*de gösterilmiştir.

Kaplama formülasyonlarının adlandırılmasındaki kısaltmalar şu şekildedir;Harf: İçerdiği reçine türünü (B: *B-PUA* reçinesi, H:20: *H20-PUA*reçinesi vb.) ve S: sol-jel yüzdesini (S:10=>10%, S:20=> 20%, S:30=> 30%) simgelemektedir.

Tablo 2.3.*B- PUA* ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

Formülasyon	Reçine	TMPTA	LR8981	DR1173	MMA	NVP	PEGDA	SOLJEL
B	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	-
B/S:10	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	10%
B/S:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	20%
B/S:30	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	30%

Tablo 2.4.*H20-PUA* ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

Formülasyon	Reçine	TMPTA	LR8981	DR1173	MMA	NVP	PEGDA	SOLJEL
H:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	-
H:20/S:10	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	10%
H:20/S:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	20%
H:20/S:30	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	30%

Tablo 2.5.*H40-PUA* ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

Formülasyon	Reçine	TMPTA	LR8981	DR1173	MMA	NVP	PEGDA	SOLJEL
H:40	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	-
H:40/S:10	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	10%
H:40/S:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	20%
H:40/S:30	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	30%

Tablo 2.6.*P10:H20-PUA* ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

Formülasyon	Reçine	TMPTA	LR8981	DR1173	MMA	NVP	PEGDA	SOLJEL
P:10/H:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	-
P:10/S:10	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	10%
P:10/H:20/S:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	20%
P:10/H:20/S:30	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	30%

Tablo 2.7.*P20:H40-PUA* ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

Formülasyon	Reçine	TMPTA	LR8981	DR1173	MMA	NVP	PEGDA	SOLJEL
P20:H40	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	-
P:20/H:40/S:10	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	10%
P:20/H:40/S:20	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	20%
P:20/H:40/S:30	50%	15%	10%	3%	5%	5%	12%	30%

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler

2.4.1.Termal Gravimetrik Analiz

Sentezlenen kaplama malzemelerinin termal kararlılıklarını ölçmek için Perkin Elmer marka TGA cihazı kullanıldı. TGA analizi azot atmosferi altında 10˚C/dk ısıtma hızıyla 30˚C ile 800˚C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Analiz sonuçları Bölüm 3' te görülmektedir.

2.4.2.Germe Şekil Değiştirme Testi

Malzemelerin uzama ve direnç özelliklerini değerlendirmek için Germe-Şekil değiştirme testi yapılır. Bu testte boyutları bilinen serbest filmler kullanılır. Serbest filmler, cihaza kıskaçlar ile sabitlenip, yüzey alanına dik olacak şekilde bir kuvvete maruz bırakılır. İlgili bağıntılar aşağıda verilmiştir.

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Burada;

σ : Germe gerilimi, F: Germe kuvveti, A_0: Orjinal alanolarak ifade edilir.

İncelenen örneklerin kopana kadar gerilmesi ile son direnci tespit edilir. Germe ile şekil değiştirme (strain) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\varepsilon_1 = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0}$$

Burada L değerleri malzemenin ilk ve son uzunluklarıdır. Malzemenin koptuğu andaki uzunluk L_1 olarak kabul edilir. Kopma anındaki uzama genelde % cinsi üstünden hesaplanır. Hooke kuralına göre şekil değiştirme, gerilme ile doğru orantılıdır. Sabit olan bu orana "Young modülü" denir ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

Young modülü = σ_L/ε_L (σ = L noktasındaki gerilmeyi, ε = L noktasındaki uzamayı, gösterir.)

2.4.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan poliüretanların ve onların hibridlerinin serbest filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatıldı.

2.4.4.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Soxhlet Ekstraksiyonu, elde edilen polimerik malzemelerdeki jel miktarını ölçmek için kullanılır. Verim hesabı aşağıdaki bağıntı ile yapılmış olup buradaki m_1, soxhlet

ekstraksiyonu sonucu ölçülen kütleyi, m_0 ise örneklerin işlem öncesi kütlesini belirtmektedir.

Verim = (m_1 / m_0) x100

2.4.5.Şişme Testi

Elde edilen kaplama malzemelerinin suya karşı direncini ölçmek için, Şişme Testi (Water Uptake) uygulandı. Bu testte her formülasyonun serbest filminden tartılan parçalar 24 saat boyunca su içinde bırakıldı. Su içinden alınarak yüzeyleri dikkatlice kurulanan parçalar tekrardan tartılarak, şişme miktarı % olarak hesaplandı.

2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler

2.5.1.Yüzey Kaplamaların Hazırlanması

Tablo 2.1.'de gösterildiği şekilde hazırlanan formülasyonlar pleksiglas yüzeylere döküldü ve hazırlanan plakalar formülasyondaki asetonun uzaklaştırılması için bir gün dışarıda bir gün 50 ^oC sıcaklıkta vakum etüvünde bekletildi. Sonrasında UV lambası altında 3 dk bekletmek suretiyle sertleştirildi.

2.5.2. Parlaklık Testi

BYK Gardner Gloss Kit yardımı ile hazırlanan kaplamalar temiz bir yüzey üzerine koyularak, yüzeylerin farklı yerlerinden 20^0, 60^0 ve 85^0 'lik ölçümler alındı.

2.5.3.Temas Açısı

Hibrit kaplama malzemelerinin yüzey aktif enerjisi hakkında bilgi edinmek için deiyonize su ve etilen glikol ile ayrı ayrı temas açısı ölçümleri yapıldı.

2.5.4. Sarkaç Sertliği Testi

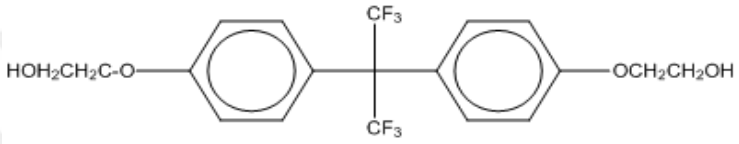
Sarkaç yöntemi (Pendulum), sertlik ölçmede kullanılan oldukça eski bir yöntemdir. Bu yöntemde film üzerinde salınım hareketi yapan sarkacın salınımının sönmesi için gerekli süre ölçülmektedir.

BÖLÜM III

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. HEPFA'nın FT-IR Spektrumunun İncelenmesi

Hekzaflorobisfenol A (6F-BPA) nın etilen karbonat ile reaksiyonu sonucu elde edilen2,2-bis(4-β-hidroksietoksi) Fenil 6F Propan (*HEPFA*) 'nın (şekil 3.1) 4000-450 cm-1 dalga boyu arasındaki IR spektrumları incelenmiş ve tablo 3.1 de gösterilmiştir.



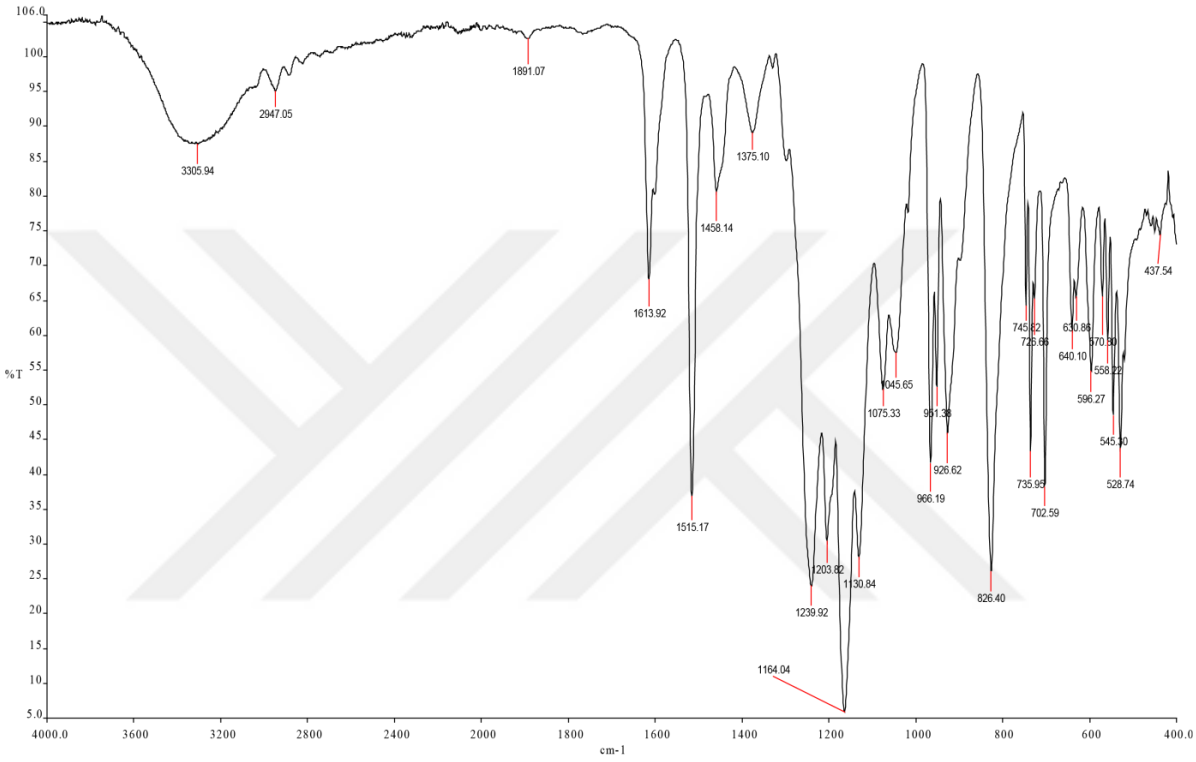
HEPFA

Şekil 3.1. *HEPFA*'nın kimyasal yapısı

Tablo 3.1.*HEPFA*'nın FT-IR Yapı Aydınlatması

Fonksiyonel Grup	**Bağ Titreşim Türü**	**Referans Dalga Boyu Aralıkları**	**HEPFA IR Pikleri**
Alkol	O-H stretch	~3650; 3400-3300cm^{-1}	3305 cm^{-1}
	C-O stretch	1260-1000cm^{-1}	1203 cm^{-1}
Aril alkil Eter	C-O-C stretch (l)	~1250 & ~1040 cm^{-1}	1239ve 1045cm^{-1}
Alkil Halid	C-F stretch	1400-1000cm^{-1}	1130 cm^{-1}
Aromatik	C-H stretch	3020-3000cm^{-1}	3010 cm^{-1}
Hallka	C=C stretch	~1600 & ~1475cm^{-1}	1515 ve 1614 cm^{-1}
	C-H bend (para)	850-800 cm^{-1}	826 cm^{-1}
	overtone	2000-1650 cm^{-1}	2000- 1815 cm^{-1}
Alkan	C-H stretch	2950-2800 cm^{-1}	2947 cm^{-1}
C_nH_{2n+2}	CH_2 bend	~1465 cm^{-1}	1458 cm^{-1}

HEPFA' ya ait FTIR spektrumu incelendiğinde aromatik halkadan kaynaklanan IR absorbsiyon piklerine karşılık gelen dalga sayıları; C-H(stretch) gerilim titreşimi 3010cm^{-1}; C=C halka içi gerilime (C=C stretch) titreşimleri için 1515 ile 1614 cm^{-1}; aromatik halkanın harmonik titreşiminden kaynaklanan overtone pikleri için 2000-1815 cm^{-1}ve aromatik C-H'ın düzlem dışı bükülmesi (C-H bend-para) ise 826 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.2. *HEPFA'nın* FT-IR Spektrumu

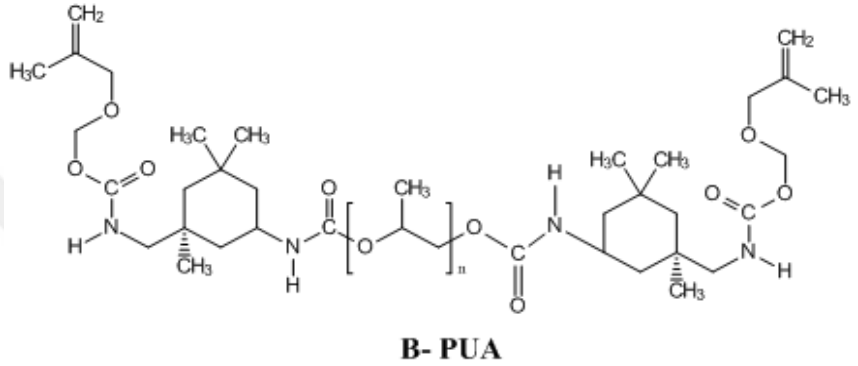
C-F gerilim (stretch) piki 1130 cm^{-1}' de, alkil aril etere ait simetrik ve asimetrik C-O-C gerilim (stretch) pikleri ise 1239ve 1045 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Yapı içerisindeki sp3 hibritleşmesi yapan karbon atomlarına ait C-H (stretch) gerilim piki 2947 cm^{-1}, CH_2 (bend) piki ise 1458 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Ayrıca moleküler arası Hidrojen bandının etkisiyle yayvanlaşan O-H (stretch) gerilim piki 3305 cm^{-1} de C-O (stretch) gerilim piki 1203 cm^{-1} de görülmektedir.

3.2. Poliüretan Akrilat Reçinesinin Yapı Analizi

Bölüm 2'de sentezi anlatılan *B-PUA* reçinesinin kimyasal yapısı ile ilgili bilgi edinmek adına FT-IR ve^{1}H-NMR spektrumu alınmış ve detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.2.1. B-PUA' nın FT-IR spektrumunun incelenmesi

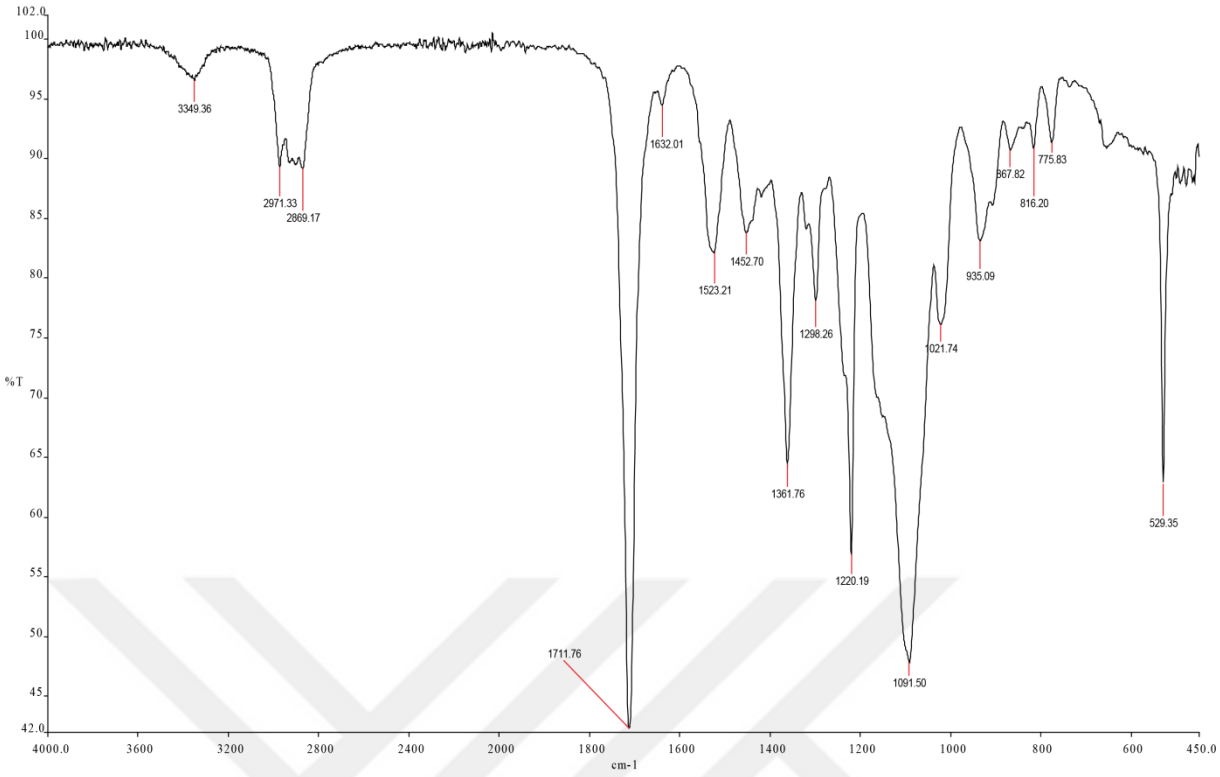
Polipropilen glikol esaslı LP1100 ile IPDI' ın reaksiyonu sonucu elde edilen poliüretan önpolimerin HEMA ile akrillenmesi ile elde edilen *B-PUA*' nın (şekil 3.3) 4000-450 cm^{-1} dalga boyu arasındaki FT-IR spektrumu sekil 3.4 'te gösterilmiştir. Reaksiyon boyunca alınan spektrumlar incelenerek; reaksiyonun sonlanması 2270 cm^{-1} de ki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolup, 3345 cm^{-1} de ki yayvan N-H bandının gözlemlenmesiyle doğrulanmıştır.



