



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POSS-ÜRETAN VE POSS-ÜRETAN AKRİLAT HİBRİTLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Neslihan AKTAŞ
165101012

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr.Üyesi. Gülay BAYRAMOĞLU

OCAK 2020



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POSS-ÜRETAN VE POSS-ÜRETAN AKRİLAT HİBRİTLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Neslihan AKTAŞ
165101012

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr.Üyesi Gülşay BAYRAMOĞLU

OCAK 2020

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165101012 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Neslihan AKTAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**POSS-ÜRETAN VE POSS-ÜRETAN AKRİLAT HİBRİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

İmza / Kanaati
(Kabul)

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr.Üyesi Gülay BAYRAMOĞLU**..... / **Kabul**
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr.Üyesi Gülay BAYRAMOĞLU**..... / **Kabul**
Yalova Üniversitesi

Dr. Öğr.Üyesi H.Aylin Karahan
TOPRAKÇI..... / **Kabul**
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ..... / **Kabul**
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 26 Aralık 2019
Savunma Tarihi : 27 Ocak 2020

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans sürecim boyunca ve dahi öncesinde, her türlü konuda destek, motivasyon, ilham kaynağım olan; ilkelerine, insani değerlerine en çok öğretilmişliğine hayran olduğum, saygıdeğer danışmanım Sayın Dr.Öğr.Üyesi Gülay Bayramoğlu'na,

Bu yolculuk süresince bana yuva ortamı sağlayan, manevi desteklerini hep üzerimde hissettiğim değerli büyüklerim Ayşe Sönmez Anbarcıoğlu ve Melek Köse Kopuz'a,

Yorgunluk hissettiğim her anda bana inanç aşılayan çok sevgili hocam Sayın Dr.Öğr.Üyesi Hatice Aylın Karahan Toprakçı' ya,

Tüm eğitim, özel ve mesleki hayatım süresince her daim maddi ve manevi destek olan, beni güçlü kılan, sağlam duruşumun kaynağı olan ve bana her koşulda inanan annem, babam, abim, ablam ve geniş aileme

en içten dileklerle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ocak 2020

Neslihan Aktaş
Polimer Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Poliüretan	1
1.2 Poliüretanların Temel Bileşenleri	3
1.2.1 İzosiyanat ve İzosiyanat Kimyası.....	3
1.2.1.1 TDI (Toluen diizosiyanat).....	4
1.2.1.2 MDI (Difenilmetan diizosiyanat) ve NDI (Naftalen 1,5- diizosiyanat.....	5
1.2.1.3 HDI (Hekzametilen diizosiyanat)	6
1.2.1.4 IPDI (İzofuran diizosiyanat)	6
1.2.2 Polioller	7
1.2.2.1 Polieter Polioller (PEP).....	8
1.2.2.2 Poliester Polioller (PESP)	8
1.3 Poliüretan Çeşitleri ve Avantajları	9
1.3.1 Termoplastik Poliüretanlar.....	9
1.3.2 Termoset Poliüretanlar	9
1.3.3 Poliüretanların Avantajları	9



1.4 Hibrit Malzemeler	10
1.4.1 Hibrit Malzemelerin Çeşitleri	10
1.4.1.1 Organik – İnorganik Polimerler (OİP)	10
1.4.1.2 İnorganik – Organik Polimerler (İOP)	10
1.5 Hibrit Malzemelerin Üretimi	11
1.5.1 Sol – Jel Yöntemi	11
1.6 Hibrit Malzemelerin Hazırlanmasında Kullanılan Bileşenler	12
1.6.1 Üç boyutlu nanodolgular	12
1.6.2 Metal Alkoksitler	12
1.6.3 Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS)	13
1.7 Hibrit Malzemelerin Avantajları	13
1.8 Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları	14
1.9 UV İle Sertleşen Kaplamalar	15
1.9.1 Reaktif Oligomerler	16
1.9.2 Akrilat Oligomerler	17
1.9.3 Akrillenmiş Poliüretan	17
1.9.4 PUA Birleşimi	17
2. MATERYAL ve METOD	19
2.1 Kullanılan Kimyasallar	19
2.2 Kullanılan Cihazlar	22
2.2.1 FT-IR Spektroskopisi	22
2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	22
2.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı	22
2.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
2.2.5 UV Lambası	22

2.2.6 Cam Kalıp	23
2.2.7 Universal Tip Germe-Şekil Değişirme (Tensilon) Test Cihazı	23
2.2.8 Sarkaç Sertlik Cihazı.....	24
2.2.9 Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter).....	24
2.2.10 Çapraz-Kesme Yapışma Testi (Cross- Cut Adhesion Test).....	24
2.2.11 UL 94 Yanmazlık Test Cihazı.....	24
2.3 Metod	25
2.3.1 Polietilen Glikol (PEG-1500) Kurutulması.....	25
2.3.2 Üretan Metakrilat Sentezi	25
2.3.3 Oktamerktopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksan Sentezi (POSS 8SH).....	26
2.3.4 Oktamerktopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Metakrillenmesi (POSS-8MA).....	28
3. TARTIŞMA ve SONUÇ	29
3.1 Üretan Metakrilatın Karakterizasyonu	29
3.1.1 FT-IR Analizi	29
3.2. Oktamerktopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Karakterizasyonu	30
3.2.1 FT-IR Analizi	30
3.2.2 NMR Analizi	31
3.3 Metakrilenmiş Oktamerktopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Karakterizasyonu.....	32
3.3.1 FT-IR Analizi	32
3.4 Hibrit Filmlere Uygulanan Analizler	32
3.4.1 TGA Analizleri.....	32
3.4.2 DSC Analizleri	36
3.4.3 SEM Analizleri.....	40
3.4.4 UL 94 Yanmazlık Analizi	43
3.4.5 Çekme (Germe – Şekil Değişirme) Analizleri.....	44

3.5 Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler	45
3.5.1 Yapışma Testi.....	45
3.5.2 Sertlik Testi	46
3.5.3 Parlaklık Testi	46
4. TARTIŞMA	47
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	57





KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HEMA	: Hidroksietil metakrilat
IEM	: 2- izosiyanatoetil metakrilat
IOP	: İnorganik- Organik Polimerler
IPDI	: İzofuran diizosiyanat
Irgacure-184	: 1-Hidroksi sikloheksilfenil keton
MDI	: Difenilmetan diizosiyanat
MPTS	: (3- merkaptopropil) trimetoksisilan
NDI	: Naftalen 1,5 -diizosiyanat
NCO	: İzosiyanat
OH	: Hidroksil
OIP	: Organik- İnorganik Polimerler
PEG	: Polietilen Glikol
PEP	: Polieter Polioller
PESP	: Poliester Polioller
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskioksan
POSS-8SH	: Oktamermerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksan
PPG	: Polipropilen Glikol
PPO	: Polipropilen Oksit
PU	: Poliüretan
PUA	: Poliüretan Akrlat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole
ZnO	: Çinko oksit



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1 UV ile şartleşen kaplama sistemlerinin bileşen oranları.....	16
Çizelge 2.1 Hibrid Filmlerin Hazırlanması.....	24
Çizelge 3.1 PUMA ve POSS-8MA hibritlerinin TGA sonuçları.....	34
Çizelge 3.2 PUMA ve POSS-8MA hibritlerinin DSC sonuçlar.....	38
Çizelge 3.3 PUMA ve POSS-MA hibritlerinin UL 94 Değerleri.....	44
Çizelge 3.4 PUMA ve POSSMA hibritlerinin Germe-Şekil Değişirme sonuçları.....	46
Çizelge 3.5 Kaplanmış hibritlere uygulanan test sonuçları.....	46



Şekil 1.1 : PU oluşumu	2
Şekil 1.2 : Fosgenleme yöntemiyle poliüretan eldesi	3
Şekil 1.3 : TDI (Toluen diizosiyanat)	4
Şekil 1.4 : MDI (Difenilmetan diizosiyanat).....	5
Şekil 1.5 : NDI (Naftalen 1,5 –diizosiyanat).	6
Şekil 1.6 : HDI (Hekzametilen diizosiyanat).	6
Şekil 1.7 : IPDI (İzofuran diizosiyanat)	7
Şekil 1.8 : POSS molekülü.....	13
Şekil 1.9 : PUA'nın kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.1 : Cam kalıp.....	23
Şekil 2.2 : Çekme testi	24
Şekil 2.3 : Üretan Metakrilat Sentezi.....	26
Şekil 2.4 : Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksan Sentezi	27
Şekil 2.5 : POSS-8SH sentezi	27
Şekil 2.6 : Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Metakrillenmesi	28
Şekil 3.1 : PEG-IPDI-HEMA'ya ait FT-IR Spektrumu.....	29
Şekil 3.2 : PEG-1500, IPDI ve HEMA'ya ait başlangıç FTIR Spektrumu.....	30
Şekil 3.3 : POSS-8SH'a ait FTIR Spektrumu.....	30
Şekil 3.4 : POSS-8SH molekülüne ait ¹ H NMR.....	31
Şekil 3.5 : ²⁹ Si NMR spektrumu	31
Şekil 3.6 : POSS-8SH/IEM'e ait FTIR Spektrumu.....	32
Şekil 3.7 : (a) PUMA, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P5 hibritlerinin TGA termogramları	36
Şekil 3.8 : (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P5 hibritlerine ait DSC grafikleri.....	39
Şekil 3.10 : Yanma testi sonrası numuneler.....	44
Şekil 3.11: ISO 2409-1992'ye göre yapışma testi skalası.....	46



POSS-ÜRETAN ve POSS-ÜRETAN AKRİLAT HİBRİTLERİNİN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poliüretanlar (PU), diizosiyanat ve poliollerin reaksiyonuyla elde edilen ve kaplamalar, elastomerler, köpükler ve yapıştırıcılar gibi birçok malzemenin üretiminde kullanılan polimerlerdir. Hem izosiyanatlar hemde polioller PU'ların kimyasal ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkiler. Son zamanlarda zincir üzerinde nano boyutlu segmentlere sahip PU esaslı malzemeler sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle dikkat çekmektedir. Polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) sekiz adet organik grubun köşelerinde yer aldığı silika esaslı anorganik bir çekirdekten (Si_8O_{12}) meydana gelen nanoboyutlu moleküller olup katıldıkları polimerlerin zincir hareketlerini moleküler seviyede kontrol ederler ve böylece polimerleri etkili bir biçimde güçlendirirler. Katılma fiziksel yada kimyasal olsun, elde edilen ürünün ısıl kararlılıkları, atmosferik dayanımları, optik özellikleri ve yanma dirençleri artar. Bu çalışmanın amacı, POSS makro-monomerlerini taşıyan akrilat fonksiyonlarının sentezlenmesi, UV ile kürleşen hibritlerin hazırlanması ve elde edilen hibritlerin fiziksel ve mekanik özellik performanslarının araştırılmasıdır. Çalışmanın ilk basamağında, merkaptotrimetoksisilandan (MPT), octamerkaptopropil-POSS (POSS-SH), sentezlendi. -SH gruplarının -NCO grubu 3-izosiyanatoetil metakrilat (IEM) ile reaksiyonu sonucu, oktafonksiyonel POSS-metakrilat makromonomer başarıyla sentezlendi. Ayrıca poliüretan-akrilat oligomeri PEG 1500, izofuran diizosiyanat (IPDI) ve hidroksietilmetakrilat (HEMA) kullanılarak sentezlendi. Hibrit formülasyonlar UV ışığı kullanılarak kürleştirildi. Hibritlerin termal özellikleri, termogravimetrik analizör ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile incelendi ve önemli ölçüde iyileştirildiği gözlemlendi. Artan miktarda POSS-metakrilat ile hem mekanik özellikler hem de film performansları iyileştirildi.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, POSS, UV ile sertleşme, Hibrit materyal.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POSS-URETHANE AND POSS-URETHANE ACRYLATE HYBRIDS

ABSTRACT

Polyurethanes (PU) are polymers which are obtained by reaction of diisocyanates and polyols and are used in the production of many materials such as coatings, elastomers, foams and adhesives. Both isocyanates and polyols directly affect the chemical and physical properties of PUs. Recently, PU based materials with nanosized segments on the chain have attracted attention due to their superior properties. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are nano-sized molecules from the silica-based inorganic core (Si_8O_{12}) located at the corners of eight organic groups which control the chain movement of the polymers they participate in at the molecular level and thus effectively strengthen the polymers. Whether the addition is physical or chemical, the resulting product has improved thermal stability, atmospheric strength, optical properties and combustion resistance. The purpose of this study, is to synthesize of POSS macro-monomer bearing methacrylate functions, the preparation of UV curable hybrids and investigation of the physical and mechanical properties performance of the resulting hybrids. At the first step of the study synthesized octamercaptopropyl-POSS (POSS-SH) from mercaptopropyltrimethoxysilane (MPT). By the reaction of -SH groups with the -NCO groups of 3-isocyanatoethylmethacrylate (IEM), octafunctionalized POSS-methacrylate macromonomer was successfully synthesized. Also, a polyurethane acrylate oligomer was synthesized from PEG-1500, isophorone diisocyanate and hydroxyethylmethacrylate. Hybrid formulations were cured using UV light. Thermal properties of the hybrids were investigated with thermogravimetric analyser and differential scanning calorimetry and obtain to be significantly improved. With the increasing amount of POSS-methacrylate both mechanical properties and film performances improved.

Keywords: Polyurethanes, POSS, UV Curable, Hybrid material.

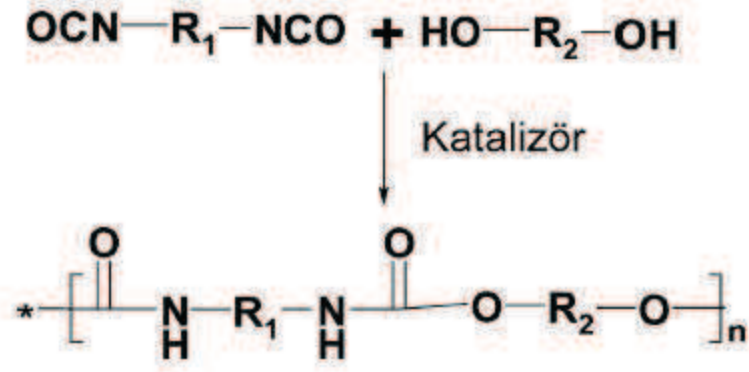


1.GİRİŞ

Nanoboyutlu polimerik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda hızlı bir artış göstermiştir. Bu yükselen trendle birlikte, yeni polimerizasyon teknikleri ve nanoboyutlu hibrit malzemeler geliştirilmiş, performansları incelemeye alınmıştır. Hibrit, anlamı ‘melez’ olan latince kökenli bir kelimedir. Kompozit materyali oluşturan takviyenin en az bir boyutu nano (10^{-9} m) ise nanakompozit olarak adlandırılır [1]. Nanoyapılı iki veya daha fazla takviye elemanının bir matriste bir araya getirilmesiyle elde edilen daha üstün performanslı yapılar hibrid nanokompozitlerdir. Organofonksiyonel siklosiloksanlar iyi tanımlanmış 3 boyutlu kafes yapıları ve hidroksil, akrilat ve epoksi gibi fonksiyonel grupları üzerinde taşıma özellikleri sayesinde modern kimyada kendilerine alan bulmuştur. Nano yapılı polyhedral oligomerik silseskioksan (POSS) bileşikleri, yenilikçi hibrid malzeme uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Hibrit nanokompozitlere olan ilgi, inorganik kısımların termal kararlılık, inertlik, kimyasal direnç gibi üstün özellikleriyle, organik kısımların esneklik, optik mekanik direnç özelliklerinden kaynaklanır. Hibrit materyalleri termal veya UV ışığı altında kürleştirmek mümkündür. UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar, solvent içermemeleri, %100 reaktif bileşenlerden oluşmaları ve düşük enerji tüketimleriyle çevre dostu olarak bilinir. [1,2]

1.1 Poliüretan

Poliüretanlar, günümüzde çok yönlü yapısıyla geniş bir kullanım alanına sahip ticari polimerlerdir. İlk olarak, Alman Otto Bayer tarafından 1937’de sentezlenmiştir. PU esaslı malzemeler polioller ve diizosiyanat temel bileşenleri ve bunlara yardımcı katalizörlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilir [3]. Polihidroksi gruplarıyla, NCO grubuna sahip izosiyanatların belirli oran ve ortam sıcaklığında karışımı ile ekzotermik bir reaksiyon sonucu ortaya çıkan malzemelerdir. PU’lar yapısı itibarıyla hem termoplastik hem de termoset yapıda malzemelerin oluşmasına imkan sağlamaktadır. Poliüretan maddeler kullanılan polioller ile izosiyanatın özelliklerine ve miktarına bağlı olarak rijit (sert), termoplastik (integral) ve esnek yapıda olabilir [3,4]. Genel hatlarıyla PU oluşumu Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 PU oluşumu.

Poliollerden oluşan yumuşak kısımlar poliüretana elastomerik özellik kazandırmaktadır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert kısımlar ise çapraz bağlanma oluşumunda etkilidir. Ticari formülasyonlar ise yaşlanma geciktiriciler, dolgular, renklendiriciler ve alev geciktiriciler gibi katkıları içermektedir. [5]

Doğrusal ve dallanmış hidroksipoliesterlerin, diizosiyanatlar ile reaksiyonlarının ardından oluşan ara ürünlerin dioller, diaminler, su ve diğer reaktif bileşiklerle bir araya getirilmesiyle geniş kullanım alanına sahip yumuşak-sert köpükler, kalıp bileşikleri, kaplama materyalleri vb. ürünlerin oluşumuna imkan sağlamıştır. Eğer reaksiyon sırasında ortamda su varsa, izosiyanatın bir kısmı diol ile polimerleşme gösterirken bir kısmı su ile reaksiyona girerek karbondioksit çıkışı meydana gelir [6]. Sonucunda gözenekli poliüretan oluşur (köpük, sünger). Olgunlaşma süresi sonunda dayanıklı bir polimerik yapı elde edilir. Poliüretanların kullanım alanları kısaca şöyle özetlenebilir:

- Buzdolabı, derin dondurucu, soğutma kabinlerinin izolasyon malzemeleri.
- Otomotivde oturma koltukları, ses izolasyon malzemeleri ve iç aksamları.
- Gösterge panelleri, yapı panelleri.
- Spor ve oyun saha zeminleri.
- Altyapı uygulamaları, ev işyeri, salon yüzeylerinde kaplama malzemeleri.
- Kauçuk ve deri endüstrisi.
- Yapıştırıcı ve boya endüstrisi.
- Ev ve ticari işletme, çatı iç-dış izolasyon malzemeleri.

