

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOPLASTİK POLYESTER ELASTOMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Şükran PAÇA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL 2011

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOPLASTİK POLYESTER ELASTOMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Şükran PAÇA
(520809012)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL 2011

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilimdalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-070211-0007

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu birikimler gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi, anlayış ve desteklerinden dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a, bu tezin oluşumu ve tamamlanmasında yaptığı bilimsel katkılardan ve gösterdiği ilgiden dolayı Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR'e, tezimin jüri üyeliğini kabul eden Doç.Dr.M.Vezir KAHRAMAN'a ve Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a İhtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma, Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan aileme, En içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ekim-2011

Şükran PAÇA

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
SEMBOL LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ	X
TABLolar	XII
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ	1
I.1. GİRİŞ.....	1
I.2. AMAÇ.....	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	4
II.1. TERMOPLASTİK POLİMERLER.....	4
II.2. ELASTOMERLER.....	5
II.3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER	7
II.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Avantajları Ve Dezavantajları.....	9
II.4. TERMOPLASTİK POLYESTER ELASTOMERLER (TPEE).....	11
II.4.1. Morfoloji	12
II.4.2. Sentez.....	13
II.4.3. Ticari TPEE' lerin özellikleri.....	15
II.4.3.1. Çekme kopma özellikleri.....	15
II.4.3.2. Sıcaklık değişimlerinden etkilenme	17
II.4.3.3. Kimyasal dayanım.....	17
II.4.3.4. Termal özellikler	18
II.4.4. İşleme Metodları.....	18
II.4.5. Kullanım Alanları	19
II.5. TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ELASTOMERLER (TPU).....	19

II.5.1. TPU Hammaddeleri	20
II.5.1.1. Sert Segment Hammaddeleri	21
II.5.1.2. Yumuşak Segment Hammaddeleri.....	23
II.5.2. Poliollerin Genel Karakteristikleri.....	25
II.5.2.1.Hidroksil Sayısı.....	25
II.5.2.2.Fonksiyonalite.....	27
II.5.2.3.Ortalama Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	28
II.5.2.4. Eşdeğer ağırlık	28
II.5.3.Poliollerin Alev Geciktiriciliği	28
II.5.4.TPU Sentezi.....	29
II.5.5.İşleme Metodları.....	31
II.5.6.TPU Uygulama Alanları	31
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER:	32
III.2.KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER.....	36
III.3.DENEYSEL YÖNTEMLER:.....	37
III.3.1. [2,2-Bis(4-β-Hidroksi Etoksi) Fenil Propan] (HEPA) Sentezi:	38
III.3.2. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit (BHEPPO) Sentezi:	39
III.3.3. [2,2-Bis(4-B-Hidroksi Etoksi) Fenil Propan] (HEPA) Esaslı Termoplastik Kopolyester Elastomerlerin Sentezi :	41
III.3.4. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil Fosfin Oksit (BHEPPO) Esaslı Termoplastik Kopolyester Elastomerlerin 2 Aşamalı Sentezi.....	44
III.3.5. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil Fosfin Oksit (BHEPPO) Esaslı Termoplastik Kopolyester Elastomerlerin 1-4 BDO Kullanarak Tek Aşamalı Sentezi	46
III.3.6.Hidroksil Sayısı Tayini	47
III.3.7. BHEPPO Esaslı 1-4 BDO İçeren Kopolyester Poliollerden Termoplastik Poliüretan Elastomerlerin Sentezi:.....	48
III.3.8.İzosiyanat (NCO) Tayini.....	50
III.3.9. Poliüretan Kaplamaların Hazırlanması.....	51
III.4.SERBEST FİLMLERE UYGULANAN TESTLER	53
III.4.1.Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	53
III.4.2. Diferensiyal Taramalı Kalorimetri (DSC)	53

III.4.3. Germe Şekil Değiştirme Testleri:.....	53
III.4.4. Limit Oksijen İndeksi (LOI) Testi:.....	54
III.5.KAPLANMIŞ PLAKALARA UYGULANAN TESTLER	55
III.5.1. Kalem Sertlik Testi.....	55
III.5.2. Sertlik Testi:	55
III.5.3. Parlaklık Testi:	55
III.5.4. Yapışma Testi:.....	56
III.5.5. Darbe Mukavemeti testi:.....	56
BÖLÜM IV. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	57
IV.1. [2,2-BİS(4-B-HİDROKSİ ETOKSİ) FENİL PROPAN] (HEPA) SENTEZİ VE YAPI AYDINLATMASI	57
IV.2. BİS[(4-B-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]FENİL FOSFİN OKSİT SENTEZİ (BHEPPO) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	58
IV.3. [2,2-BİS (4-B-HİDROKSİ ETOKSİ) FENİL PROPAN] (HEPA) ESASLI TERMOPLASTİK KOPOLYESTER ELASTOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	62
IV.4. BİS[(4-B-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]FENİL FOSFİN OKSİT (BHEPPO) ESASLI TERMOPLASTİK KOPOLYESTER ELASTOMERLERİN 2 AŞAMALI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	62
IV.5. BİS[(4-B-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]FENİL FOSFİN OKSİT (BHEPPO) ESASLI TERMOPLASTİK KOPOLYESTER ELASTOMERLERİN 1-4 BDO KULLANARAK TEK AŞAMALI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	64
IV.6. BHEPPO ESASLI 1-4 BDO İÇEREN KOPOLYESTER POLİOLLERDEN TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ELASTOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	66
IV.7.KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	67
IV.8. SENTEZLENEN KOPOLYESTERLERİN OH SAYILARI VE MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ HESAPLANMASI	69
IV.9. TGA SONUÇLARI.....	69
IV.10. DSC SONUÇLARI	72
IV.11. GERME-GERİLME TEST SONUÇLARI.....	75
IV.12. HAZIRLANAN POLİÜRETAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU.....	79
IV.12.1. Sarkaç Sertlik Testi.....	79
IV.12.2. Parlaklık Testi	79

IV.12.3. Darbe Testi.....	80
IV.12.4. Yapışma Testi.....	80
IV.12.5. Kalem Sertliği	80
IV.12.6. LOI Testi.....	80
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR.....	85
EKLER	90
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ÖZET

TERMOPLASTİK POLYESTER ELASTOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Termoplastik polyester elastomerlerin (TPEE) son yıllarda kullanım alanları belirgin bir şekilde artmıştır. TPEE uygulamaları olmayan çok az pazar ve endüstri vardır. TPEE'ler hem yüksek sıcaklıkta termoplastikler gibi eriyip, akışkan hale geçtikleri için, hem de kauçuklar gibi elastik olmaları nedeniyle Pazar payı büyümeye devam etmektedir. Bu polimerlerin termoplastik ve elastomerik davranışı yapılarındaki sert ve yumuşak segmentler nedeniyledir. Genellikle yumuşak fazın polimerik malzemenin elastik davranışından, sert fazın da mekanik özelliklerinden sorumlu olduğu kabul edilir.

Termoplastik polyester elastomerlerde çok çeşitli kimyasal yapı ve modifikasyonlar araştırılmış ve uygulanmıştır. Bu çalışmada yeni monomerler kullanarak hidroksil sonlu poli(eter-ester)'ler, transesterifikasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlendi. İlk önce monomer olarak kullanılacak olan [2,2-bis(4-β-hidroksi etoksi) fenil propan] (HEPA) ve bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit (BHEPPO) sentezi yapıldı. Multiblok kopoli(eter-ester)lerde rijit segment olarak poli(etilen ftalat), poli(butilen ftalat), HEPA ve BHEPPO'nun ftalat esterleri; esnek segment olarak da poli(tetrametilenoksit) (PTHF) kullanıldı. Elde edilen polimerler Fourier transform-infrared (FT-IR), ¹H-NMR, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), germe-gerilme testleri ile karakterize edildi.

Ayrıca poli(butilen ftalat-ko-BHEPPO ftalat) kopolyesterlerden yeni termoplastik poliüretan elastomerler (TPU), izofuran diizosiyanat (IPDI) sert segment olarak kullanılarak, tek adım prosesi ile sentezlendi. Farklı oranlarda BHEPPO ftalat esaslı polioller ile, TMP-TDI reçine kullanılarak poliüretan kaplamalar (PUR) hazırlandı. Sentezlenen TPEE, TPU ve PUR'un mekanik özellikleri karşılaştırıldı. Kaplanmış örneklerin sertlik, parlaklık gibi kaplama performanslarını sergileyen özellikleri incelendi.

Ekim -2011

Şükran PAÇA

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC POLYESTER ELASTOMERS

The ubiquity of thermoplastic polyester elastomers (TPEEs) has become evident during the last few years. There are very few markets and industries that do not have some TPEE applications. The market for TPEE's is expanding because TPEE's are processable like thermoplastics and also they show elastic properties, like rubbers. The thermoplastic and elastic behavior of these polymers are due to the existence of two types of segments in the macromolecules, hard and soft. It is generally assumed that the soft phase is responsible for the reversible elasticity of the polymeric material, whereas the hard phase is responsible for the mechanical strength properties.

In polyester thermoplastic elastomers (TPEE) many chemical modifications have been examined and applied. In this study, a series of hydroxyl terminated poly(ether-ester)s derived from new monomers was synthesized in a two stage process involving transesterification and polycondensation in the melt. At first, [2,2-bis (4- β -hydroxy ethoxy) phenyl propane] (HEPA) and bis [(4- β -hidroksietoksi phenyl] phenyl phosphine oxide (BHEPPO) were synthesized and were used as monomers. Poly (ethylene phthalate), poly(butylene phthalate), phthalate esters of HEPA and BHEPPO were used as the rigid segment in multiblock copoly(ether-ester)s, while poly(tetramethyleneoxide) (PTHF) was used as the flexible segment. The polymers were characterized using Fourier transform-infrared (FT-IR), ¹H-NMR, differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA), and tensile tests.

Moreover, new thermoplastic urethane elastomers (TPUs) were prepared by a one-step melt polymerization from the reaction of poly (butylene phthalate-co-BHEPPO phthalate) with isophorone diisocyanate (IPDI) as hard segment. In addition, various amounts of BHEPPO phthalate based polyols and TMP-TDI resin were used to prepare the polyurethane (PUR) coatings. Mechanical properties of synthesized TPEE, TPU and PUR's were compared. Coating performance such as hardness and gloss was also investigated.

October-2011

Şükran PAÇA

SEMBOL LİSTESİ

A_0	: Orjinal alanı
A_1	: Kopma anındaki kesit alanı
ϵ_L	: L noktasındaki uzama
ϵ_1	: Germe ile şekil değiştirme
F	: Germe kuvveti
L	: Uzama
σ	: Germe gerilimi (tensile stres)
σ_L	: L noktasındaki gerilme

KISALTMALAR

(-NCO)	: İzosiyanat
¹H-NMR	: ¹ H Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
BFPPPO	: Bis(4-florofenil)fenil fosfin oksit
BHEPPO	: Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit
BHPPO	: Bis(4-hidroksi fenil)fenil fosfin oksit
DSC	: Differansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
IPDI	: İzofuran diizosiyanat
PBT	: Polibutilen tereftalat
PTHF/ PTMG	: Politetrahidrofuran / poli(tetrametilen eter) glikol
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMP/TDI	: Trimetilol propan/ Toluen diizosiyanat
TPE	: Termoplastik elastomer
TPEE	: Termoplastik polyester elastomer
SBS	: Stren butadien stren
SEBS	: Stren-etilen-butilen- stren
SIS	: Stren-İzopren-Stren
4 GT	: Tetra metilen teraftalat (4G butilen glikol, T dimetil tereftalat)
HS	: Sert (Hard)segment
SS	: Yumuşak (soft) segment
LOI	: Limit oksijen indeksi
DBTDL (T12)	: Dibütildin Dilaurat
Irganox 1010	: Pentaerythritol Tetrakis(3(3,5-di-tert-butyl hydroxyphenyl) propionate)
1,4-BDO	: 1-4 bütandiol
HEPA	: [2,2-Bis(4-β -Hidroksi Etoksi) Fenil Propan]
MDI	: 4,4'difenilmetan diizosiyanat

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II. 1. Termoplastik polimerlere ait ısı akış grafiği	5
Şekil II. 2. A) gerilim uygulanmamış B) gerilim altındaki polimer	6
Şekil II. 3. Termoset ve elastomerlerde çapraz bağ yoğunluğu.....	7
Şekil II. 4. Termoplastik Elastomerlerin Faz Yapısı.....	8
Şekil II. 5. Poliester-polieter blokopolimere ait mikroyapı modeli	12
Şekil II. 6. 58% 4GT ve 42% PTMO içeren kopolyesterin DSC termogramı.....	13
Şekil II. 7. TPEE lerin multiblok yapısının şematik gösterimi.....	14
Şekil II. 8. %58 4GT ye sahip poliesterin çekme kopma eğrisi.....	16
Şekil II. 9. Çeşitli materyallerin elastik yük taşıma kapasitesi.....	16
Şekil II. 10. a) ürethan-ürethan, (b) ürethan-eter, (c) ürethan-ester H bağları	20
Şekil II. 11. Diizosiyanat, uzun zincirli diol ve zincir uzatıcıdan oluşan TPU nun şematik gösterimi.....	20
Şekil II. 12 Asetik anhidridle reaksiyon.....	25
Şekil II. 13 Ftalik anhidritle reaksiyon.....	26
Şekil II. 14. Farklı fonksiyoneli oligo-poliollerin yapıları	27
Şekil II. 15. Tek ve iki basamaklı TPU sentez metodları.....	30
Şekil III. 1. HEPA sentez şeması.....	38
Şekil III. 2. BFPPPO sentez şeması	40
Şekil III. 3. BHPPO sentez şeması	40
Şekil III. 4. BHEPPO sentez şeması	41
Şekil III. 5. Lineer polyester sentezinin ilk reaksiyonları	43
Şekil III. 6. HEPA esaslı kopolyesterlerin sentez şeması	43
Şekil III. 7. BHEPPO esaslı kopolyesterlerin sentez şeması.....	45
Şekil III. 8. BHEPPO esaslı kopolyesterlerin 1,4-BDO kullanarak sentezi.....	47
Şekil III. 9. Termoplastik poliüretan elastomerlerin yapısı.....	50
Şekil III. 10. TMP/TDI reçinenin yapısı	52
Şekil III. 11. Termoset poliüretan kaplamaların yapısı.....	52
Şekil IV. 1 HEPA yapısına ait FT-IR spektrumu.....	57