Şekil 3.3. *B-PUA* poliüretan akrilat esaslı reçine

Şekil 3.4'te verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde üretan yapısında bulunan karakteristik N-H (stretch) gerilme titreşimi 3345 cm^{-1} de, C-H (stretch) alifatik gerilim titreşimleri ise 2970‑2865 cm^{-1}de gözlemlenmiştir. 1712 cm^{-1} de gözlemlenen C=O (stretch) gerilimine ait keskin bant ise karbamit yapısındaki karbonil grubunun varlığını ortaya koymaktadır.

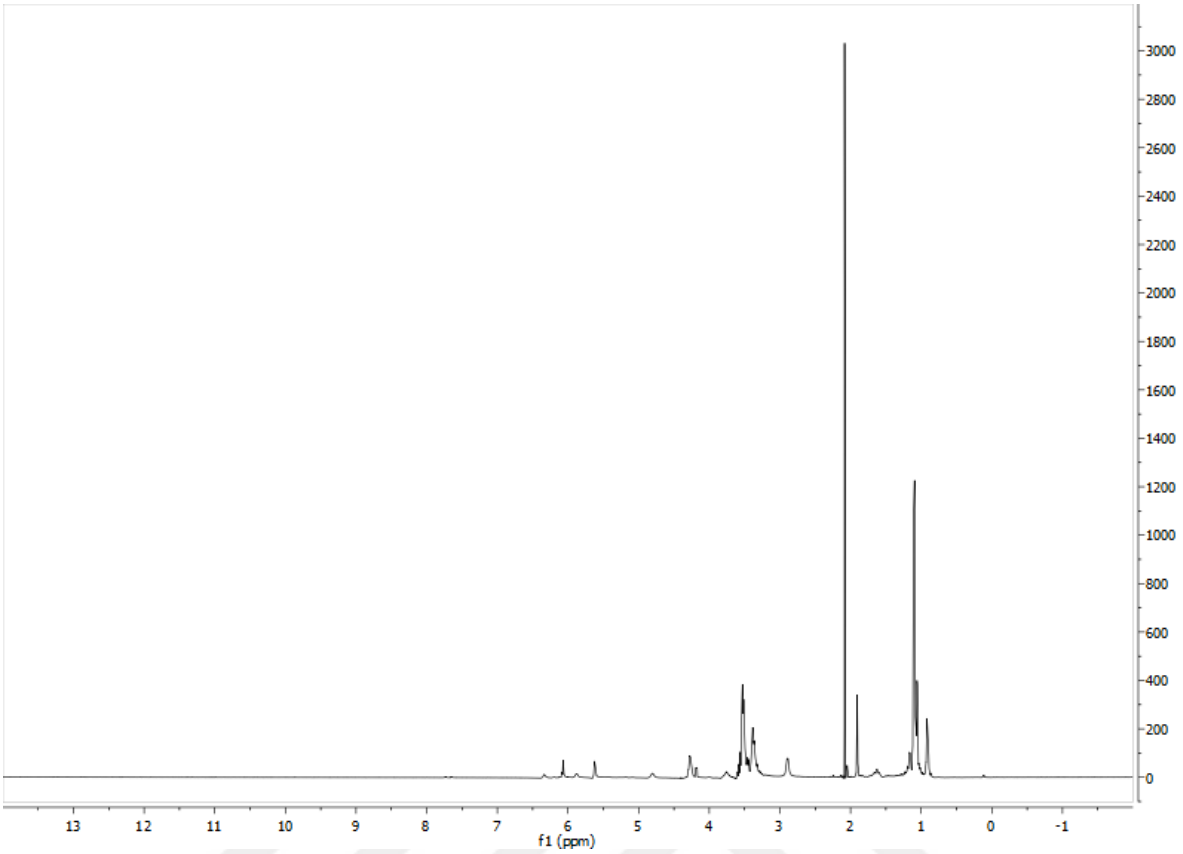
Sentez sırasında HEMA'nın eklenmesi ile oluşan absorpsiyon bantları yapı içerisindeki akrilat gruplarından kaynaklanmaktadır ve bu bantlar C=C (stretch) gerilim titreşimi 1632 cm^{-1} ve =C-H (bend) titreşimi 816 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. 1091 cm^{-1}deki absorbsiyon bandı karbamit yapısındaki C-O-C (stretch) gerilim titreşiminden, 1164 cm^{-1} de omuz şeklindeki bant ise HEMA'nın yapısındaki C-O-C (stretch) gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1523 cm^{-1} de N-H (bend) ve C-N (stretch) gerilim titreşimlerinin kombinasyonu ile oluşan amit-II bandı gözlemlenmektedir.



Şekil 3.4. *B-PUA* FT-IR spektrumu

3.2.2. B-PUA'nın ^{1}H NMR Spektrumunun Yorumlanması

Şekil 3.5'te ki *B-PUA* ya ait ^{1}H-NMR spektrumu (CD_3COCD_3) incelendiğinde piklere karşılık gelen yapılar şu şekildedir: 0.89-1.20 ppm; IPDI yapısında bulunan $–CH_3$ protonları) ve LP1100 yapısında bulunan $–CH_3$ protonları, 1.61-1.95 ppm; IPDI'ın siklik halkasında bulunan $–CH_2$ protonları, 2.08 ppm; HEMA'nın $–CH_3$ protonları, 2.90 ppm; IPDI'ın nitrojen atomuna bağlı metilen grubu protonları, 3.27-3.61 ppm IPDI'ın –CH protonları(m) ve 3.73-3.80 ppm; -CH(-CH_3-CH-O) ve PPG ye ait olan ($–CH_2OCONH$) metilen grubu protonları, 4.17-4.29 ppm; HEMA'nın ester grubundaki Oksijen atomuna bağlı olan $–CH_2$ protonları, 5.62 ve 6.07 ppm üretan grubundaki akrilik yapıya ait (-CH_2=C) protonları ve son olarak 6.20-6.34 ppm; üretan yapısındaki –NH gruplarının varlığını göstermektedir.



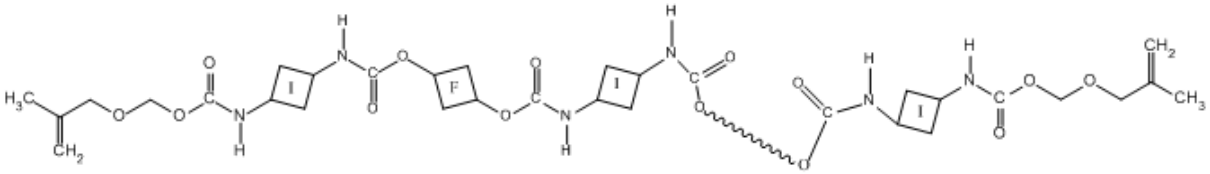
Şekil 3.5. *B-PUA* ^{1}H -NMR Spektrumu

3.3.HEPFA İçeren Reçinelerin Yapı Analizi

Bölüm 2.'de sentezi anlatılan *H20-PUA* ve *H40-PUA* reçinelerinin kimyasal yapıları ile ilgili bilgi edinmek adına FT-IR spektrumları ve *H40-PUA*'nın ^{1}H-NMR spektrumu alınmış ve detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.3.1. HEPFA İçeren Reçinelerinin FT-IR Spektrumunun İncelenmesi

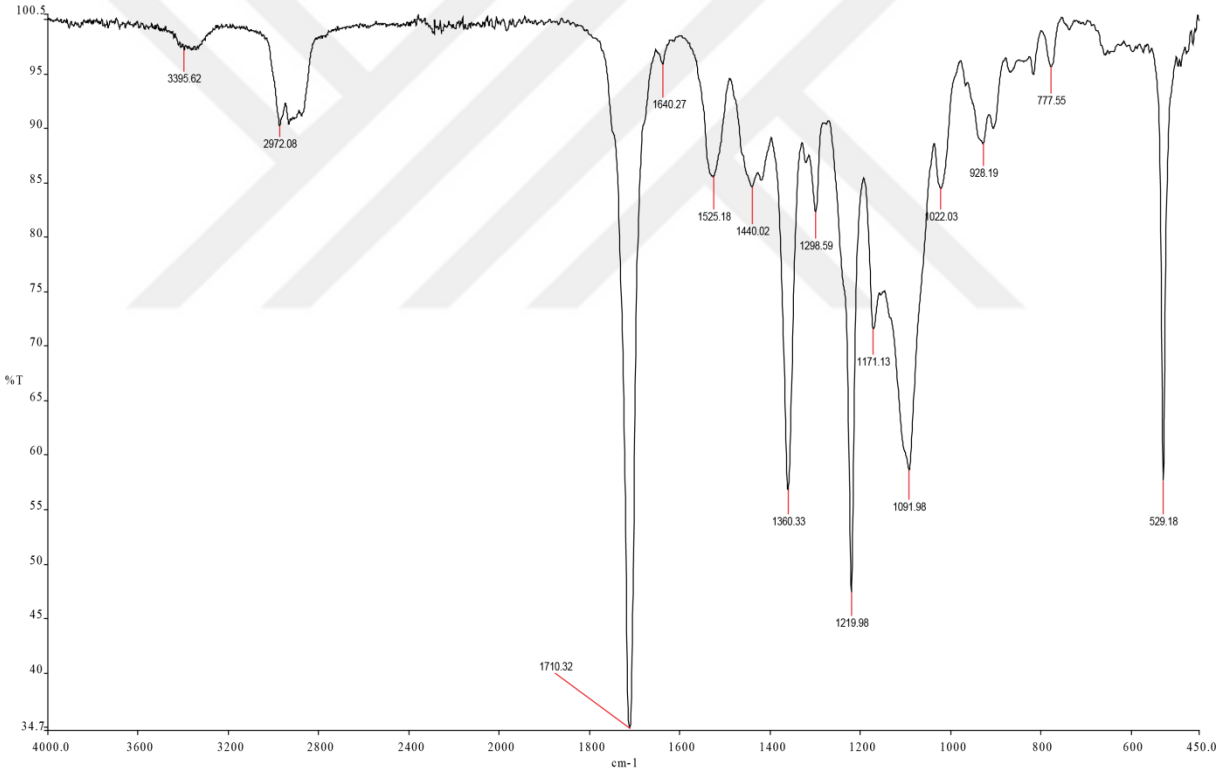
Bölüm 2.3.3'te belirtildiği üzere öncelikle poliole (LP1100 ve *HEPFA*) IPDI eklenerek sentezlenen -NCO sonlu önpolimere; ikinci aşamada HEMA eklenerek akrillenmesi ile elde edilen *H20-PUA* ve *H40-PUA* 'nın (şekil 3.6) 4000-450 cm^{-1} dalga boyu arasındaki FT-IR spektrumu sekil 3.6 ve 3.7'de gösterilmiştir.



HEPFA-PUA

Şekil 3.6. *HEPFA* içerikli poliüretan akrilat esaslı reçine (kısaltmalar için bkz: Şekil 2.3; a,b,c)

Reaksiyon boyunca alınan spektrumlar incelenerek; reaksiyonun sonlanması 2270 cm^{-1} de ki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolup, 3395 cm^{-1} de ki yayvan N-H bandının gözlemlenmesiyle doğrulanmıştır.



Şekil 3.7. *H20-PUA* FT-IR Spektrumu

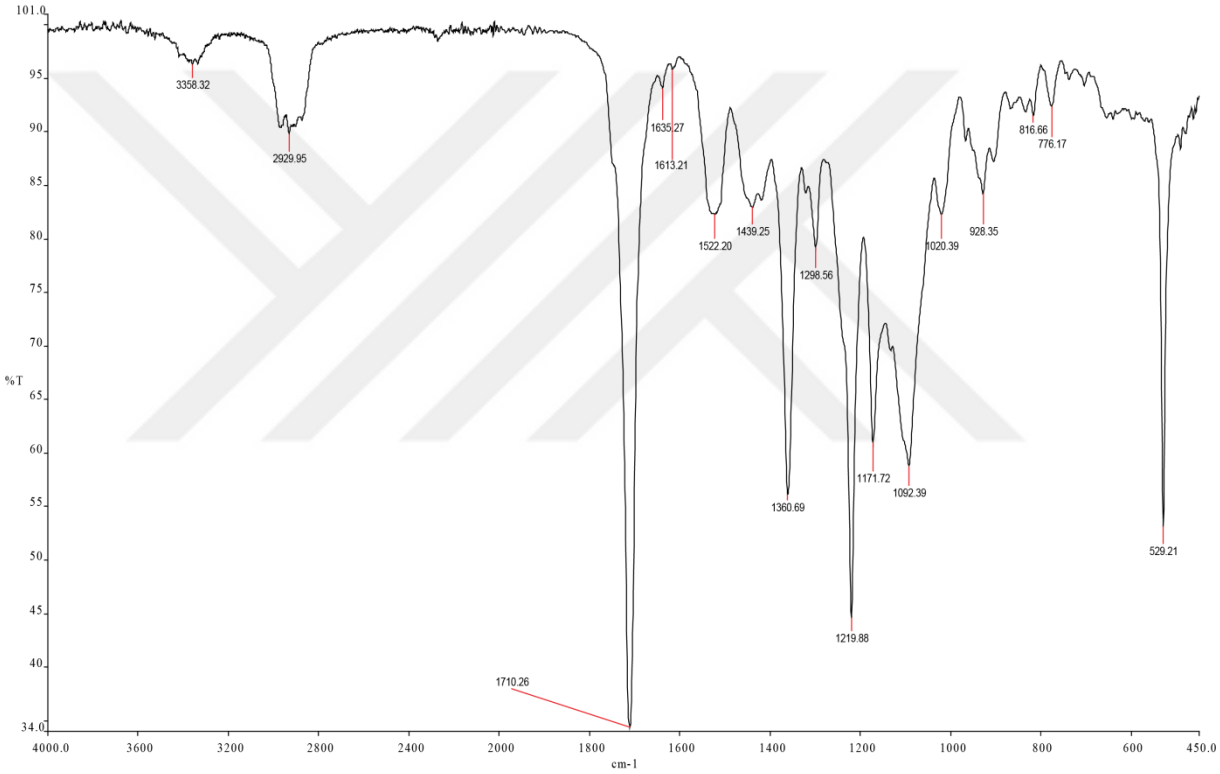
Şekil 3.7'de ki *H20-PUA'* ya ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; karbamit yapısındaki N-H (stretch) gerilim titreşimi 3395cm^{-1} de, alifatik CH_2asimetrik gerilme titreşimi 2972 cm^{-1} vesimetrik gerilime titreşimi ise 2903 cm^{-1}de gözlemlenmiştir.

Üretan yapısındaki -C=O gerilim titreşimine karşılık gelen dalga sayısı 1710 cm^{-1}, N-H eğilme ve C-N gerilme titreşimlerinin kombinasyonu ile oluşan amid II bandına karşılık

gelen dalga sayısı ise 1525 cm^{-1} ve C-O-C (stretch) gerilim titreşimi ise 1092 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.