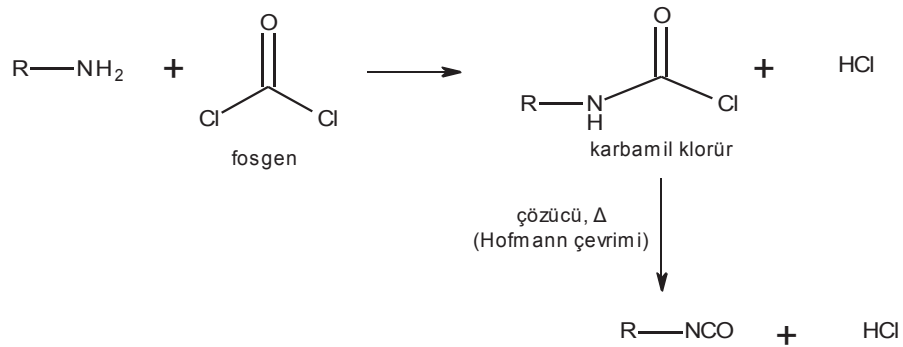
- Gaz ve petrol taşıma hatlarının dış korozyon direncini arttırıcı malzemeler.
- Ayakkabı, bot, çizme üretimi ve tabanları
- Kanepe, koltuk, minder döşeme malzemeleri. [3,5,6]

1.2 Poliüretanların Temel Bileşenleri

Poliüretanlar, izosiyanat ve poliöl türevlerinden meydana gelmektedir.

1.2.1 İzosiyanat ve izosiyanat kimyası

PU üretimi için gerekli ana bileşenlerden ilki di- ya da poliizosiyanatlardır. İzosiyanatlar, N=C=O reaktif grupları içerir. Bu reaktif gruplar kendisine benzeyen çok sayıda grupta tepkimeye girebilmektedir. NCO grupları yüzde içeriğine ya da moleküldeki sayılarına bakılarak isimlendirilir. NCO sayıları, PU'lar için ayırt edici özelliklerdendir [3,6]. İzosiyanatlar üç grupta incelenir. Bunlar; alifatikler, sikloalifatikler ve aromatiklerdir. En yaygın kullanılan grubu aromatiklerdir. Bunun nedeni, aromatiklerin diğer gruplardan daha aktif olması ve kolay temin edilmeleri gösterilebilir. Alifatik izosiyanatlar, spesifik ürünler elde etmek amacıyla kullanılır. İzosiyanatları sentezlemek için çok fazla yöntem mevcuttur. Primer aminlerin fosgenizasyonu ile sentezlenir [7,8]. Sanayide en yaygın yöntem ise Şekil 1.2'de gösterildiği gibi amin ya da amin klorürlerin fosgenlenmesi ile izosiyanat eldesidir.



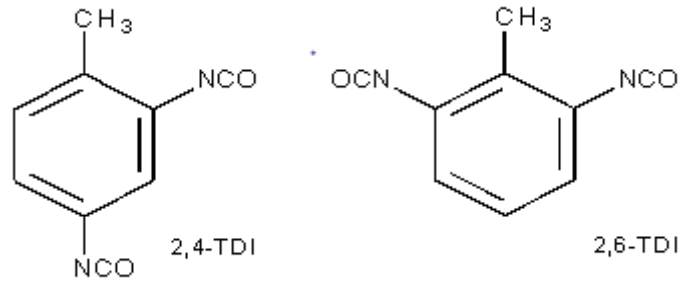
Şekil 1.2 Fosgenleme yöntemiyle poliüretan eldesi.

aktif H atomu içermeyen ve izosiyanatlara karşı inert çözücüler içerisinde gerçekleştirilir. Proses kesintili ya da sürekli, sıcak ve soğuk olarak iki aşamada meydana gelir. Soğuk basamakta (25-100 °C) %20'lik amin çözeltisi %20-50 fazlası miktarda fosgen çözeltisi ile reaksiyona sokularak karbamoil klorür ara ürünü elde edilir. Sonrasında sıcak adım 150° C - 160°C'de gerçekleşerek, malzemeyi termal yolla bozar, izosiyanatı oluşturur. Meydana gelen HCl ve fosgen N₂ gazı yardımıyla uzaklaştırılır. Son aşamada destilasyon, kristalizasyon yahut süblimasyon yapılarak saf izosiyanata dönüştürülür. [7,9]

1.2.1.1 TDI (Toluen diizosiyanat)

TDI, iki ana izosiyonattan biri olarak kabul gören, aromatik bir izosiyanat çeşididir. Şekil 1.3'de aromatik yapılı TDI gösterilmektedir.

- % 80 oranında 2,4- TDI ve % 20 oranında 2,6- TDI izomerine sahip karışım.
- %65 oranında 2,4- TDI ve % 35 oranında 2,6- TDI izomerine sahip karışım.



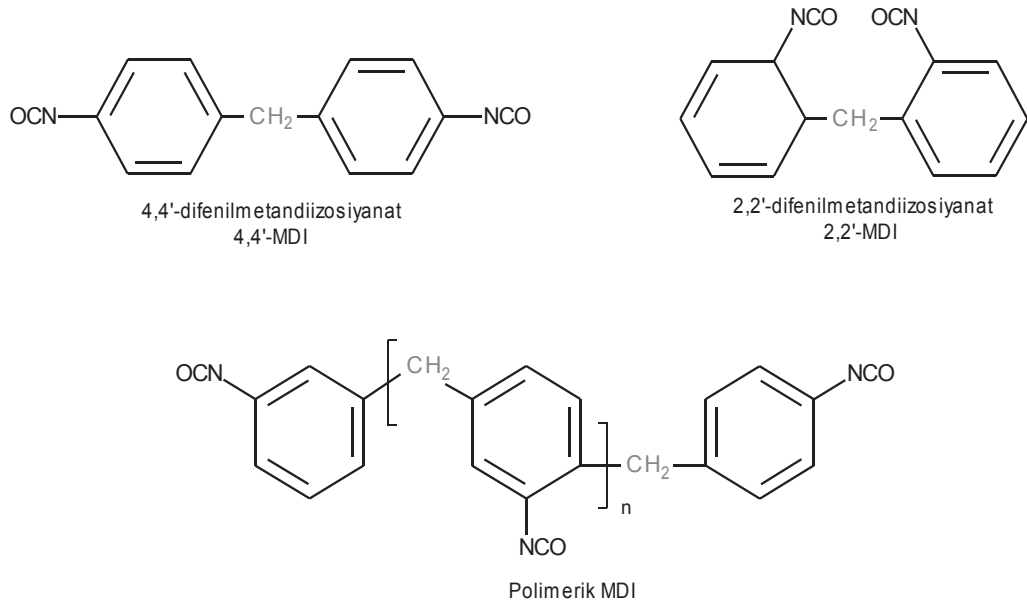
Şekil 1.3 TDI (Toluen diizosiyanat)

TDI karışımları oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar. TDI toksik bir materyaldir ve bu durum buhar basıncı ile ilişkilidir. Hafif içerikli ürün oluşumuna katkı sağlar. Bu sayede enerji tasarrufu, yakıt verimliliği gibi iyileşmelere olanak sağlar. Çoğunlukla esnek PU köpüklerde, mobilya ve yatak türevlerinde, kaplamalarda, elastomer ve yapıştırıcılarda kullanılır. [9,10]

1.2.1.2 MDI (Difenilmetan diizosiyanat) ve NDI (Naftalen 1,5 –diizosiyanat)

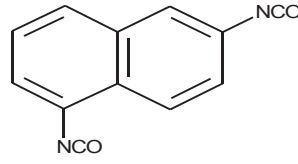
MDI saf 4,4 -difenilmetan diizosiyanat (MDI), polimerik 4,4-difenilmetan diizosiyanat (PMDI) ve modifiye olmuş difenilmetan diizosiyanat olarak üç grupta toplanır. Saf MDI'nin erime noktası 37-38°C'dir. Ancak sıvı türevleri de bulunur. Saf MDI'a farklı modifikasyonlar yapılarak serbest NCO grupları içeren kararlı sıvı türevler hazırlanır. Bunlar polyester ya da polieterlerin prepolimerler ile karbodiimid modifiye ya da izosiyanürat modifiye MDI türevleridir. Bu maddelerin buhar basınçları daha alçak olduğundan TDI türevlerinden daha az toksiktir [11]. MDI çeşitleri Şekil 1.4'de gösterilmektedir.

Saf MDI elastomerlerin üretiminde kullanılırken, ham PMDI oligomerleri çoğunlukla sert yalıtım malzemelerinin üretiminde kullanılır.



Şekil 1.4 MDI (Difenilmetan diizosiyanat).

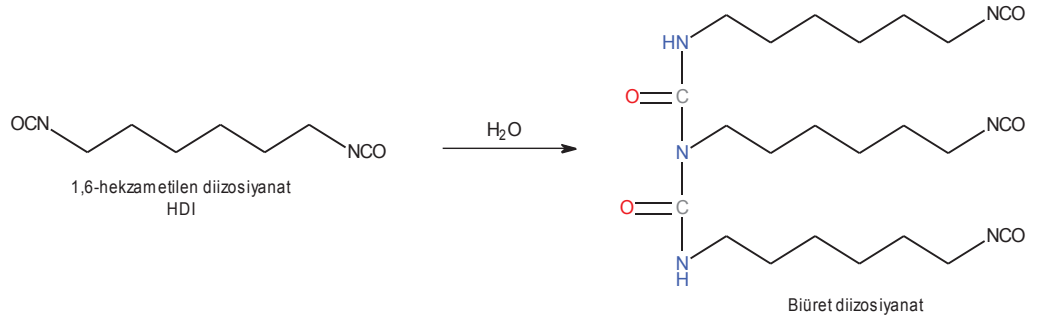
NDI 125°C erime noktasına sahip katı bir bileşiktir. Aromatik yapılı NDI Şekil 1.5’de belirtilmektedir. Elastomer üretiminde kullanılan bir izosiyanat türevidir.



Şekil 1.5 NDI (Naftalen 1,5 –diizosiyanat).

1.2.1.3 HDI (Hekzametilen diizosiyanat)

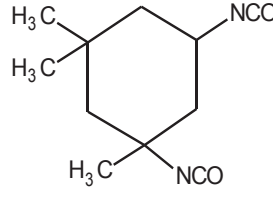
HDI yüksek buhar basıncına sahip uçucu bir bileşik olması dolayısıyla çok toksik bir bileşiktir. Buhar basıncını düşürmek için HDI kontrollü bir miktarda su ile reaksiyona sokularak biüret triizosiyanat üretilir. Şekil 1.6’da görüldüğü gibi aromatik yapı içermeyen HDI ve türevleri kullanılarak ışığa karşı dirençli saramayan PU’lar üretilir. [9,11,12]



Şekil 1.6 HDI (Hekzametilen diizosiyanat).

1.2.1.4 IPDI (İzofuran diizosiyanat)

TDI’den daha düşük buhar basıncına sahiptir. Işık kararlılığı yüksek ve esnek kaplamaların hazırlanmasında kullanılır. Şekil 1.7’de görüldüğü gibi aromatik yapıdadır.



Şekil 1.7 IPDI (İzofuran diizosiyanat).

Izosiyanat grupları çok reaktiftir ve birçok reaksiyona girebilirler. Bu reaksiyonlar çeşitli PU teknolojilerinde uygulanır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanır; reaktif H içeren bileşikler ile katılma reaksiyonları, siklo katılma reaksiyonları, kondenzasyon reaksiyonları. [13]

Bu reaksiyonlar, kullanım alanlarını genişletmek amacıyla, siyanatları modifiye ederek kullanımı sağlar ya da son ürüne karbonimid ya da izosiyanürat gibi belirli grupları takviye için kullanılır. [13]

Izosiyanatların toksik etkisini azaltmak veya yok etmek için:

- Katı izosiyanatlar sentezlemek,
- Modifiye etmek,
- Kendi kendileri ile reaksiyona girerek erime noktası yüksek, buhar basıncı düşük ürünler elde etmektir.

1.2.2 Polioller

Poliüretan üretiminde kullanılan diğer temel bileşenler poliollerdir. Yapılarında hidroksi (OH) iyonu bulunduran kimyasallardır. Polioller 1-8 arasında hidroksil fonksiyonitesine ve 200-10.000 arasında molekül ağırlığına sahip oligomerik yapılardır. PU sentezi için homo yada kopoliesterler, homo ya da kopolieterler, poli eter-esterler, poliizobutilen polioller gibi birçok polioller türü kullanılır.[5,12,14]

Sanayide katı, esnek ve diğer prosesler için üretilen formülasyonlarda baz polioller diye adlandırılan bileşenler bulunmaktadır. Bu baz polioller polyester ve polieter polioller olarak ikiye ayrılır. Poliollerin içeriği, iskelet yapısı, hidroksil fonksiyonallığı ile dağılımı hidroksil ekivalent ağırlığı poliollerin en önemli özellikleridir ve üretilen PU polimerlerinin özelliklerini yansıtır. [3,15]

Poliollerin seçimi son ürünün kullanım alanına göre değişir. Hidrolytik olarak kararlı ve termal dayanımı yüksek PU'lar istendiğinde polieter polioller tercih edilirken, daha yüksek çözünür dayanımı istendiğinde polyester polioller kullanılır. Çoğunlukla lineer ya da düşük çapraz bağlı polioller elastomer ve esnek köpük üretiminde baz maddedir. Kaplama ve sert köpükler içinse yüksek oranda çapraz bağlı polioller idealdir. [4,16]

1.2.2.1 Polieter Polioller (PEP)

Poliüretanlarda kullanılan poliollerin büyük çoğunluğunu (yaklaşık %90) PEP'ler oluşturur. PEP'ler, lineer ya da dallanmış polieter iskeleti üzerinde fonksiyonel hidroksil grupları barındırır. PEP'ler çoğunlukla hidroksi sonlanmış bir alkoksit başlatıcı yanında polipropilen oksit halka açılması reaksiyonu ile sentezlenir. Üretimde anyonik, kationik ya da koordinat katalitik mekanizmalar izlenir. Yaygın olarak polipropilen oksit polioller (PPO) ve propilen oksit/ etilen oksit kopolimerleridir. Ticari POP lar propilen oksit farklı glikoller ile başlatılan anyonik polimerizasyonu ile sentezlenir. Lineer PPO üretimi için başlatıcı olarak propilen glikol kullanılır. Başlatıcı fonksiyonallığı, poliollerin hidroksil içeriğini etkiler. PEP'ler polyester esaslı PU'lara göre yüksek hidrolytik kararlılık sergiler.[3,5]

1.2.2.2 Poliester Polioller (PESP)

Poliüretan üretiminde kullanılan ilk polioller türü PESP'lerdir. PESP'ler sadece PUların değil, epoksi, alkid, ya da doymamış polyester reçinelerin bileşenleridir. 2000-4000 arasında Mw sahip yüksek saflıktaki PEPS'ler adipik, sebasik, ftalik asit gibi dibazik asitler ile etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, 1,4-bütandiol, 1,5-pentandiol ve gibi alifatik diollerin kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilir. PEPS'lerin hidrojen bağı yapma kabiliyeti, kristalin bölgelerin bulunması, erime sıcaklığı ve viskozite gibi mekanik özelliklerini molekül yapıları ve ağırlığı şekillendirir. PEPS üretimi kesintili ya da sürekli reaktörlerde gerçekleştirilir. Düşük ya da yüksek oranda dallanmış PEPS'ler, sıralanan asitlerle birlikte, gliserol,

trimetilolpropan ya da pentaeritriol gibi alkollerin bir araya getirilmesiyle üretilir.[3,5,10]

1.3 Poliüretan Çeşitleri ve Avantajları

1.3.1 Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik PU'lar lineer ya da çok düşük oranda çapraz bağlı dallanmış polimer zincirleri içerir ve granül şeklinde temin edilir. Zayıf bazlara, alkollere ve esterlere dirençliyen zayıf asitlere karşı düşük dayanımı vardır. Termoplastik polimerlerin proses yöntemlerinde kullanılan tüm yöntemlerle son bir proses gerektirmeden işlenmesi mümkündür. Kolay proses edilen bu yapılar, çoğunlukla iplik ve kauçuk üretiminde kullanılır. Ekstrüzyon, transfer kalıplama, üfleme, kalenderleme vb. gibi proseslerle istenilen ürün oluşturulur. Poliüretanlar nem tutma özelliğine sahip olması nedeniyle depolanma ve işleme koşulları çok iyi takip edilmelidir. Peletlerin kuru gaz ortamında muhafaza edilmesi istenir. Nem tutmuş yapıdaki PU'lar işleme öncesi kurutma işlemine tabi tutulmalıdır. Sıcaklık polimerik yapıyı değiştirebileceğinden ötürü ısı işlem çok dikkatli uygulanır. [3,4]

Termoplastik PU'lar geri dönüşüm için uygun polimerlerdir. %50'e kadar orjinaline dönüş sağlanabilir. İşleme koşulları sabit tutulmazsa bu oran düşer.[3]

1.3.2 Termoset Poliüretanlar

Termoset PU'lar, çapraz bağlı ürün elde edilmesinin yanında, en kuvvetli kimyasallara bile direnç gösteren, esnek yapılı, yalıtkan ve iyi yapışma özellikleri de sağlayan polimerlerdir. Termoset PU'lar termoplastiklere kıyasla ürün oluştururken oligomerik yapılı polioller ve diizodiyatlar ayrı ayrı alınıp, reaktif enjeksiyon tekniği ile bir araya getirilir. Polimer özelliğini etkileyen NCO/OH oranları kontrol edilerek sabit hızda homojen karışım sağlanmalıdır. Kalıplama yüksek basınçla gerçekleşir. Kullanılacak katkı ve türevleri göz önünde bulundurularak reaktif enjeksiyonun türü belirlenir. Kalıp tasarımı bu noktada çok önemlidir. Üretan oluşumunun ekzotermik olması sebebiyle sıcaklık kontrolü dikkat gerektirir. Sentetik deri ve kauçuklar, boyalar, köpükler, yapıştırıcılar termoset yapıda poliüretanlara örnektir. [3,4,8]

1.3.3 Poliüretanların Avantajları

- Poliüretanlar basma dayanımı en yüksek malzemelerdir.
- Üstün termal dayanıma ve çapraz bağlanmaya uygun yapıya sahiptir.