Şekil IV. 2. BFPPPO yapısına ait FT-IR spektrumu	59
Şekil IV. 3. BHEPPO yapısına ait FT-IR spektrumu	60
Şekil IV. 4. BHEPPO yapısına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil IV. 5 TPEE-3 yapısına ait IR spektrumu	62
Şekil IV.6. TPEE-5 yapısına ait FT-IR spektrumu	63
Şekil IV. 7. TPEE-5 yapısına ait ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil IV. 8 TPEE-8 yapısına ait FT-IR spektrumu	65
Şekil IV. 9. TPEE-8 yapısına ait ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil IV. 10 TPU-8 yapısına ait FT-IR spektrumu	67
Şekil IV.11. K-1 termoset poliüretan kaplamaya ait FT-IR spektrumu	68
Şekil IV. 12. TPE-E-4 ve TPE-E-6 yapılarına ait DSC grafiği	73
Şekil IV. 13 TPE-E-9 ve TPE-E-8 yapısına ait DSC grafikleri.....	74
Şekil IV. 14. TPU-8 ve TPU-9 yapılarına ait DSC grafikleri.....	75
EK II-Şekil 1. TGA grafiği TPEE-1	92
EK II-Şekil 2. TGA grafiği TPEE-3	92
EK II-Şekil 3. TGA grafiği TPEE-4	93
EK II-Şekil 4. TGA grafiği TPEE-5	93
EK II-Şekil 5. TGA grafiği TPEE-6	94
EK II-Şekil 6. TGA grafiği TPEE-7	94
EK II-Şekil 7. TGA grafiği TPU-7	95
EK II-Şekil 8. TGA grafiği TPU-9	95
EK II-Şekil 9. TGA grafiği K-1	96
EK II-Şekil 10. TGA grafiği K-2.....	96

TABLOLAR

SAYFA NO

Tablo II. 1 TPE' lerin Tg ve Tm leri	9
Tablo II. 2 Farklı kopolyesterlerin kimyasal dayanımı.....	18
Tablo II. 3 Poliüretan yapımında kullanılan bazı izosiyanatlar.....	22
Tablo II. 4. Zincir Uzaticılar	23
Tablo II. 5. Bazı Ticari polyester polioller.....	24
Tablo II.6. Bazı Ticari polieter polioller	24
Tablo III.1. HEPA ile esaslı kopolyesterlerin kompozisyonları.....	42
Tablo III.2 BHEPPO ile esaslı kopolyesterlerin kompozisyonları-1.....	44
TabloIII.3 BHEPPO esaslı tek aşamada sentezlenen kopolyesterlerin kompozisyonları.....	47
Tablo III.4. Termoplastik poliüretanların kompozisyonları	49
Tablo III. 5. Poliüretan kaplamalarda poliöl ve TMP/TDI reçine miktarı	51
Tablo IV. 1. Kopolyesterlerin OH sayıları ve molekül ağırlıkları	69
Tablo IV. 2. Kopolyesterlere ait TGA sonuçları-1	70
Tablo IV. 3 Kopolyesterlere ait TGA sonuçları-2	70
Tablo IV. 4 Kopolyesterlere ait TGA sonuçları-3.....	71
Tablo IV.5 Termoplastik poliüretanlara ait TGA sonuçları	71
Tablo IV. 6. Poliüretan kaplamalara ait TGA sonuçları	72
Tablo IV. 7 TPE-E-4 VE TPE-E-6 yapılarının DSC sonuçları	73
Tablo IV. 8. TPE-E-9 ve TPE-E-8 yapılarının DSC sonuçları.....	74
Tablo IV. 9. TPU-8 ve TPU-9 yapılarının DSC sonuçları	75
Tablo IV. 10 TPE-E-1,2,3 yapılarına ait çekme kopma sonuçları	76
Tablo IV. 11 TPE-E-4,5,6 yapılarına ait çekme kopma sonuçları	76
Tablo IV. 12 .TPE-E-7,8,9,10 yapılarına ait çekme kopma sonuçları	77
Tablo IV. 13. TPU-7,8,9,10 yapılarına ait çekme kopma sonuçları	77
Tablo IV. 14. K-1, K-2, K-3 yapılarına ait çekme kopma sonuçları.....	77
Tablo IV. 15. TPU-11,12 yapılarına ait çekme kopma sonuçları	78
Tablo IV. 16. Polimerik filmle kaplanan alüminyum plakalara yapılan testler.....	79

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Termoplastik elastomerler (TPE'ler) zincirler arasında kimyasal çapraz-bağa sahip olmamasına rağmen elastomer davranışı gösteren polimerlerdir. TPE'ler yapısal olarak kauçuk özellik gösteren esnek bölge ve termoplastik özellik gösteren sert bölge olmak üzere iki fazdan oluşan malzemelerdir. Esnek faz (yumuşak segment); yumuşaklık ve minimum kullanım sıcaklığı gibi malzemenin kauçuk malzemelere benzer özelliklerini belirler. Geri dönüşüm, sertlik, işlenebilirlik ve üst kullanım sıcaklığı gibi termoplastik malzemelere özgü özellikler ise sert faz tarafından belirlenir. Mikrofaz yapıları nedeniyle düşük sıcaklıkta esneklik, darbe dayanımı, tokluk gibi mekanik özelliklere sahiptir. Yumuşak ve sert fazların kompozisyonu değiştirilerek, malzemenin özellikleri geniş bir aralıkta değiştirilebilir. TPE'ler, termoplastiklerin işlenebilirliği ile geleneksel termoset kauçukların işlevsel performansını ve özelliklerini birleştirir. Yüksek sıcaklıklarda termoplastik gibi işlenebilirler ve soğutulduklarında elastomerik davranış gösterirler. Termoplastik davranıştan elastomerik davranışa geçiş tamamen tersinirdir, yani geleneksel elastomerlerin aksine, termoplastik elastomerler tekrar tekrar proses edilebilirler; yani geri dönüştürülebilirler. Termoplastik elastomerler genel elastomerik özelliklerini geniş bir sıcaklık aralığında korur. Ayrıca yorulma direnci, kimyasal dayanım, aşınma dayanımı, dış koşullara ve ozona dayanım, işleme kolaylığı, geri dönüşüm imkanı ve ekonomik parça maliyeti diğer önemli özellikleridir.

TPE'ler içinde son yıllarda endüstriyel anlamda önemi ve kullanımı gittikçe artan termoplastik polyester elastomerler dikkat çekmektedir. Kopolyesterler mükemmel dinamik özelliklere, çekmeye karşı yüksek dayanıma hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda sahiptirler. Termoplastik polyester elastomerler boya, yapıştırıcı, metal gibi birçok malzemeye katkı maddesi olabilir. Hava veya ateşe karşı olan kararlılıkları, bazı katkıları yardımıyla geliştirilebilir. Kopolyester elastomerlerde esnek yapıyı oluşturmak üzere poli(alkilen oksit) gibi bir polimer

segment bulunur. Polyester segmentleri için önerilen yapı poli(alkilentereftalat)'lardır. Polyesterlerde rijit segment olarak çok farklı kimyasal modifikasyonlar ve yapılar araştırılmakta ve uygulanmaktadır. Polieter segmentleri amorf elastik segmentlerdir ve düşük camsı geçiş sıcaklıklarıyla esneklik sağlarlar. Polyester segmentler ise kristalize olabilmelerinden dolayı serttir ve çevresel etkilere karşı iyi performans gösterirler. Ticari olarak kullanılan çoğu TPEE sert segment olarak PBT ve yumuşak segment olarak PTHF içermektedir.

Termoplastik poliüretanlar; uzun zincirli diollerle, diizosiyanatların fazlasının reaksiyona girmesiyle, izosiyanat uç gruplu ön polimerler elde edilip bunun da daha düşük molekül ağırlıklı diol veya diaminlerle zincir uzatma yada polimerizasyon reaksiyonu ile elde edilirler. İzosiyanatlar, poliüretan reaksiyonlarında; üretan bağlarını oluşturan, zincir uzatan bileşikler olarak önemli bir girdi olmakla beraber bu reaksiyonların oluşması poliol bileşikleri sayesinde. Polyester bazlı poliüretanlar, iyi materyal özelliklerine sahiptir. Poliüretan elastomerler, termoplastik elastomerler içerisinde en çok kullanımı olanlardan biridir. Poliüretanı avantajlı kılan özelliklerinin başında; yüksek modül, yüksek yapışma, kimyasallara dayanım, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku ile uyumlu olması sayılabilir. Yapıyı oluşturan segmentlerin oranları ve molekül ağırlıkları değiştirildiğinde; ya sert ve kolay kırılabilir yada esnek ve yapışkan polimerler elde edilebilir.

Günümüzde gelişmesini sürdürmekte olan TPEE'ler, polimerler arasında pazar büyüme hızı en yüksek olanlardan biridir. TPEE'lerin avantajları arasında; geri dönüştürülebilir olmaları, termoplastikler gibi proses edilebilirlikleri, güçlendirici ve kararlılığı arttırıcı katkı maddelerine ihtiyaç duymamaları, kolayca renklendirilebilmeleri, üretimleri için daha az enerji kullanıldığı ve parça üretim kalitesini kontrol etmenin daha kolay olmasını sayılabilir.

TPEE'ler, farklı yapılar oluşturmaya sağlayan kimyasal yapıları ve fiziksel etkileşimleriyle akademik olarak ve endüstride detaylı olarak incelenmektedir.

I.2. AMAÇ

Bu tez çalışmasında, yeni monomerler kullanarak, çeşitli özelliklere sahip termoplastik polyester elastomerler sentezlendi. Sert kısımların kristal düzene girebilme yeteneği arttırılarak fiziksel çapraz bağlı yapılar elde edildi. Çeşitli sert segmentler kullanılarak yapı-özellik ilişkileri incelendi. Sentezlenen kopolyesterlerden lineer ve çapraz bağlı poliüretan sentezlenerek mekanik

özelliklerindeki değişimler incelendi. Otomotiv, ayakkabı ve elektronik sektöründe büyük yeri olan TPEE'lere yanma geciktirici özellik kazandırılması günümüzde ilgi çekmektedir. Bu amaçla fosfin oksit içeren malzemeler sentezlendi. Elde edilen TPEE'lerin karakterizasyonu yapıldı.

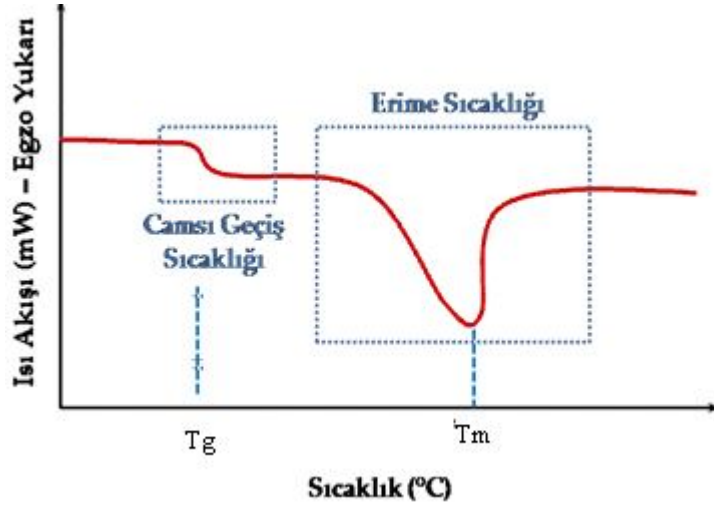
BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. TERMOPLASTİK POLİMERLER

Termoplastik polimerler ısıtıldığı zaman eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bunlar camsı geçiş sıcaklığı diye adlandırılan kritik bir sıcaklığın üzerinde ısı ve basınçla oluşturulan, uzun zincirli lineer veya dallanmış molekülüdür [1]. Polimer zincirlerini London kuvvetleri, polar etkileşimler, hidrojen bağları bir arada tutar. Moleküller arasında fiziksel bir bağ bulunmamaktadır. Sadece molekülleri bir arada tutan zayıf elektrostatik çekme kuvvetleri vardır. Bu moleküller arası çekme kuvveti zincirlerinin birbirine göre hareketlerini engelleyen, ısıya karşı duyarlı bir kuvvettir. Dolayısıyla lineer molekül zincirlerinden oluşan bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arasındaki kuvvet zayıflar, molekül zincirleri birbirine göre hareket bakımından sıvılara benzer şekilde serbest haline gelir ve malzemeye bir kalıpta kolayca şekil verilebilir. Malzeme soğutulduğunda, moleküller arası kuvvet büyür ve molekül zincirlerini verilen yeni şekilde dondurur. Bir kere eritildikten sonra enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yaygın kullanılan tekniklerle hemen hemen her türlü şekilde kalıp haline getirilebilirler [2].