HEPFA yapısında bulunan halkadan kaynaklı C=C gerilme titreşimi 1620 cm^{-1} de küçük bir omuz seklinde ve C-H (bend) bükülmesi 823 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

Sentez sırasında HEMA'nın eklenmesi ile oluşan absorbsiyon bantları yapı içerisindeki akrilat gruplarından kaynaklanmakta olup bu bantlar C=C (stretch) gerilim titreşimi 1640 cm^{-1} ve =C-H (bend) titreşimi 818 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

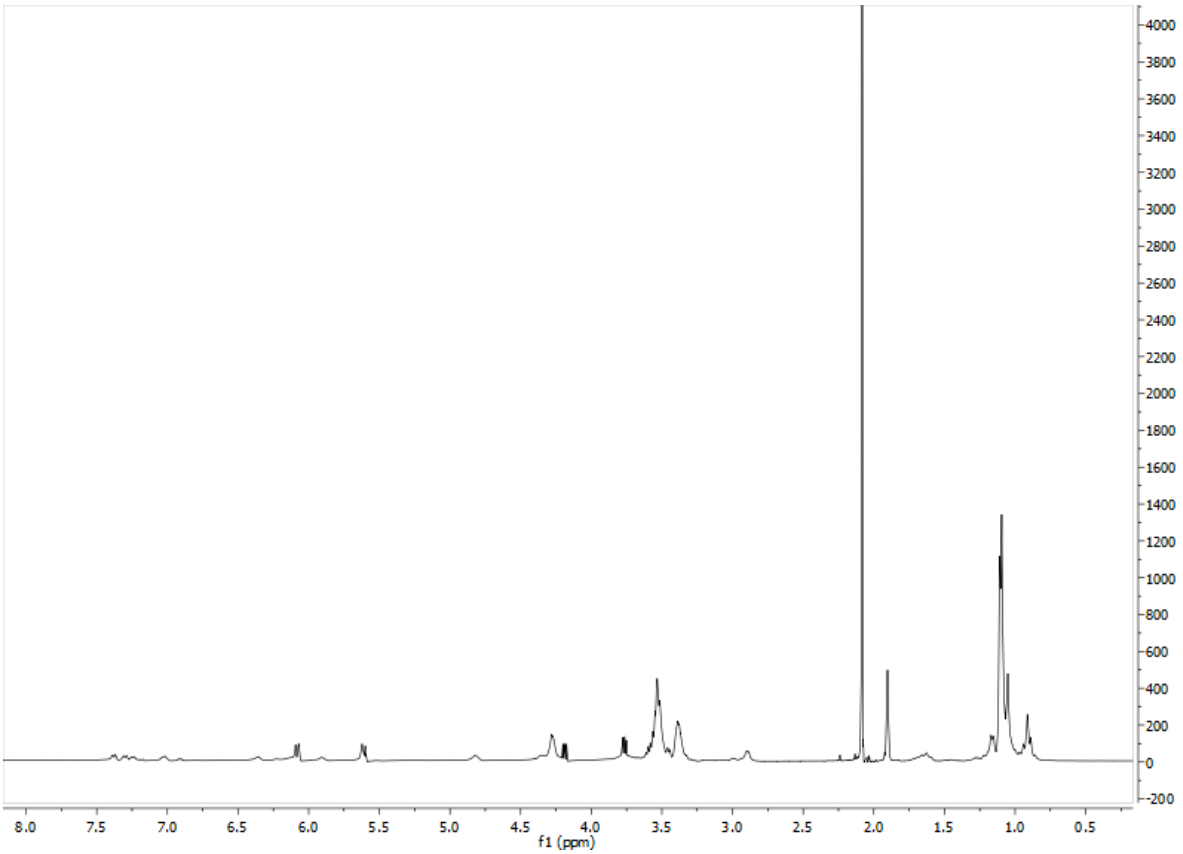


Şekil 3.8.*H40-PUA* FT-IR Spektrumu

Şekil 3.8'de ki *H40-PUA* ya ait FT-IR spektrumu incelendiğinde karbamit yapısındaki N-H (stretch) gerilim titreşimi 3358cm^{-1} de, alifatik CH_2 gerilme titreşimleri 2972 – 2903 cm^{-1} de ve üretan yapısındaki -C=O gerilim titreşimi 1710 cm^{-1}, N-H eğilme ve C-N gerilme titreşimlerinin kombinasyonu ile oluşan amid II bandı ise 1522 cm^{-1} ve C-O-C (stretch) gerilim titreşimi 1092 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. *HEPFA* yapısında bulunan halkadan kaynaklı C=C gerilme titreşimi 1613 cm^{-1} de ve C-H (bend) bükülmesi 825 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Yapı içerisindeki akrilat gruplarından kaynaklanan C=C

(stretch) gerilim titreşimi 1635 cm^{-1} ve =C-H (bend) titreşimi 816 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

3.3.2. H40-PUA'nın ^{1}H NMR Spektrumunun Yorumlanması



Şekil 3.9.*H40-PUA*'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

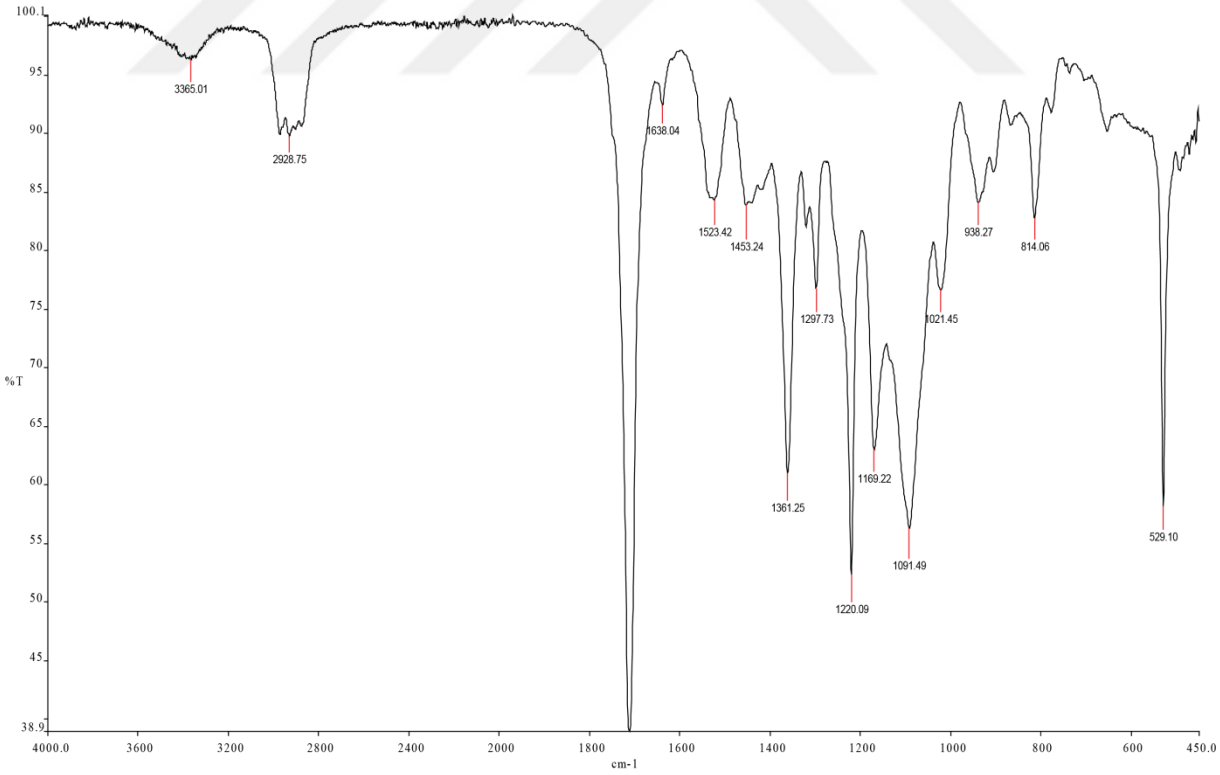
Şekil 3.9'da ki *H40-PUA* ya ait ^{1}H NMR spektrumu (CD_3COCD_3) incelendiğinde piklere karşılık gelen yapılar şu şekildedir: 0.85-1.20 ppm; IPDI' ve LP1100'ün $-CH_3$ protonları, 1.91 ppm; IPDI'nin siklik halkasında bulunan $-CH_2$ protonları, 2.1 ppm; HEMA'nın $-CH_3$ protonları, 2.90 ppm; IPDI'ın nitrojen atomuna bağlı $-CH_2$ protonları, 3.35 -3.45 ppm; *HEPFA* ya bağlı olan $-OC\underline{H_2}$ ve $-OCH_2\underline{CH_2}$ protonları, 3.50-3.60ppm; IPDI'nin -C<u>H</u>NCO protonu ve 3.75-3.80 ppm; LP1100' e ait olan–CH (-CH_3-<u>CH</u>-O) ve -CH2 ($-C\underline{H_2}$OCONH) protonları, 4.2 -4.4 ppm; HEMA'nın ester grubundaki Oksijen atomuna bağlı olan $-CH_2$ protonları, 5.62 ve 5.9 ppm (-CH_2=C) protonları,6.1 -6.4 ppm; üretan yapısındaki –NH grupları, 6.9-7.4 ppm; *HEPFA*' nın -Ph protonlarının varlığını göstermekte olup sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır.

3.4. PDMS İçeren Reçinelerin Yapı Analizi

Bölüm 2.'de sentezi anlatılan *P10:H20-PUA* ve *P20:H40-PUA* reçinelerinin kimyasal yapıları ile ilgili bilgi edinmek adına FT-IR spektrumları ve ^{1}H NMR spektrumları alınmış ve detaylı bir şekilde incelenmiştir.

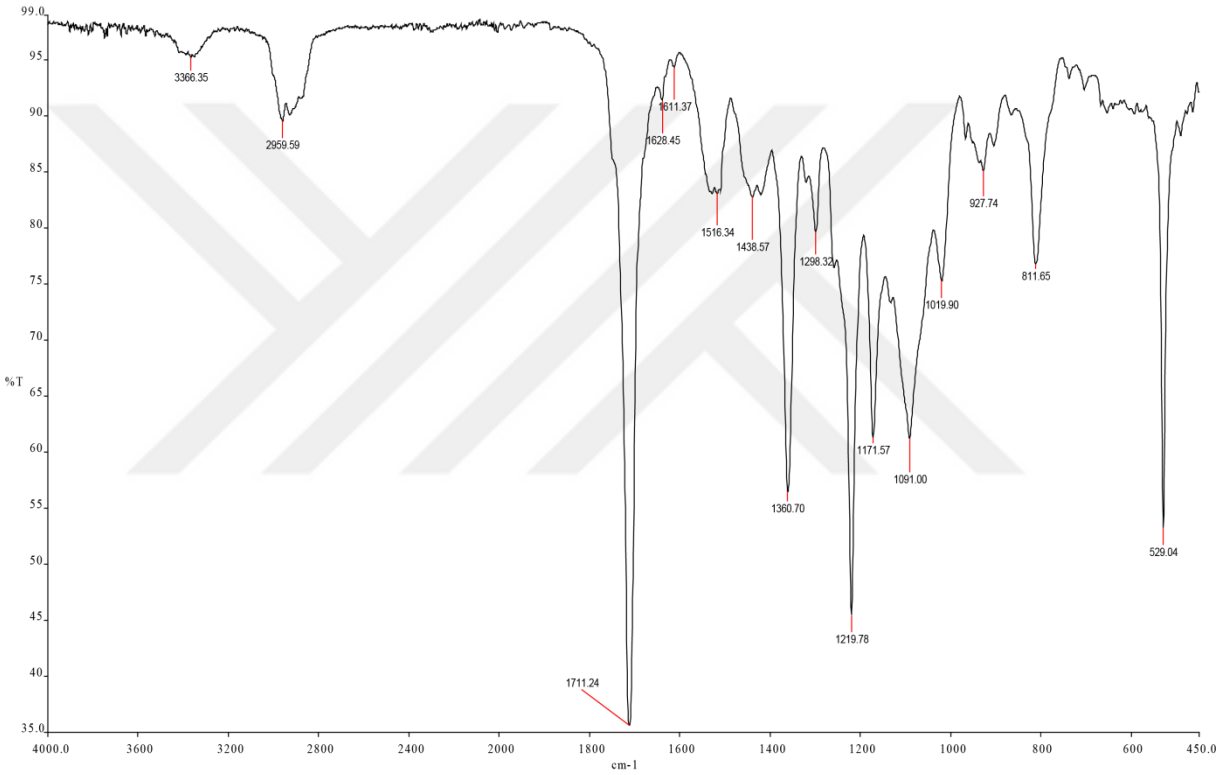
3.4.1. PDMS İçeren Reçinelerinin FTIR Spektrumunun İncelenmesi

Bölüm 2.3.4'te belirtildiği üzere öncelikle poliole (LP1100, *HEPFA, PDMS*) IPDI eklenerek sentezlenen -NCO sonlu önpolimere; ikinci aşamada HEMA eklenerek akrillenmesi ile elde edilen *P10:H20-PUA* ve *P20:H40-PUA*' nın 4000-450 cm^{-1} dalga boyu arasındaki FT-IR spektrumu sekil 3.10 ve 3.11'de gösterilmiştir. Reaksiyon boyunca alınan spektrumlar incelenerek; reaksiyonun sonlanması 2270 cm^{-1} de ki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolup, 3395 cm^{-1} de ki yayvan N-H bandının gözlemlenmesiyle doğrulanmıştır.



Şekil 3.10. *P10:H20-PUA* FT-IR Spektrumu

Şekil 3.10'da ki *P10:H20-PUA*' nın spektrumu incelendiğinde; N-H (stretch) gerilme titreşimi 3345 cm^{-1} de, alifatik C-H (stretch) gerilim titreşimleri 2970-2872 cm^{-1}de, üretan yapısındaki C=O (stertch) gerilmesi 1712cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Amid II bandı 1523 cm^{-1} de ve C-O-C (stertch) gerilme titreşimi ile *PDMS* yapısındaki Si-O-Si gerilim titreşimi 1092 cm^{-1} de Si-CH_3 titreşimi 1250 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. *HEPFA* yapısında bulunan halkadan kaynaklı C=C gerilme titreşimi 1610 cm^{-1} de ve C-H (bend) bükülmesi 820 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

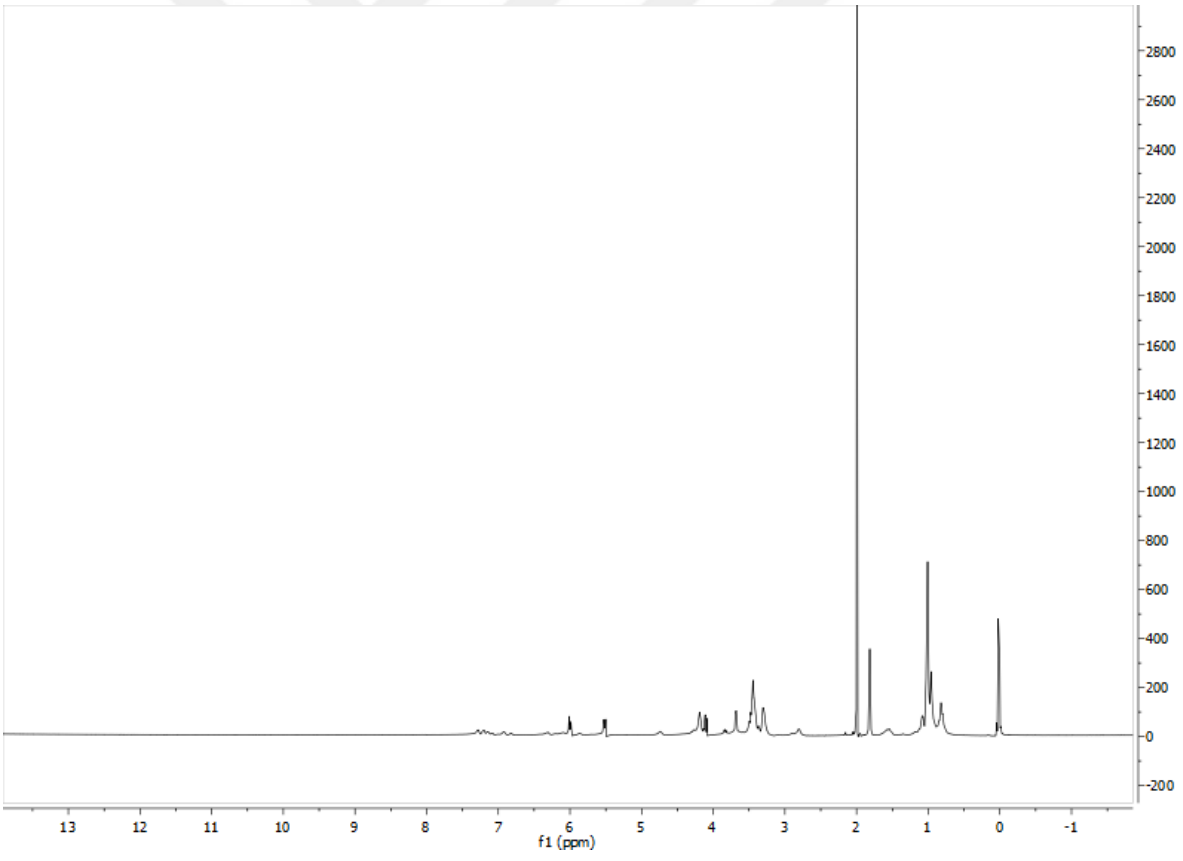


Şekil 3.11. *H40:P20-PUA* FT-IR Spektrumu

Şekil 3.11'de ki *P20:H40-PUA*' nın spektrumu incelendiğinde; N-H (stretch) gerilme titreşimi 3367 cm^{-1} de, alifatik C-H (stretch) gerilim titreşimleri 2959 cm^{-1}de, üretan yapısındaki C=O (stertch) gerilmesi 1711cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Amid II bandı 1520 cm^{-1} de ve C-O-C (stertch) gerilme titreşimi ile *PDMS* yapısındaki Si-O-Si gerilim titreşiminden kaynaklanan absorbsiyon piki 1091 cm^{-1} de Si-CH_3 titreşimi 1250 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. *HEPFA* yapısında bulunan halkadan kaynaklı C=C gerilme titreşimi 1620 cm^{-1} de ve C-H (bend) bükülmesi 830 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