- Germe ve çekme kabiliyetleri vardır.
- Tg sıcaklığının üstünde performans sergiler.
- İstenilen düzeyde esneklik performansı gösterebilir.

1.4 Hibrit Malzemeler

Temelde, bileşenlerinden birinin organik diğerinin inorganik olmak üzere en az iki malzemenin moleküler boyutta bir araya getirilerek oluşturulan yüksek performanslı nanokompozitlerdir. Hibrit malzemeler; çoğunlukla monomerin organik olarak işlevselleştirilmiş bir inorganik bileşik ile kopolimerizasyonu yoluyla üretilirler. Organik bileşenlerle inorganik bileşenler kovalent bağlarla birbirine bağlanarak ara bir faz oluşturmaktadır. Burada amaç, farklı bileşenler karıştırılarak daha üstün ya da tamamen farklı özellikli malzeme elde etmektir. Mikroskobik boyutlu olmalarından ötürü klasik kompozitlerden oldukça farklı özellikler göstermektedirler. [1,17]

1.4.1 Hibrit Malzemelerin Çeşitleri

Hibrit malzemeler inorganik ve organik yapıların kimyasal etkileşimleriyle sınıflara ayrılır.

1.4.1.1 Organik – İnorganik Polimerler (OİP)

Organik – İnorganik Polimerler, ana gövde olan ağısı yapının organik bileşenlerden oluştuğu ve ona bağlı uç grupların inorganik parçacıklar olduğu polimerlerdir. Organik polimerik yapılar ile inorganik nanopartiküller arasında güçlü bir etkileşim bulunmazken, Van der Waals veya hidrojen bağı gibi daha zayıf etkileşimler barındırır. Bu malzemeler ana bileşenlerin özelliklerinin tamamını barındırır. Bu tür malzemelere örnek olarak silanize organik polimerler verilebilir ve Ceramer olarak adlandırılırlar. [9,11,18]

1.4.1.2 İnorganik – Organik Polimerler (İOP)

İnorganik polimerler ile organik polimerlerin kovalent bağlarla birleşerek oluşturduğu hibrit malzemelerdir. Bileşenler arasındaki kuvvetli kimyasal etkileşim barındırır. Organik bileşenler reaktif özellikli ise çapraz bağlanma gerçekleşebilir. Bu hibritler ana bileşen özelliklerine ek olarak yeni özelliklere de sahiptir. [9, 19,20,21]

1.5 Hibrit Malzemelerin Üretimi

1.5.1 Sol – Jel Yöntemi

Sol gel prensibi 1800'lü yıllardan beri kullanılan bir metottur. Prosesin geliştirilmesi ve çeşitlendirilmesi yaklaşık olarak 200 yıl sonrasına dayanır. Seramik, cam gibi inorganik veya organik – inorganik hibrit polimerlerin üretilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu proses, sıvı bir faz içerisinde 500 nm yada daha küçük boyuttaki koloidal katı taneciklerden oluşan 'sol' ile inorganik matris üreterek, solün jelleşmesi ve kurutularak kuru jel formuna geçmesi şeklinde tanımlanabilir. Düşük sıcaklıklarda çalışma fırsatı sunduğu için tercih edilen bir yöntem olmuştur. Sol – jel istenilen sertlikte, şeffaf, kimyasal direnci yüksek, gözenekli ve homojen inorganik oksit malzemelerin ilk aşamadan proses sonuna kadar kontrollü olarak hazırlanmasına imkan sağladığı için son derece önemli bir prostestir. Farklı şekil ve boyutlarda kaplama hazırlanmasına olanak sağlar. İstenilen kalınlıkta numune elde edilir [22]. Sol – gel yöntemi ile elde edilen hibrit kaplamalar sahip oldukları yüksek termo-oksidatif kararlılıkları ve aşınma dayanımları ile ön plana çıkmaktadır. Sol jel prosesi laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabilen bir yöntemdir. [9,23,24,25,32]

Temelde şu aşamalardan oluşur:

- Ön başlatıcı hidrolizi (precursor)
- Sol jel aktif türlerinin su veya alkol kondenzasyonu
- Jelleşme
- Yaşlanma
- Kurutma

Sol jel prosesinde polimerizasyon mekanizmasını etkileyen parametreler; pH, sıcaklık, konsantrasyon, reaksiyon süresi, katalizör türü ve oranı, yaşlanma süresi ve sıcaklığıdır. Sol jel uygulamaları, gelişen malzeme teknolojisiyle uyumu sayesinde kompozit, film, fiber, gözenekli yapılar, monolit gibi pek çok alanda yaygınlaşmaktadır. [26,27,28,33]

1.6 Hibrit Malzemelerin Hazırlanmasında Kullanılan Bileşenler

1.6.1 Üç boyutlu nanodolgular

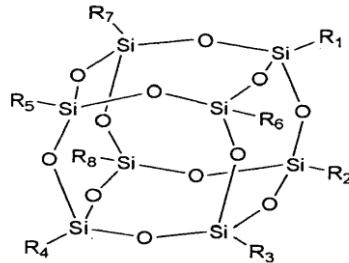
Genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak bilinen ve tüm boyutlarının nanometrik ölçekte olan malzemelerdir. Karbon siyahı, silica (SiO_2), çinko oksit (ZnO), alumina (Al_2O_3), kalsiyum karbonat (CaCO_3), polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) gibi üç boyutlu nanopartiküller hibrit ve nanokompozit sentezinde oldukça fazla kullanılmaktadır. [2,5,30]

1.6.2 Metal Alkoksitler

Sol oluşturmak için başlangıç materyali olarak tercih edilirler. Alkoksitler $\text{M}(\text{OR})_x$ genel formülü ile ifade edilirler ve metal-organik yapıdadırlar. Bu bileşende; O oksijeni, M kaplanacak malzemeyi, R herhangi bir alkil grubunu (CH_3 -metil, C_2H_5 -etil gibi), x metal değerine göre değişen valans konumunu ifade eder. Metal alkoksitlere örnek olarak alüminyum etoksit ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) verilebilir. Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif -OR grubu sebebiyle reaksiyonlara aktif olarak katılırlar. Bu bileşenler su, ısı ya da ışığa karşı reaktif bir tavır sergiler.[2,5,11]

1.6.3 Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS)

Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS), organik kısımlarla çevrili nano boyutlu kafesler içeren silikon-oksijen köprülerinden oluşan inorganik-organik hibrit moleküllerdir. Farklı simetri ve geometrilere özellik sergilemektedirler. (~1 ila 3 nm boyutunda). POSS bileşikleri, $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ kimyasal formülüne sahiptir. ($n=6,8,10,12$). Siloksanlar, kafesiz (merdiven, rastgele, kısmi kafesli form) veya kafesli moleküler yapılar olarak sınıflandırılabilir. POSS bileşiklerini diğer nanoboyutlu dolgulardan ayıran özellik (silika, karbon nanotüpler vs.), POSS moleküllerinin polimer matrislerinde çözünmelerini ya da kolayca dağılmasını sağlayan belirli yapılara ve monodispers boyutlara sahip olmasıdır. En yaygın kübik POSS formu $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ genel formülü ile gösterilmektedir [2,16,31]. POSS molekülünün kafes yapısı Şekil 1.8'de verilmektedir. Bu organik kübik form POSS nano yapısını birçok polimer veya monomer ile uyumlu hale getirmektedir. POSS bileşikleri, epoksiler, poliimittler, poliüretan, poli (metil metakrilat), polistiren, siloksanlar, fenolik reçine, vb. içeren bir dizi termoplastik ve termoset polimerine takviye elemanları, işleme ajanları ve alev geciktiriciler olarak kullanılmaktadır.[34,35,36]



Şekil 1.8 POSS molekülü. [34]

1.7 Hibrit Malzemelerin Avantajları

Hibriti meydana getiren bileşenlerden çok amaçlı ve üstün özellikli malzemeler elde edilmektedir. [9,11,13]Hibrit malzemelerin avantajları;

- Daha fazla mekanik mukavemet ve esneklik sağlamaları,
- Toksik madde içermemeleri,
- Farklı yüzeylere kolay yapışma performansı (cam, metal vb.),
- Üstün elektriksel ve optik özellikleri,
- Düşük sıcaklıkta sertleşmeleri ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$),

- Dolgu ve katkı maddelerine uyumu,
- Yüksek dayanım, yırtılma, aşınma ve elektrik direnci,
- Şeffaf ve homojen film oluşturma,
- Ekonomik üretim sağlanması,
- Ürün özelliklerinin ek bileşenlerle sağlanabilmesi,

1.8 Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

Kaplamaların sentezinde;

- Korozyon önleyici kaplamalar,
- Antireflektif kaplamalar,
- İnşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalar,
- Kendi kendini temizleyen kaplamalar,
- Dekoratif kaplamalar,
- Paketlemede koku ve gazlar için bariyer tabakalar,
- Farklı yüzeylerde (cam, metal vb.) dayanıklı koruyucu kaplamalar,
- Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalar,

Güneş pilleri;

- Fotovaltatik hücrelerde,
- Yakıt hücre zarlarında,
- Akülerde,
- Transistörlerde,
- Elektrolit malzemelerde,
- Kati iyon iletkenleri (Lityum bataryalar, super kapasitörler)
- Elektrokimyasal pillerde,

Sensörlerde;

- Gaz sensörleri,
- Biyo sensörlerde,

Diğer uygulama alanları;

- Otomotiv sanayide,
- Elyaf yapımında,
- Katalizörlerde,
- Kontak lenslerde,

- Membran uygulamalarda,
- Diş dolgusu uygulamalarında,
- Yapıştırıcılarda (UV ile sertleşebilen, epoksi reçine vb.),
- Kozmetik sektöründe,
- Yanma geciktirici malzeme uygulamalarında,
- Nanokompozit esaslı cihaz yapımında,
- Optik mikrosistemlerde,
- Gözenekli mazlemelerde,
- Ayırma ve yakalama sistemlerinde.

1.9 UV İle Sertleşen Kaplamalar

Hibrit materyaller oda koşullarında UV veya termal yollarda kürleştirilir. UV ile kürleşen sistemler bir veya daha fazla ışığa duyarlı organik gruplar barındırır. Bu organik gruplar, çoğunlukla UV altında doymamış C=C çift bağlarından meydana gelir. [1,5,37]

UV sistemlerinin bileşenleri; oligomerler, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılardır. Bunlara ek olarak; istenilen ürün niteliğine göre dolgu pigmentleri, yumuşatıcılar, boyalar ve kayganlaştırıcılar sıralanabilir [38,39,46]. UV ile sertleşen kaplama sistemleri Çizelge 1.1’de gösterilen bileşen oranlarına göre hazırlanır.

Çizelge 1.1: UV ile sertleşen kaplama sistemlerinin bileşen oranları.[9,46]

Bileşen Türü	Görevi	Yüzdesi
Reaktif Oligomer	Temel özellikler ve film oluşumu	25-90
Seyreltici	Viskozite kontrolü ve film oluşumu	15-60
Fotobaşlatıcı	Serbest radikal ve katyonik başlatıcı	1-3
Dolgu malzemeleri	Stabilizatör, pigment, vs.	1-50
Işık kaynağı	Sertleşme için enerji ihtiyacı	-

UV ile kürleşme teknolojisi diğer termal yolla kürleştirme sistemlerine göre;

- Hızlı kürleşme,
- Oda sıcaklığında proses yapılabilme,
- Düşük enerji ihtiyacı,
- Zararlı uçucu organik bileşen içermeme,
- Düşük maliyete sahip olması gibi bazı avantajlı özelliklere sahiptir.

1.9.1 Reaktif Oligomerler

UV ile sertleşen kaplama sistemlerinde malzemenin fiziksel özelliklerini en çok etkileyen faktör reaktif oligomerlerdir. Bu sebeple, materyalin kullanım alanına bağlı olarak; reaktif oligomerin sentezi, karakterizasyonu ve tasarımı gibi özellikleri şekillendirilir. Reaktif oligomerler başlıca dört ana gruba ayrılır.[9,12,13,45] Bunlar:

1. Epoksi oligomerler
2. Doymamış poliester/ stiren oligomerler
3. Tiol/dien oligomerler
4. Akrilat oligomerler

1.9.2 Akrilat Oligomerler

UV ile kürleşen kaplamalarda en çok tercih edilen reaktif oligomer türü akrilat oligomerleridir. Akrilatların doymamış gruplarının ışığa karşı duyarlı olmaları bu uygulamalarda tercih edilmesinin sebebidir. Akrillenmiş oligomerler; poliesterler, polieterler, epoksitler, akrilatlar ve poliüretanlar olmak üzere beş temel sınıfta incelenir. [9,13]

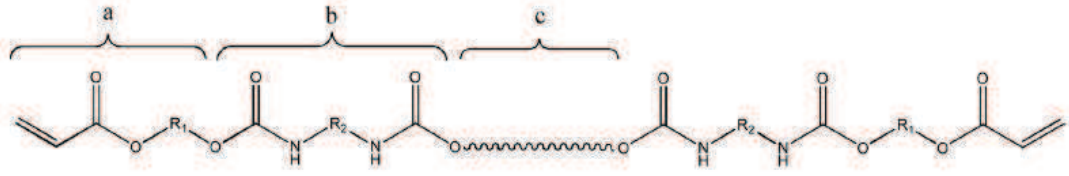
1.9.3 Akrillenmiş Poliüretan

Ticari açıdan büyük öneme sahip olan akrillenmiş poliüretanlar, tek başlarına poliüretan çeşitlerinin öncülüğünü üstlenecek özelliktedir. Yüksek aşınma, çizilme ve iyi yapışma özellikleriyle otomotiv, mürekkep, deri, baskı kaplamalarda sıklıkla kullanılır. Akrillenmiş poliüretanlar yüksek kimyasal ve fiziksel dayanım özellikleri sebebiyle UV ile kürleşen kaplamalarda en fazla yer alan oligomerlerdir. PUA'lar poliüretanın üstün mekanik mukavemetiyle akrilatların, hava koşullarındaki dayanımı, solvent dirençlerini ve iyi optik özelliklerini barındırır. Yanıcı özellikte olmaları dolayısıyla, reaktif alev geciktiricilerde kullanılırlar.[45]

PUA'lar genellikle farklı uzunlukta ve kimyasal yapıda TDI, IPDI, HDI ya da MDI ile fonksiyonelleştirilip ardından HEMA (2-hidroksi etil metakrilat) ya da HEA (2-hidroksi etil akrilat) gibi akrilatlar ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen pre-polimerlerdir. Diol olarak farklı molekül ağırlığında PEG (polietilen glikol), PPG (polipropilen glikol) veya çeşitli polyester dioller sıklıkla tercih edilir. Elbette PUA'lar diollerin kullanımı ile sınırlı değildir. Çok fonksiyonlu polioller de yine PUA sentezinde kullanılır. [46]

1.9.4 PUA Birleşimi

PUA bileşimleri, poliüretan/ poliakrilat veya -NCO / -OH oranının düzenlenmesiyle özellikleri ayarlanabilen üstün bir polimerik madde grubu olarak tanımlanır. PUA'nın moleküler yapısı temel olarak üretan bölümleri, poliollerin veya poliaminlerin ana zinciri ve akrilat hidroksialkil ester bölümlerinden oluşur. Sertleşme özelliklerini, akrilatların segmentlere bağlandıkları noktalar belirler. Ayrıca reçine ana zincirinin bileşimi ve yapısı ürün özelliklerini doğrudan etkiler [5,9,47,48]. PUA'nın kimyasal yapısı Şekil 1.9'da gösterilmektedir.



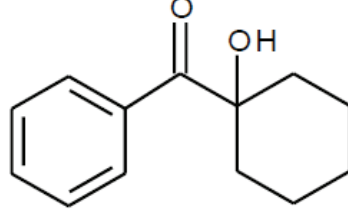
a: Akrilat hidroksialkil ester segmentleri b: Üretan segmentleri c: Poliöl yada poliamin segmentleri

Şekil 1.9 PUA'nın kimyasal yapısı.

2.MATERYAL ve METOD

2.1 Kullanılan Kimyasallar

IRGACURE® 184 (1-Hidroksi sikloheksilfenil keton): Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

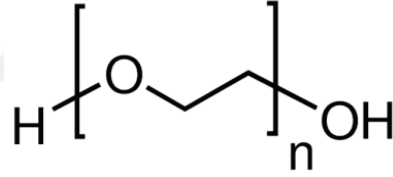


Molekül ağırlığı= 204.3 g/mol

En=45-49 °C

Kapalı formülü: C₁₃H₁₆O₂

Polietilen Glikol (PEG-1500): ZAG Endüstri Kimyasalları firmasından temin edildi. Barrett destilasyon sisteminden destillenerek kullanıldı.



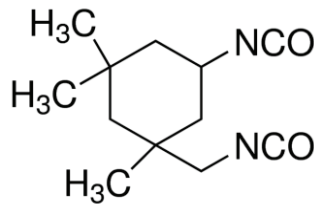
Ortalama molekül ağırlığı (M_w) ≈ 1500

Hidroksil içeriği= 68~83 mgKOH/g

Yoğunluk= 1.12 g/cm³ (20 °C)

Kapalı Formül: H(OCH₂CH₂)_nOH

İzofuran diizosiyanat (IPDI): Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.