Her termoplastik polimerin kendine özgü bir camsı geçiş sıcaklığı vardır. Eğer bünyesinde kristal yapıyı da bulunduran bir termoplastik ise, T_g 'ye ek olarak geniş bir erime sıcaklığı aralığı (T_m) vardır. Küçük moleküllerin aksine, ortalama molekül ağırlığından sözedilebilen polimerler (polidispers), tek bir sıcaklıkta erimezler. Büyük çoğunlukla, Şekil II.1.' de verilen grafikte görüldüğü gibi, geniş bir erime bölgesine sahiplerdir [3].



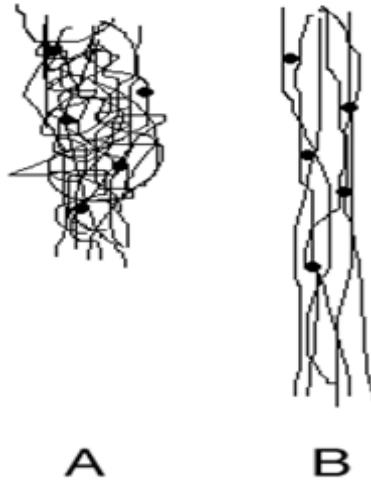
Şekil II. 1. Termoplastik polimerlere ait ısı akış grafiği

Termoplastikler, elastomerlerden farklı mekanik özelliklere sahiptir. Eğer bir elastomerik malzeme gerilme kuvvetine maruz kalırsa (iki yana çekilirse), malzeme uzar ve üzerindeki yük kalktığında da hızla ilk andaki konumuna geri döner. Termoplastikleri çektiğimizde ise malzeme belli bir noktaya kadar elastikiyetini korur ve daha sonra kalıcı şekil bozukluğuna (deformasyona) ya da kırılmaya uğrar. Fakat şunu da unutmamak gerekir ki, elastomerler çekildiğinde hemen uzamaya başlamalarına rağmen, termoplastiklerin uzamasını sağlamak için çok büyük kuvvetler uygulamak gerekir. Yani, termoplastik polimerlerin deformasyona karşı dirençleri elastomerlerden fazladır.

II.2. ELASTOMERLER

Çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlere ya da başka bir deyişle kauçuğumsu ağ yapılara, elastomer adı verilir. Elastomerler en az iki katına kadar uzayabilme özelliğine sahiptirler. Elastomerlerin, elastikiyet özelliği tamamen polimer zincirleri arasındaki düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve sahip olduğu düzensiz yapıya bağlıdır. Kauçuğumsu polimer zincirleri çekme yükü altında uzamaya başlar, ancak kalıcı deformasyon çapraz-bağlar tarafından engellenir. Düzensiz ve rastgele dizilmiş moleküller tamamen amorf bir yapıya sahiptir. Bu sebeple, elastomeri oluşturan polimer zincirleri birbirlerinin üstünden, kendi içlerinden geçerek etrafta rastgele bükülmektedirler. İki yana çekildiğinde, polimer zincirleri bükümlü ve karmaşık yapılarından sıyrılıp Şekil II.2' de

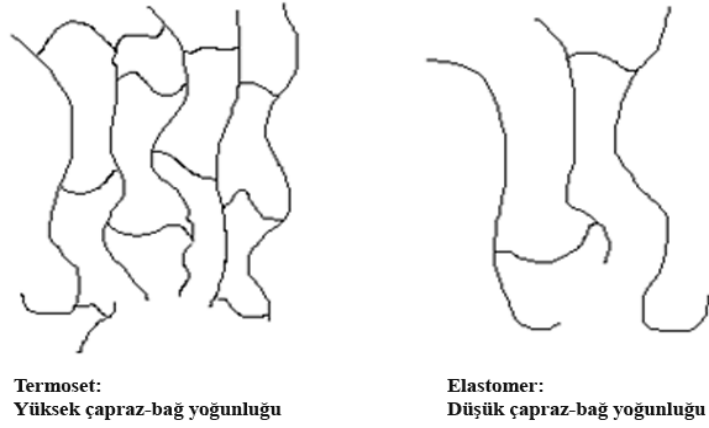
görüldüğü gibi doğrusal bir hal almaya başlarlar. Uygulanan dış kuvvet yüzünden her bir zincir çekme yönünde yönlenmeye, ve düzenli bir sistem oluşturmaya başlar. Moleküllerin bu hizalanmış konumları aslında polimer zincirinin üzerindeki kuvvetin bir etkisidir ve moleküller bu yüksek enerji seviyesinde kalmayı tercih etmezler. Bu sebeple, elastomere uygulanan çekme yükü kaldırıldığı anda, polimer zincirleri ilk hallerinde bulundukları rastgele bükümlü, karmaşık ve düzensiz yapıya dönerek üzerlerindeki enerjiyi bırakırlar.



Şekil II. 2. A) gerilim uygulanmamış B) gerilim altındaki polimer
Gerilim kalktığında A biçimine geri döner. (Noktalar çapraz bağları temsil etmektedir.)

Elastomerin bu davranışı sergilemesi için ana polimer zinciri üzerindeki kovalent bağlar etrafındaki hareketin kolay olması gerekir [6]. Bu koşul altında, homopolimer elastomerlerin ana özellikleri:

- Polimerin servis (kullanım) sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığının (T_g 'sinin) üstündeki bir sıcaklıkta olmalıdır
- Polimerin hiç, ya da çok düşük kristallliği olmalıdır (amorf olması gerekir).
- Polimerin düşük yoğunluklu çapraz bağa sahip olması gereklidir. Yani zincirler arasında az sayıda çapraz-bağ vardır. Şekil II-3' de gösterildiği gibi, termosetlerde ise çapraz-bağ yoğunluğu yüksektir.



Şekil II. 3. Termoset ve elastomerelerde çapraz bağ yoğunluğu

Sentezlenen elastomer eritilip tekrar tekrar kullanılamaz, küçük granüllere ayrılıp, farklı şekillerde yeniden kalıplanabilirler.

Polimerik malzemelerde ağ yapı polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasıyla elde edilir. Bu bağlar fiziksel veya kimyasal olabilmektedir [4]. Fiziksel bağlar şu şekillerde elde edilir;

- küçük kristallerin oluşumu
- iyonik merkezlerin etkileşimi
- camsı blokların etkileşimi

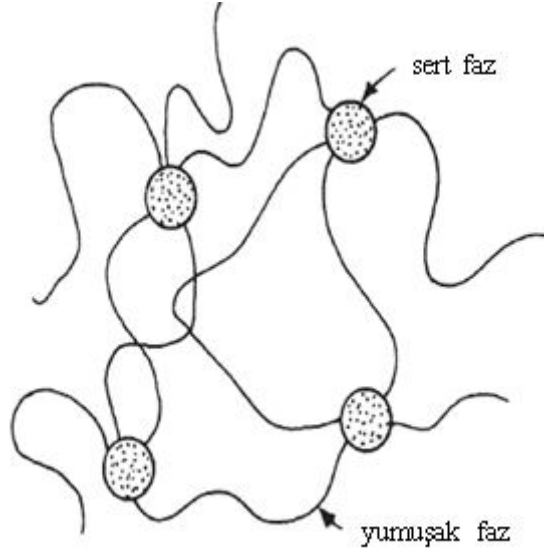
Bu fiziksel çapraz bağlar çoğunlukla kalıcı değildirler ve şişme veya sıcaklığın artmasıyla kaybolur. Fiziksel çapraz bağlar çoğunlukla termoplastik elastomerlerde (TPE) mevcuttur. Bu tür malzemeler teknolojik olarak çok caziptirler çünkü yeterince düşük sıcaklıklara soğutulduklarında kauçuk vulkanizatlar gibi davranmalarına rağmen termoplastikler gibi proses kolay işlenebilirler.

II.3.TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

Termoplastik elastomerler (TPE) kauçuğun çoğu fiziksel özelliğine sahip olan (yumuşaklık, esneklik, elastiklik gibi) fakat kauçuğun aksine termoplastik malzemeler gibi işlenebilen maddelerdir. Günümüzde gelişmesini sürdürmekte olan TPE'ler polimerler arasında pazar büyüme hızı en yüksek olanlardan biridir [7].

Tüm TPE çeşitleri, biri sert ve diğeri yumuşak ve kauçuğumsu olan, iki veya daha çok polimerik faz içermektedir. Bu fazlardan biri katı, kristalin özelliğe sahip

sert polimer fazıdır. Bu faz oda sıcaklığında akma özelliği göstermez, ancak ısıtıldığında akışkandır. Eritildiğinde veya solventte çözüldüğünde madde kolayca işlenebilir. Sert faz malzemeye dayanıklılık verir ve fiziksel çapraz bağ oluşumu sağlar. Diğer faz ise yumuşak kauçuğumsu polimerdir. Bu faz düşük T_g 'ye sahiptir. Malzemeye esneklik kazandırır. Blok kopolimerlerde bu iki faz, aynı zincir molekülünde segmentler halinde bulunur [3,8].



Şekil II. 4. Termoplastik Elastomerlerin Faz Yapısı

Sert segmentler bir arada bulunma eğilimindedirler. Biraraya gelen sert segmentler, düzenli kristal yapıda bulunurlar ve yakında bulunan diğer sert segmentlerle aralarında hidrojen bağı oluşturabilirler. Yumuşak segmentler ise çok daha farklı bir yapıda bulunurlar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bulunan yumuşak segmentler, amorf yapıdadırlar. Sert segmentler zincirlerin kesişme noktası olarak fiziksel çapraz-bağ görevi görürler. Yüksek sıcaklıklarda fiziksel bağlar ayrılırlar ve malzeme termoplastikler gibi akışkan olur.

Fazları oluşturan polimerler kendi özelliklerini korumaktadırlar. Bu nedenle her faz kendine özgü T_g veya kristal erime sıcaklığını (T_m) gösterir. Bu iki sıcaklık fiziksel özelliklerdeki geçiş noktalarını belirler. Üç farklı bölge vardır :

1- Elastomerik fazın camsı geçiş sıcaklığının altında iki faz da serttir bu nedenle malzeme sert ve kırılgandır.

- 2- Elastomerik fazın camsı geçiş sıcaklığının üzerinde elastomerik faz yumuşar malzeme elastiktir, geleneksel bir vulkanize kauçuğa benzer.
- 3- Sıcaklık arttıkça sert faz yumuşar ve erir. Malzeme vizkoz sıvı hale gelir. Bu sıcaklık geçişlerine göre malzemenin kullanım sıcaklığı elastomerik fazın T_g ' si ile sert fazın T_g veya T_m ' i arasındadır. Tablo II.1' de başlıca TPE lerin T_g ve T_m ' leri verilmiştir [2].

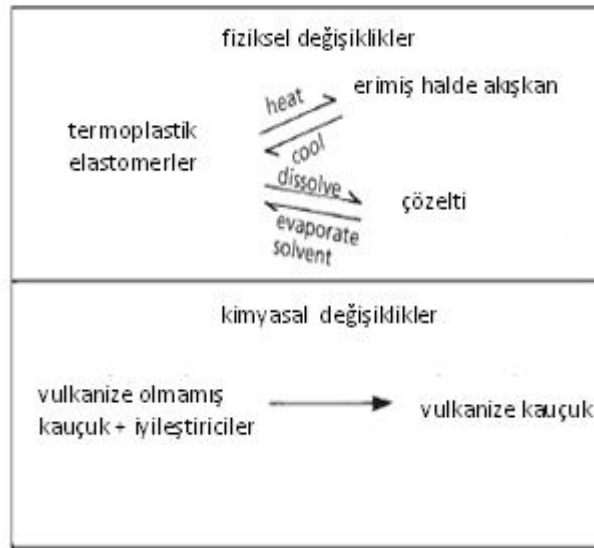
Tablo II. 1 TPE lerin T_g ve T_m leri

Termoplastik Elastomer Türü	Yumuşak, kauçuk faz T_g (°C)	Sert faz $T_g \setminus T_m$ (°C)
Strenik blok kopolimerler		
S-B-S	-90	95 (T_g)
S-I-S	-60	95 (T_g)
S-EB-S	-55	95 (T_g) and 165 (T_m)
Multiblok kopolimerler		
Poliüretan elastomerler	-40 to -60	190 (T_m)
Poliester elastomerler	-40	185 to 220 (T_m)
Poliamid elastomerler	-40 to -60	220 to 275 (T_m)
Polieten-poli(α -olefin)	-50	70 (T_m)
Poli(eterimid)-polisiloksan	-60	225 (T_g)
Sert polimer-elastomer kombinasyonlar		
Polipropilen-hidrokarbon kauçuk	-60	165 (T_m)
Polipropilen-nitril kauçuk	-40	165 (T_m)
PVC-(nitril kauçuk+DOP)	-30	80 (T_g) and 210 (T_m)

II.3.1.Termoplastik Elastomerlerin Avantajları Ve Dezavantajları

TPE lerin geleneksel kauçuk malzemelerle karşılaştırıldığında avantajları;

- TPE' ler eritildiğinde veya solventte çözündüğünde kolayca işlenebilir. Fakat kauçuklar vulkanize edildikten sonra geri dönüştürülemezler.



Şekil II.5. Tersinir Ve Tersinir Olmayan Değişiklikler

- Daha verimli ve daha az masraflı işleme yöntemleri kullanıldığı için maliyeti daha düşüktür.
- TPE' ler vulkanizasyon gerektirmezler ve TPE' lerin işlenmesi termoset kauçuktan daha az basamak içermektedir.
- TPE' lerin kalıplama döngüsü daha kısadır. TPE kalıplama döngüsü saniyeler ile ölçülürken, termoset kauçuğunki dakikalar ile ölçülmektedir.
- Kısa kalıp döngüleri ve basit işlenmeleri nedeniyle düşük enerji tüketimi sağlarlar.
- Proses edilmeleri sırasında oluşan hurdalar ve kullanım ömrünü tamamlayan ürünler, tekrar üretimde kullanılabilirler. Termoset kauçukların hurdaları ise çoğunlukla atılır.
- TPE'ler genellikle doğrudan kullanılmaktadır, karışım hazırlamaya gerek yoktur. Güçlendirici ve kararlılığı arttırıcı katkı maddelerine ihtiyaç duymazlar.
- Parça üretim kalitesini kontrol etmek daha kolaydır.