3.4.2. PDMS içeren reçinenin ^{1}H-NMRspektrumu yorumlanması

Şekil 3.12 de ki *P20:H40-PUA* ya ait ^{1}H NMR spektrumu (CD_3COCD_3) incelendiğinde piklere karşılık gelen yapılar şu şekildedir: 0.03 ppm; Si-C$\underline{H}_3$ protonları, 0.74-1.20 ppm; IPDI ve LP1100'ün –CH_3 protonları, 1.82 ppm; IPDI'nin siklik halkasında bulunan –CH_2 protonları, 2.13-2.16 ppm; HEMA'nın –CH_3 protonları, 2.79 ppm; IPDI'ın nitrojen atomuna bağlı –CH_2 protonları, 3.22 -3.34 ppm; *HEPFA* ya bağlı olan –OC$\underline{H}_2$ ve –$OCH_2C\underline{H}_2$Oprotonları, 3.40-3.50ppm; IPDI'nin -C$\underline{H}$NCO protonu ve 3.66-3.85ppm; ve LP1100' e ait olan -CH(-CH_3-C$\underline{H}$-O) protonu ve –CH_2(–C$\underline{H}_2$OCONH) protonları, 4.12 - 4.21 ppm; HEMA'nın ester grubundaki Oksijen atomuna bağlı olan –CH_2 protonları, 5.51 ve 6.01 ppm; (-(CH_2=C) protonları, 6.82-6.93 ppm; üretan yapısındaki –NH grupları, 7.19-7.23 ppm; *HEPFA*' nın -Ph protonlarının varlığını göstermekte olup sentezlenen oligomerin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.12. *H40:P20-PUA*'nın ^{1}H-NMR spektrumu

3.5. Hazırlanan Hibrit Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu

3.5.1.Serbest Filmlerin Karakterizasyonu

3.5.1.1. Termal Gravimetrik Analiz

Hazırlanan hibrit poliüretan kaplamaların ısıl özellikleri/ termal kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Bölüm 2.3.1-2.3.4.'te detaylı bir şekilde anlatılan *B-PUA, H:20-PUA, H:40-PUA, P10:H20-PUA* ve *P20:H40-PUA* reçinelerinin belirli oranlarda (10%, 20%, 30%) sol-jel reaksiyonu sonucu elde edilen formülasyonların Termogramları EK1 'de ve elde edilen sonuçlar tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Kaplama malzemelerinin TGA sonuçları

Formülasyonlar	İlk kütle kaybı (wt.%) (^oC)	Max kütle kaybı (wt.%) 50%(^oC)	Son kütle kaybı (wt.%) (^oC)	Kül miktarı (%wt.)
B	278.7	408	541.3	0.06
B/S:10	286.7	412.7	571.2	1.23
B/S:20	301.8	415.3	565.3	3.03
B/S:30	341.8	417.5	579.2	5.23
H:20	313.83	412.4	542.0	0.65
H:20/S:10	323.51	416.4	574.8	2.83
H2:0/S:20	342.88	420.3	585.2	5.73
H:20/S:30	351.47	423.8	609.0	7.71
H:40	316.92	413.4	543.3	0.65
H:40/S:10	330.14	420.0	583.6	2.3
H:40/S:20	344.92	421.8	598.6	5.32
H:40/S:30	357.56	424.0	619.2	7.63
P:10/H:20	319.68	412.5	556.4	0.65
P:10/H:20/S:10	340.1	416.2	585.1	3.62
P:10/H:20/S:20	352.38	419.2	586.6	5.82
P:10/H:20/S:30	367.87	424.8	607.3	8.01
P:20/H:40	330.2	414.8	559.9	0.71
P:20/H:40/S:10	342.9	420.9	607.2	3.14
P:20/H:40/S:20	348.5	422.4	608.4	6.02
P:20/H:40/S:30	369.8	429.4	612.2	9.02

Sentezlenen poliüretan esaslı hibrit malzemelerin termogramları incelendiğinde; reçineler içerisindeki *HEPFA* VE *PDMS* oranları ile *sol-jel* oranı arttıkça formülasyonların termal dayanımları ve kül yüzdelerinde belirgin bir artış görülmektedir.

Örneğin; *PDMS* içermeyen H:40/S:10 formülasyonu 2.3% kül miktarına sahip olup 583^{o}C'de tamamen bozunurken P:20/H:40/S:10 formülasyonu 3.14% kül geride bırakarak 607^{o}C'de bozunmaktadır. Buradan *PDMS*'in sentezlenmiş poliüretan hibrit kaplamaların termal dayanımın arttığı ve kül miktarındaki artışta bunu doğrulamaktadır. Aynı şekilde *HEPFA*'nın yaptığı katkı H:20 formülasyonu ise 542^{o}C'de neredeyse tamamen bozunup geriye %0.65'lik bir kül miktarı bırakırken *P:20/H:40/S:30* formülasyonu 612^{o}C'de bozunarak %9.02 oranında kül bırakmıştır. Buradan Poliüretan yapısındaki *sol-jel, PDMS* ve *HEPFA*'nın oranı arttıkça malzemenin termal dayanımını arttığı ve yanmazlık özelliğinin arttığı görülmektedir.

3.5.1.2. Germe-Şekil Değiştirme Testi

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen, 3 mm/dk uzama hızı, 5 N önyük ve kıskaçlar arası başlangıç boyu 20 mm olarak ayarlanan Germe-Şekil Değiştirme Testi'nden elde edilen veriler Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm hibrit kaplama filmlerinin E-modülü ve kopma mukavemeti önemli ölçüde artarken kopma uzamasında ise azalma görülmektedir. Bu hibrit kaplamalara yapılan *PDMS* ve *HEPFA* katkılarının malzemenin esnekliğini azalttığı ve formülasyonlardaki malzemenin mukavemetini iyi yönde iyileştirdiğini göstermektedir. Bunun yanında, *Sol-jel* oranının artması, çapraz bağlanma yoğunluğuna yol açarak hibrit filmin rijitliğini arttırarak, E-modül ve kopma mukavemetinde artmaya neden olmaktadır.

Tablo 3.3. Kaplamamalzemelerinin Germe-Şekil Değiştirme sonuçları

Formülasyonlar	E-Modül (MPa)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
B	168.50	93.77	18.13
B/S:10	215.38	125.30	16,08
B/S:20	222.10	141.25	12,13
B/S:30	240.20	153.02	11,89
H:20	238.33	126.53	15.70
H:20/S:10	252.66	131.2	11.72
H2:0/S:20	258.66	134.6	10,15
H:20/S:30	274.01	159.13	11.20
H:40	262.05	146.53	13.9
H:40/S:10	281.05	151.21	11.2
H:40/S:20	315.08	161.13	14.6
H:40/S:30	335.00	172.12	9.2
P:10/H:20	287.22	167.13	14.8
P:10/H:20/S:10	315.08	169.21	15.2
P:10/H:20/S:20	327.02	191.22	8.3
P:10/H:20/S:30	338.12	209.30	9.5
P:20/H:40	310.08	185.28	12.1
P:20/H:40/S:10	321.08	200.25	14.1
P:20/H:40/S:20	329.22	235.12	8.7
P:20/H:40/S:30	343.01	255.25	6.2

3.5.1.3. Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Kaplama malzemelerinin çapraz bağ yoğunluğu hakkında fikir edinmek için yapılan bir işlemdir. Ağırlıkları belirlenen filmler aseton ile ekstraksiyona tabi tututlup ekstraksiyon sonrası tekrar tartılarak %jel değeri hesaplanır. Şöyle ki filmler ilk sifondan sonra 3 saat süreyle ekstraksiyon işlemine tabi tutulduktan sonra bir gün boyunca 45^{o}C' de vakum etüvünde tutularak kurumaları sağlandıktan sonra ölçülen ağırlıkları, ilk ağırlıklarına oranlanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 3.4'te gösterilmiş

olup, elde edilen veriler incelendiğinde serbest filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun 96% - 99% aralığında bir değere sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 3.4. Serbest filmlerin, %Jel Oranı;. %LOI değeri; %şişme miktarı

Formülasyonlar	Jel Oranı (%)	LOI Tayini (%)	Şişme Testi (%)
B	96.0	18.1	4.7
B/S:10	96.4	18.4	4.4
B/S:20	96.9	18.6	4.3
B/S:30	97.2	18.7	4.1
H:20	98.1	18.3	4.4
H:20/S:10	98.4	18.5	4.1
H:20/S:20	98.7	18.6	3.8
H:20/S:30	99.1	18.8	3.5
H:40	98.2	18.6	4.2
H:40/S:10	98.7	18.9	3.7
H:40/S:20	99.3	19.1	3.4
H:40/S:30	99.4	19.2	3.0
P:10/H:20	98.6	19.3	3.5
P:10/H:20/S:10	99.4	19.5	3.3
P:10/H:20/S:20	99.4	19.8	3.2
P:10/H:20/S:30	99.5	20.1	2.8
P:20/H:40	98.9	19.4	3.2
P:20/H:40/S:10	99.4	19.7	2.9
P:20/H:40/S:20	99.3	20.1	2.6
P:20/H:40/S:30	99.6	20.3	2.5

3.5.1.4. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Çeşitli kompozisyonlarda hazırlanan serbest filmlerin yanma özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılan limit oksijen indeksi (LOI) tayini sonucu elde edilen veriler Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Elde edilen veriler ışığında *PDMS* ve *HEPFA*'nın organik

fazda bulunan poliüretan içindeki oranları arttıkça LOI değerlerinin arttığı görülmüştür. Bununla birlikte hazırlanan formülasyon içeriğindeki inorganik fazı oluşturan *sol-jel* katkısının miktarının artması ile LOI değerini arttırdığı ve buradan *PDMS* ve *HEPFA* katkılarının hibrit kaplamalarda yanma geciktiricilik özelliğini iyileştirdiği görülmektedir.

3.5.1.5. Şişme Testi

Serbest filmlerin suya karsı dayanımlarını belirlemek amacıyla yapılan şişme testi için filmlerin ağırlıkları ölçüldükten sonra, 24 saat saf su içerisinde bekletildi ve sonra ağırlıkları tekrardan ölçüldü. İki ölçüm arasındaki farkın, sahip olunan ilk ağırlığa oranı hesaplandı. Tablo 3.4'te gösterilen veriler incelendiğinde poliüretan içerisindeki *HEPFA, PDMS* ve *sol-jel* katkılarının miktarları arttığında serbest filmlerin absorbladıkları su miktarının azaldığı görülmektedir. Hibrit kaplamalara yapılan katkılar malzemenin hidrofobik davranışlarını iyi yönde geliştirdiği gözlemlenmiştir.

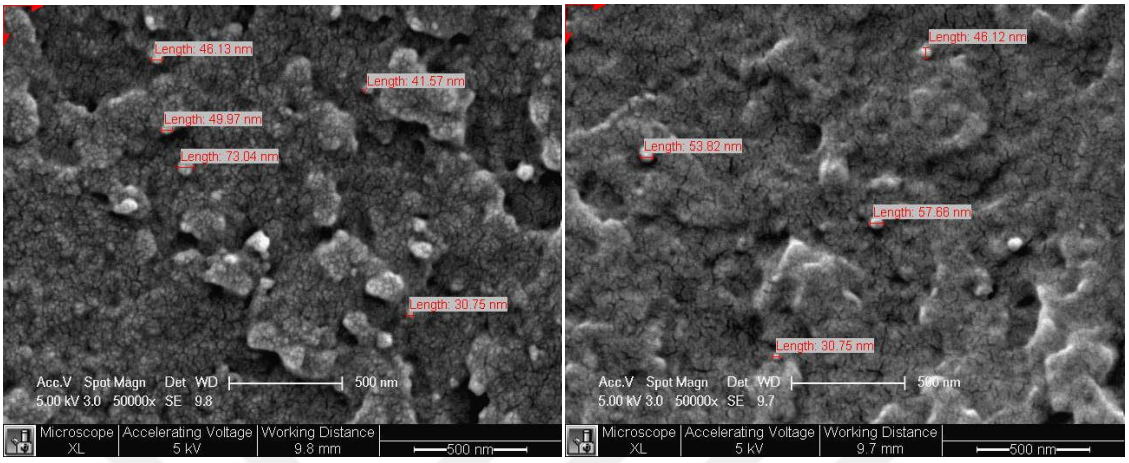
3.5.1.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Hazırlanan Siloksan esaslı hibrit kaplamaların yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile tayin edilmiş ve*B, B/S:30, H:40, H:40/S:30, P:20/H:40* ve*P:20/H:40/S:30* serbest filmlerinin SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 3.13 ve 3.14'te silika partiküllerinin ortalama boyutları gösterilmiştir ve *B/S:30, H:40/S:30, P:20/H:40* ve *P:20/H:40/S:30* formülasyonlarının silika partiküllerinin ortalama büyüklükleri tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Formülasyonların Silika tanecik boyutları.

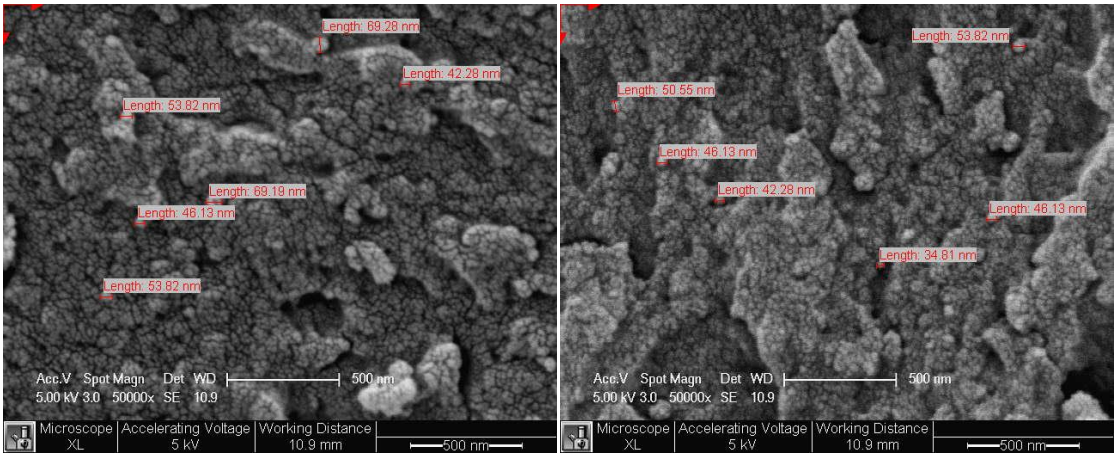
Formülasyon	Partikül Boyutu (nm)	Ortalama Partikül Büyüklüğü (nm)
B/S:30	53.82, 46.12, 57.66, 30.85	47.05
H:40	42.28, 38.44, 34.60, 46.13	40.36
H:40/S:30	46.13, 49.97, 41.57, 73.04, 30.75	48.3
P:20/H:40	50.55, 53.82, 69.19, 46.13, 34.81	45.62
P:20/H:40/S:30	69.28, 42.28, 53.82, 69.19, 46.13, 53.82	54.57

Tüm formülasyonlardaki Silika partiküllerinin büyüklüğünün yaklaşık olarak 50nm civarında olduğu ve homojen bir biçimde dağıldığı görülmektedir. Silika partiküllerinin küresel yapıda ve tanecikler halinde olması, aglomerasyon olmadığının bir kanıtıdır.



Şekil 3.13. *B/S:30* ve *H:40/S:30* Formülasyonlarının tanecik boyutları

B/S:30 ve *H:40/S:30* formülasyonlarının Şekil 3.13'te ki SEM görüntülerinde sol-jelin yapısında bulunan silika partiküllerinin ortalama boyutu 47 nm ve 48 nm olarak hesaplanmıştır. *HEPFA*'nın hibrit kaplamalarla uyum içinde olduğu; organik fazla inorganik fazın nanometre boyutunda, birbiri içerisinde homojen bir biçimde ve eşit büyülükte (47.8 nm) dağıldığı görülmüştür. Buradan *HEPFA* katkısının hibrit kaplamalarla uyum içinde olduğu söylenebilir.