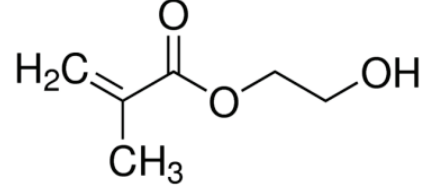
Molekül ağırlığı= 222.3 g/mol

Safılık: > %99

Yoğunluk= 1.06 g/mL (20 °C)

Kapalı formülü: C₁₂H₁₈N₂O₂

Hidroksietil metakrilat (HEMA): Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.



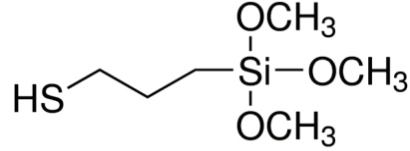
Molekül ağırlığı= 130.143 g/mol

Safılık: %95

Yoğunluk= 1.034 g/mL (25 °C)

Kapalı formülü: CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂OH

(3-merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTS): Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.



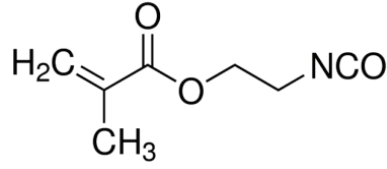
Molekül ağırlığı= 196.37 g/mol

Safılık: %95

Yoğunluk= 1.057 g/mL (25 °C)

Kapalı formülü: C₆H₁₆O₃SSi

2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM): Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

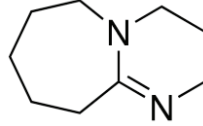


Molekül ağırlığı=155.15 g/mol

Saflık: %98

Kapalı formülü: H₂C=C(CH₃)CO₂CH₂CH₂NCO

1,8- Diazobisiklo[5.4.0] undeke-7-en): Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.



Molekül ağırlığı= 152.24 g/mol

Saflık:> %99 (GC)

Yoğunluk= 1.019 g/mL (20 °C)

Kapalı formülü: C₉H₁₆N₂

Susuz Magnezyum sülfat: Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 120.361 g/mol

Saflık: %99.5

Kapalı formülü: MgSO₄

Susuz Diklorometan: SAFC firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 84.93 g/mol

Yoğunluk=1.325 g/mL (25 °C)

Kapalı formülü: CH₂Cl₂

2.2 Kullanılan Cihazlar

2.2.1 FT-IR Spektroskopisi

Gerçekleştirilen tüm reaksiyonların ilerleyişi FT-IR kullanılarak takip edildi. Bu amaçla Perkin Elmer marka Spectrum 100 FT-IR model spektrofotometre cihazı kullanıldı. Spektrumlar ATR-IR (Annual Total Reflectance) fonksiyonu kullanılarak 380-4000 cm⁻¹ kaydedildi.

2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hazırlanan polimerik hibrit filmlerin termal camsı geçiş sıcaklık değerlerini ölçmek amacıyla, SEIKO marka DSC 7020 model DSC cihazı kullanıldı. Analizler azot gazı akışı altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.

2.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Hazırlanan polimerik hibrit filmlerin termal kararlılıklarını ölçmek amacıyla, SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanıldı. Analizler atmosferik koşullarda 27°- 700° arasında 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirildi.

2.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

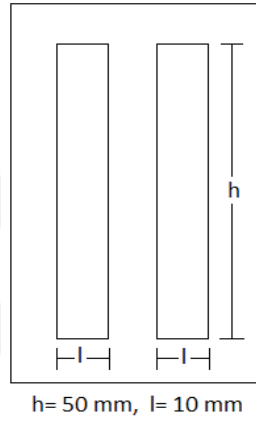
Hazırlanan polimerik hibrit filmlerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlendi. Taramalı elektron mikroskobu analizi için Philips marka XL-30 model ESEM-FEG ve EDAX cihazı kullanıldı.

2.2.5 UV Lambası

Hazırlanan formülasyonların sertleştirme işlemlerinde $\lambda = 365$ nm dalga boyunda ışın üreten OSRAM ULTRA- VITALUX 300W-230V AC model UV lamba kullanıldı.

2.2.6 Cam Kalıp

Serbest filmleri hazırlamak amacıyla 50 mm * 100 mm * 1 mm boyutlarında 2 adet bölmeden oluşan bir cam kalıp tasarlandı. HF ile can aşındırma tekniği kullanılarak oluşturulan döküm alanı (bölmeler) mekanik aşındırma uygulanarak pürüzsüz hale getirildi. Kullanılan cam kalıbın profili Şekil 2.8’de gösterildi. Hibrit filmler formülasyonları Çizelge 2.1’gösterildiği gibi hazırlanıp kalıp içerisine alındı. UV



lamba altında kürleştirilerek hazırlandı.

Şekil 2.1 Cam kalıp.

Çizelge 2.1: Hibrid filmlerin hazırlanması.

Numune Kodu	POSS-8MA (g)	UMA (g)	PI Irg-184 (%)
P-0	0	10	2
P-1	1	9	2
P-2	2	8	2
P-3	3	7	2
P-5	5	5	2

2.2.7 Universal Tip Germe-Şekil Değiştirme (Tensilon) Test Cihazı

Hazırlanan polimerik hibrit filmlerin germe gerilme mukavemetleri ile % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Şekil 2.2’da görülen Zwick Roell marka Z 1.0 model tensilon cihazı kullanıldı. Analiz süresince numuneler 5 mm/dk'lık çekme hızına tabi tutuldu.



Şekil 2.2 Çekme testi.

2.2.8 Sarkaç Sertlik Cihazı

Yüzey kaplaması uygulanan plakaların yüzey sertliklerinin ölçülmesi amacıyla BYK Gardner marka sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

2.2.9 Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter)

Yüzey kaplaması uygulanan plakaların yüzey parlaklıklarının ölçülmesi amacıyla BYK- Gardner marka Micro-TRI model parlaklık ölçüm cihazı kullanıldı. Parlaklık ölçümleri 60° 'lik geometrilerde gerçekleştirildi.

2.2.10 Çapraz-Kesme Yapışma Testi (Cross- Cut Adhesion Test)

Yüzeye uygulanan kaplama malzemesinin alüminyum yüzeye yapışma oranının ölçülmesi amacıyla Gardco marka çapraz-kesme yapışma test cihazı kullanıldı.

2.2.11 UL 94 Yanmazlık Test Cihazı

Hibrit filmlerin yanma testleri EMS marka F-2008 model yanmazlık test cihazı yardımıyla gerçekleştirildi.

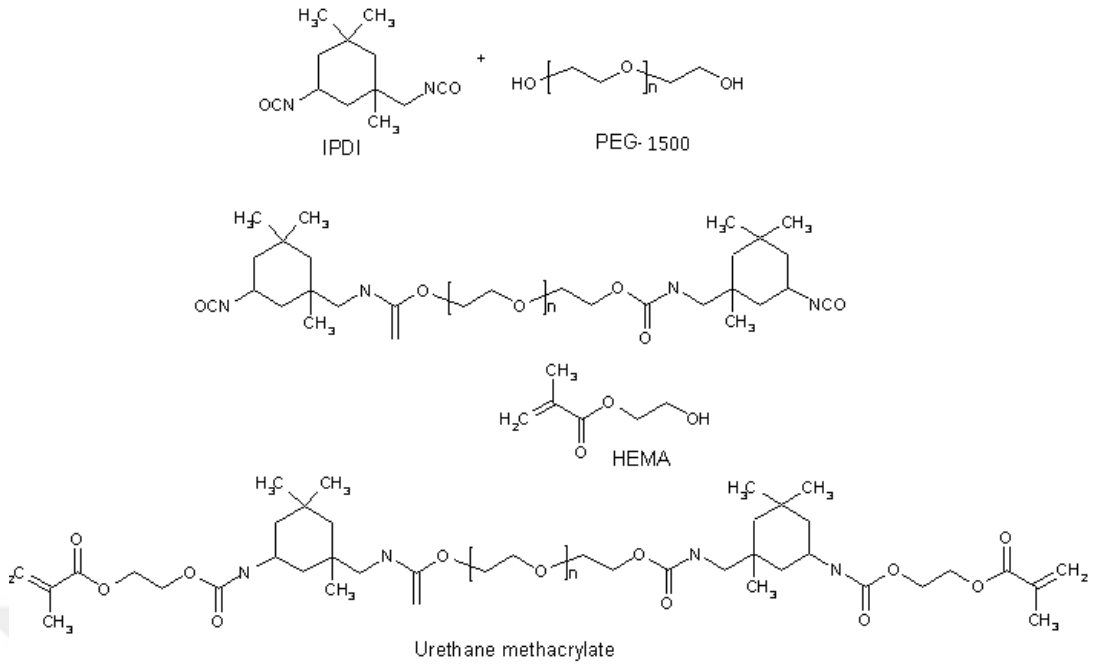
2.3 METOD

2.3.1 Polietilen Glikol (PEG-1500) Kurutulması

Poliüretan sentezi nemden kolaylıkla etkilenen ve nem varlığında çapraz bağlanmayla sonuçlanan bir reaksiyondur. İstenmeyen jelleşme ve/veya çapraz bağlanmanın önüne geçilebilmesi adına kullanılan PEG-1500 kurutma işlemine tabi tutuldu. İlk denememizde PEG 105 °C lik etüvde 6 saat kurumaya bırakıldı. Ancak kurutulan PEG ile yapılan denemede jelleşme gerçekleşti. Uygulanan diğer kurutma prosedüründe 100 g PEG-1500 ve 200 mL toluene 1L lik dibi yuvarlak tek boyunlu cam balonun içine alındı. Balon üzerine Barrett destilasyon aparatı ve geri soğutucu bağlandı. 170 °C lik yağ banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla karışım 180 mL distilat toplanana dek ısıtıldı. Reaksiyon kabı kapak yardımıyla kapatılarak oda sıcaklığına dek soğutuldu. Herhangi bir nem çekme durumuna karşın kurutulan PEG vakit kaybetmeden poliüretan sentezinde kullanıldı.

2.3.2 Üretan Metakrilat Sentezi

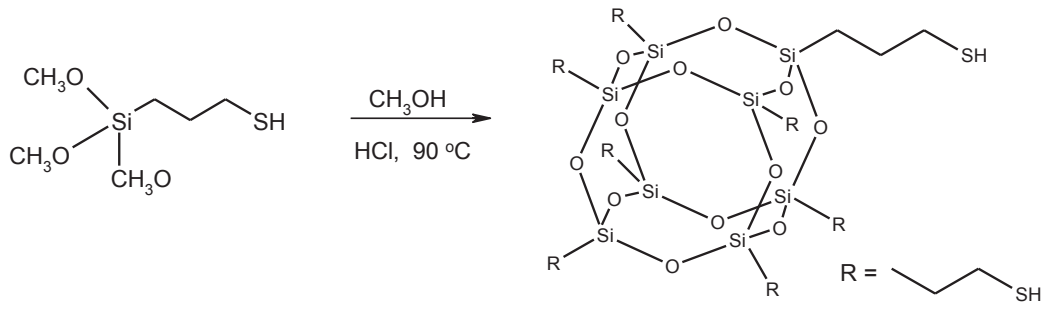
Deneye başlamadan önce reaksiyonda kullanılması planlanan balon, damlatma hunisi, gaz musluğu ve geri soğutucudan oluşan sistem boş olarak kurulmuş ve kuru azot gazı akışı altında bir Bunsen beki yardımıyla cam malzemenin çeperlerine tutulmuş olabilecek su moleküllerinin uzaklaştırılması sağlandı. Kurutulan balon içerisine azot akışı kesilmeden kuruttuğumuz 0.125 mol PEG-1500 ve 0.25 mol IPDI sisteme yüklendi. IPDI ilavesi sona erdikten sonra reaksiyona 50° C de 2 saat devam edildi. 2 saat sonunda 0.125 mol HEMA damla damla sisteme ilave edildi. HEMA ilavesi sona erdikten sonra belirli sürelerde reaksiyon kabından alınan numuneler FTIR yardımıyla incelendi. FTIR spektrumunda 2270 cm⁻¹ 'de –NCO grubuna ait karakteristik pik kaybolana dek reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 2. 3'de gösterilmektedir.



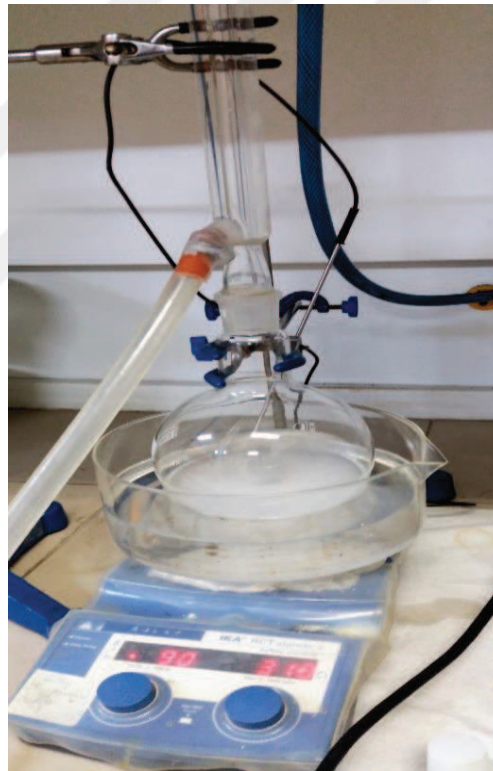
Şekil 2.3 Üretan Metakrilat Sentezi.

2.3.3 Oktamerktopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksan Sentezi (POSS 8SH)

POSS-8SH bileşiği literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir. Bu amaçla 15 mL (3- merkaptopropil) trimetoksisilan (MPTS) 300 mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 15 mL derişik HCl ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 90 °C de 24 saat reflüks edilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz çökelti (yarı viskoz) süzöldükten sonra reaksiyona girmemiş MPTS' nin uzaklaştırılması için metanol ile 3 kez yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından diklorometan ve su yardımıyla ekstraksiyon işlemine tabi tutulan madde organik fazla toplanmış ve organik faz susuz MgSO₄ yardımıyla kurutulmuştur. Döner buharlaştırıcı yardımıyla CH₂Cl₂ uzaklaştırılarak sentez işlemi tamamlanmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 2. 4'de, reaksiyonun yapılışı Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



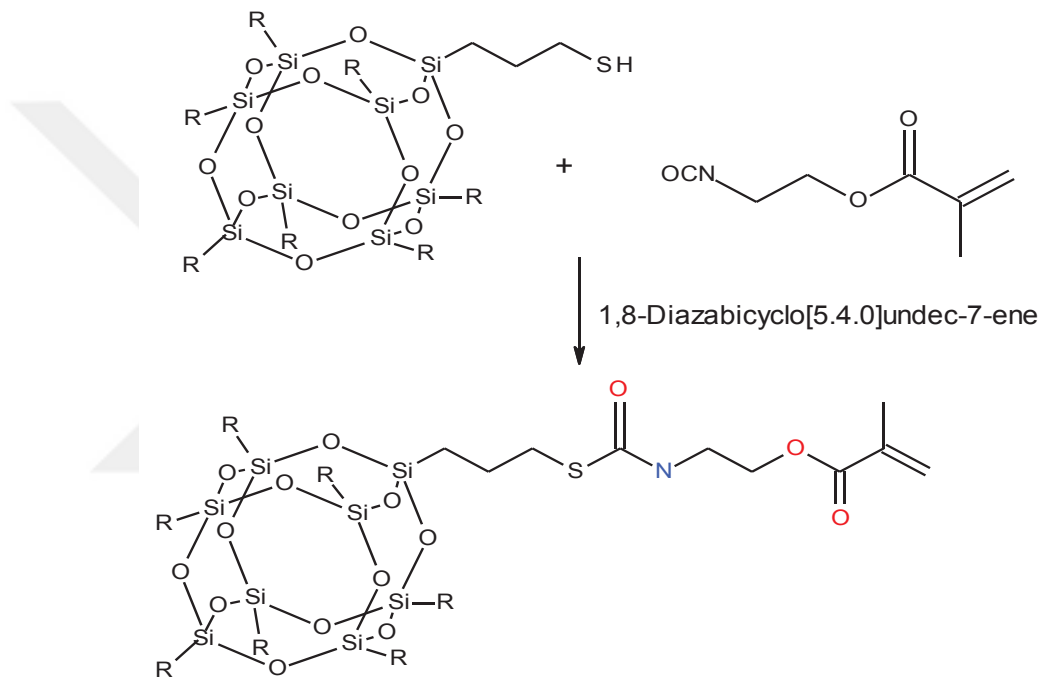
Şekil 2.4 Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksan Sentezi.



Şekil 2.5 POSS-8SH sentezi

2.3.4 Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Metakrillenmesi (POSS-8MA)

Kuru azot gazı akışı altında bir bunsen beki yardımıyla kurutulmuş 50 mL' lik tek boyunlu bir cam balona 2- izosiyanatoetil metakrilat (IEM) ve POSS- 8SH 8:1 mol oranında olacak şekilde yüklenmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 1 saat karıştırılan karışım üzerine (1,8- Diazobisiklo [5.4.0] undeke-7- en) katalizörü ilave edilmiştir. Yaklaşık 30 sn karıştırılan karışım, balonun kapağı kapatıldıktan sonra parafilm yardımıyla sıkıca sarılmış ve +4 °C de bulunan dolapta muhafaza edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 2.6' de gösterilmektedir.