TPE lerin geleneksel kauçuk malzemelerle karşılaştırıldığında dezavantajları ise;

- TPE' lerin belirli bir erime sıcaklık aralığı vardır, bu sıcaklığın üzerinde kauçuğa benzer özelliklerini kaybeder. Termoset bir kauçuk kısa bir süre için yüksek sıcaklığa maruz kalabilirken, TPE bu tip bir durumda bozunmaktadır.
- Sertliklerinin düşük olması kullanım alanlarını sınırlar.

- Sıcağa ve kimyasallara karşı dirençleri düşüktür
- Proses edilmeden önce kurutulmaları gerekir. Bu basamak termoplastik üretiminde oldukça yaygın olmasına rağmen, geleneksel kauçuk üretiminde neredeyse kullanılmamaktadır.
- TPE proses ekipmanları termoset kauçuktan daha farklıdır. Bu nedenle termoset kauçuk üreticileri için sermaye gerekmektedir [1,3].

II.4.TERMOPLASTİK POLYESTER ELASTOMERLER

Termoplastik Polyester Elastomerler (kopolyester, TPEE) genel formülleri ($A-B$)_n şeklinde olan multi-blok kopolimerlerdir [10]. TPEE' ler yüksek erime noktasına sahip sert segment ve düşük Tg' ye sahip amorf bloklar (yumuşak segment) içerirler. Sert segmentler tetrametilen tereftalat üniteleri gibi birçok kısa ester zincirlerinden oluşur. Yumuşak segmentler alifatik polieter ve polyester glikollerden elde edilir [11]. Bu malzemeler, sert segmentlerin kısmi kristalizasyonu ile oluşturulan mikrokristallerin ağ yapısı nedeniyle kullanım sıcaklığında deformasyona direnir. Bu mikrokristaller fiziksel çapraz bağ olarak işlev görürler. İşleme sıcaklığına çıkıldığında kristaller erir, viskoz eriyik malzeme oluşur ve genel eriyik-proses ile şekillendirilebilirler. Soğutulduktan sonra sert segmentler rekristalize olur ve şekillerini korurlar. Ürünün özelliklerini sert ve yumuşak segmentin oranı belirler. Bu nedenle ürün yumuşak elastomerik özelliğe sahip olabileceği gibi sert elastoplastik yapıda da olabilir [11,21,27].

TPEE' ler ile ilgili ilk çalışmalar Coleman tarafından yapılmıştır. Onu Charch ve Shrivvers takip etmiştir. Yaptıkları çalışmalarda sert segment olarak yavaşça kristallenen poli(etilen tereftalat), PET, kullanmışlardır [25]. En başarılı kombinasyon olan sert segment olarak poli(butilen tereftalat), PBT, kullanılarak sentez Nishimura ve Komogata tarafından bulunmuştur ve Witsiepe de daha detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir [25].

Kopolyesterler 1970 lerin başlarında, DuPont tarafından Hytrel® ve Toyobo tarafından Pelprene® adıyla ticarileştirilmiştir. İzleyen on yıl içinde diğer birçok ABD üreticileri kendi versiyonlarını geliştirmiştir: GAF Corporation (Gaflex®), Eastman Chemical Products (Ecdel®), General Electric Company (Lomod®) [12].

II.4.1.Morfoloji

TPEE' ler kristalin ve amorf olmak üzere iki faz içerirler. Sert segment kristalin yapıdadır. Amorf faz, kristalin olmayan sert ve yumuşak segmentlerden oluşur. Sert ve yumuşak fazların termodinamik olarak karışmaması faz ayrılmasıyla sonuçlanır [2, 27].

TPEE' lerin mikroyapısına ait model Şekil II. 5' de verilmiştir. Şekilde kristal ve amorf bölgelerin farklı faz yapılarında olduğu modellenmiştir.



Şekil II. 5. Polyester-polieter blokopolimere ait mikroyapı modeli

Yumuşak segment hammaddeleri

Amorf elastomerik yumuşak segmentler, 12-16 arasında değişebilen eter monomer birimlerinden oluşmuş oligobutilen içermektedirler. Segment molekül ağırlıkları çoğunlukla 1000-1400 arasında ve camsı geçiş sıcaklığı -50°C civarındadır. Yumuşak segmentler gerilim altında yumuşak sakız gibi akışkan özelliktedir. Amorf elastomerik yumuşak segmentlere örnek olarak poli(tetra metilen oksit), poli(etilen oksit), poli(propilen oksit) verilebilir [13].

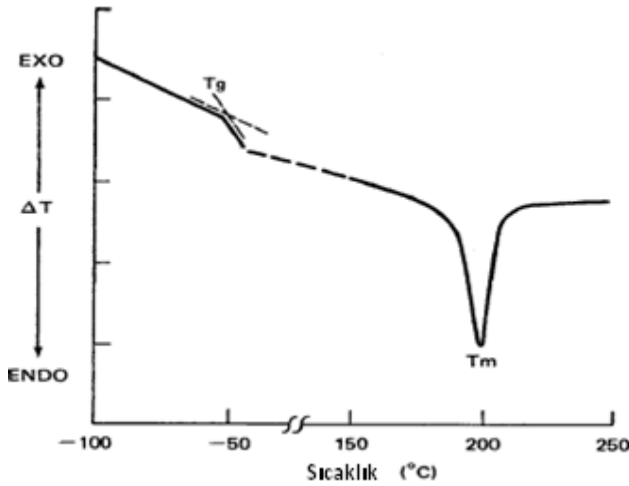
Sert segment hammaddeleri

Sert segmentler, 7-10 monomer biriminden oluşmuş, molekül ağırlıkları 1700-4500 ve erime noktaları yaklaşık $150-200^{\circ}\text{C}$ olan kristallenebilen birimlerdir. Oligobütillen teraftalat, tetra metilen teraftalat (4 GT) sert segmentlere örnek olarak verilebilir (4G butilen glikol, T dimetil tereftalat). Sert segment molekülde fiziksel

çapraz bağ oluşumunda rol oynar. 4 GT sert segmentlerin tercih edilen miktarı % 33-76 arasındadır. % 30 dan daha düşük değerdeki sert segmentleri içeren polimerlerin mukavemeti göreceli olarak düşüktür [14].

PBT-blok-PTHF kopolimerleri dayanıklılık, elastiklik özellikler gibi mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle önemlidir. TPEE' lerde birtakım kimyasal modifikasyonlar ve ayrıca rijit segmentlerin tamamen farklı olduğu kimyasal yapılar da araştırılmış ve kullanılmıştır [15]. PBT'ye ek olarak poli(butilen-ko-izoftalat), PET, poli(butilen 2,6-naftalin dikarboksilat), D,L-lactide, aromatik polikarbonatlar, poli(trimetilen tereftalat) (PTT) örnek verilebilir [20].

58% 4GT ve 42% PTHF içeren kopolyesterin DSC termogramı Şekil II.6' da gösterilmiştir.



Şekil II. 6. 58% 4GT ve 42% PTHF içeren kopolyesterin DSC termogramı

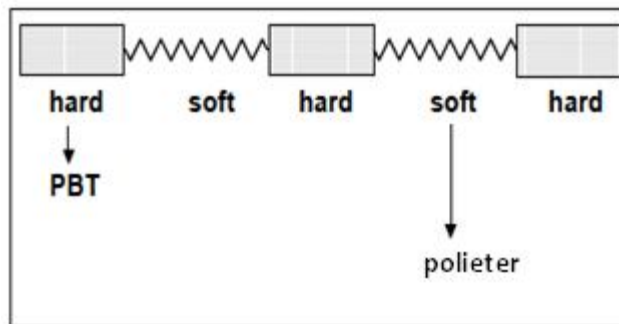
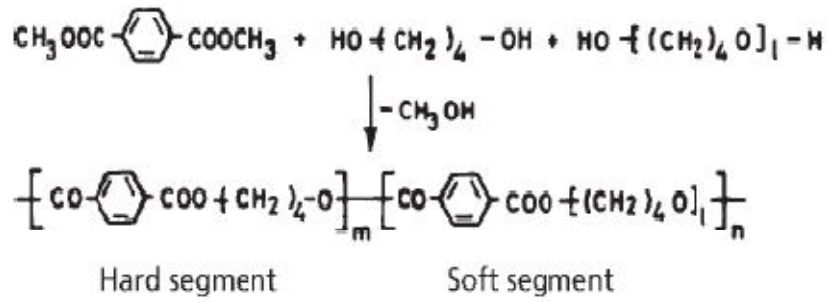
T_g (amorf) -50°C, kristal erime sıcaklığı , T_m 200°C dedir.

II.4.2.Sentez

Polyesterler genellikle polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Kondenzasyon tepkimelerinde moleküller birleşip polimerleri oluştururken küçük bir molekül de ayrılır. Polimerizasyon -OH, NH₂, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gerçekleşir. Kondensasyon tepkimeleri ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondensasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondensasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle (*polikondensasyon*) polimer zincirleri oluşur [39]. Reaksiyonlarda asit-diol veya poliol kullanılır, kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan yan ürün destilasyonla, vakum altında azeotrop ajan yardımı ile uzaklaştırılır. Reaktantların mol oranları ve

reaksiyon şartları, molekül ağırlığını etkiler. Glikolün molar olarak %5-20 fazlası alınır. Oksidatif renk bozulmalarını önlemek için ya inert gaz ortamında veya vakum altında 200-250 °C’de çalışılır. Reaksiyonda açığa çıkan su uzaklaştırılırken fraksiyonlu destilasyon kolonlarından gelen glikol tekrar ortama verilir.

Ticari kopolyesterler genellikle rijit segment olarak poli(butilen tereftalat) (PBT) ve yumuşak segment olarak poli(tetrametilen glikol) (PTMG, PTHF) içerir (Hytrel®). Sentez sırasında genellikle titanyum katalizörleri kullanılır [13]. Birinci adım dimetil teraftalat ve 1-4 bütandiolün 200 °C’ de transesterifikasyonu sonucu pre-polimer oluşmasıdır. Yan ürün olarak oluşan metanol reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. İkinci aşama 230-250 °C’ de gerçekleştirilen polikondenzasyon reaksiyonudur. Yan ürün olan 1-4 bütandiolün uzaklaştırılması için vakum uygulanır. Örnek reaksiyon şeması aşağıda verilmiştir. Multiblok yapının şematik olarak Şekil II. 7’ de gösterilmiştir.



Şekil II. 7. TPEE lerin multiblok yapısının şematik gösterimi

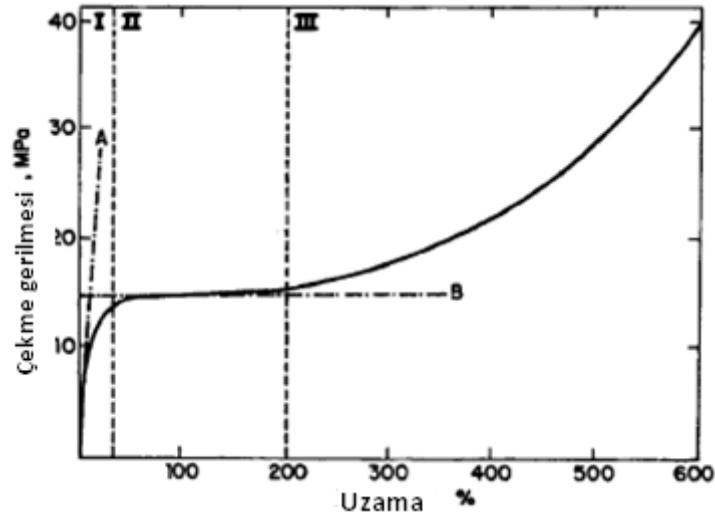
Yapılan araştırmalarda PTMG'nin molekül ağırlığının ve kimyasal kompozisyonunun PBT-PTMG kopolysterlerinin mekanik özelliklerini etkilediği bulunmuştur [18]. Örneğin PTMG ağırlıkça içeriği %60'dan fazlaysa kopolimerlerin sertliğinin 0-50 °C aralığında azaldığı görölmüştür. Bunun dışında PTMG 650–2000 g/mol aralığında olduğuunda, kopolysterlerin gerilme direncinin rijit PBT içeriğine ve sıcaklığa bağlı olduğu saptanmıştır [18].