Şekil 3.14.*P:20/H:40* ve *P:20/H:40/S:30* formülasyonlarının tanecik boyutları (500nm)

P:20/H:40 ve *P:20/H:40/S:30* formülasyonlarının Şekil 3.14'te ki SEM görüntüleri incelendiğinde; silika partiküllerinin boyutlarının birbirlerine çok yakın olduğu

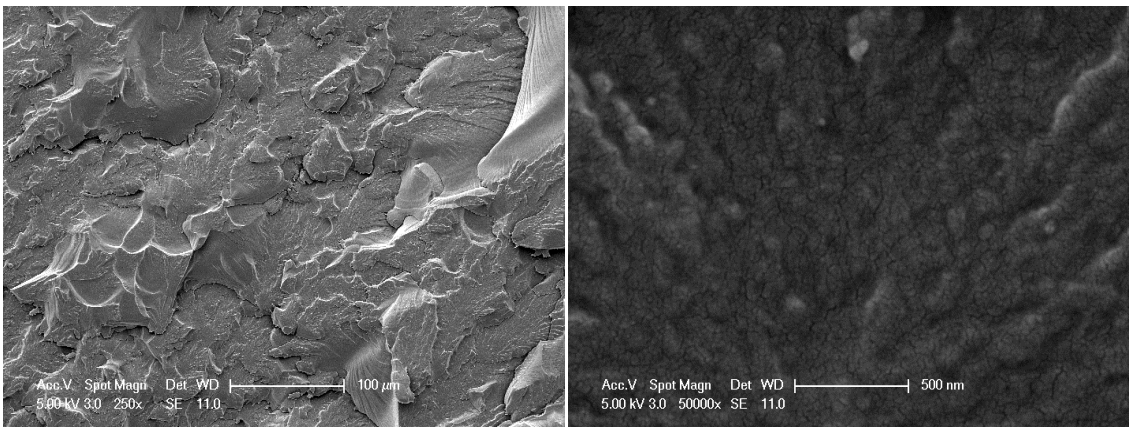
görülmektedir. Bu organik ve inorganik fazların birbirleriyle uyum içinde olduğunun ve homojen dağıldığının bir göstergesidir. *P:20/H:40* formülasyonunun SEM görüntüsünden; organik fazın (poliüretan akrilat) yumuşak segmentinde yer alan *PDMS* içerisinde bulunan Silika partiküllerinin ortalama büyüklüğü 45 nm, *PDMS*'in silika partiküllerini ve sol-jelin silika partiküllerini içeren *P:20/H:40/S:30* formülasyonu ortalama partikül büyüklüğü ise 54 nm olarak hesaplanmıştır.

Veriler incelendiğinde *PDMS* in silika partiküllerinin; *sol-jel*'e ait TEOS'un silika partiküllerinden daha küçük bir boyutta olduğu, siloksan esaslı kaplamaların yumuşak segmentinde yer alan silikaların düzgün ve eşit bir şekilde dağıldığı ve bunun bir sonucu olarak PDMS katkısının kaplama ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

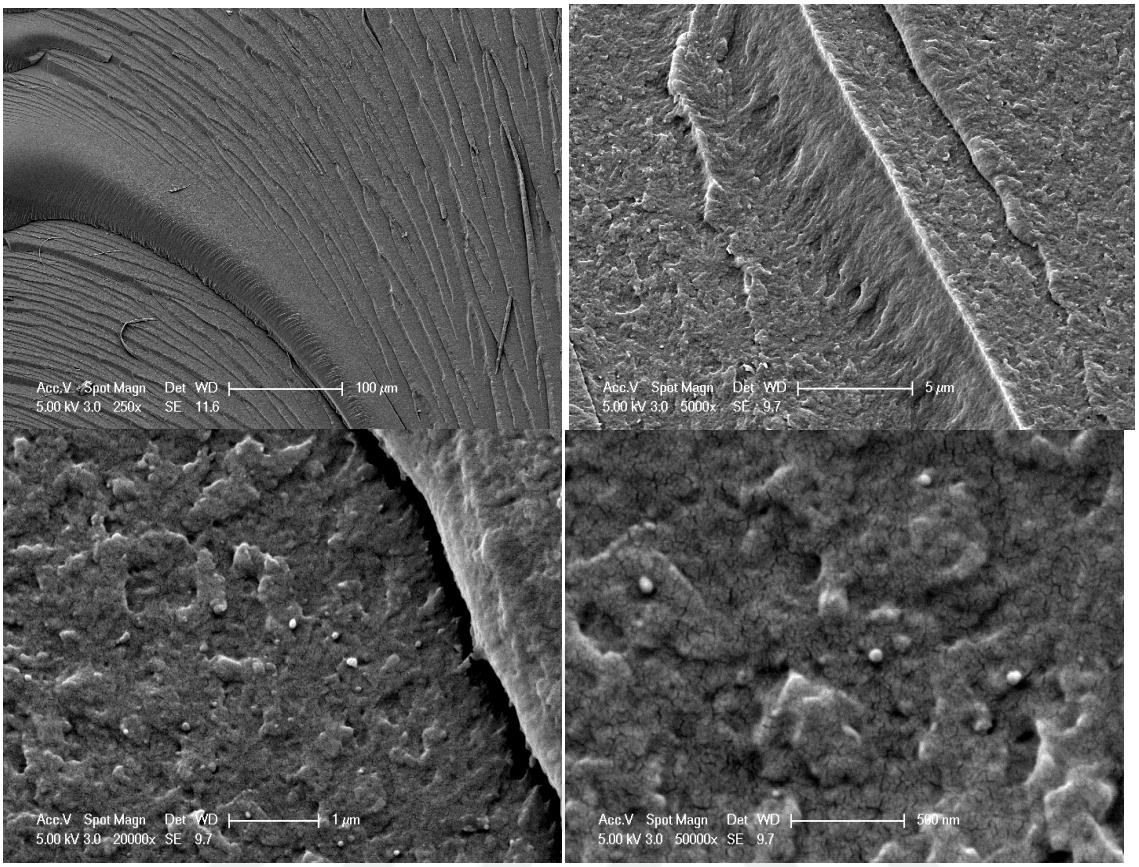
İnorganik fazı oluşturan *Sol-jel* katkısının; organik fazda bulunan poliüretanın sert segmentlerinin daha kuvvetli hidrojen bağları kurması sebebiyle çapraz bağlanmayı arttırdığı ve partiküllerin homojen ve eşit bir şekilde dağıldığı bunun bir sonucu olarak Soljel katkısının kaplama ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

İçerisinde sol-jel barındırmayan *H:40* formülasyonunun tanecik boyutu 40.36 nm iken %30 oranında Sol-jel içeren *H:40/S:30* formülasyonunun tanecik boyutu 48.3 nm olarak hesaplanmıştır. Bunun sebebi *sol-jel* içeren örneklerin daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip olmalarıdır.

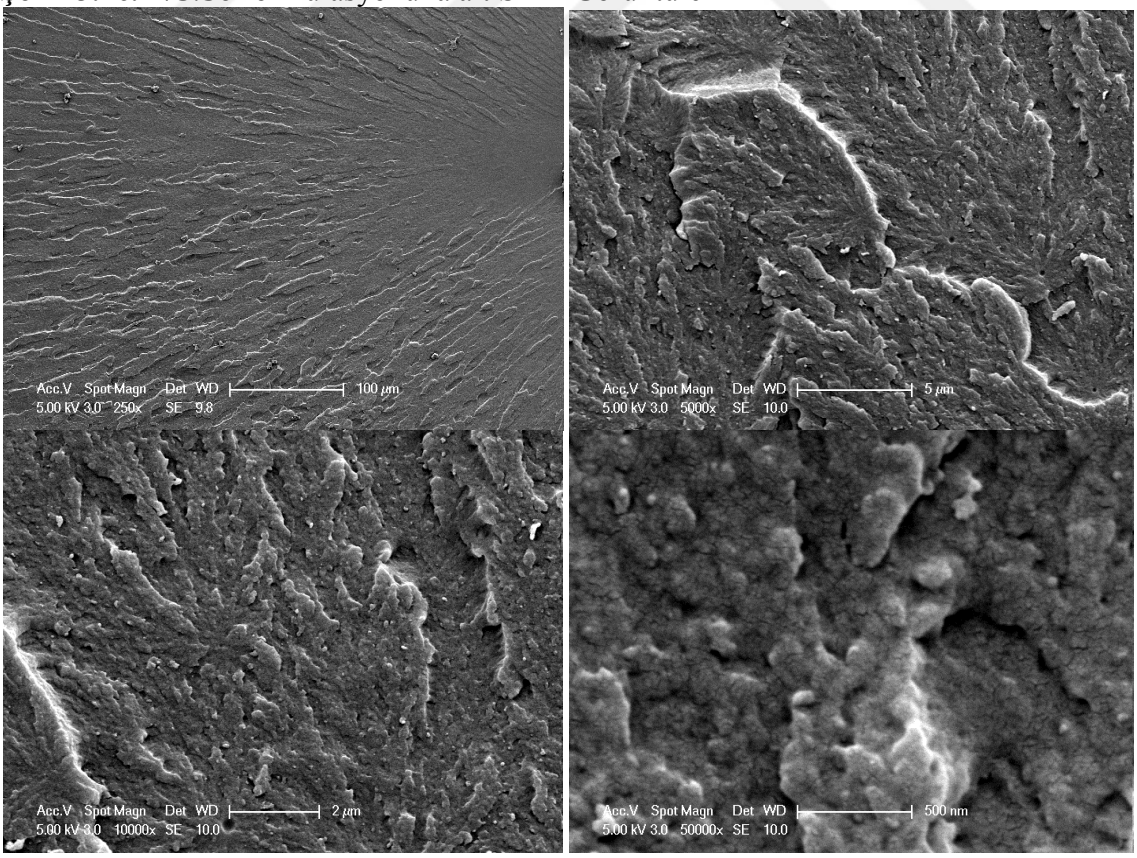
Şekil 3.15- 3.20'de siloksan esaslı hibrit kaplamaların değişik nanometrelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir.



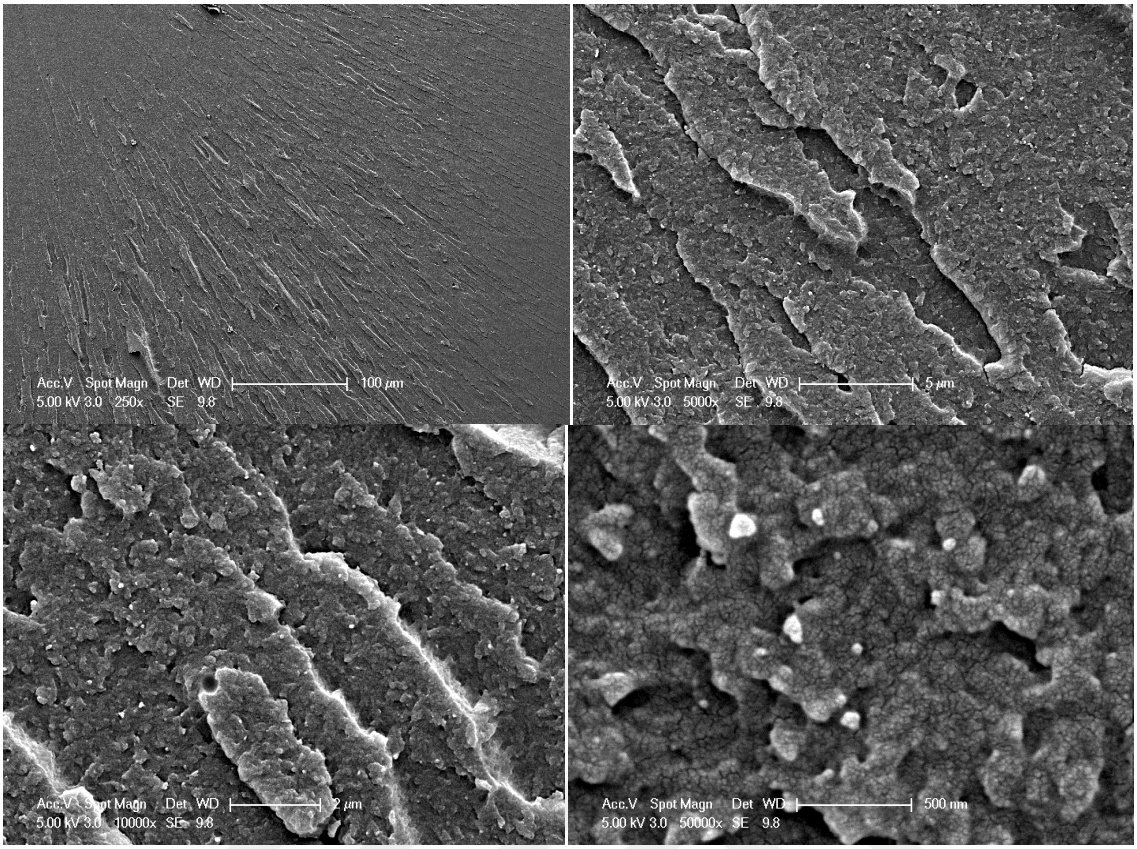
Şekil 3.15. *B* formülasyonuna ait SEM Görüntüleri



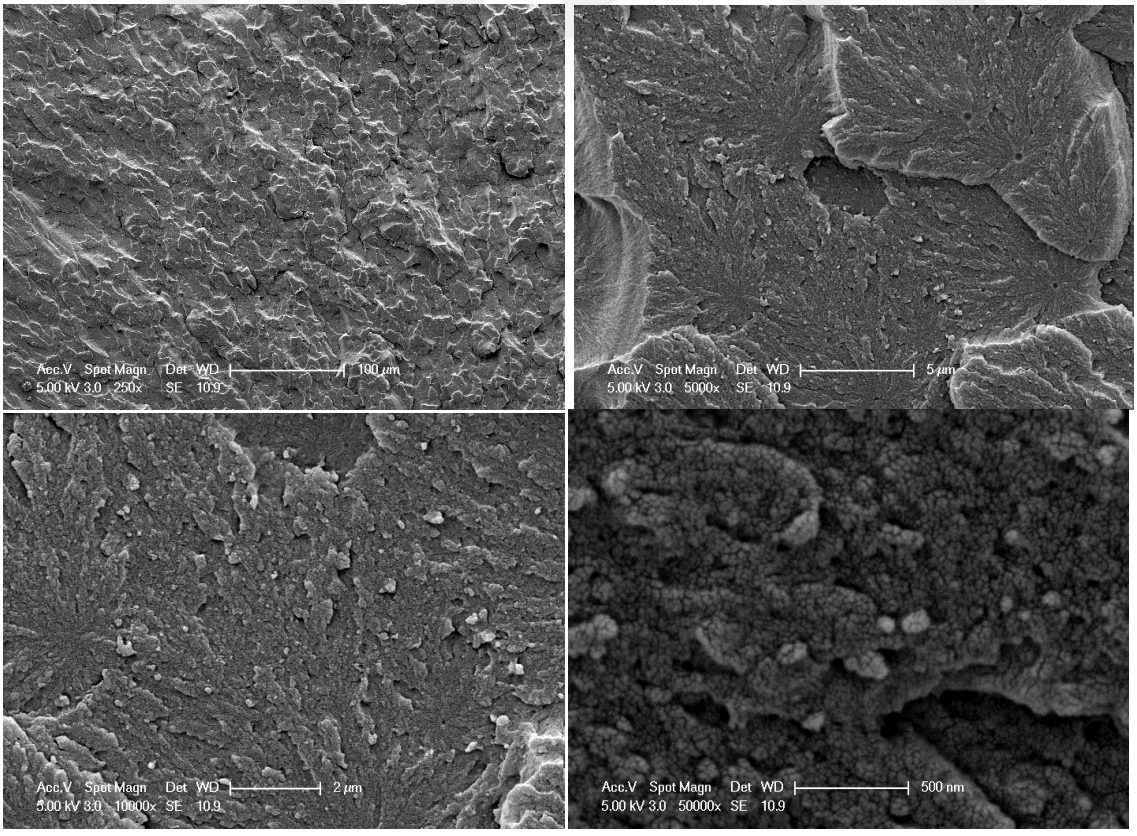
Şekil 3.16. *B/S:30* formülasyonuna ait SEM Görüntüleri



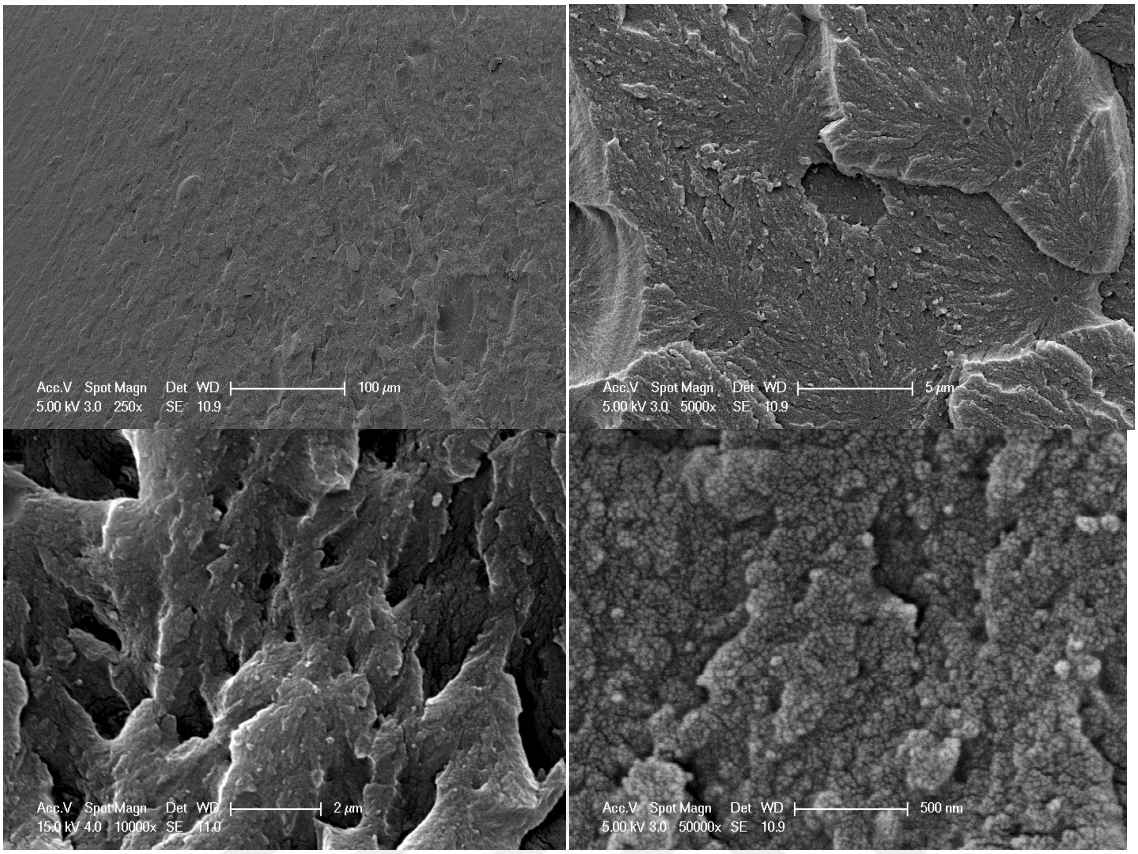
Şekil3.17. *H:40* formülasyonuna ait SEM Görüntüleri



Şekil 3.18. *H:40/S:30* formülasyonuna ait SEM Görüntüleri



Şekil 3.19. *P:20/H:40*formülasyonuna ait SEM Görüntüleri



Şekil 3.20. *P:20/H:40/S:30* formülasyonuna ait SEM Görüntüleri

Bunun yanında hibrit kaplamalardan *P:20/H:40/S:30* formülasyonunun içinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri ve atomik yüzdeleri EDS yöntemiyle ile belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar tablo 3.6'da gösterilmiştir.