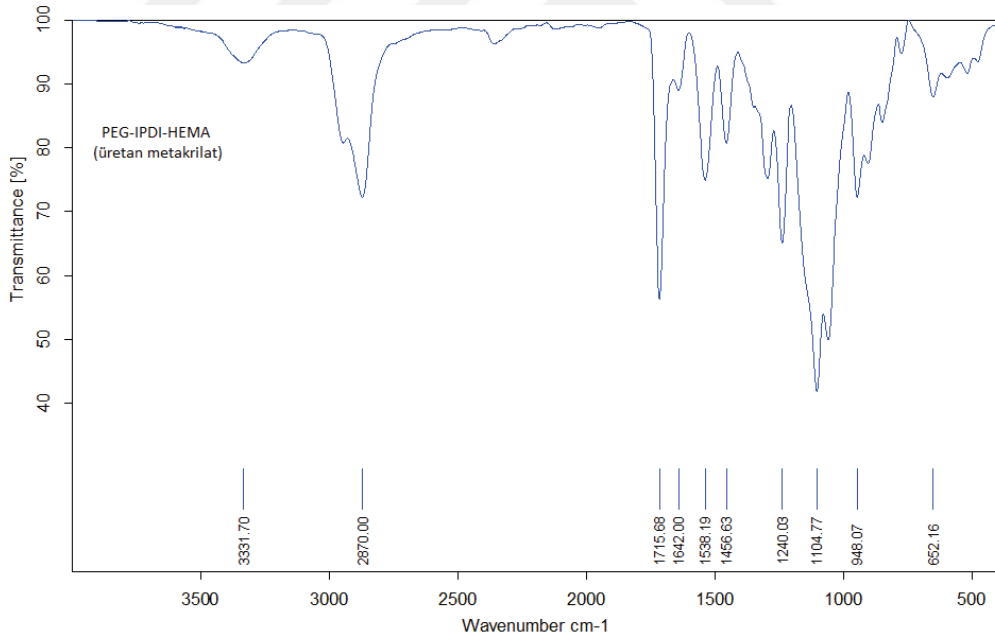
Şekil 2.6 Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Metakrillenmesi.

3. TARTIŞMA ve SONUÇ

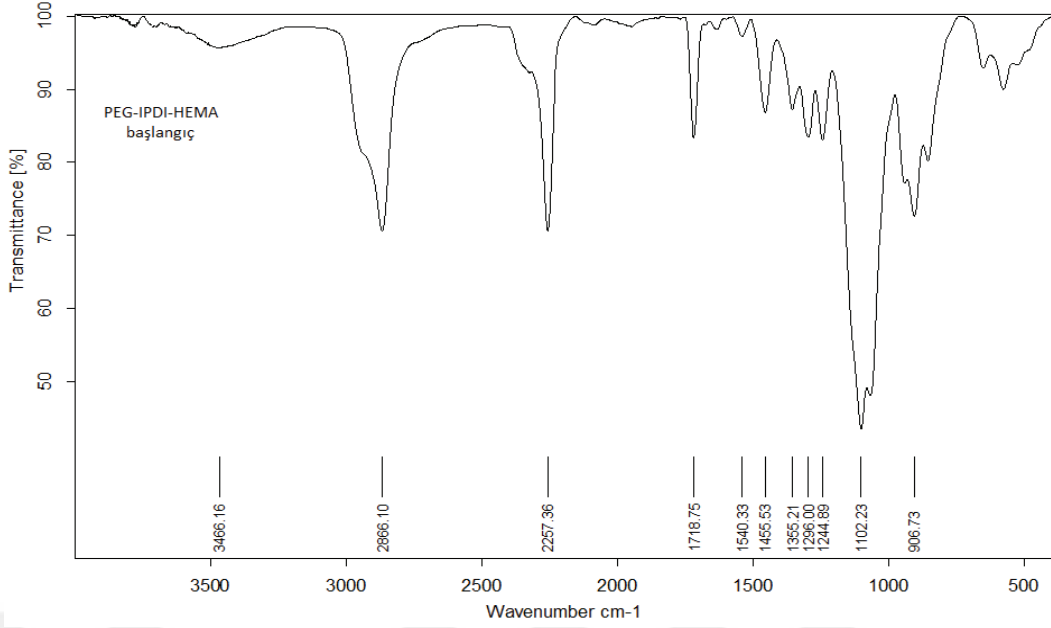
3.1 Üretan Metakrilatın Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR Analizi

PEG-1500, IPDI ve HEMA kullanılarak sentezlenen üretan metakrilat oligomerine ve reaksiyon başlangıcına ait FT-IR spektrumları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmektedir. Reaksiyon başlangıcı ve sonrasında alınan spektrumlar incelendiğinde 2263 cm^{-1} ’de yer alan -NCO grubuna ait karakteristik asimetrik titreşim bandı ile 3466 cm^{-1} ’de yer alan -OH grubuna ait karakteristik titreşim bandının kaybolduğuna karşılık 3331 cm^{-1} ’de üretanlar için karakteristik olan karbamat grubuna ait -NH bandının oluştuğ gözlendi. Reaksiyonun ilerleyişini takip ettiğimiz bu temel bandlar dışında 2870 cm^{-1} ve 2910 cm^{-1} ’de alifatik -CH_2 gruplarına ait keskin bantlar, 1715 cm^{-1} ’de üretan karbonil grubuna ait (C=O) gerilim bandı ve 1538 cm^{-1} ’de -NH grubuna ait deformasyon bandı, 1642 cm^{-1} ve 815 cm^{-1} ’de metakrilat gruplarına ait (C=C) bantları gözlemlendi.



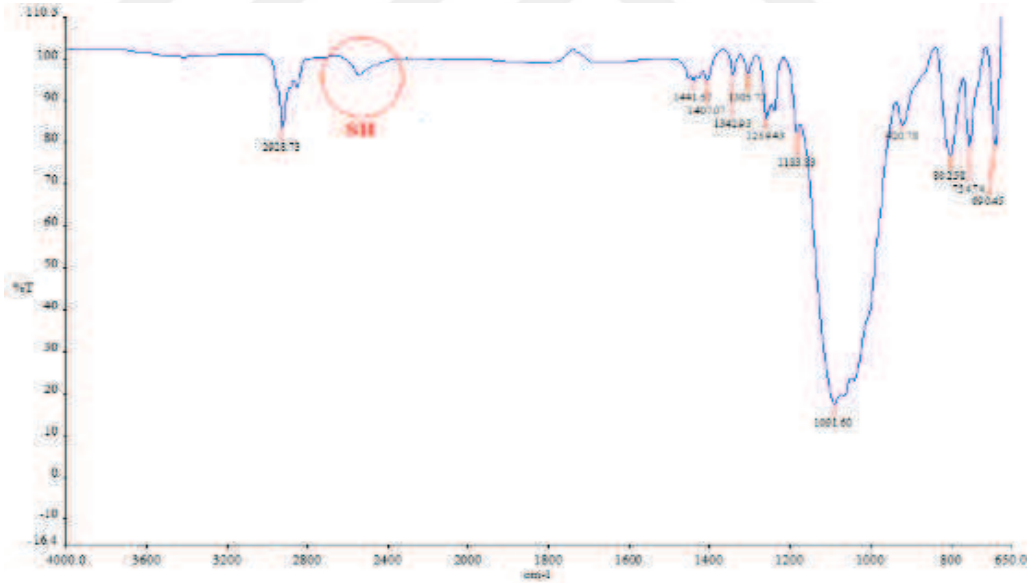
Şekil 3.1 PEG-IPDI-HEMA’ya ait FT-IR Spektrumu.



Şekil 3.2 PEG-1500, IPDI ve HEMA'ya ait başlangıç FTIR Spektrumu.

3.2 Oktamerktopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Karakterizasyonu

3.2.1 FT-IR Analizi



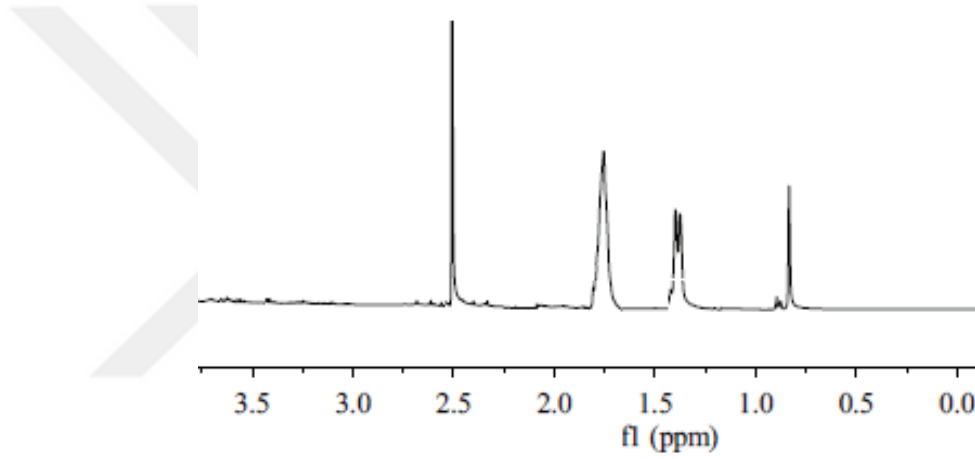
Şekil 3.3 POSS-8SH'a ait FTIR Spektrumu.

POSS-8SH molekülüne ait FTIR spektrumu Şekil 3.3'de verilmektedir. Spektrumda 2550 cm^{-1} 'de $-\text{SH}$ gruplarına ait gerilme bandının, 2928 cm^{-1} 'de alkil $-\text{CH}_2$ gruplarına ait absorpsiyon bandının, 1259 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de Si-C bağlarına ait asimetrik ve simetrik gerilme bantlarının ve 1091 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağlarına ait

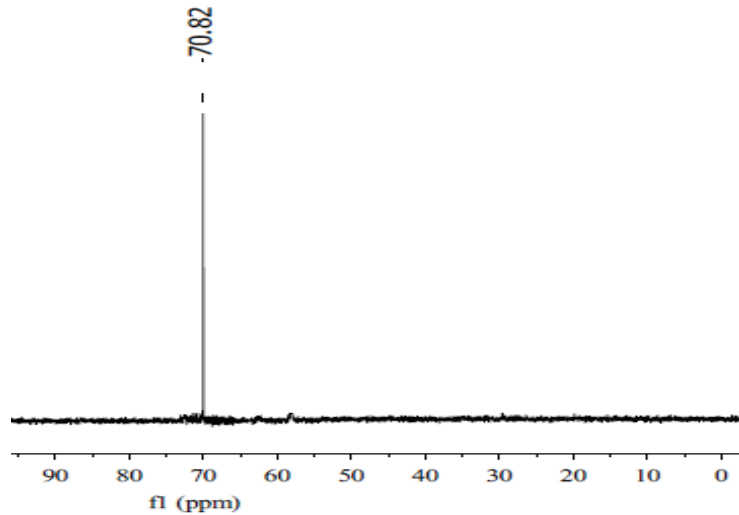
asimetrik gerilme bantlarının varlığına bağlı olarak POSS-8SH molekülünün başarıyla sentezlendiği gözlemlenmektedir.

3.2.2 NMR Analizi

POSS-8SH molekülüne ait ^{29}Si ve ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.4 ve 3.5'da verilmektedir. POSS-8SH molekülüne ait ^1H NMR spektrumunda 0.79 ppm'de görülen pikin Si-CH_2 - protonlarına, 1.41 ppm'de görülen pikin $-\text{SH}$ protonlarına, 2.52 ppm'de görülen pikin $-\text{CH}_2\text{S}$ protonlarına ve 1.71 ppm'de görülen piklerin de $-\text{CH}_2-$ protonlarına ait olduğu düşünülmektedir. ^{29}Si NMR spektrumunda ise 70.82 ppm'de görülen keskin pikin varlığı POSS kafesinde silisyum atomlarının varlığını kanıtlamaktadır.



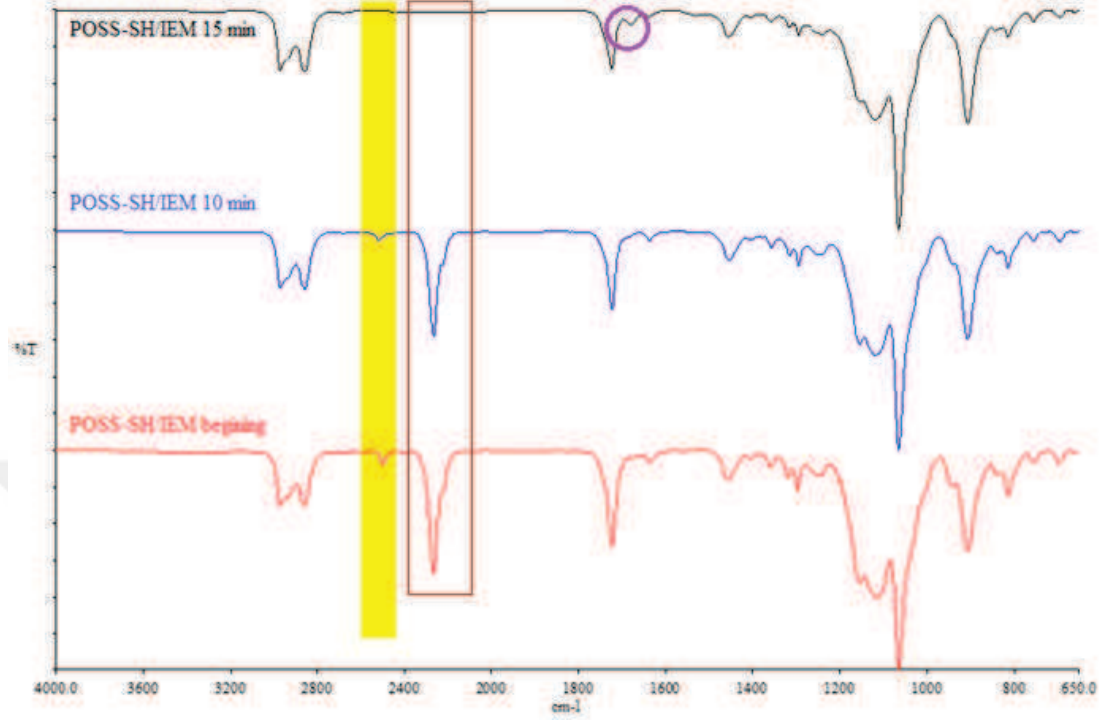
Şekil 3.4 POSS-8SH molekülüne ait ^1H NMR.



Şekil 3.5 ^{29}Si NMR spektrumu.

3.3 Metakrilenmiş Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksanın Karakterizasyonu

3.3.1 FT-IR Analizi



Şekil 3.6 POSS-8SH/IEM'e ait FTIR Spektrumu.

POSS-8SH molekülünün IEM ile gerçekleştirdiği reaksiyon FTIR ile takip edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişine ait FTIR spektrumları Şekil 3.6'da verilmektedir. Buna göre 2550 cm^{-1} 'de yer alan -SH ve 2270 cm^{-1} 'de yer alan -NCO gruplarına ait bantların kaybolması ve 1645 cm^{-1} 'de metakrilat gruplarına ait (C=C) bandının gözlemlenmesi POSS-MA molekülünün başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

3.4 Hibrit Filmlere Uygulanan Analizler

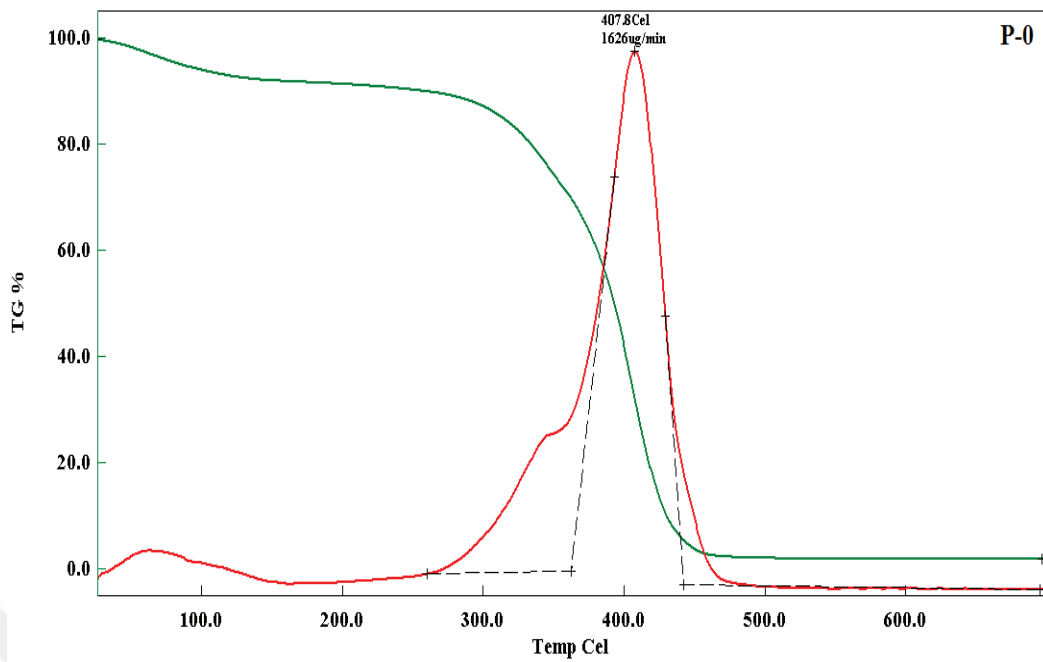
3.4.1 TGA Analizleri

Hazırlanan hibrit filmlerin termal özelliklerinin kullanılan POSS-MA oranına göre değişimi TGA tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.7'de görülen TGA termogramları incelendiğinde belirgin bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Termogramlarda ilk büyük kütle kaybının $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında gerçekleştiği ve maksimum kütle kaybının ise $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde gerçekleştiği görülmektedir. Maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklarda ve bozunma hızlarında POSS-MA artışına bağlı olarak düşüş görülmektedir. Sonuçlar, POSS-MA miktarının

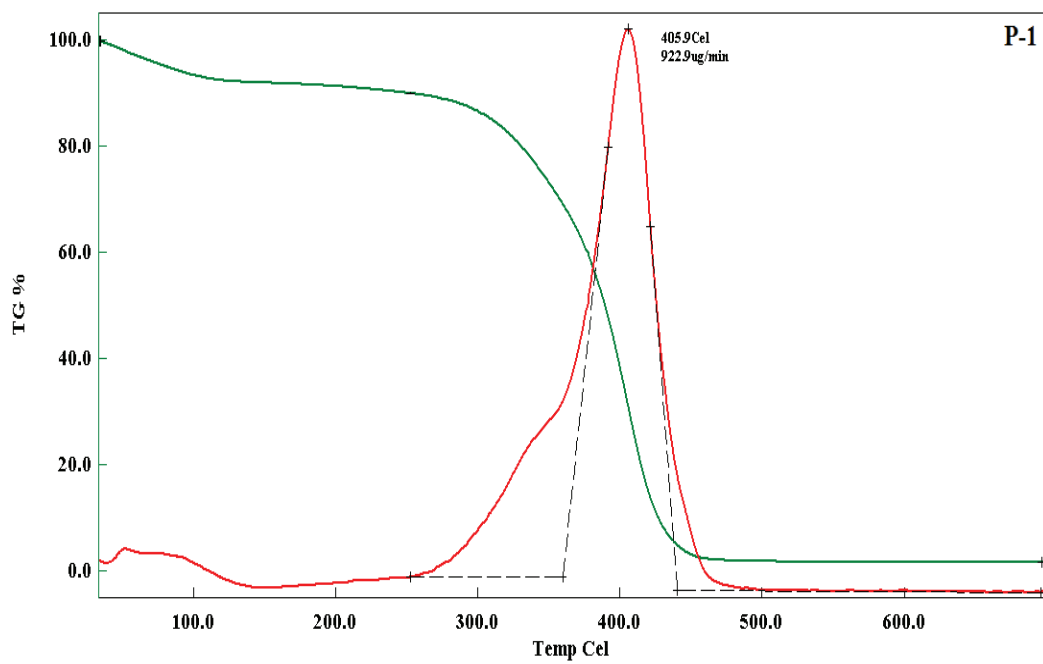
artmasıyla hibrit malzemenin yanmaya karşı daha uzun süre dayandığını ortaya koymaktadır. Çizelge 3.1’de TGA sonuçları belirtilmektedir.