II.4.3.Ticari TPEE lerin özellikleri

II.4.3.1. Çekme kopma özellikleri

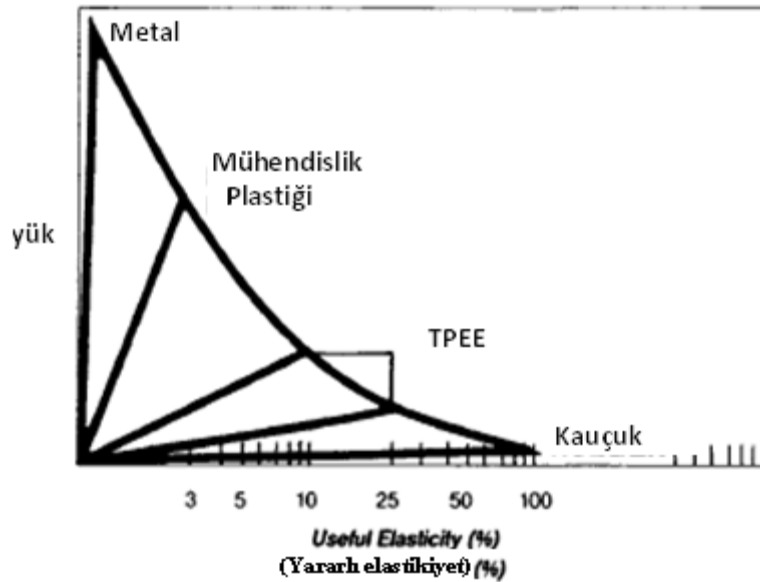
Polimerin çekme mukavemeti; kimyasal yapıya, kopolimerin kompozisyonuna, zincir uzunluğuuna ve kristalin morfoljisine; yırtılma mukavemeti ise polieterin yapısına ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu malzemeler elastiktir fakat düşük gerilimlerde geri kazanılabilir elastikiyeti sınırlıdır [16,25]. Orta sertlikteki bir TPEE' nin çekme kopma eğrisi Şekil II.8' de verilmiştir. Young modülü (bölge I) pseudoelastik deformasyon nedeniyledir. Daha yüksek miktardaki uzamalarda (bölge II) çekme işlemi yer almaktadır ve kristalin yapı yeniden düzenlenmektedir. İşlem yaklaşık %300 uzamaya kadar devam eder ve kristalin matriksin geri dönüşümlü olmayan bozunmasıyla sonuçlanır. %300' den fazla olan uzamalarda yönlenmede sınırlı bir artış meydana gelir ve numune kopana kadar gerilim (stres) kauçuğumsu faz tarafından dağıtılır (bölge III) [17].



Şekil II. 8. %58 GT ye sahip poliesterin çekme kopma eğrisi
(A) Young modülü (B) Akma mukavameti

Kopolyester elastomerlerin elastik yük taşıma kapasitesi (yay özellikleri) diğer malzemelerle karşılaştırılmalı olarak Şekil II.9.'da verilmiştir. Buna göre, yararlı elastikiyetleri (useful elasticity) kauçuktan daha düşük ve mühendislik termoplastiklerinden daha yüksektir. Bu davranış TPEE'lerin mühendislik termoplastiği veya kauçuk olmadığını göstermektedir.



Şekil II. 9. Çeşitli materyallerin elastik yük taşıma kapasitesi

II.4.3.2. Sıcaklık değişimlerinden etkilenme

Eğilme modülü (Flexural modulus) ve diğer mekanik özellikler genellikle sıcaklık azalması ile artan sertlikle ilişkilidir. Genellikle kopolyester elastomerler düşük sıcaklıklarda esnekliğini koruması bakımından poliester termoplastik poliüretanlardan daha üstündür. Düşük modüle sahip TPEE'lerden -70 °C' nin altında kırılma olanları vardır, bunlar kriyojenik (aşırı düşük sıcaklık gerektiren) uygulamalar için uygundur [16].

Yüksek sıcaklıklarda kopolyester elastomerler yumuşarlar. Orta ve yüksek modüle sahip malzemeler yüksek sıcaklık performansı sunar ve 180 °C' ye kadar yüksek sıcaklıklarda faydalı mekanik özelliklerini korurlar [16,23].

II.4.3.3. Kimyasal dayanım

Kimyasal dayanım büyük ölçüde kopolimerlerin kimyasal kompozisyonuna göre (sert ve yumuşak segment oranına göre) değişmektedir. Hidrokarbon dayanımı malzemenin sertliğine bağlıdır, en sert olanlar en iyi performans sunar. Birçok TPEE kızgın yağ, gres yağı, yakıtlar ve hidrolik sıvılar da kullanım için uygundur.

TPEE'lerin polar sıvılara karşı direnci kopolimerin kompozisyonuna, pH' a ve sıcaklığa bağlıdır. Bazı kopolimerler 70 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda polar sıvılardan etkilenirler.

Farklı kopolyester elastomerlerin kimyasallara dayanımı Tablo II.2.'de verilmiştir.

Tablo II. 2 Farklı kopolyesterlerin kimyasal dayanımı

Sıvı	TPEE-1	TPEE-2
Yağlar	B	A
Alifatik Hidrokarbonlar	B	A
Gasolin	C	A
Alkoller	B	B
Ketonlar	B/C	B
Etilen Glikol	—	A
Fluorlu Hidrokarbonlar	—	A
Zayıf Asitler	B	A
Kuvvetli Asitler	A	B/C
Bazlar	A	A/B
Fenoller	—	C
Tuz Çözeltileri	A	A
Organik Asitler ve Oksidanlar	C	B/C

A = mükemmel; B = orta, C = zayıf.

II.4.3.4. Termal özellikler

TPEE' lerde malzemelerin sertliği arttıkça erime sıcaklığı da artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda antidegradan kullanılmazsa bozunabilirler. Bu nedenle sentez sırasında fenolik antioksidanlar, sekonder amin gibi antidegradant'lar kullanılır.

II.4.4.İşleme Metodları

Ticari olarak üretilen termoplastik kopolyester-eter elastomerler enjeksiyon, üfleme, basınç, transfer yada rotasyonla kalıplanabilmektedirler. Kalenderlenme ve ekstürüzyonla işlenmesi rahatlıkla yapılabilir. Bu polimerler göreceli olarak düşük erime viskozitesine, iyi erime stabilitesine ve eriyik halden hızla sertleşme özelliklerine sahip olup, enjeksiyonla kalıplama, genel amaçlı vidaların kullandığı standart makinalarda gerçekleştirilmekte ve ekstrude etmek için özel tekniklere ihtiyaç duyulmamaktadır [19].

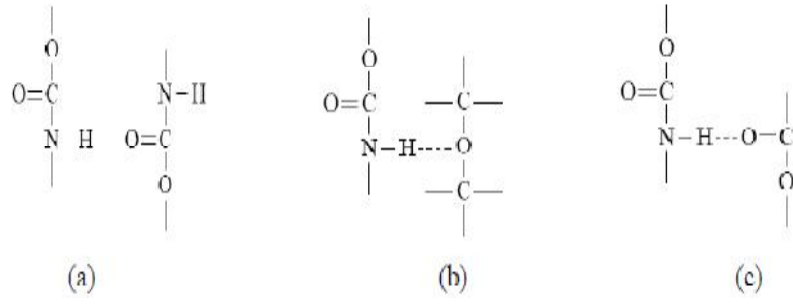
II.4.5.Kullanım Alanları

TPEE'lerin, çekme ve yırtılma dayanımı, esneme ömrü, aşınma direnci, çözücü dayanımı ve iyi elektrik direnci göstermesi nedeniyle çok geniş kullanım alanı mevcuttur. Bu polimerler; vulkanize olmuş kauçuk, kauçuk-metal parçaları, tek komponentli elastomerlerin yerine kullanılmaktadır. Örnek olarak elektrik kablo bağlantıları, yangın boruları, vitesler, koruma ayakkabıları, motorlu araç parçaları, hidrolik hortumlar, yüksek sıcaklık contaları, yakıt tankları, boru kelepçeleri, taşıtlarda hava frenleri için boru imali, sportif eşya, bahçe traktörleri için rotasyonla kaplanmış tekerler, darbe ve ses emici cihazlar, tel ve kablo kaplamaları için PVC ile karıştırılarak, inşaat, makine ve otomotiv ekipman parçaları üretiminde kullanılmaktadır. TPEE reçineleri PBT, boya, yapıştırıcı ve metal gibi birçok malzemeye katkı maddesi olabilir. Havaya ve ateşe karşı kararlılık, bazı katkıların yardımıyla geliştirilebilmektedir [1,19,31].

II.5.TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ELASTOMERLER (TPU)

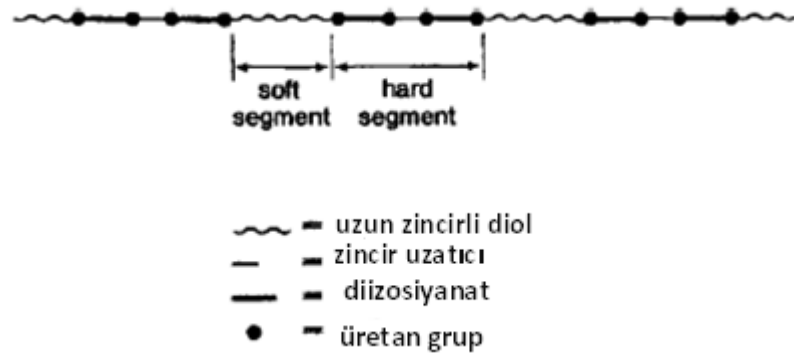
Poliüretan kimyası; fiberler, köpükler, elastomerler, yapıştırıcı ve yüzey kaplama gibi yüksek performanslı yeni bir materyal sınıfı oluşmasına yol açmıştır. Günümüzde TPU' lar, hızla büyüyen termoplastik elastomer sınıfı içinde önemli bir rol oynamaktadır. TPU' lar termoplastik olarak işlenebilen ilk elastomerlerdir [32]. TPU malzeme katı fazın erime noktasının üzerine ısıtıldığında polimer homojen viskoz eriyik hale gelir ve plastikler gibi proses edilebilir. Soğutulduğunda faz ayrılması nedeniyle yeniden elastik özellik gösterir.

TPU'lar sert ve yumuşak segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. *Sert segmentler* (HS) izosiyanata (çoğunlukla 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI)) bütandiol gibi bir zincir uzatıcı eklenmesiyle oluşmaktadır. Sert segmentler arasında hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimleri lineer poliüretan zincirleri arasında çapraz bağ gibi davranır [33]. *Yumuşak segmentler* (SS) esnek polyester veya polieter zincir içermektedir. Bu iki faz oda sıcaklığında uyumsuzdur ve mikrofaz ayrılmasına neden olurlar. Bunun nedeni sert segmentlerin kristalinitesi ve iki segmentin polarite farkı ve erime noktalarının farklı olmasıdır. Bu faz ayrımının derecesi, HS'in molekül ağırlığına ve HS'lerin kendi aralarındaki ve SS'le olan etkileşimlerine bağlıdır. Hidrojen bağlarının yumuşak ve sert faz arasında oluşumu, faz ayrımını engeller, sadece sert segmentler arasında olması ise faz ayrımını artırır [34].



Şekil II. 10. a) üretan-üretan, (b) üretan-eter, (c) üretan-ester H bağları

Sert segment, poliüretanda camsı ya da yarı kristalin alanları oluşturur. Soft segment poliüretanın amorf ve kauçuğumsu bölgesidir. Bu 2 fazlı yapıda, hard segment, fiziksel çapraz bağlanma noktası iken, soft segment, elastik matriktir.



Şekil II. 11. Diizosiyanat, uzun zincirli diol ve zincir uzatıcıdan oluşan TPU nun şematik gösterimi

II.5.1. TPU Hammaddeleri

TPU' lar genel olarak ortalama molekül ağırlığı 250-8000 g/mol olan uzun zincirli polioller ve molekül ağırlığı 61-400 g/mol olan zincir uzatıcı ve izosiyanatlardan elde edilir. Termoplastik poliüretanlar yumuşak, esnek olan elastomerik materyallerden, çok kırılğan yüksek modüle sahip plastiklere kadar değişik özellikte formüle edilebilirler.

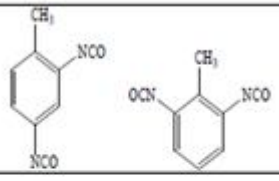
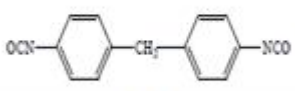
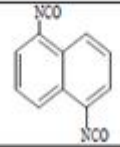
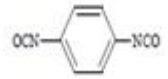
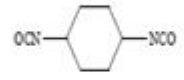
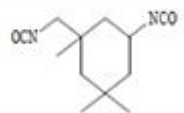
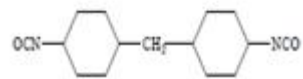
II.5.1.1. Sert Segment Hammaddeleri

Termoplastik poliüretanlarda kristalin segmentler yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı ve yağlara karşı dirençli olma özelliği vermektedir. Sert segmentlerin seçimi çözücülere karşı direnç özelliklerini ve üst çalışma sıcaklığını tayin eder. Sert segmentler *diizosiyanat* ve *zincir uzatıcı* birimlerden meydana gelmektedir. Sert ve yumuşak segmentler üretan grupları vasıtasıyla bağlanırlar.

İzosiyanatlar:

İzosiyanatlar, aromatik veya alifatik yapıda olabilirler. Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk kararlılığı ve atmosferik şartlara dayanıklılık vermek üzere kullanılırlar. En çok kullanılan ticari aromatik izosiyanat MDI' dır [37]. Poliüretan eldesinde kullanılan bazı önemli izosiyanatlar Tablı II.3' de verilmiştir.

Tablo II. 3 Poliüretan yapımında kullanılan bazı izosiyanatlar.