Tablo 3.6. *P:20/H:40/S:30* formülasyonunun EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça Yüzde (wt.%)	Atomik Yüzde (At.%)
C	41.73	48.17
N	32.62	32.29
O	16.19	14.03
F	3.57	2.60
Si	5.90	2.91
Total	100	100

3.5.1.7. UV–Görünür Işık Spektroskopisi

Hibrit kaplamalara ait tüm formülasyonların, UV/VIS Spektrofotometresi ile belirli dalgaboyuna karşılık geçirgenlik spektrumları alındıktan sonra belirli dalga

boylarındaki geçirgenlikleri (T%) Tablo 3.7'de gösterilmiştir. Hibrit kaplamalara ait spektrumlar EK-2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.7. Hibrit kaplamaların geçirgenlik değerleri

Formülasyonlar	Geçirgenlik (T%)		
	700nm	500nm	400nm
B	100	97.26	83.48
B/S:10	100	97.12	87.97
B/S:20	99.4	96.48	75.46
B/S:30	100	98.23	81.47
H:20	99.7	95.98	77.71
H:20/S:10	99.7	97.27	82.2
H:20/S:20	99.7	96.97	84.21
H:20/S:30	100	97.7	88.7
H:40	99.7	96.2	78.46
H:40/S:10	99.4	97.2	84.47
H:40/S:20	99.4	96.2	80.2
H:40/S:30	99.4	96.9	82.71
P:10/H:20	99.7	96.3	82.9
P:10/H:20/S:10	99.7	96.7	74.96
P:10/H:20/S:20	100	97.4	83.84
P:10/H:20/S:30	99.5	97.2	82.71
P:20/H:40	99.2	95.23	82.4
P:20/H:40/S:10	98.7	94.76	79.97
P:20/H:40/S:20	99.23	95.7	75.21
P:20/H:40/S:30	100	98.47	83.4

Tablo 3.6'da ki veriler incelendiğinde formülasyonlardaki geçirgenliğin 90%'ın üzerinde olması kaplama olarak kullanılabileceğini göstermektedir. *Sol-jel*, *HEPFA* ve *PDMS* katkıları katkısının miktarı arttıkça geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Bir kaplamanın geçirgenliği yapı içerisindeki tanecik boyutları ile yakından ilgilidir.

3.5.2. Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu

Pleksiglasların üzerine ince bir tabaka halinde yayılan ve çeşitli komposizyonlarda hazırlanan formülasyonlara; Parlaklık (Gloss), Sarkaç ağırlığı testi (Pendulum Hardness), Yapışma (Cross-cut) ve Temas Açısı testleri uygulanmıştır. Parlaklık, yapışma, temas açısı ve sarkaç ağırlığı test sonuçları Tablo 3.8'de gösterilmiştir.

Tablo 3.8. Pleksiglas kaplamalara uygulanan test sonuçları.

Formülasyonlar	Parlaklık			Yapışma	Sarkaç Sertliği (König)	Temas Açısı (ɵ)	
	20º	60º	85º			Su	Etilen Glikol
B	98	136	93.4	0	83.7	52.2	48.2
B/S:10	100.7	128.2	99.3	0	97.7	58.3	52.3
B/S:20	125.6	147.8	102.3	0	109.7	61.1	54.8
B/S:30	129	141	102.0	0	113.5	64.4	57.3
H:20	108	133	96.6	0	102.0	64.7	61.2
H:20/S:10	115	134	94.8	0	111.7	66.9	63.4
H:20/S:20	121	131	94.2	0	111.3	69.4	66.3
H:20/S:30	128	109	102	0	115.3	71.3	68.7
H:40	117	130	98.3	0	113.0	70.2	64.6
H:40/S:10	123	136	100	0	116.5	72.8	67.1
H:40/S:20	126	136	100	0	117.0	73.2	69.8
H:40/S:30	130	137	102	0	119.6	74.7	71.1
P:10/H:20	122	135	98	0	111.5	71.5	66.3
P:10/H:20/S:10	125	136	102	0	113.8	72.2	67.7
P:10/H:20/S:20	129	141	100	0	116.7	73.4	71.2
P:10/H:20/S:30	136	142	104	0	118.3	75.2	72.8
P:20/H:40	133	142	104	0	118.6	72.5	69.4
P:20/H:40/S:10	128	133	96.2	0	121.0	72.8	71.8
P:20/H:40/S:20	133	140	99.4	0	121.6	74.3	73.3
P:20/H:40/S:30	137	142	104	0	123.6	78	75.6

3.5.2.1. Parlaklık Testi

Pleksiglas üzerine kaplanan UV ile sertleştirilmiş hibrit malzemelerin parlaklık değerleri 20^{o},60^{o} ve 85^{o}'de ölçülmüştür. Test sonuçları Tablo 3.7'de verilmiştir. Değerler incelendiğinde *PDMS, HEPFA* ve *sol-jel* katkılarının parlaklığı olumlu yönde etkilediği görülmektedir.

3.5.2.2. Yapışma Testi

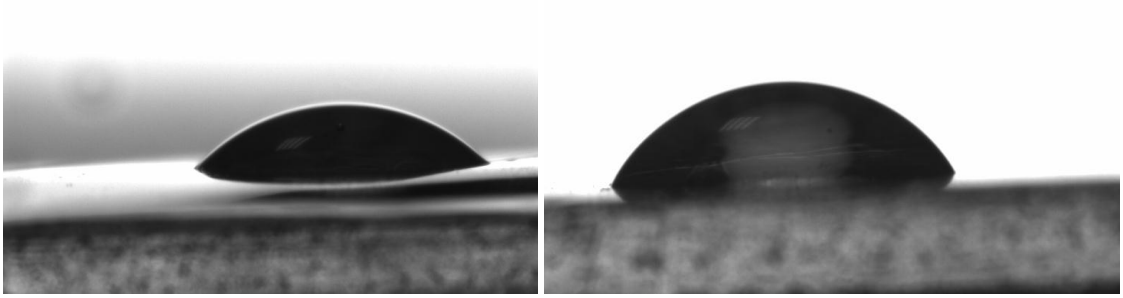
Gardco Paint Adhesion Test Kiti nin yardımı ile Yapışma Testi (Cross Cut) gerçekleştirdi ve elde edilen veriler Tablo 3.7'de gösterilmiştir ve hazırlanan UV ile sertleştirilmiş hibrit malzemelerinin oldukça iyi yapışma özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

3.5.2.3. Sarkaç Sertliği Testi

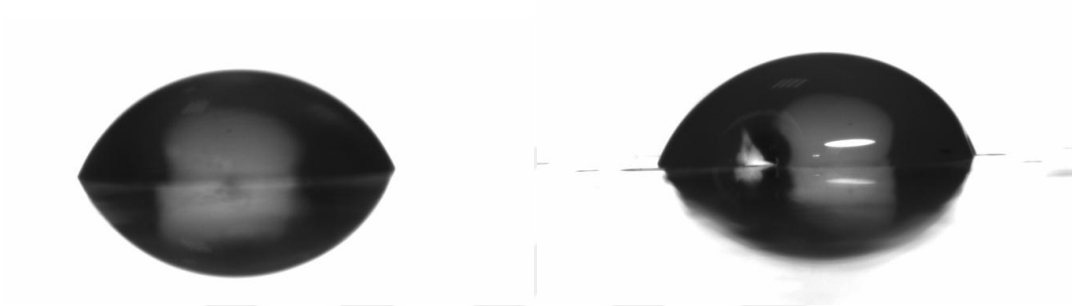
Sarkaç sertliği (pendulum hardness) yönteminde pleksiglas yüzeylere kaplanmış hibrit malzemelerin üzerinde salınım yapan bir sarkacın sönümleme süresini ölçerek sertliği değerlendirir. Kaplamanın viskoelastik davranışı sertliğini belirler. Test yüzeyinin yumuşak oluşu, zayıf sönüme neden olurken, sert yüzeylerde daha uzun bir sönüm süresine sahip olur. Tablo 3.7'de sarkaç sertliği sonuçları Konig cinsinden verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde *PDMS* ve *HEPFA* oranı ve *sol-jel katkılarının* miktarının artması ilemalzeme sertliğinin arttığı görülmüştür.

3.5.2.4. Temas Açısı

Sentezlenen poliüretan esaslı hibrit kaplama malzemelerinin yüzey ıslatılabilirlik özelliklerinin incelenmesinde deiyonize su ve etilen glikol damlalarının temas açıları ölçülmüş olup elde edilen veriler tablo 3.7'de gösterilmiştir. Poliüretan akrilat esaslı hibrit filmlerin yüzeyindeki hidrofobik eğilimler arttıkça temas açısı küçülür ve suyun yüzeye tutunması zorlaşır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde hibrit kaplamalar içerisindeki *HEPFA, PDMS* oranı ve *sol-jel* miktarının arttıkça temas açısı değerleri daha yüksek değerlere kaymaktadır. Sentezlenen hibrit kaplamalara ait deiyonize su ile temas açıları Şekil 3.21 -3.22'de gösterilmiştir.



B ***B/S:30***

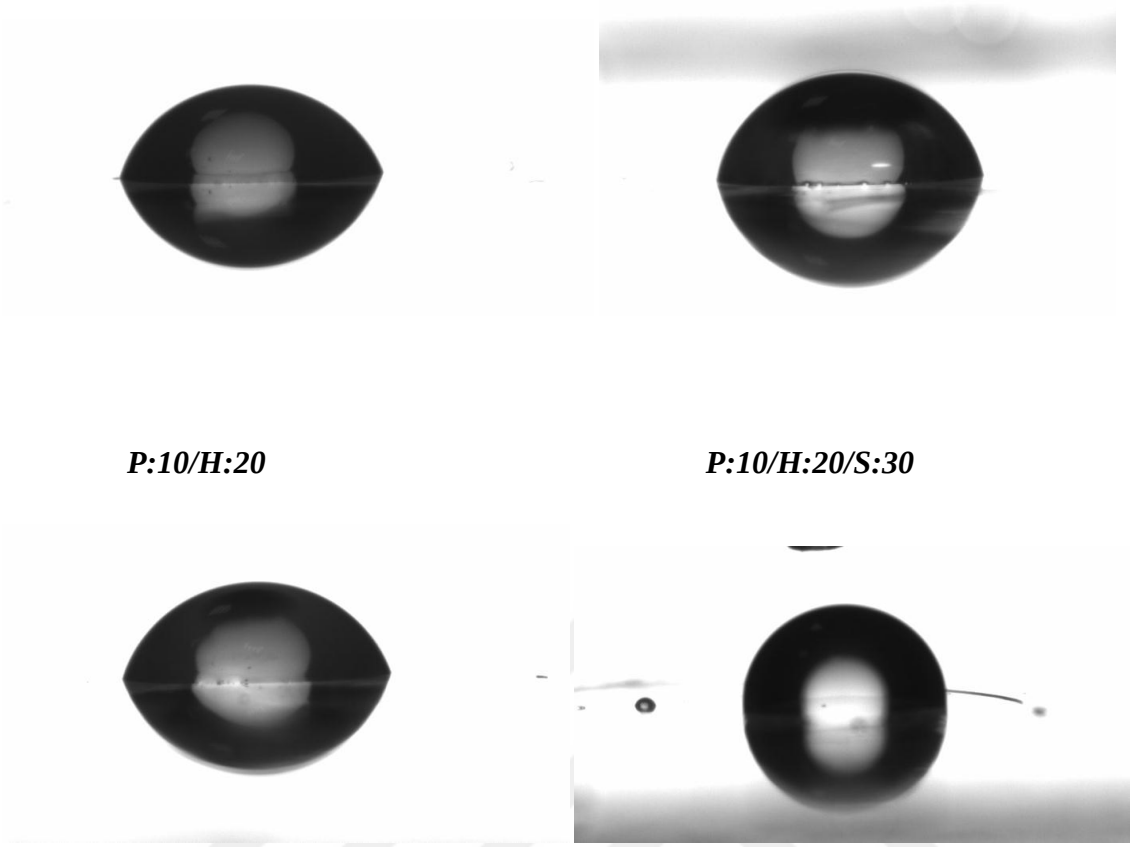


H:20 ***H:20/S:30***



H:40 ***H:40/S:30***

Sekil 3.21. *B-PUA, H20-PUA* ve *H40-PUA* reçinelerinden sentezlenen formülasyonların deiyonize su ile temas açıları



Şekil 3.22. *P10:H20-PUA* ve *P20:H40-PUA* reçinelerinden sentezlenen filmlerin deiyonize su ile temas açıları

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Bu çalışmada sol-jel tekniği kullanılarak poliüretan akrilat esaslı UV ışığı ile sertleşebilen yeni organik/inorganik hibrit kaplamalar sentezlenmiştir. Organik faz, sikloalifatik izoforon diizosiyanat (IPDI) ile polietilen glikol esaslı poliol (LP1100) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) bileşiklerindenhazırlanan poliüretan akrilattan(B-PUA) oluşmaktadır. İnorganik fazı ise sol-jel yöntemi ile hazırlanan tetraetil ortosilikat (TEOS) oluşturmaktadır. Bununla birlikte hibrit kaplamaların mekanik ve fiziksel özelliklerine katkı sağlayan *HEPFA* ile *PDMS*; değişik oranlarda poliüretanın yumuşak kısımlarına eklenerek *H20-PUA, H40-PUA,P10:H20-PUA ve P20:H40-PUA* reçineleri sentezlenmiştir. Sentezlenen PUA reçinelerinin yapı analizleri FT-IR, ^{1}H-NMR, spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca elde edilen reçinelere; fotobaşlatıcı (DR1173), reaktif seyreltici (NVP) ve sol-jelin eklenmesi ile UV ışınları ile sertleşebilen kaplama formülasyonları ve onların hibritleri hazırlanmıştır.

Monomer olarak sentezlenen *HEPFA* bileşiğinin yapı analizi şekil 3.2'de ki FT-IR spektrumu ile aydınlatıldı. Yapı içerisindeki Aromatik halkadan kaynaklanan IR absorbsiyon piklerine karşılık gelen dalga sayıları; C-H (stretch) gerilim titreşimi 3010cm^{-1}; C=C halka içi gerilime (C=C stretch) titreşimleri için 1515 ile 1614 cm^{-1}; aromatik halkanın harmonik titreşiminden kaynaklanan overtone pikleri için 2000-1815 cm^{-1}ve aromatik C-H'ın düzlem dışı bükülmesi (C-H bend-para) ise 826 cm^{-1} olarak tespit edildi veC-F gerilim (stretch) piki 1130 cm$^{-1'}$ de, alkil aril etere ait simetrik ve asimetrik C-O-C (stretch) gerilim pikleri ise 1239 ve 1045 cm^{-1} de, sp3 hibritleşmesi yapan karbon atomlarına ait C-H (stretch) gerilim piki 2947 cm^{-1}, CH_2 (bend) piki ise 1458 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Ayrıca moleküler arası Hidrojen bandının etkisiyle yayvanlaşan O-H (stretch) gerilim piki 3305 cm^{-1} de C-O (stretch) gerilim piki ise 1203 cm^{-1} de görülmektedir.