Çizelge 3.1: PUMA ve POSS-MA hibritlerinin TGA sonuçları.

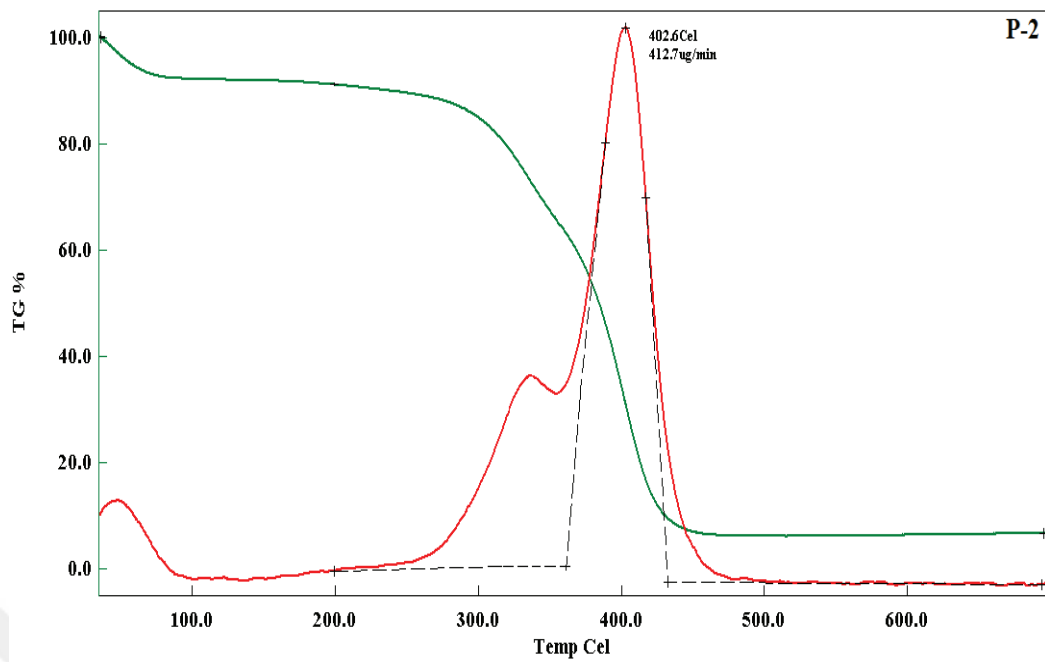
Numune Kodu	Td ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	Bozunma Hızı (µg/dk, °C)	Char (%)
P-0	393	407	1626,0	1,9
P-1	389	406	922,9	1,75
P-2	383	403	412,7	3,1
P-3	437	403	679,7	4,0
P-5	442	396	351,3	4,5



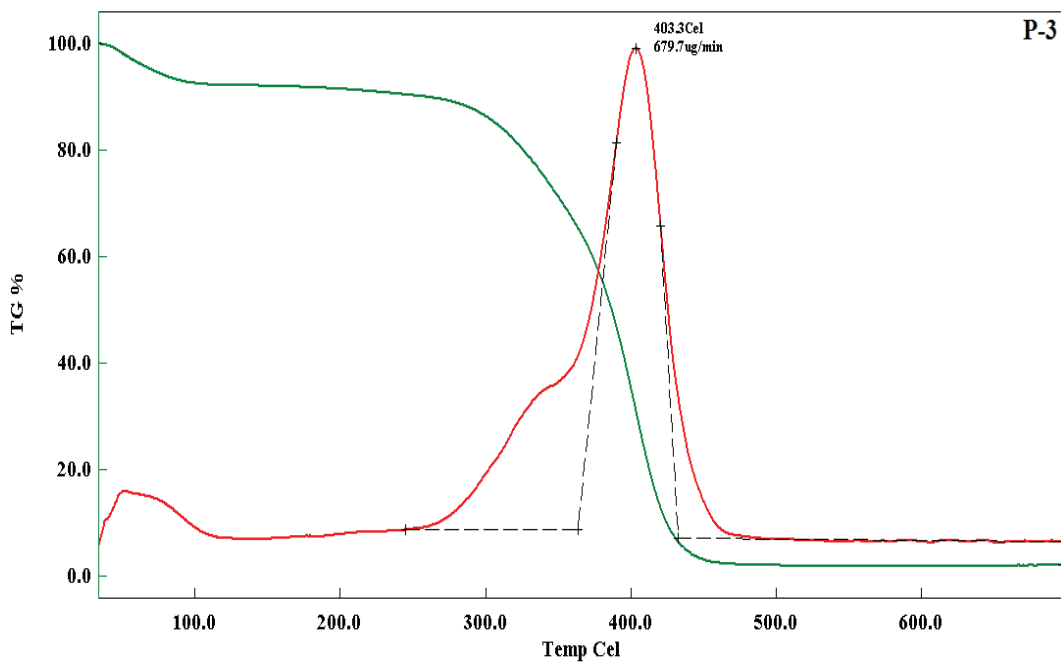
a) P0.



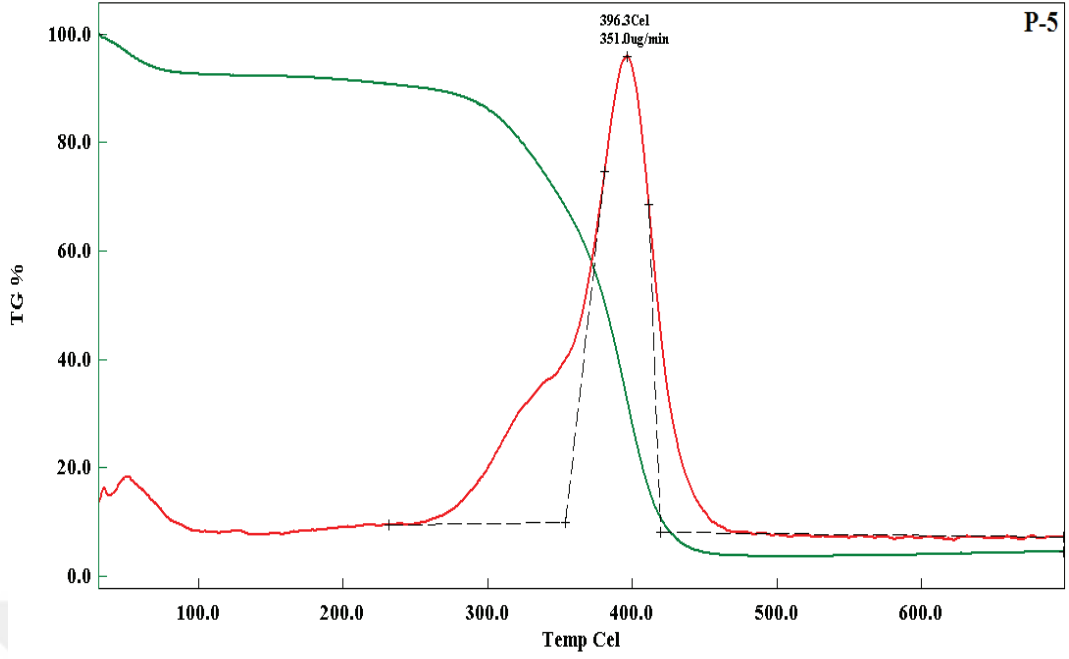
b) P1.



c) P2.



d) P3.



e) P5.

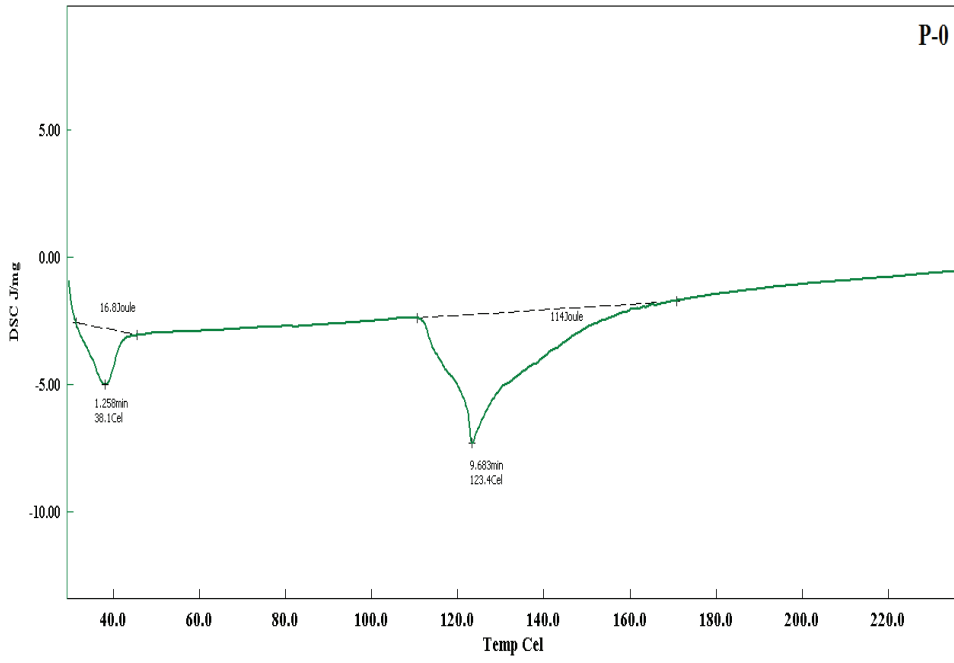
Şekil 3.7 (a) PUMA, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P5 hibritlerinin TGA termogramları.

3.4.2 DSC Analizleri

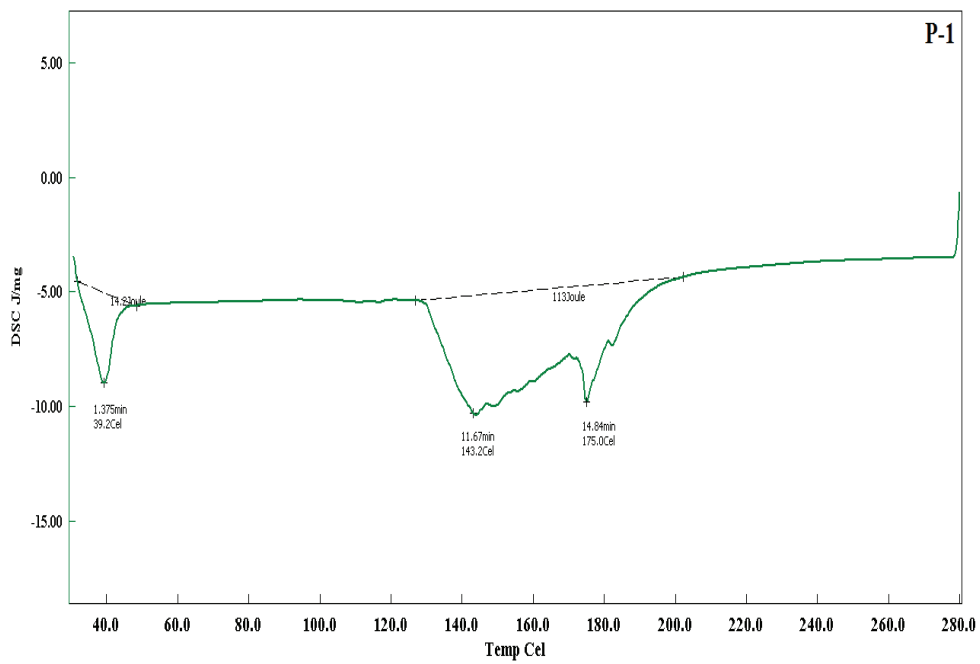
Hibrit malzemelere ait DSC termogramları Şekil 3.8 de ve sonuçları Çizelge 3.2'de verilmektedir. DSC termogramlarından da görüleceği üzere POSS-MA içermeyen PUMA matris 2 adet endotermik pik göstermiştir. Bu iki endotermik pik yumuşak ve sert segmentlere ait T_m sıcaklıklarıdır. POSS-MA ilavesi ile artan çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak zincir hareketleri daha da kısıtlandığından T_{m1} ve T_{m2} olarak adlandırdığımız bu geçiş sıcaklıklarında artışlar gözlenmiştir. Bunun dışında POSS-MA ilavesi ile üçüncü bir T_{m3} gözlenmiştir. POSS moleküllerinden kaynaklandığı düşünülen bu geçiş 170 °C üzerinde görülmektedir.

Çizelge 3.2: PUMA ve POSS-8MA hibritlerinin DSC sonuçları.

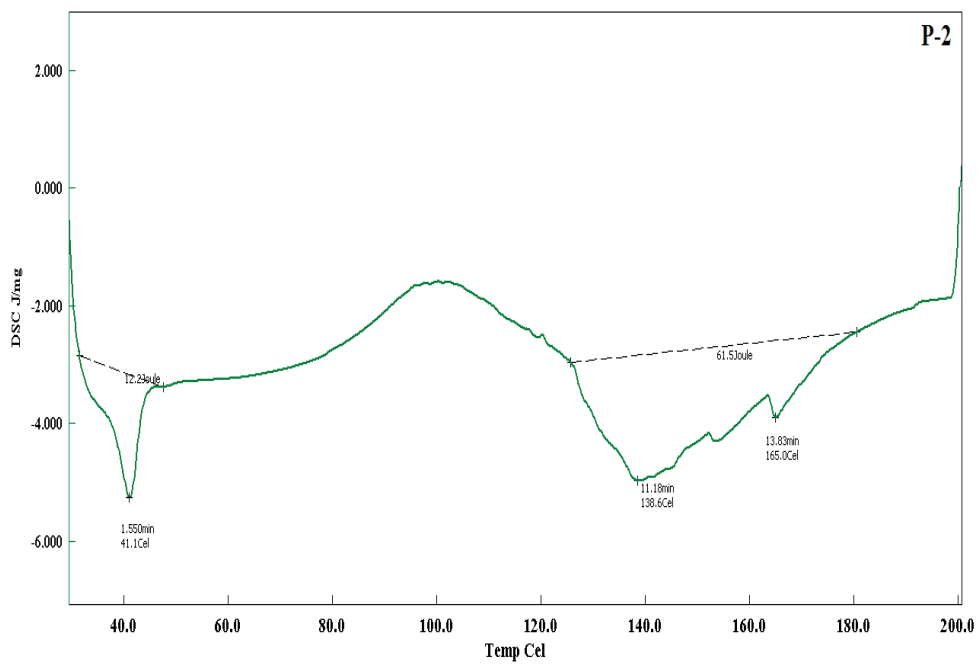
Numune Kodu	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)	Tm ₃ (°C)
P-0	393	407	407
P-1	389	406	406
P-2	383	403	403
P-3	437	403	403
P-5	442	396	396