İsim	Yapı
2,4-2,6 toluen diizosiyanat (TDI)	
4,4'-metilendifenil diizosiyanat (MDI)	
1,5-naftalin diizosiyanat (NDI)	
p-fenil diizosiyanat (PPDI)	
1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI)	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
Sikloheksil diizosiyanat(CHDI)	
İzofoforon diizosiyanat (IPDI)	
4,4'-disikloheksilmetan diizosiyanat (HMDI)	

Zincir uzatma reaktifleri

Zincir uzatıcılar polimerin mekanik özelliklerini oldukça etkilerler. Diamin yada glikol bazlı reaktifler sıklıkla kullanılır. Rijit ve yüksek molekül ağırlığına sahip glikoller kullanıldığında elde edilen elastomerler yüksek modüle sahip, sert elastomerlerdir. Önemli zincir uzatıcılar etilen glikol, 1-4 bütandiol, 1-6 hekzandiol, etilen daimin dir. Diaminler kullanıldığında, diollere göre daha üstün fiziksel özellikler gösterir. Bunun olası sebebi, sert segmentteki H bağlarının daha yüksek

yoğunluğa sahip olmasıdır. Ancak aynı sebepten ötürü diaminlerin kullanıldığı poliüretanlar, sık kullanılan çözücülerde daha az çözünür ve eriyik prosesleri daha zordur. Birçok diamin aşırı reaktif olduğundan, poliüretan eldesinde kullanmak güçtür. İlave edildiğinde viskozite artışı çok hızlı olduğundan, jelleşme olmadan karıştırmak güçtür. Tablo II. 4’de poliüretan sentezinde kullanılan bazı izosiyanatlar verilmiştir.

Alifatik diollerde, ana zincirdeki metilen karbonlarının sayısı ile poliüretanın fiziksel özellikleri arasında bir ilişki vardır. Zincir uzatıcıda C atomları tek ise, elastomere düşük fiziksel özellikler verirken, çift sayılar, yüksek çekme ve modül özellikleri verir ve benzer şekilde diamin zincir uzatma reaktifleri de aynıdır. Bunun nedeni H bağları oluşturma kapasitesidir [34].

Tablo II. 4. Zincir uzatıcılar

Poliol	Yapı
Etilen glikol	
1,4 bütandiol	
1,6 hekzandiol	
Etilen diamin	

II.5.1.2. Yumuşak Segment Hammaddeleri

Uzun esneyebilen yumuşak segmentler düşük sıcaklık, çözücü, hava şartlarına karşı direnç özelliklerini kontrol ederler. Esneklik özelliği veren iki önemli segment türü mevcuttur. Bunlar –OH sonlu polieter ve polyesterlerdir. Polioller molekül ağırlıkları ve fonksiyonalite ile alakalı olan –OH sayısı ile karakterize edilirler.

Polieter bazlı olanlar suya daha iyi dayanır ve düşük sıcaklıkta esnekliğe sahiptir. Polyester bazlı olanlar daha sert olup yağlara karşı daha iyi direnç gösterirler.

Tablo II. 5. Bazı ticari polyester polioller

Poliol	Yapı
Polietilen adipat (PEA)	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2 \right]_n-\text{OH}$
Politetrametilen adipat (PTMA)	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4 \right]_n-\text{OH}$
Polikaprolakton (PCL)	$\text{HO}-\left[(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]_n-\text{OH}$

Tablo II. 6 Bazı ticari polieter polioller

Poliol	Yapı
Polietilen oksit (PEO)	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-\text{H}$
Polipropilen oksit (PPO)	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O} \right]_n-\text{H}$
Politetrametilen oksit (PTMO)	$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-\text{H}$

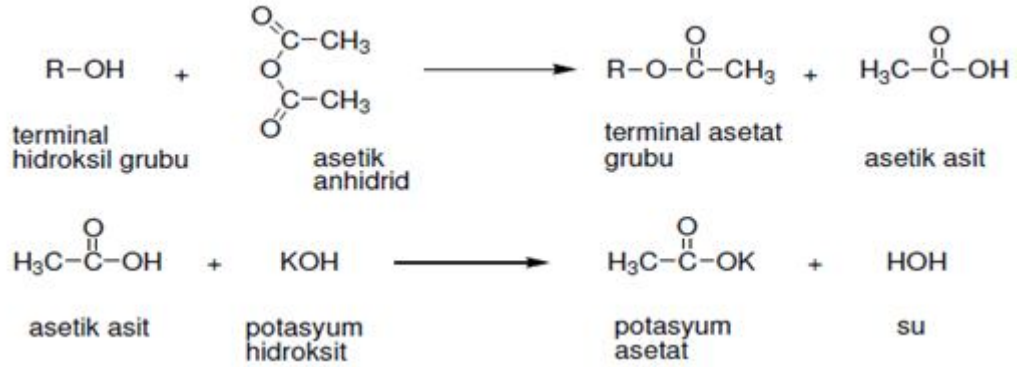
Polieterler, polyesterlerden daha düşük zincirler arası kuvvete ve daha düşük Tg değerine sahiptirler ve bu da TPU'nun mekanik özelliklerini etkiler. Bunun nedeni NH ile esterin karbonil grubu arasındaki hidrojen bağının, ürean NH-eter oksijen bağından daha kuvvetli olmasıdır. Zincir uzatıcı olarak diamin

kullanıldığında, üre bağlarındaki zincirler arası etkileşimin daha kuvvetli olmasından ötürü, diolle elde edilene göre daha iyi mekanik özellikler verir [45].

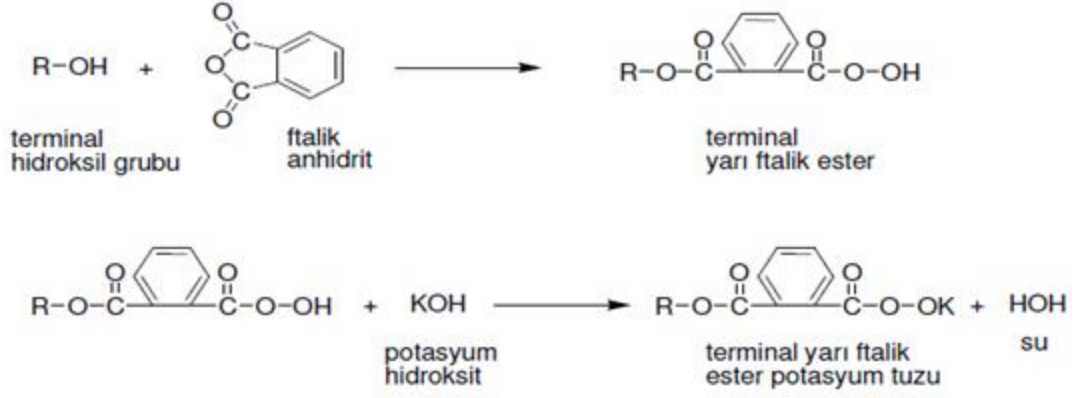
II.5.2. Poliollerin Genel Karakteristikleri

II.5.2.1. Hidroksil Sayısı

Hidroksil sayısı, bir mol oligo-poliolde bulunan ve izosiyanat ile reaksiyona girebilen hidroksil grubu sayısıdır. Hidroksil sayısı veya indeksi, mg KOH/g örnek olarak verilir. Hidroksil sayısını bulurken kullanılan en önemli metot, terminal hidroksil gruplarının asetik anhidrit veya ftalik anhidrit ile reaksiyonudur. Reaksiyon sonucu açığa çıkan serbest asit grupları, KOH ile titre edilerek poliölün ne kadar hidroksil grubu içerdiği bulunabilir. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [47].



Şekil II. 12 Asetik anhidridle reaksiyon



Şekil II. 13 Ftalik anhidritle reaksiyon

Reaksiyonlarda bir mol hidroksil grubunun 1 mol KOH (56100 mg) ile nötralizasyon reaksiyonuna girdiği görülmektedir. Oligo-poliolün molekül ağırlığı, M_n , bir mol içindeki hidroksil grup sayısı, f (fonksiyonalite), olarak alındığında aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$OH\# = \frac{f \cdot 56100}{M_n}$$

OH# = mg KOH/gr cinsinden hidroksil sayısı

M_n = sayı ortalama molekül ağırlığı (gr/mol)

f = fonksiyonalite, 1 mol polioldeki OH grubu sayısı

56100 = miligram cinsinden KOH eşdeğer ağırlığı

Hidroksil yüzdesi (% OH), poliol içindeki hidroksil konsantrasyonunun bir başka ifadesidir. OH grubunun atom ağırlıkları toplamı 17 g/mol dür. Hidroksil oranı bir oligo-poliol deki tüm hidroksil gruplarının ağırlıkça oranını verir.

$$\%OH = \frac{f.17}{M} = \frac{f.17}{\frac{f.56100}{OH\#}}$$

$$\%OH = \frac{OH\#}{33}$$

II.5.2.2. Fonksiyonalite

Poliollerin başka bir karakteristik özelliği bir mol oligo-poliol içindeki hidroksil sayısıdır ve buna fonksiyonalite denir. Fonksiyoneliitenin belirlenmesinde, buhar basıncı ozmometresi ve GPC gibi genel ve pratik metodlarla birlikte hidroksil sayısı eşitliği kullanılır [47].

Değişik fonksiyoneliiteli iki poliollün karışımında ise eşdeğer fonksiyonalite aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanabilir.

$$fe = x_1 * f_1 + x_2 * f_2$$

x_1, x_2 = karışımdaki oligo-poliollerin molar oranları

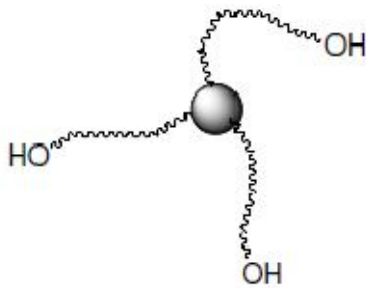
f_1, f_2 = oligo-poliollerin fonksiyoneliiteleri



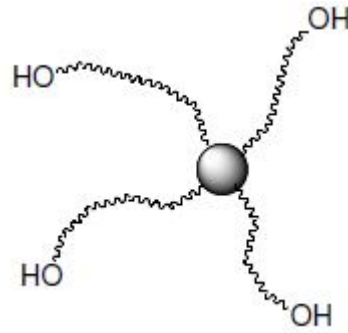
monol genel yapısı



diol genel yapısı



triol genel yapısı



tetraol genel yapısı

Şekil II. 14. Farklı fonksiyoneliiteli oligo-poliollerin yapıları

II.5.2.3. Sayı Ortalama Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Hidroksil sayısı bilinen bir poliölün sayı ortalama molekül ağırlığı,

$$OH\# = \frac{f \cdot 56100}{M_n}$$

eşitliğinden hesaplanır.

Bütün polimerlerde olduğu gibi poliollerin molekül ağırlığı dağılımları (MWD), ağırlık ortalama molekül ağırlığının (M_w) sayı ortalama molekül ağırlığına (M_n) oranından bulunur ve GPC ile belirlenir.

$$MWD = \frac{M_w}{M_n}$$

II.5.2.4. Eşdeğer ağırlık

Bir poliölün eşdeğer ağırlığı (EW), molekül ağırlığının fonksiyonaliteye oranıdır. Eşdeğer ağırlık poliüretan sentezleri için gereken izosiyanatın miktarının hesaplanmasında çok kullanışlıdır.

$$EW = \frac{M}{f} = \frac{\frac{f \cdot 56100}{OH\#}}{f}$$

$$EW = \frac{56100}{OH\#}$$

II.5.3. Poliollerin Alev Geciktiriciliği

Poliollere alev geciktirici özellik kazandırmak için organik veya anorganik esaslı katkı malzemeleri ilave edilir.

Organik alev geciktirici katkı maddelerine örnek olarak, organik fosforlu bileşikler, organik halojenli bileşikler ve antimon oksitli organik halojenli bileşikler; anorganik alev geciktirici katkı maddelerine örnek olarak da hidratlı alumina, magnezyum hidroksit ve boratlar verilebilir. Tüm alev geciktiriciler bütün

polimerlerle uyuşmaz. Yanmayı geciktirmenin etkili olması için katkı maddesinin polimerin bozunma sıcaklığına yakın sıcaklıkta bozunması gereklidir.

Alev geciktiriciler ateşe ya da ısıya maruz kaldıklarında şişerek genelde karbonlu, gözenekli bir köpük yığını oluştururlar ve bu ısı, hava ve piroliz ürününe bir bariyer görevi görür. Fosforlu olanlar polimerik maddenin üzerinde bir tabaka (char) oluşturarak yanmanın başlaması için gerekli ısı ve hava transferini engelleyerek etkili olurlar.

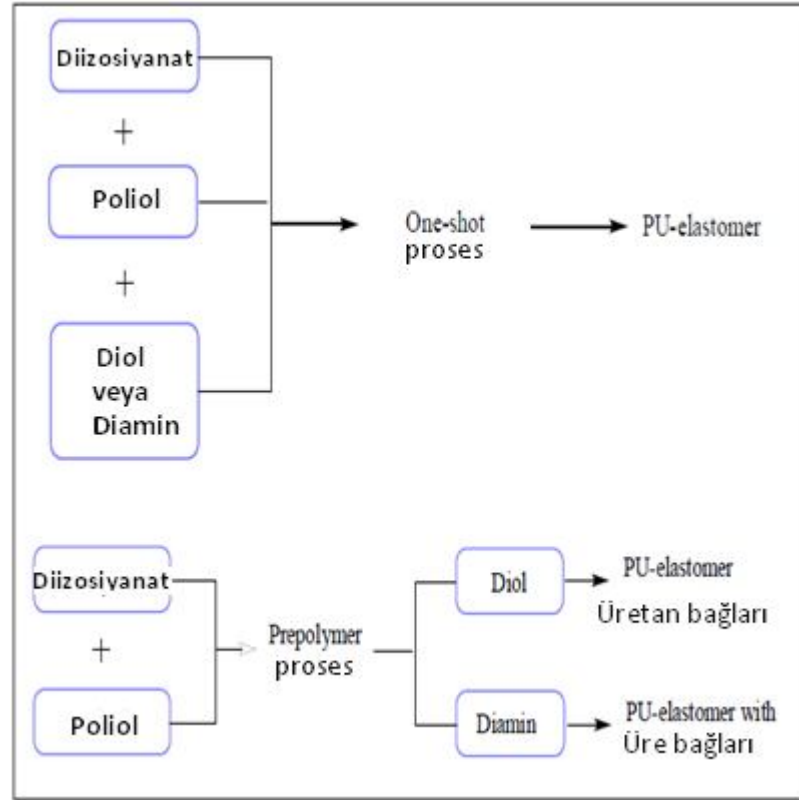
II.5.4.TPU Sentezi

Poliüretan kimyasının ana reaksiyonu izosiyanatın, hidroksil içeren bir bileşikle olan reaksiyonudur.



Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Ticari olarak kütle polimerizasyonu (tek veya iki basamaklı) çevre kirliliği yaratmadığından tercih edilir. Laboratuar şartlarında çalışma kolaylığından ötürü çözelti polimerizasyonu daha çok tercih edilir. Reaksiyon sonunda, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak madde saflaştırılır.

Polimerizasyonlar, ön polimer prosesi (2 basamaklı / prepolymer method) ve tek adım prosesi (one- shot) ile yapılabilir. Genellikle reaksiyonlar 70-80 °C civarında gerçekleştirilir [55].



Şekil II. 15. Tek ve iki basamaklı TPU sentez metodları

Tek adım prosesinde reaksiyonun bütün bileşenleri (poliol, izosiyanat ve zincir uzatıcı) aynı anda karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. *Ön polimer prosesinde*, poliol diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz likit ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım “zincir uzatma” olarak da bilinir. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir. Bunun nedeni, poliollerle, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri “sert-yumuşak-sert” olarak dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Prepolimer prosesinde sert segment boyutu dağılımı, tek adımdakinden daha dardır.

Poliüretan eldesinde, NCO/OH oranı arttıkça, sertlik, modül, akma sıcaklığı yükselirken kopma anında uzama değeri düşer [41,42].

II.5.5.İşleme Metodları

Termoplastik poliüretan elastomerlerin iyi işlenebilmeleri için kurutulmaları gereklidir. Kurutma işlemi 100-110 °C' de hava sirkülasyonlu fırınlarda veya 12 saat boyunca kurutma odalarında tutularak yapılmaktadır. Granüllerin içerdiği nem miktarı % 0,1'den düşük olmalıdır, bu yüzden TPU nem içermeyen varillerde granül olarak piyasaya sunulmaktadır. Bunlar enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, üflemeyle kalıplama v.s. gibi termoplastik malzemeler için kullanılan metodlarla işlenebilmektedir. TPU lar; PVC karışımlarda, ABS, naylon ve SAN ile karıştırılarak yeni ürünler elde edilebilmektedir [19].

II.5.6.TPU Uygulama Alanları

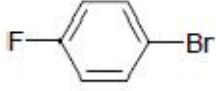
TPU filmleri yüksek esneklik, yapışabilme özellikleri taşımakla birlikte delinmeye, yırtılmaya ve aşınmaya dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı taşıyıcı bantlarda, düşük hava geçirgenlik özelliği gerektiren yerlerde de kullanılmaktadır. Uzama, hidroliz, mikropalara karşı direnç ve mekanik özelliklerinden dolayı çok değişik türde hortumlarda; düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı, kalıcı bükülme dayanımı, kesilme ve aşınmaya karşı direnç özelliklerinden dolayı da kayak ve buz hokeyi botlarında kullanılmaktadır. TPU' lar saf olarak kullanılabildiği gibi TPU-PC karışımı, cam ile güçlendirilmiş TPU' lar enjeksiyonla kalıplanarak otomotiv sanayinde kullanılmaktadır. Poliüretan elastomerler insan derisiyle uyumlu olması nedeniyle tıp alanında kullanılabilmektedir. Ayrıca tekstil makine parçalarında, koruyucu örtüler, jeo-fiziksel ölçüm kabloları, spor ayakkabı tabanı, köpüklerin sızdırmazlık elemanı, yangın hortumlarında kullanılmaktadırlar. Termoplastik poliüretan bazlı kaplamalar şişme botların kaplamalarında, can yeleklerinde, katlanabilir kaplamalarda, yağ bariyerlerinde kullanılırlar [50].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER:

p-Bromo Floro Benzen :



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

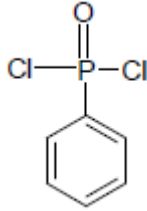
Molekül Ağırlığı: 175 g/mol

Kapalı Formülü: C₆H₄BrF

Saflık: %99

Yoğunluk: 1,593 g/ mL

Diklorofenilfosfinoksit:



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 194,99 g/mol

Kapalı Formülü: C₆H₅Cl₂OP

Saflık: %98

Yoğunluk: 1,397-1,399 g/ mL

Magnezyum:

Riedel-de Haën firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

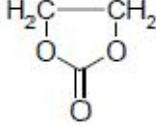
Molekül Ağırlığı: 24,31 g/mol

Simgesi: Mg

Saflık: %99,5

Erime Noktası: 659 °C

Etilen Karbonat:



Riedel-de Haën firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 88,06 g/mol

Kapalı Formülü: C₃H₄O₃

Saflık : % 99,5

Erime Noktası: 36 °C

Sodyum Karbonat:

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 105,99 g/mol

Kapalı Formül: Na₂CO₃

Saflık: %99

Erime Noktası: 85 °C

Tetrahidrofuran (THF):



Fluka firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 72,11 g/mol

Kapalı Formülü: C₄H₈O

Saflık: %99

Yoğunluk: 0,88 g/ml

Potasyum Hidroksit:

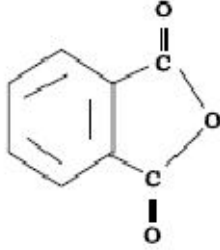
Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 56,11 g/mol

Kapalı Formülü: KOH

Saflık: % 85

Ftalik anhidrit



Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 148,12 g/mol

Kapalı Formülü: C₆H₄(CO)₂O

Etilen Glikol

Analar Normapur firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 62 g/mol

Kapalı formül: HOCH₂CH₂OH

Saflık: % 99,7

1-4 Bütandiol

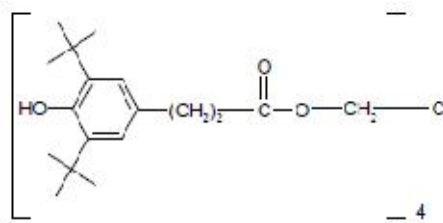
AppliChem firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 90 g/mol

Kapalı formül: HOCH₂CH₂ CH₂CH₂OH

Saflık: % 99

Irganox 1010 (Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl hydroxyphenyl) propionate))

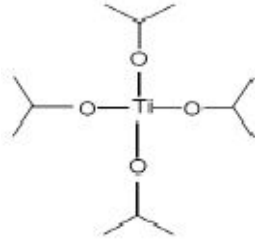


BASF firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 1178 g/mol

Kapalı formül: $C_{73}H_{108}O_{12}$

Titanyum(IV)İzopropoksit



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı Formülü: $C_{12}H_{28}O_4Ti$

Molekül ağırlığı: 284,26 g/mol

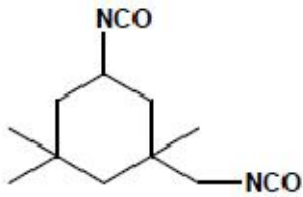
Poly(tetrahidrofuran) (PTHF)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı Formülü: $(C_4H_8O)_n$

Molekül ağırlığı: 1000 g/mol

IPDI (isofuran diizosiyanat)



Fluka firmasından temin edildi.

Kapalı Formülü: $(CH_3)_2C_6H_7(CH_3)CH_2(NCO)_2$

Molekül ağırlığı: 222,3 g/mol

TMP/TDI reçine (trimetilol propan/ toluen diizosiyanat)

Genç kimya firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Dibütülin Dilaurat (DBTDL, T12 Katalizör)

Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 632 g/mol

BYK 331 :

BYK Chemie tarafından temin edildi.

Herhangi bir işlem yapılmadan yüzey ıslatıcı ajan olarak kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{15}H_{20}O_6$,

Molekül ağırlığı: 296 g / mol,

Yoğunluğu: 1,108 g/cm³

Kullanılan çözücüler :

Deneysel çalışmalar sırasında çeşitli amaçlarla toluen, metanol, aseton, kloroform, eter, DMSO çözücü olarak kullanıldı.

III.2.KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER**ATR-IR Spektroskopisi:**

Perkin Elmer Spectrum 100 marka ATR-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

Hazırlanan malzemelerin termal kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer marka STA 6000 model TGA cihazı kullanılmıştır.

Diferensiyal Taramalı Kalorimetri (DSC)

Hazırlanan malzemelerin camsı geçiş sıcaklıklarını, erime noktalarını ölçmek amacıyla Perkin Elmer marka Pyris Diamond model DSC cihazı kullanılmıştır.

Germe- Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

Malzemelerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick 3 markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Çekme hızı 100 mm/dak olarak ayarlandı.

Elokzallanmış Alüminyum Plaka:

Hazırlanan formülasyonların yüzey kaplama malzemesi olarak performanslarının araştırılması için 7,5cm x 15cm boyutunda elokzallanmış alüminyum plakalar üzerine kaplama yapıldı.

Teflon® Kalıp:

Serbest filmlerin hazırlanmasında üzerinde boyu 5cm, eni 1cm ve kalınlığı 1,5 mm olan 5 tane hücre bulunan Teflon® bir kalıp kullanılmıştır.

Sarkaç Sertlik Cihazı:

BYK Gardner Pendulum Hardness Tester sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter):

BYK- Gardner (micro-TRI) parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak 60⁰ açıyla parlaklıklar ölçüldü.

Darbe Test Cihazı:

Erichson Model 304 darbe direnci test cihazı kullanıldı.

Çapraz-Kesme Yapışma Testi (Cross-Cut Adhesion test):

Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit Tester marka çapraz-kesme yapışma test cihazı kullanıldı.

III.3.DENEYSEL YÖNTEMLER:

Bu çalışmada farklı monomer ve yöntemler kullanılarak termoplastik kopolyester elastomer sentezleri yapılmıştır.

Öncelikle kopolyesterlerin sentezinde monomer olarak kullanılacak olan [2,2-Bis(4-β -Hidroksi Etoksi) Fenil Propan] (HEPA) ve Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil] fenil fosfin oksit (BHEPPO) sentezleri yapıldı. Bu monomerlerden çıkılarak sentezlenen polyesterler aşağıda sıralanmıştır;

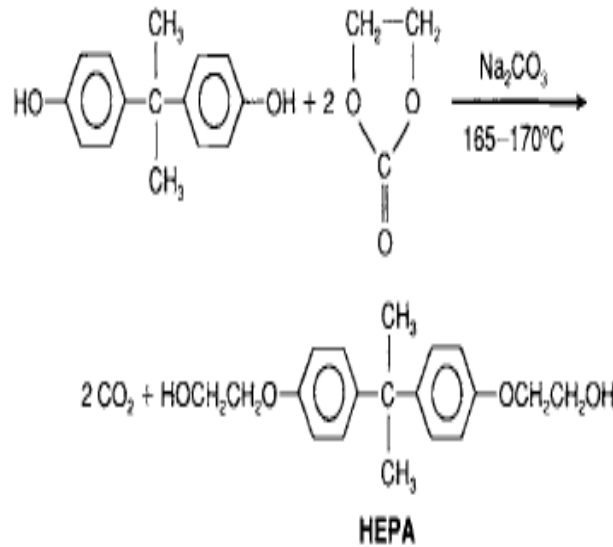
1. HEPA, etilen glikol ve ftalik anhidrit kullanılarak 2 aşamada termoplastik kopolyester elastomer sentezi

2. BHEPPO, etilen glikol ve ftalik anhidrit kullanılarak 2 aşamada termoplastik kopolyester elastomer sentezi
3. BHEPPO, 1,4-BDO ve ftalik anhidrit kullanılarak tek aşamalı olarak termoplastik kopolyester elastomerler sentezi
4. 1,4-BDO kullanılarak elde edilen kopolyesterlerin IPDI ile reaksiyonundan termoplastik poliüretan elastomer sentezi
5. 1,4-BDO kullanılarak elde edilen kopolyesterlerden TMP/TDI reçine kullanılarak termoset kaplama sentezi yapıldı.

Alüminyum plakalar kaplanarak, kaplama testleri yapıldı. Ayrıca hazırlanan formülasyonların serbest filmleri yapılarak karakterize edilmiştir.

III.3.1. [2,2-Bis(4-β-Hidroksi Etoksi) Fenil Propan] (HEPA) Sentezi

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisiyle donatılmış üç boyunlu 500 mL.' lik bir cam balon içerisine Bisfenol A (0,2 mol), etilen karbonat (0,4 mol) ve katalizör olarak sodyum karbonat yüklendi. Karışım azot atmosferi altında 165–170 °C' ye ısıtıldı. Reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Oluşan ürün su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen etilen karbonat ve sodyum karbonatın fazlası uzaklaştırıldı. Metanolde kristallendirme işlemi yapıldı. % 90 verimle beyaz kristalin malzeme elde edildi [51]. Elde edilen kristallerin erime noktası 105 °C bulundu.