Hibrit kaplama formülasyonlarında kullanılan ve iki aşamada sentezi gerçekleştirilenpoliüretan akrilatların(*H20-PUA, H40-PUA, P10:H20-PUA, P20:H40-PUA)* yapıları FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. FT-IR spektrumları reçinelerin sentezindeki her aşamada ölçülerek, reaksiyonun sonlanması

2270 cm^{-1} de ki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolup, 3345 cm^{-1} de ki yayvan N -H bandının gözlemlenmesiyle doğrulanmıştır. Oligomerlerin ^{1}H-NMR spektrumlarında 4,7 ppm'e karşılık gelen triplet sinyali ise üretan grubunda bulunan N atomuna bağlı H atomundan kaynaklanmaktadır.

Hazırlanan formülasyonların fiziksel ve mekanik özellikleri Bölüm III'te uygulanan bir dizi test ile aydınlatılmıştır.

Poliüretan akrilat esaslı organik/inorganik hibrit kaplamaların termal özellikleri TGA ile incelenmiştir. Tablo3.2'de veriler incelendiğinde formülasyonlarda bulunan *HEPFA, PDMS* ve *sol-jel* miktarları arttıkça, çapraz bağlanma miktarları da arttığından termal dayanımı arttırdığı anlaşılmıştır. Kül miktarlarının artması ve LOI değerlerinde aynı şekilde artış göstermesi, yanma sırasındadaha çok oksijene ihtiyaç duyması, yanma geciktiriciliğine katkıda bulunduğunun göstergesidir.

Germe-Şekil Değiştirme Testi ile *HEPFA, PDMS ve sol-jelin* kaplama malzemelerinin fiziksel dayanıklılığına olan etkisi incelenmiştir. Tablo 3.3'te verilen sonuçlar incelendiğinde yapılan katkıların malzemenin esnekliğini azalttığı ve kaplamaların mukavemetini arttırarak sağlamlık kazandırdığı görülmüştür. Ayrıca kaplamalara yapılan sarkaç sertliği testide kaplama yüzeylerinin sertliğini doğrulamıştır.

Hibrit malzemelerin hidrofobik ve olefobik özellikleri, deiyonize su ve etilen glikol kullanılarak temas açısı ölçümü yoluyla yapılmıştır. Yapı içerisindeki *PDMS* ve *HEPFA* oranı arttıkça hidrofobik özelliklere katkı sağladığı görülmüştür. Bunun yanı sıra *sol-jel* oligomerlerinin miktarındaki artış, temas açısının artmasına sebep olmuştur.

Hibrit kaplama malzemelerine yapılan yapışma testi sonucu formülasyonların pleksiglassüzerine çok iyi yapıştığı görülmüştür. Yapılan parlaklık testleri sonuçları birbirine yakın değerler göstermiştir. Sarkaç sertliği verilerine göre *HEPFA* ve *PDMS* oranı arttıkça kaplama sertliği arttırmıştır. Benzer şekilde *sol-jelin* silisyum oranına bağlı olarak sertlik artış göstermiştir. Kaplama malzemelerinin çapraz bağ oranını belirlemek için soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanıldı. Serbest filmlerin jel oranının 96% - 99% aralığındabelirlenmiş olması, malzemelerin çapraz bağlanma oranının oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

KAYNAKÇA

[1]Dietrich Braun, Harald Cherdron, Werner Kern CRC Press, Practical Macromolecular Organic Chemistry 269-270, 1984.

[2]Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A. and Cooper, S.L.,. Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC, New York. 1998

[3]Piotr, K.,Synthesis methods, chemical structures and phase structures of inear polyurethanes. Properties and application of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and ionomers, pp. 919-928, Progress in Materials Science, 52, 915-1015, 2006.

[4] Szycher, M.,,Szycher's Handbook of Polyurethanes., CRC Press, USA. 1999

[5]Ashida, K.. Polyurethane and related foams: chemistry and technology, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA,2007.

[6]Feng Wang Doctor of Philosophy in Chemistry, Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas,,Blacksburg, Virginia, 1998

[7]Kickelbick, G. (Ed.). Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications (Vol. 433). Weinheim: Wiley-vch.2007.

[8]Lonescu, M., Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.RAPRA Technology Limited, UK.,2005.

[9]Randall, D. and S. Lee. The Polyurethane Book. John Wiley & Sons, U.K, 2002.

[10]Oertel, G. &Abele, L. Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties. Hanser Publishers. Distributed in USA by Scientific and Technical Books, Macmillan, 1985.

[11]Noshay, A. and J. E. McGrath.,Block copolymers: overview and critical survey. 142 Academic Press, New York,1977.

[12]Woods, G.The ICI Polyurethane Book, 2nd Ed. John Wiley & Sons, USA,1990

[13]Clemitson, I.. Castable Polyurethane Elastomers. CRC Press Taylor & Francis, United States of America,2008.

[14]. K. B. Wagner, M. A. Murla,Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., , sayfa 30, 287, 1989.

[15] US-PS 2437867, 1946; US-PS 2476779, 1947, DuPont

[16] J. W. Baker, J. B. Holdsworth, J. Chem. Soc., 148, 7131947,

[17] Chattopadhyay, D. K. & Raju, K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in polymer science 32, 352-418, 2007.

[18] Harper, C.A., Handbook of Plastic Technologies, McGraw Hill companies, New York,2006.

[19] Meier-Westhues, U.. Polyurethanes-Coatings, Adhesives and Sealants. Germany: Vincentz Network, 2007.

[20] Ulrich, Henri. "Polyurethane." Encyclopedia of Polymer Science and Technology. ed. pp. 1 – 63, 2001.

[21] Stoye, D., Freitag, W. (1996). Resins for Coatings-Chemistry, Properties and Applications. New York: Hanser Publishers.

[22] Oldring, P. K. T., Hayward, G., A Manual for Resins for Surface Coatings. England: Sita Technology, 1987

[23] Wei, Y. in Encyclopdeia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd., 2001.

[24] Makto Nanko, A new systematic definition and the categorization of hybrid materials, the AZo Journal of materials Online, Vol 6, 2009

[25] Guido Kickelbick, Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, Progress in polymer science, sayfa .80-114; 2003

[26] Fink, J. K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. USA: William Andrew, 2005.

[27]Honkala A,,Vuorinen J., Light and Efficent Wear Resistant Hiybrid Materials, Master of Science Thesis, Tampere University of Technology, 2012

[28]S. Duoa, M. Li, M. Zhua and Y. Zhou, Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack, Materials Chemistry and Physics;112:1093–1098, 2008.

[29] Judeinstein, P.,& Sanchez, C.,. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinarity. J. Mater. Chem., 6(4), 511-525.,1996.

[30] Chiang, W. Y.; Ding, F. C. J. Appl. Polym. Sci. 2002, 86, 1878-1885.

[31] Yilgor, I.; McGrath, J. E. In Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization; Springer-Verlag: New York, 1988; sayfa 1-86.

[32] Voronkov, M. G.; Mileshkevich, V. P.; Yuzhelevskii, Y. A. The Siloxane Bond; Consultants Bureau: New York, 1978

[33] Noll, W. Chemistry and Technology of Silicones; Academic Press: New York, 1968.

[34] Zhang, C.; Laine, R. M. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6979-6988.

[35] Janssen, M. J. In Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry; Senning, A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1972; Vol. 3, pp 355-375.

[36] Anton, P.; Laschewsky, A. European Polymer Journal 1995, 31, 387-394.

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

[38] Siouffi A.M., "Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures", Journal of Chromatography A, 1000, 801–818, 2003.

[39] Han, Y., Taylor, A. & Mantle, M.D. and Knowles K. 2007. UV curing of organic–

inorganic hybrid coating materials . Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 43, No. 1, pp. 111-123. doi: 10.1007/s10971-007-1544-8.

[40] Ş. Toygun, G. Köneçoğlu, Y. Kalpaklı General Principles of Sol - Gel Sigma 31, 456-476, 2013

[41] A. C. Pierre and G. M. Pajonk, Chemistry of Aerogels and Their Applications, Chemical Reviews 2002;102(11):4243-4266

[42] Schwalm, R**.** 2006. *UV coatings, Basics Recent Developments and New*

Applications, Elsevier Ludwigshafen, Germany, sayfa:11-15

[43] Fouassier J., In Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications; Hanser/Gardner Publications: Munich; 1995

[44] H. Ni, A. H. Johnson, M. D. Soucek, J. T. Grant, and A. J. Vreugdenhil, "Polyurethane/Polysiloxane Ceramer Coatings: Evaluation of Corrosion Protection," Macromolecular Materials and Engineering, vol. 287, pp. 470-479, 2002

[45] J. V. Koleske, "Radiation curing of coatings," vol. 1, 1st ed. West Conshohocken, Penn ; Bethesda, MD: ASTM ; Radtech International, North America, 2001, pp. 1-6

[46] Drobny, J.G. Radiation Technology for Polymers, CRC Pres LLC,Florida ,sayfa 63-65, 2003.

[47] Decker C., 1998. The Use of Uv Irradiation in Photopolymerization , Polym. Int., 45,133-141.

[48] Turro J.N. Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, 1991

[49] Lakowicz, J. L. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy (3. baskı).

[50] Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., "Principles of Instrumental Analysis", fifty edition, Harcourt Brace and Company, 1998

[51]Zollinger, H. (2003). Color chemistry (3. baskı). John Wiley&Sons, Wiley-VCH

[52] Valuer, B., Sanstos, MNB., "Moleculer flouresence", Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2012

[53] Seymour R.B. ; Carraher C.E.Jr.; An untrodu Dekker Inc., 2nd.Ed. , New York.

[54] Wicks Jr, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., & Wicks, D. A. (2007). *Organic coatings: science and technology*. John Wiley &Sons,Canada

[55] Koleske, J. V. (2002). *Radiation curing of coatings* (No. 45). West Conshohocken, PA: ASTM international

[56] C. Li, R. M. Nagarajan, C. C. Chiang, S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.* **26**, (1986).

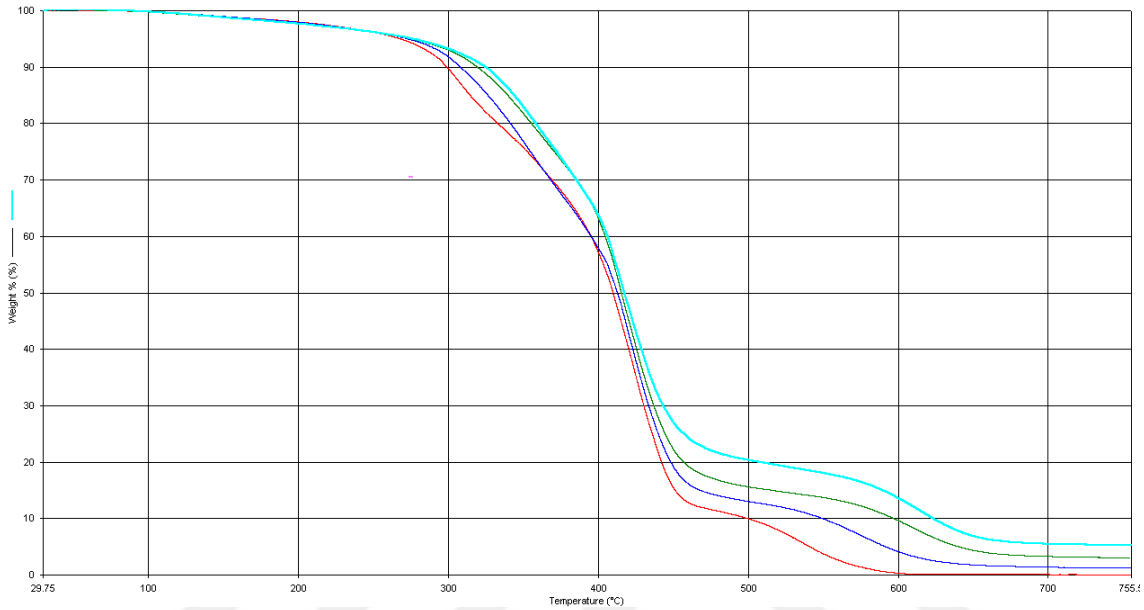
[57] Bruce M. Monroe, Gregory C. Weed. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. Chemical Reviews, Jan1993, Vol. 93, No. 1, pp. 435-448. doi: 10.1021/cr00017a019

[58] Glöckner, P., Jung, T., Struck, S., Studer, K. (2008). Radiation Curing-Coatings and Printing Inks-Technical Basics, Applications and Trouble Shooting. Germany: Vincentz Network

EKLER

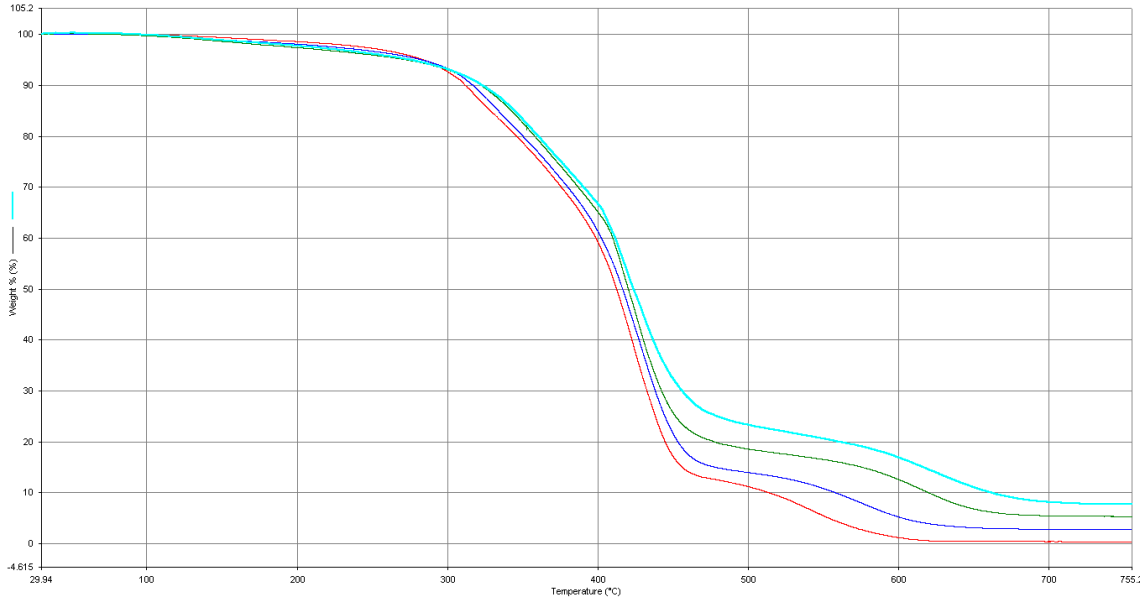
EK-1.Formülasyonların TGA Verileri

EK-1.A.*B-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların TGA sonuçları



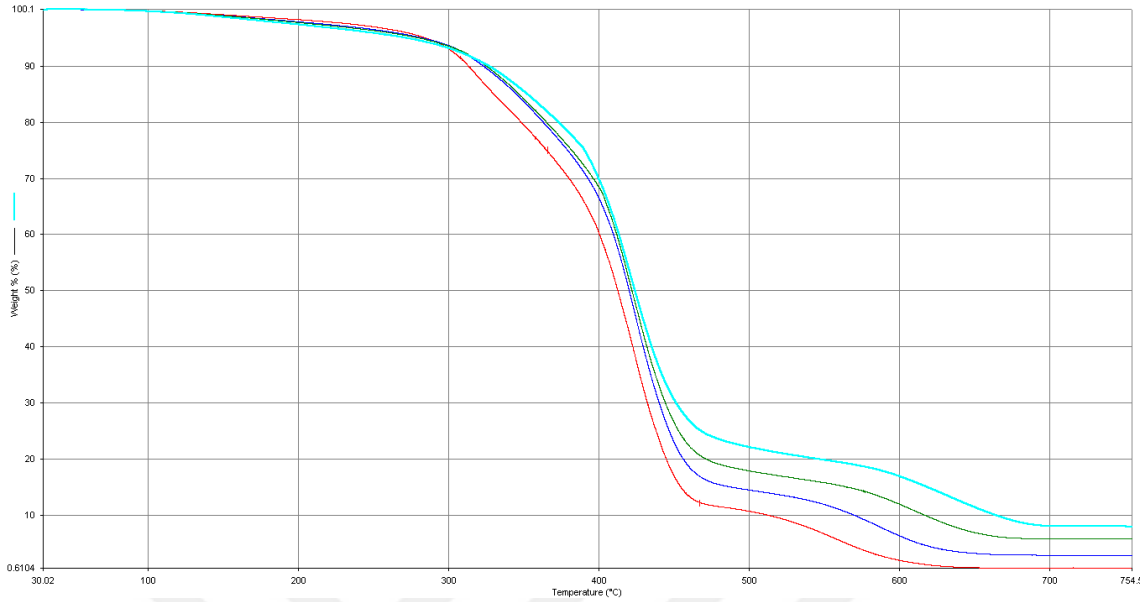
(B- kırmızı, B/S:10-lacivert, B/S:20-yeşil, B/S:30-turkuaz)