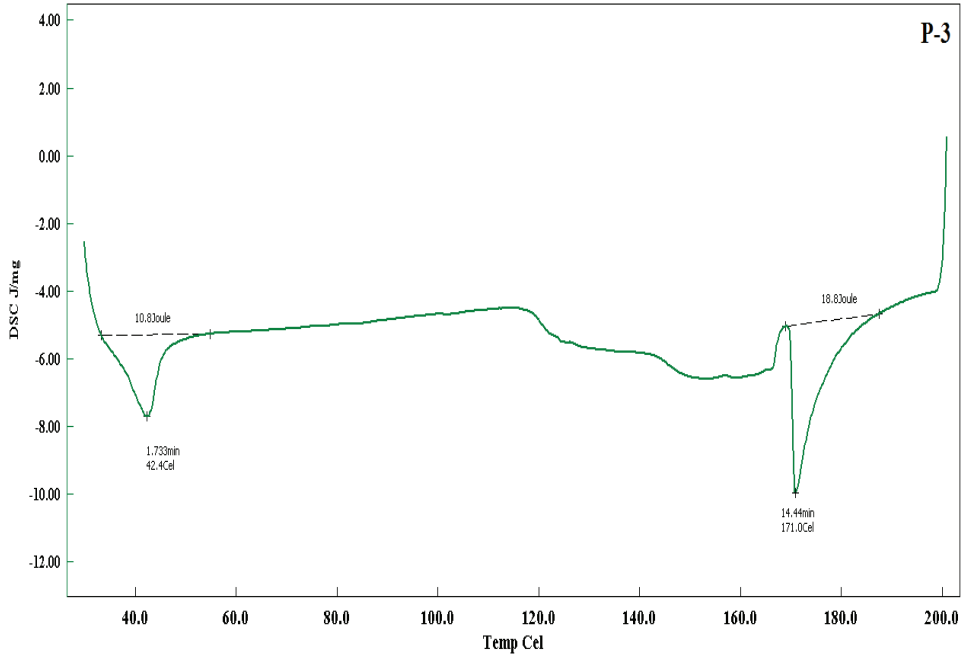
a) P0



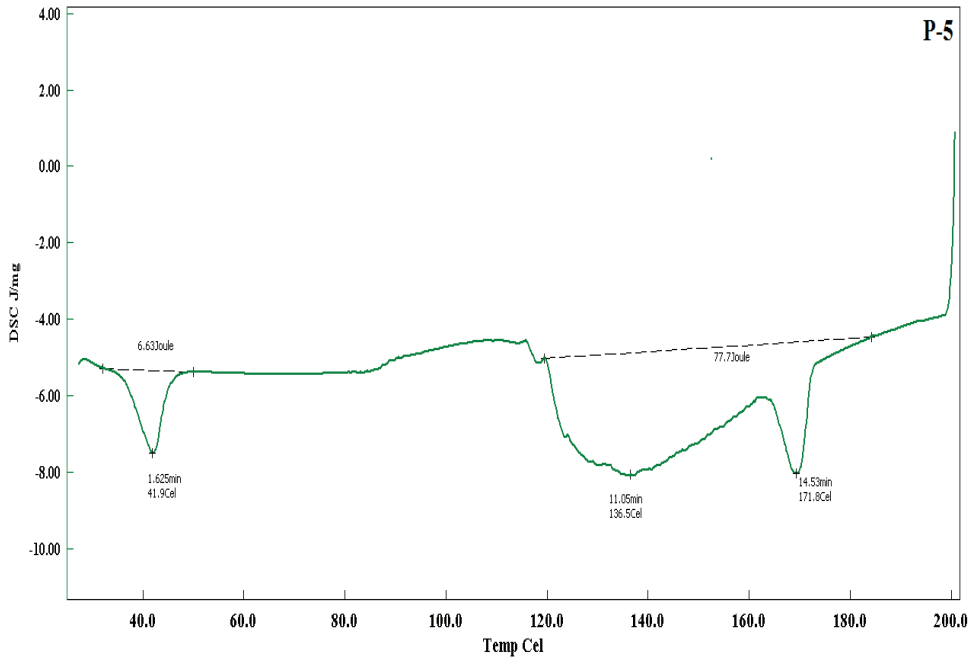
b) P1



c) P2



d) P3

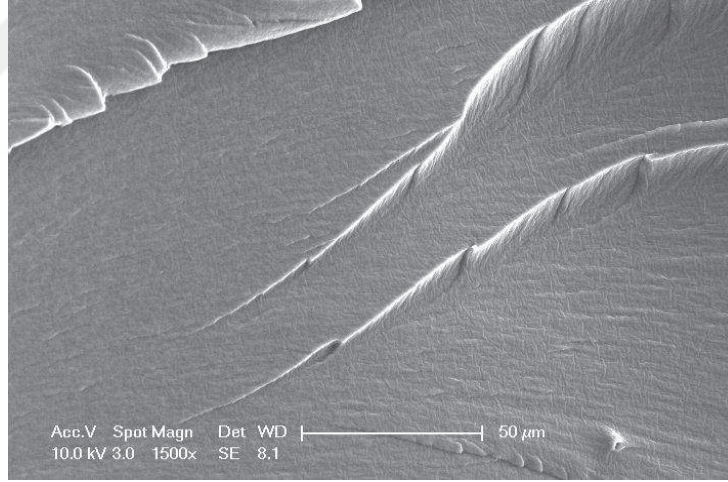


e) P5

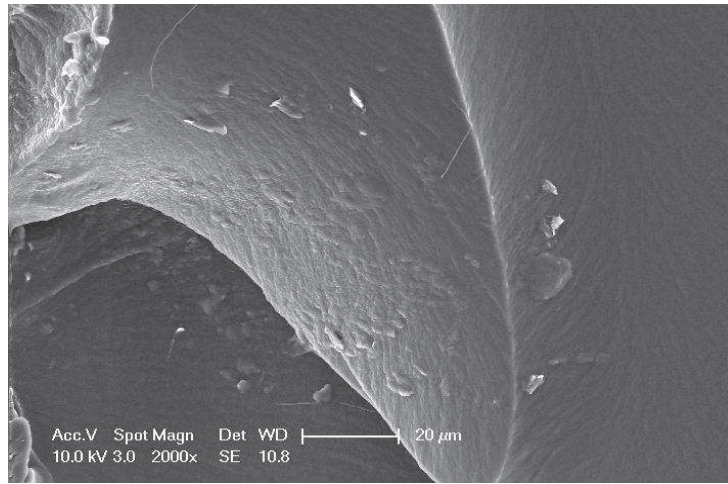
Şekil 3.8 (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P5 hibritlerine ait DSC grafikleri.

3.4.3 SEM Analizleri

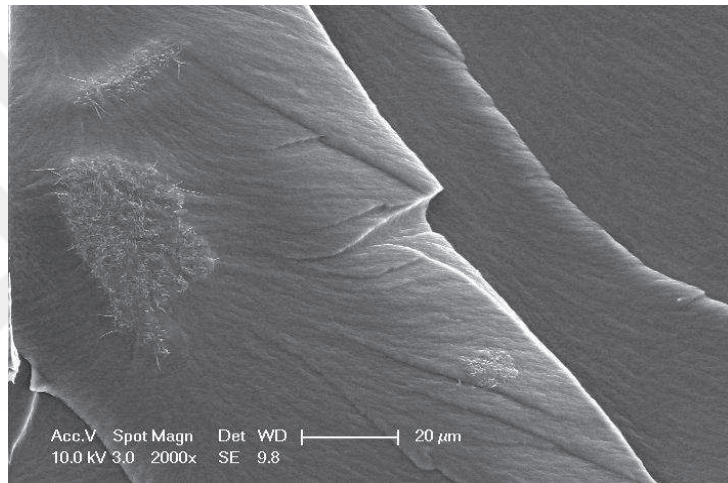
Saf poliüretan metakrilat matris (PUMA) ve hibrit filmlerin kırık yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 3.9'da verilmektedir. Hibrit filmlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde saf PUMA matrisin uzun çatlaklar ile kendini gösteren bir kırılma gerçekleştirdiği görülmektedir. Tipik esnek kırılma özelliği gösteren bu çizgiler, yapı içindeki yumuşak segmentten kaynaklanmaktadır. Bu tür malzemeler bir çekme kuvvetine maruz kaldıklarında enerjiyi emerek dağıtmaktadırlar. POSS-MA içeriğinin artmasıyla birlikte düzensiz çokgen şeklinde çatlaklardan oluşan kırılma yüzeyleri görülmektedir. Yüksek büyütmelerde kırılma uçlarında POSS-MA partiküllerinin olduğu ve kopma sırasında matris içinde kısa fibrillerin olduğu görülmektedir. Bu fibrillerin POSS kafesini saran kollar ile matris arasında oluşan bağların koparken uzaması sonucu olduğu düşünülmektedir.



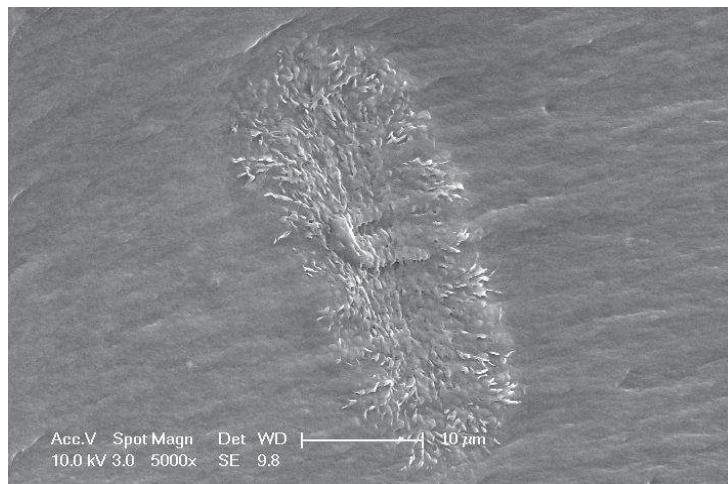
a) P0



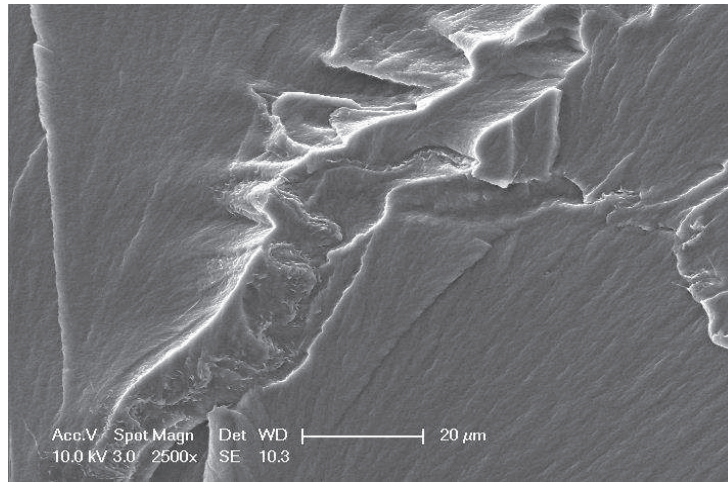
b) P1



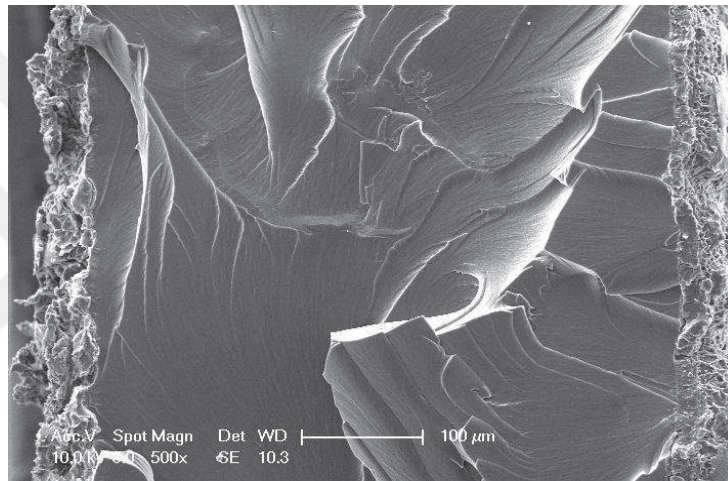
c) P2



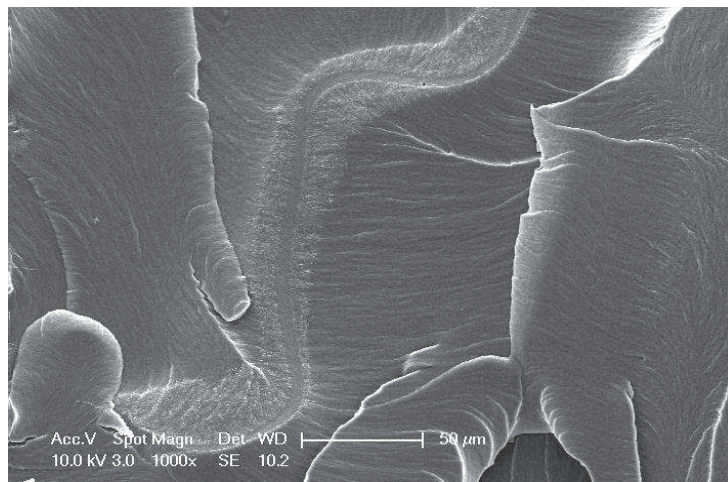
d) P2



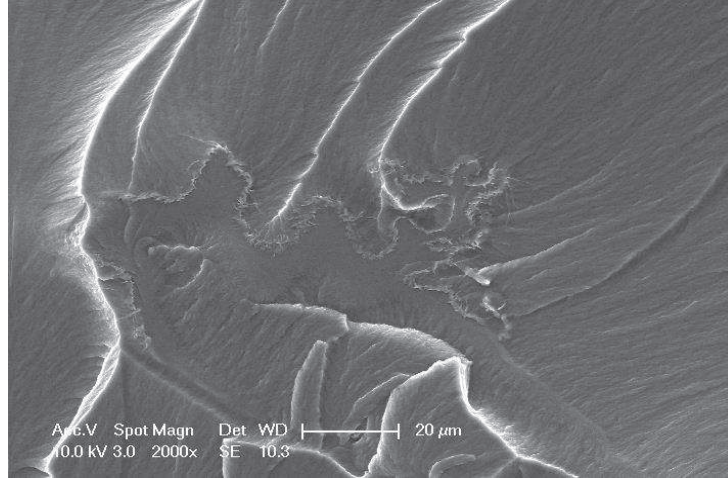
e) P3



f) P3



g) P5



h) P5

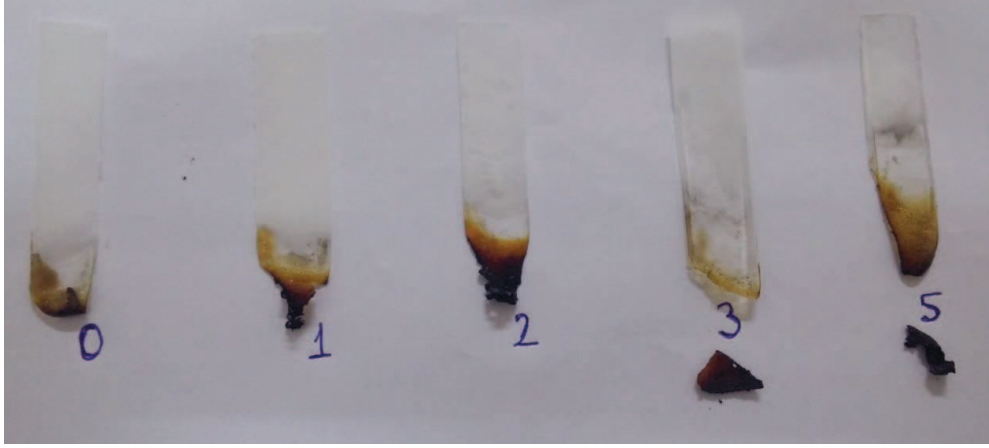
Şekil 3.9 (a) Saf PUMA , (b) P1, (c,d) P2, (e,f) P3, (g,h) P5 hibritlerine ait kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

3.4.4 UL 94 Yanmazlık Analizi

Serbest filmler üzerinde gerçekleştirilen yanmazlık analizleri sonuçları Çizelge 3.3’ de verilmektedir. Hazırlanan numuneler alev tutulmuş ve 30 sn sonra alev çekilmiştir. Alev çekildikten sonraki damlama ve sönme davranışları incelendi. Sadece POSS-MA içermeyen numunede damlama gözlenmiş ancak pamuk yanmadı.

Çizelge 3.3: PUMA ve POSS-MA hibritlerinin UL 94 Değerleri.

Numune Kodu	UL 94 Değerleri	İlave Sınıflandırma
P-0	V2	Gri duman oluşumu
P-1	V1	Gri duman oluşumu
P-2	V1	Siyah duman oluşumu
P-3	V0	Siyah duman oluşumu
P-5	V0	Siyah duman oluşumu



Şekil 3.10 Yanma testi sonrası numuneler

3.4.5 Çekme (Germe – Şekil Değişirme) Analizleri

Test için hazırlanan örneklerin kalınlıkları, mikrometre yardımıyla dört farklı noktadan ölçülmüş ve ortalamaları alınarak bulundu. Numuneler tensilon cihazının çeneleri arasına uçlarından tutturularak yerleştirildi ve ardından iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlandı. Testlerde çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı 5 mm/dk olacak şekilde belirlendi. Gerilme-şekil değiştirme analizleri ASTM normlarına uygun biçimde ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Her bir formülasyon için dört adet test yapıldı. Gerilme-şekil değiştirme testlerine ait sonuçlar Çizelge 3.4' de verilmektedir. Testler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde formülasyon içerisindeki POSS-MA oranı arttıkça kopma anındaki mukavemet 1.38 MPa'dan 1.95 MPa çıkmıştır. Bunun yanında hibrit malzemelerin kopma uzaması POSS-MA oranı arttıkça %40,24'den %23,29'ya düşmektedir. Bu durum POSS-MA molekülü üzerindeki metakrilik grupların çapraz bağlanmaya dahil olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla hibrit malzemelerin mekanik özelliklerinde değişikliklerin gerçekleştiği ve daha mukavim bir malzeme elde edildiği söylenebilir.

Çizelge 3.4: PUMA ve POSSMA hibritlerinin Germe-Şekil Değişirme sonuçları.

Numune Kodu	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (MPa)
P-0	1,38	40,24	18
P-1	1,48	37,93	34,1
P-2	1,57	36,95	31,1
P-3	1,68	27,37	31,2
P-5	1,95	23,36	40,02

3.5 Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler

Elde edilen hibrit malzemelerin kaplama performanslarının değerlendirilmesi amacıyla hazırlanan formülasyonlar elloksallanmış alüminyum plakalar üzerine kaplanarak konveyörlü UV kurutma cihazı yardımıyla sertleştirilmiş ardından kaplanmış plakalara sertlik (sarkaç ve kalem), parlaklık ve yapışma testleri yapılmıştır. Testlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5: Kaplanmış hibritlere uygulanan test sonuçları.

Numune Kodu	Kalem Sertlik	Yapışma Testi	Parlaklık 60°	Sarkaç Sertlik (sn)
P-0	3H	2	130	40
P-1	3H	0	132	43
P-2	4H	0	132	48
P-3	4H	0	136	51
P-5	4H	0	131	57

3.5.1 Yapışma Testi

Croos-Cut yapışma testinde kaplama yüzeyi üzerine çapraz-kesme yapışma test cihazı yardımıyla birbirine paralel 10 çizgi çizildikten sonra bu çizgileri dik açıyla kesen 10 çizgi daha çizilmiş ve 1mm² lik 100 adet kare oluşturulmuştur. Yapışma test sonuçlarında göre "0" sökülme olmamasını; "1" köşelerden %5 oranında sökülme; "2" köşelerden %5-%15 oranında sökülme; "3" köşelerden %15-%35 oranında sökülme; "4" tüm alanda %35-%65 oranında tam sökülme; "5" ise %65 üzerinde sökülme ifade eder.