EK-1.B.*H20-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların TGA sonuçları



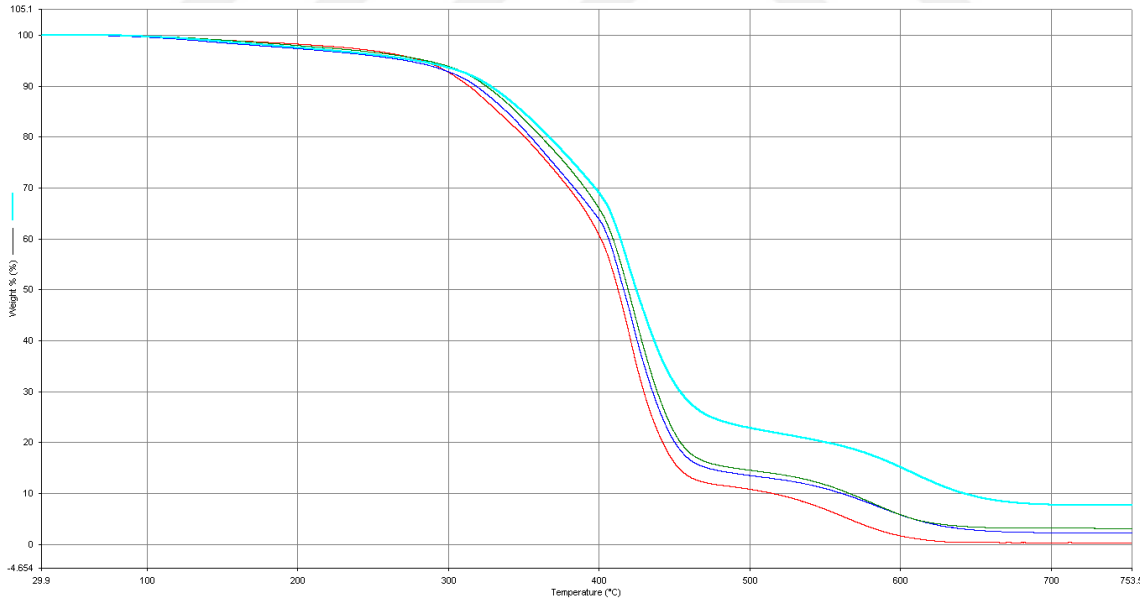
(H:20-kırmızı, H:20/S:10-lacivert, H:20/S:20-yeşil, H:20/S:30-turkuaz)

EK-1.C. *H40-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların TGA sonuçları



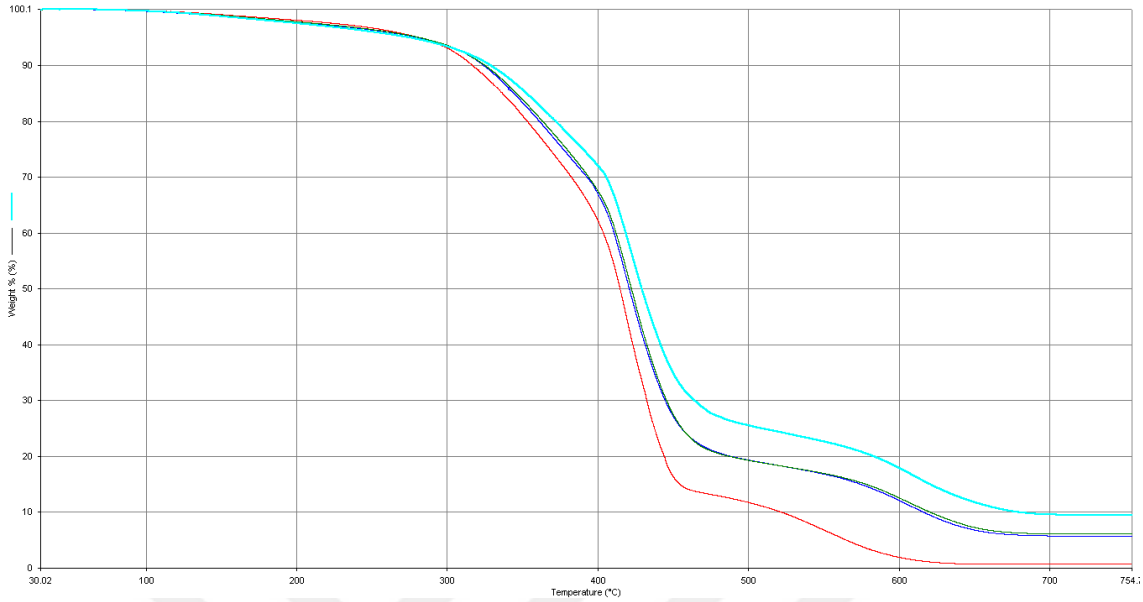
(H:40-kırmızı, H:40/S:10-lacivert, H:40/S:20-yeşil, H:40/S:30-turkuaz)

EK-1.D. *P10:H20-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların TGA sonuçları



(P:10/H:20-kırmızı, P:10/H:20/S:10-lacivert, P:10/H:20/S:20-yeşil, P:10/H:20/S:30-turkuaz)

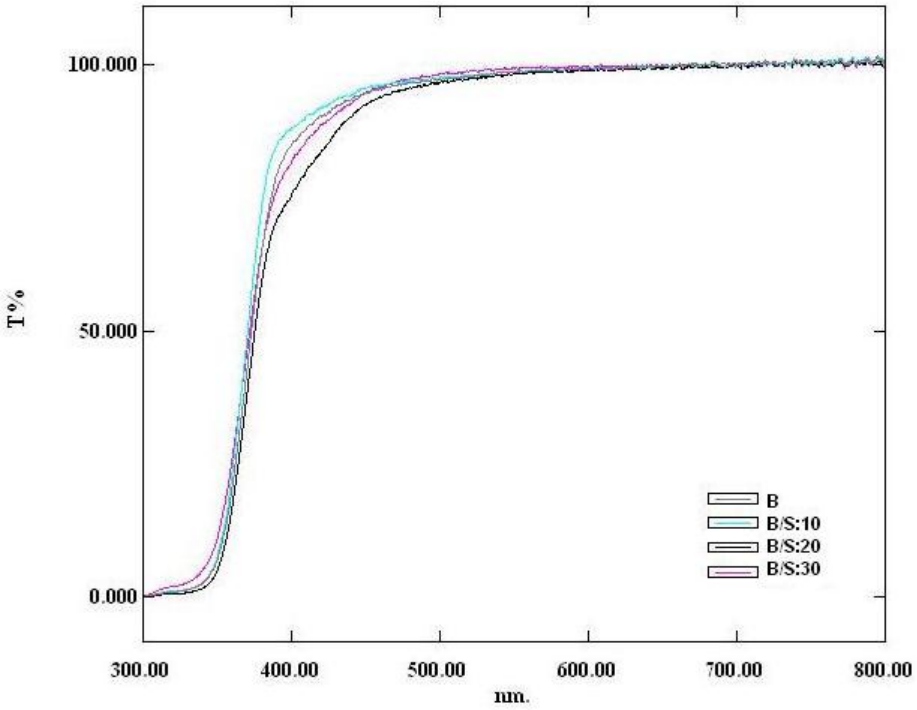
EK-1.E. *P20:H40-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların TGA sonuçları



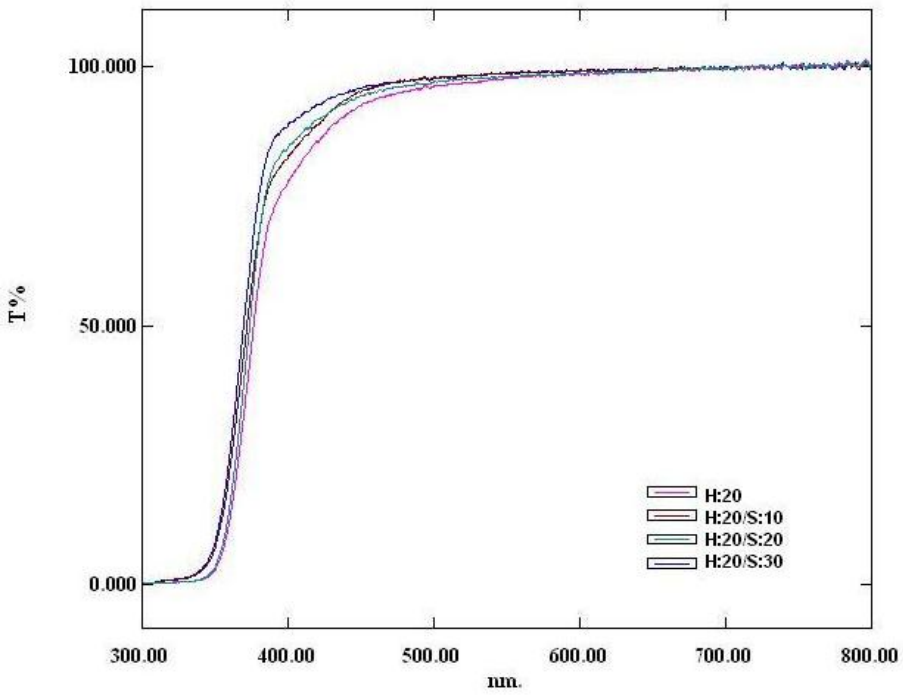
(P:20/H:40-kırmızı, P:20/H:40/S:10-lacivert, P:20/H:40/S:20-yeşil, P:20/H:40/S:30-turkuaz)

EK-2. Formülasyonların UV-VIS Spektroskopi Verileri

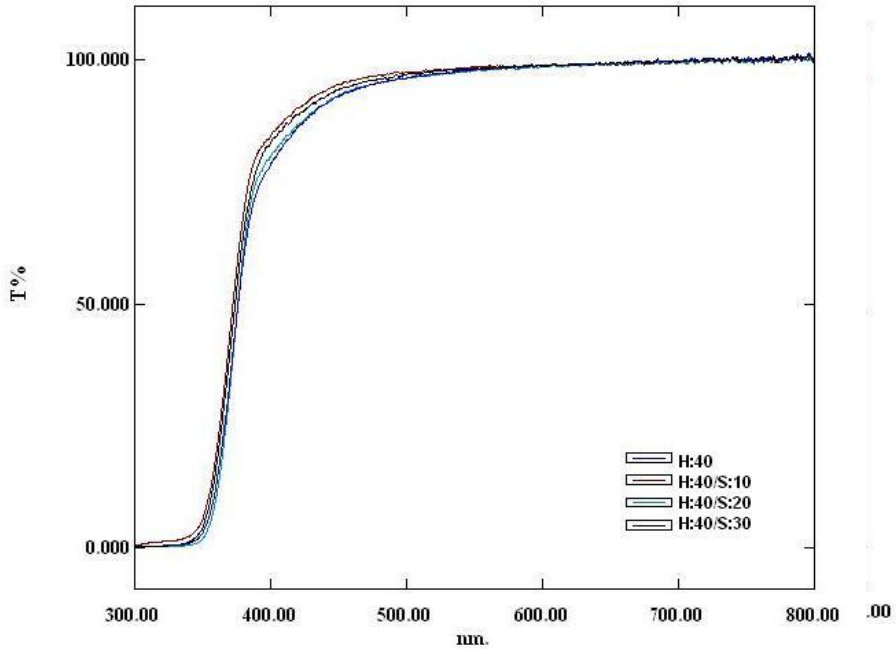
EK-2.A. *B-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların UV-VIS Spektroskopi sonuçları



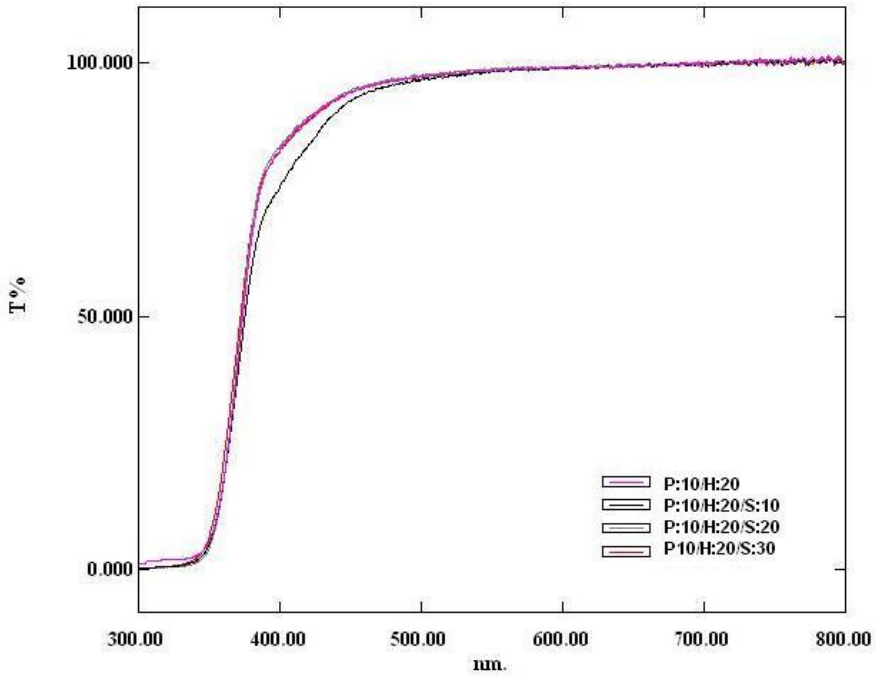
EK-2.B. *H20-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların UV-VIS Spektroskopi sonuçları



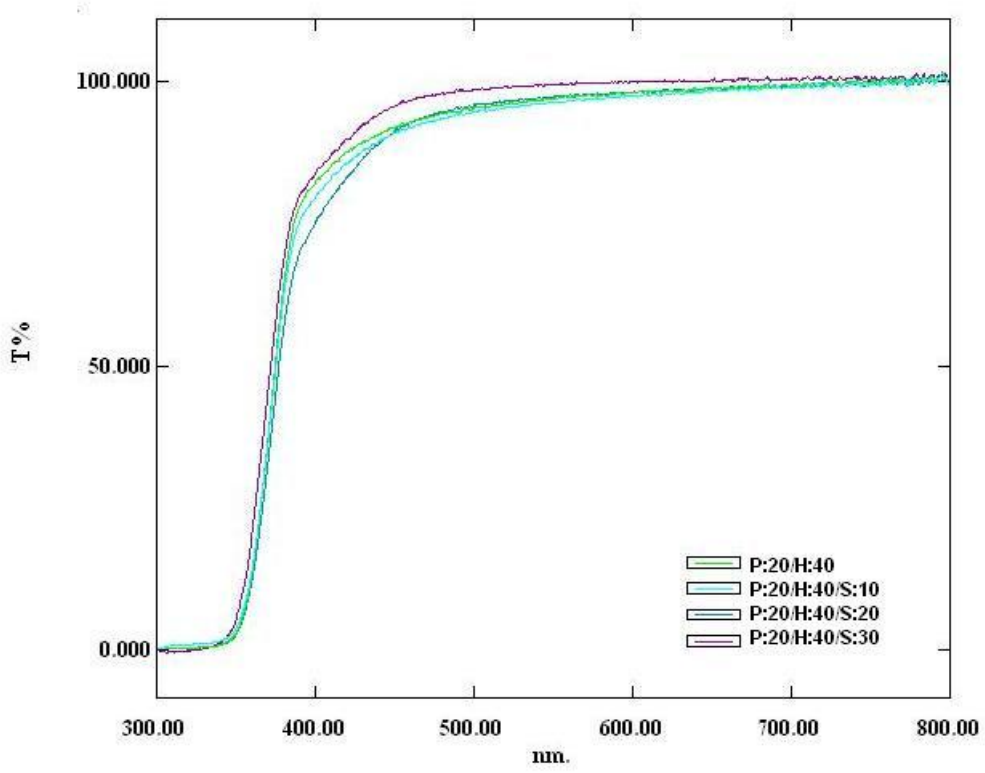
EK-2.C. *H40-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların UV-VIS Spektroskopi sonuçları



EK-2.D. *P10:H20-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların UV-VIS Spektroskopi sonuçları



EK-2.E. *P20:H40-PUA'* dan sentezlenen Hibrit Kaplamaların UV-VIS Spektroskopi sonuçları



ÖZGEÇMİŞ

18 mayıs 1990 yılında doğdu. Lise eğitimini Yeşilköy Anadolu lisesinde 2008 yılında tamamladı. Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında mezun olduktan sonra 2015 yılında Marmara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İş Güvenliği yüksek lisansı programını tamamlamıştır.

Katıldığı Seminerler

Sevim Karataş, Mert Çınar, "UV Curable Polyurethane Coating Materials Based Siloxane and Investigation of Their Thermal Properties. ITWCCST 2015 (1st. International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies) 27 October-1 November , 2015 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.