Test Sonu Görüntü						
Derece	0	1	2	3	4	5

Şekil 3.11 ISO 2409-1992'ye göre yapışma testi skalası.

Elde edilen sonuçlara göre POSS-8MA ilavesi ile tam yapışmanın sağlandığı gözlenmiştir.

3.5.2 Sertlik Testi

Sarkaç sertlik testinde hazırlanan kaplama yüzeyine yerleştirilen sarkacın salınım hareketi başlatılmış ardından oluşan salınımın sönümlenmesi için gerekli süre ölçülmüştür. Her ne kadar çapraz bağlanmış bir kaplama malzemesi hazırlanmış olsa da PEG-1500 zincirleri ve üretan bağlarının esnekliği nedeniyle nispeten yumuşak bir kaplama elde edilmiştir. Test sonuçlarından da anlaşılacağı gibi POSS-8MA ilavesine bağlı olarak artan çapraz bağ yoğunluğu malzemenin daha sert yapıya kavuşmasını sağlamış böylece sarkaç salınımının sönümlenme süresi artmıştır. Wolff Wilborn yöntemine göre hazırlanan kaplamaların sertliklerini ölçmek için sertlikleri 6B ila 8H arasında değişen dereceli standart kurşun kalemler kullanılmıştır. Kalemler yüzeye 45° açı yapacak şekilde hareket ettirilerek yüzey çizilmiştir. Kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan kalemin sertlik derecesi belirlenmiştir. Test sonuçlarına göre %5 POSS-8MA içeren formülasyon 4H'lık sertlik derecesine çıkmıştır.

3.5.3 Parlaklık Testi

Kaplama yüzeyinin parlaklığı kaplama malzemesinin görsel açıdan değerini belirleyen kıstaslardan biridir. Kaplama yüzeyinin 5 ayrı noktasından alınan ve 60° lik açı kullanılarak gerçekleştirilen ölçümler sonucunda parlaklığın POSS-8MA miktarının artmasıyla önce arttığı ardından düştüğü görülmüştür.

4.TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının ilk kısmında ana matris olarak kullanılmak üzere PEG-1500, IPDI ve HEMA kullanılarak UV ile kürlenebilen üretan metakrilat oligomeri (PUMA) sentezlendi. İkinci aşamada 3-(merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTS) kullanılarak Oktamerkaptopropil Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS-8SH) molekülü sentezlendi.

Sentezlenen POSS-8SH molekülünün UV ile kürlenebilmesi ve PUMA reçinesi ile çapraz bağ yapabilmesi için 2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM) yardımıyla metakrilat fonksiyonları kazandırıldı. IEM molekülü üzerindeki izosiyanat (-NCO) grubu POSS-8SH molekülü üzerindeki tiyol (-SH) grubu ile 1,8- Diazobisiklo[5.4.0] undeke-7-en) katalizörü yardımıyla reaksiyona sokuldu.

PUMA oligomerinin başarıyla sentezlendiği FTIR yardımıyla doğrulandı. 2263 cm^{-1} 'de yer alan -NCO grubuna ait karakteristik asimetric titreşim bandı ile 3466 cm^{-1} 'de yer alan -OH grubuna ait karakteristik titreşim bandının kaybolması ve buna karşılık 3331 cm^{-1} 'de ürethanlar için karakteristik -NH bandının gözlenmesi sonucu reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı.

POSS-8SH molekülünün yapı aydınlatması ise FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{29}\text{Si-NMR}$ kullanılarak gerçekleştirildi. 2550 cm^{-1} 'de -SH gruplarına ait gerilme bandının ve 1091 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağlarına ait asimetric gerilme bantlarının gözlenmesi sonucu kondenzasyon reaksiyonunun tamamlandığı anlaşıldı. FTIR ile yapılan karakterizasyon yapının bir kafes oluşturup oluşturmadığının belirlenmesi konusunda yetersiz kaldığından $^1\text{H-NMR}$ ve $^{29}\text{Si-NMR}$ kullanılarak karakterizasyona devam edildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Si-CH₂- protonlarına ait pikin 0.79 ppm de, CH₂S protonlarına ait pikin 1.41 ppm de, -SH protonlarına ait pikin 2.52 ppm de gözlenmesi sonucu reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı.

$^{29}\text{Si NMR}$ ile yapılan analiz sonucunda ise sadece 70.82 ppm de 1 adet keskin pikin gözlenmesi MPTS molekülünün kendi içinde kafes yapısına dahil olmayan kondenzasyon ürünlerini oluşturmadığını ortaya koymuştur.

POSS-8SH ve IEM arasında gerçekleştirilen reaksiyonun tamamlanması ise 2550 cm^{-1} de yer alan -SH ve 2270 cm^{-1} de yer alan -NCO gruplarına ait bantların kaybolması ve 1645 cm^{-1} de metakrilat gruplarına ait (C=C) bandının gözlemlenmesi ile anlaşıldı.

Elde edilen PUMA oligomeri, POSS-MA molekülü ve foto başlatıcı çeşitli oranlarda karıştırılarak eloksallanmış alüminyum plakalara kaplanmış ve UV ışınları yardımıyla kürlendi. Elde edilen hibrit malzemenin kaplama performansının belirlenmesi amacıyla kaplanan plakalara çeşitli testler uygulandı.

Sertlik testi sonuçlarına göre PUMA matrisin içerisindeki POSS-MA oranı arttıkça sertlik değerlerinin giderek arttığı gözlemlendi. Bu durum POSS-MA oranına bağlı olarak yapı içerisinde çapraz bağ yoğunluğunun giderek artmasına bağlı olarak hibrit malzemenin giderek daha sert bir hale gelmesine bağlanmaktadır.

Kaplama yüzeyine uygulanan sertlik testlerinden bir diğeri olan kalem sertliği testi sonuçlarına göre keskin bir değişim olmamakla birlikte artan POSS-MA içeriğine bağlı olarak sertliğin arttığı görüldü. Elde edilen sonuçlar sarkaç sertlik testi sonuçlarını destekleyici niteliktedir.

Parlaklık test sonuçları incelendiğinde çok belirgin olmamakla beraber POSS-MA ilavesine bağlı olarak değişiklikler gözlenmektedir. %3 oranında POSS-MA ilavesi ile maksimum parlaklık değerine ulaşılmışsa da bu noktadan sonra katkı oranı arttıkça parlaklığın azaldığı gözlenmektedir. Bu durumun nedeni literatürde de belirtildiği üzere POSS-MA moleküllerinin aglomere olması ya da kristalit oluşturması olarak açıklanabilir. [36]

Sertlik testi sonuçlarına göre saf PUMA matrisin plaka yüzeyine yapışması orta düzeydedir. Kaplama çizik yüzeylerinin köşelerinden bir miktar kalkmıştır. Buna karşılık POSS-MA ilavesi ile birlikte yapışma artmaktadır. Bu durumun nedeni olarak POSS-MA ilavesi ile birlikte PEG-1500' den kaynaklanan uzun hidrofobik zincirlerin arasına POSS-MA moleküllerinin girmesi ve yüzeyle etkileşimin artması gösterilebilir.

Gerilme-şekil değiştirme analizleri sonucu elde edilen veriler incelendiğinde formülasyon içerisindeki POSS-MA oranı arttıkça kopma anındaki mukavemetin arttığı ancak kopma uzamasının azaldığı görülmektedir. Bu durum POSS-MA molekülü üzerindeki metakrilik grupların çapraz bağlanmaya dahil olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla hibrit malzemelerin mekanik özelliklerinde değişikliklerin gerçekleştiği ve daha mukavim bir malzeme elde edildiği söylenebilir.

Saf poliüretan metakrilat matris (PUMA) ve hibrit filmlerin kırık yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri sonucunda artan POSS-MA içeriğine bağlı olarak düzensiz çokgen şeklinde çatlaklardan oluşan kırılma yüzeyleri oluştu. Kırılma uçlarında

POSS-8MA kümelerinin yer alması ve çatlak ilerleme yönünü değiştirmesi mekanik mukavemetin artmasının nedeni olarak görülebilir. Bunun dışında yüksek büyütmelerde kırılma uçlarında gözlenen kısa fibrillerin, POSS kafesini saran kolların kopmaya karşı gösterdiği dirence bağlı olarak uzamasıyla oluştuğu düşünölmektedir.

Hibrit malzemelerin termo-oksidatif kararlılıkları Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak belirlendi. Termogramlar incelendiğinde hibrit malzemelerin 350 °C civarında küçük 400 °C üzerinde ise maksimum kütle kaybına uğradıkları gözlenmektedir. POSS-MA oranının artmasıyla maksimum kütle kaybı hızının azaldığı kül miktarının ise arttığı görölmektedir. POSS-MA grubunun PUMA matrisle birlikte yandığı, yanma sırasında malzeme üzerinde ince bir Si-O-Si tabakası oluşturarak oksijenle teması keştiği ve neticesinde hibrit malzemenin yanmaya karşı daha uzun süre dayandığı söylenebilir.



Destekleyen Kiři ve Kurum Bilgisi

Bu tez alışması, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından, 2008/YL/0002 numaralı proje ile desteklenmiştir.





KAYNAKLAR

- [1] A. Fırıncıoğulları, Kitosan ve POSS İçeren Yeni Tip Hibrit Materyalleri, Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, Türkiye, 2014.
- [2] S. Kuo, F. Chang, POSS related polymer nanocomposites, Progress in Polymer Science 36 (2011) 1649-1696.
- [3] A. Ezdeşir, E. Erbay, Polimerler II Mühendislik Plastikleri, Pagyay, İstanbul, 1999.
- [4] A. Akar , Polimer Kimyasına Giriş, İTÜKF 1982.
- [5] <http://www.putech-composites.com/> , 2019.
- [6] M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC: Boca Raton, FL, 1999.
- [7] B. Yıldız, Poliüretanlar İçin Yeni Fonksiyonel Polioller, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [8] M. Saçak, Polimer Teknolojisi, 2.Baskı, (2012) 349-369.
- [9] G. Bayramoğlu, Pleksiglas Türü Malzemelerin UV Işınları İle Sertleşebilen Sol-Jel Tekniği Kullanılarak Yüzey Özelliklerinin Modifiye Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2005.
- [10] L. Zhang, H.K. Jeon, J. Malsam, Substituting soy-bean oil-based polyol into polyurethane flexible foams, Polymer, 48 (2007) 6656– 6667.
- [11] A. Rıza Erođlu, Yüzey Koruyucu Kaplamalarda Akrilik-Poliüretan Reçinelerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [12] Y.Boztoprak, Polikarbonatın Yüzey Özelliklerinin Işıkla Sertleştirilebilen Sol-Jel Yöntemiyle İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [13] C. Boyođlu, Metalize Olmuş Esnek Ambalaj Malzemelerinde Poliüretan Esaslı Bağlayıcıların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2009.

- [14] J. Ke, X. Li, F. Wang, The hybrid polyhydroxyurethane materials synthesized by a prepolymerization method from CO₂-sourced monomer and epoxy, *Journal of CO₂ Utilization*, 16 (2016) 474-485.
- [15] J.Ke, X. Li, F. Wang, The hybrid polyhydroxyurethane materials synthesized by a prepolymerization method from CO₂-sourced monomer and epoxy, *Journal of CO₂ Utilization*, 16 (2016) 474-485.
- [16] G. Bayramoğlu, M. Gül Şeker, M. Mudu, Preparation of Methacrylated Polyglycidol- POSS Based Silver Nanoparticle Containing Nanocomposites via Photopolymerization *Progress in Organic Coatings* 101 (2016) 510-511.
- [17] S. Chen, L. Guo, D. Du, Waterborne POSS-silane-urethane hybrid polymer and the fluorinated films, *Polymer*, 2016.
- [18] E. Çakmakçı, Allylamino diphenylphosphine oxide and poss containing flame retardent photocured hybrid coatings, *Progress in Organic Coatings*, 105 (2017) 37-47.
- [19] X. Wang, S. Xan, L. Song, Synergistic Effect of POSS on Mechanical Properties, Flammability, and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardent Polylactide Composites, *Journal of Macromolecular Science part B: Physics* 51:2 (2011) 255-268.
- [20] X. Huang, L. Xie, P. Jiang, Morphology studies and ac electrical property of low density polyethylene/ octavinly polyhedral oligomeric silsesquioxane composite dielectrics, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 2172- 2183.
- [21] S. Kaynar, Polihedral Oligomerik Silseskuioksan Katkılı Polipropilen (PP) Nanokompozitlerin Nanokompozitlerin PP Üzerindeki Termal, Mekanik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [22] C. Zelmer, D. Wang, I. Keen, Synthesis and characterization of POSS-(PAA)₈ star copolymers and GICs for dental applications, *Dental Materials*, 32 (2016) e83-e92.

- [23] T. İmamoğlu, Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrilat Oligomerlerin Fotoapraz Bağlanması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2001.
- [24] G.Schottner, Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, *Chemistry of Materials*, 73 (2001) 3422-3433.
- [25] G. Schottner, U. Possetand, K. Rosel, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 27 (2003) 71.
- [26] K. Jeong, S. Soo, S. Nagappan, Highly transparent, organic-inorganic hybrid UV- curable coating materials with amphiphobic characteristics, *Progress in Organic Coatings*, 134 (2019) 323-332.
- [27] J. Kai Herman Teo, K. Choon Teo, B. Pan, *Polymer*, 48 (2007) 5671-5680.
- [28] İ. Kartal, UV ile Sertleşen Hibrid Kaplamalarla Alüminyum Levhaların Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi, *J. BAUN Inst. Sci. Technol.*, 19(2), (2017) 275-282.
- [29] Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications, Epoxy-silica/silsesquioxane Polymer Nanocomposites, Matějka, Libor, Editor: Lhadi Merhari Springer Science & Business Media, 2009.
- [30] Y. Shinsuke, Preparation and Properties of Polyurethane Resin-Silica Glass Hybrid Materials *J.of NIMC.* 4(1), (1996) 41-47.
- [31] Z. Zhang, G. Liang, P. Ren, Curing Behaviour of Epoxy/POSS/DDS Hybrid Systems, *Polymer Composites*, (2008) 77-83.
- [32] Ş. Toygun, G. Köreođlu, Y. Kalpaklı, General Principle of Sol- Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences* 31 (2013) 456-476.
- [33] J. Wen, G. Wilkes, Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by The Sol-Gel Approach, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1667-1681.
- [34] S. Shin, S. Woo, J. Kim, Diazoketo-functionalized POSS resists for high performance replica molds of ultraviolet-nanoimprint lithography, *Nanotechnology* 27 (2016) 475301.

- [35] J. Gao, G. Hou, Research on Hybrid UV-Curing G-POSS/Epoxy Resin/Unsaturated Polyester Insulation Nano-composites, 380-384 (2013) 4344-4347.
- [36] H. Haas, K. Rose, Hybrid Inorganic/Organic Polymers With Nanoscale Building Blocks Precursors, Processing, Properties and Applications Reviews on Advanced Materials Science 5 (2003) 47-52.
- [37] E. Yıldız, A. Güngör, H. Yıldırım, Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers, 219 (1994) 55-66.
- [38] S. Norouzi, M. Mohseni, H. Yahyaei, Preparation and characterization of an acrylic acid modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and investigating its effect in via UV curable coating, Progress in a UV Organic Coatings, 99 (2016) 1-10.
- [39] A. Güngör, UV Işınları ile Sertleştirilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1987) 27-31.
- [40] Y. Wang, F. Liu, X. Xue, Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl- POSS, Progress in Organic Coatings, (2014).
- [41] D. Prządka, A. Marcinkowka, E. Andrzejewska, POSS-modified UV-curable coatings with improved strach hardness and hydrophobicity, Progress in Organic Coatings, (2016).
- [42] M. Hubmann, X. Kong, J. Kurtis, Kinetic stabilization of cellulose nanocrystals in a photocurable prepolymer for application as an adhesion promoter in UV-curable coatings, 129 (2019) 101-115.
- [43] G. Chen, X. Guan, R. Xu, Synthesis and characterization of UV-curable castor oil-based polyfunctional polyurethane acrylate via photo-click chemistry and isocyanate polyurethane reaction, Progress in Organic Coatings, 93 (2016) 11-16.
- [44] A. Güngör, B. Baysal, XIV Ulusal Kimya Kongresi, 2000, Diyarbakır, Türkiye

- [45] N. Gao, W. Liu, Z. Yan, Synthesis and properties of transparent cycloaliphatic epoxy-silicone resins for opto-electronic devices packaging, *Optical Materials* 35 (2013) 567-575.
- [46] A.Güngör, "UV -Isinlari ile Sertlestirilen Polimerik Filmlerin Hazirlanmasi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlari", Doktora Tezi, Istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Istanbul, Türkiye, (1987), 27-31.
- [47] Y. Shi, Y. Wu, L. Zhu, Preparation and Phase –Change Heat-Storage UV Curable Polyurethane Acrylate Coating, 41266 (2015) 1-8.
- [48] E. Kıraylar, Urethane Acrylate Coating on Coagulated Polyurethane Surfaces By UV Radiation, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, İstanbul, Türkiye, 2006.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Neslihan Aktaş

Doğum Yeri ve Tarihi: Niğde/Merkez 02.11.1993

E-Posta: nslhnaktas1993@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- [1] G. Bayramoğlu, N. Aktaş, Novel UV Curable POSS Hybrids, 6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation, October 16-18, 2019, Niğde, Turkey.
- [2] G. Bayramoğlu, N. Aktaş, Synthesis and Characterization of Novel UV Curable POSS Hybrids, 1st International Balkan Chemistry Congress, September 17-20, 2018, Edirne, Turkey.