Şekil III. 1. HEPA sentez şeması

III.3.2. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit (BHEPPO) Sentezi:

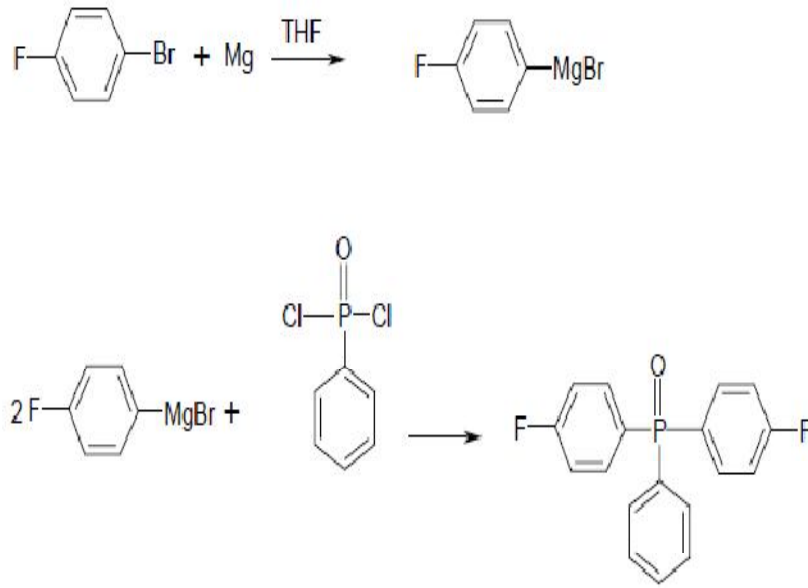
3 aşamada sentezlenmiştir.

- 1) Grignard yöntemi ile Bis (4-florofenil) fenil fosfin oksit sentezi (BFPPO)
- 2) BFPPO'nin hidroliziyle Bis(4-hidroksifenil)fenil fosfin oksit eldesi (BHPPPO)
- 3) BHPPPO'nin etilen karbonat ile reaksiyonundan Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit sentezi (BHEPPO)

III.3.2.1. Bis (4-florofenil)fenil fosfin oksit (BFPPO) Sentezi:

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisiyle donatılmış üç boyunlu 2000 mL bir cam balon içerisine; 13,44 g. (0,56 mol) magnezyum metali ve 600 mL kurutulmuş ve destillenmiş THF eklendi. Daha sonra 98 g. (0,56 mol; 61,51 mL) parabromo floro benzen damlatma hunisinden yavaş yavaş yaklaşık 2 saat süre ile reaksiyon balonuna damlatıldı. Damlatma işlemi boyunca sistemden azot gazı sürekli geçirilerek karıştırıldı. Parabromo florobenzen ilavesi bittikten sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan gri renkli çözelti üzerine damlatma hunisinden 40 mL (55,2 g.; 0,28 mol) diklorofenil fosfinoksit 2 saat boyunca damla damla ilave edildi. İlavenin ardından bir gece boyunca azot altında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu oluşan sarı renkli çözeltinin üzerine %10'luk H₂SO₄ çözeltisi, çözelti asidik olana kadar yavaş yavaş ilave edildi.

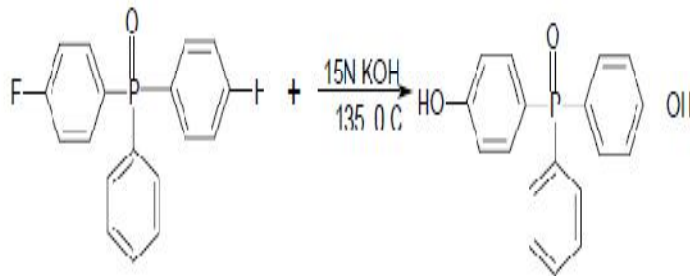
Saf su ilave edilerek çöken tuzun suda çözünmesi sağlandı. Elde edilen karışım eter ile 3 kez ekstrakte edildi ve bütün eterli fazlar toplandı. Eterli faz %10'luk NaHCO₃ çözeltisiyle ekstraksiyon yapılarak nötralleştirildi. Bu işlemin ardından yine bir kez daha suyla yıkandı. Eter fazı susuz sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu ve eter evaporatörde uzaklaştırıldı. Kristalizasyon işlemi için hacimce (30/70) oranında THF ve hekzan karışımı kullanıldı. Daha sonra bu kristaller vakum etüvünde düşük sıcaklıkta kurutuldu. Reaksiyon % 65 verimle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen beyaz kristallerin erime noktası 127-128 °C bulundu [49].



Şekil III. 2. BFPPPO sentez şeması

III.3.2.2. Bis(4-hidroksi fenil) fenil fosfin oksit (BHPPPO) sentezi:

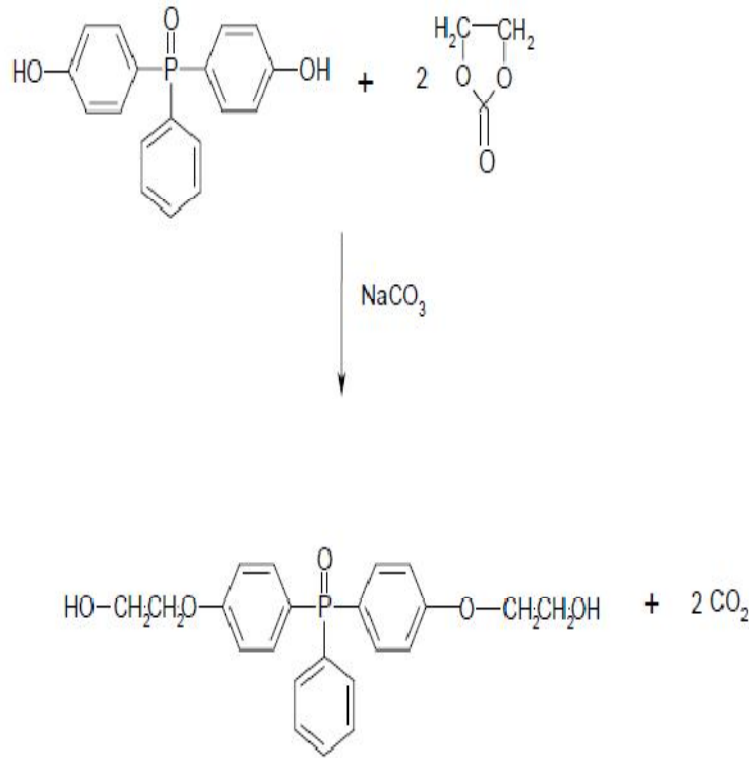
Azot girişi, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve termometre ile donatılmış üç boyunlu 2 litrelik cam balona; 20 g. (0,064 mol) bis (4-floro fenil)fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve 80 mL. DMSO eklendi. 17,92 g. (0,32 mol) potasyum hidroksitin 21,3 ml'lik çözeltisi (15N), destile su ile hazırlanarak karışıma ilave edildi ve 135 °C'de 8 saat refluks edildi. Açık sarı renkli çözelti %10'luk HCl ilavesiyle beyaz bir çözelti haline dönüştü. DMSO evaporatörde uzaklaştırıldı. Tuzu uzaklaştırmak amacıyla su ilave edildi ve karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Hacimce (1/5) oranında metanol/su karışımından kristallendirildi. Erime noktası 236-237 °C olan beyaz kristaller elde edildi. % 65 verimle sentezlenen ürün vakumda kurutuldu [49].



Şekil III. 3. BHPPPO sentez şeması

III.3.2.3. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenilfosfin oksit Sentezi (BHEPPO):

Azot girişı, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve termometre ile donatılmış üç boyunlu 500 mL'lik bolona; 2,816 g. (0,032 mol) etilen karbonat, 5 g. (0,016 mol) Bis (4-hidroksifenil) fenil fosfin oksit ve kataliz olarak 0,016 g sodyum karbonat eklendi. Reaksiyon karışımı 165-170 °C'de azot atmosferi altında yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün birkaç kez suyla yıkanarak reaksiyona girmemiş etilen karbonatın fazlasının uzaklaştırılması sağlandı. %90 verimle açık kahverengimsi viskoz bir ürün elde edildi [49].



Şekil III. 4. BHEPPO sentez şeması

III.3.3. [2,2-Bis(4-B-Hidroksi Etoksi) Fenil Propan] (HEPA) Esash Termoplastik Kopolyester Elastomerlerin Sentezi :

Farklı oranlarda HEPA-PTHF içeren kopolimerler ftalik anhidrit, etilen glikol, HEPA, PTHF kullanılarak 2 aşamada sentezlenmiştir. Her iki aşamada da katalizör olarak titanyum izopropoksit kullanılmıştır.

İlk aşamada etilen glikol ve ftalik anhidritden çıkılarak poliester sentezi yapıldı. Azot gazı, geri soğutucu, dean stark, mekanik karıştırıcı ile donatılmış balona 1,2

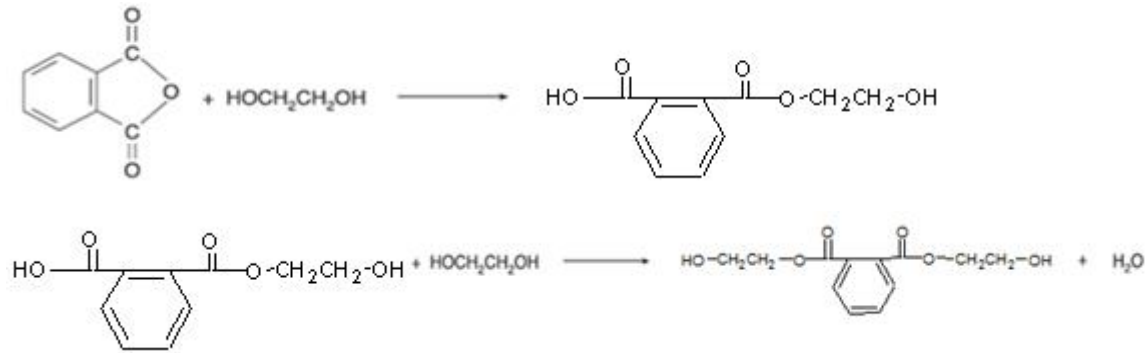
mol etilen glikol ve 1 mol ftalik anhidrit yüklendi. Sıcaklık 120 °C den 160-165 °C' ye kademeli olarak çıkarıldı ve 160-165 °C' de 1 saat kaldı. Daha sonra 2 saatlik süre boyunca sıcaklık 200-210 °C' ye çıkarıldı. 2 saat daha bu sıcaklıkta reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak su toplandı. Elde edilen ürünün (polietilen ftalat) molekül ağırlığı GPC' de 4000 mol/gr olarak belirlendi.

Reaksiyonun ikinci aşaması transesterifikasyon reaksiyonudur. Birinci aşamada elde edilen polietilenftalata çeşitli mol oranlarında HEPA ve PTHF eklendi. Termal stabilizatör olarak Irganox 1010 (toplam komonomer kütesinin % 0.5' i kadar) ilave edildi. Sıcaklık yavaş bir şekilde 230-240 °C' ye çıkarıldı. Reaksiyon 2-2,5 saat vakum uygulayarak sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan kopolimer azot gazı altında oda sıcaklığına soğutuldu ve kloroformda çözülerek balondan alındı, etüvde 50 °C' de vakum altına 48 saat kurutuldu.

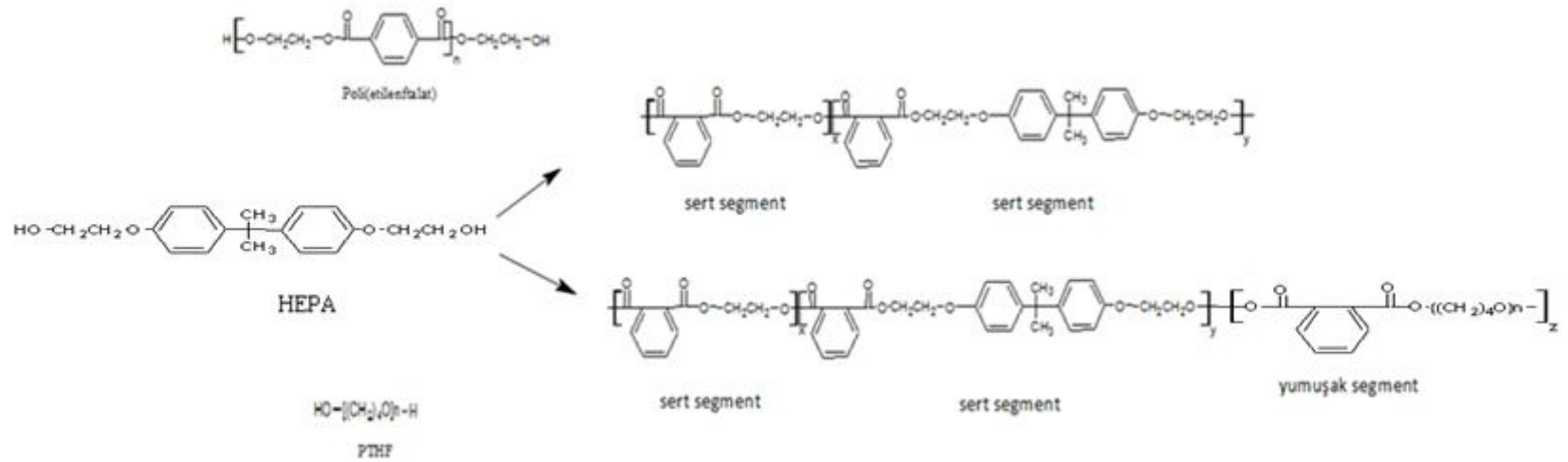
Sentezlenen kopolyesterlerin bileşenlerinin kompozisyonu Tablo III.1'de verilmiştir.

Tablo III.1. HEPA ile esaslı kopolyesterlerin kompozisyonları

Örnek Kodu	Polietilen Ftalat (mol)	HEPA (mol)	PTHF (mol)
TPE-E-1	1,2	1	-
TPE-E-2	1,2	0,50	0,50
TPE-E-3	1,2	0,25	0,75



Şekil III. 5. Lineer polyester sentezinin ilk reaksiyonları



Şekil III. 6. HEPA esaslı kopolyesterlerin sentez şeması

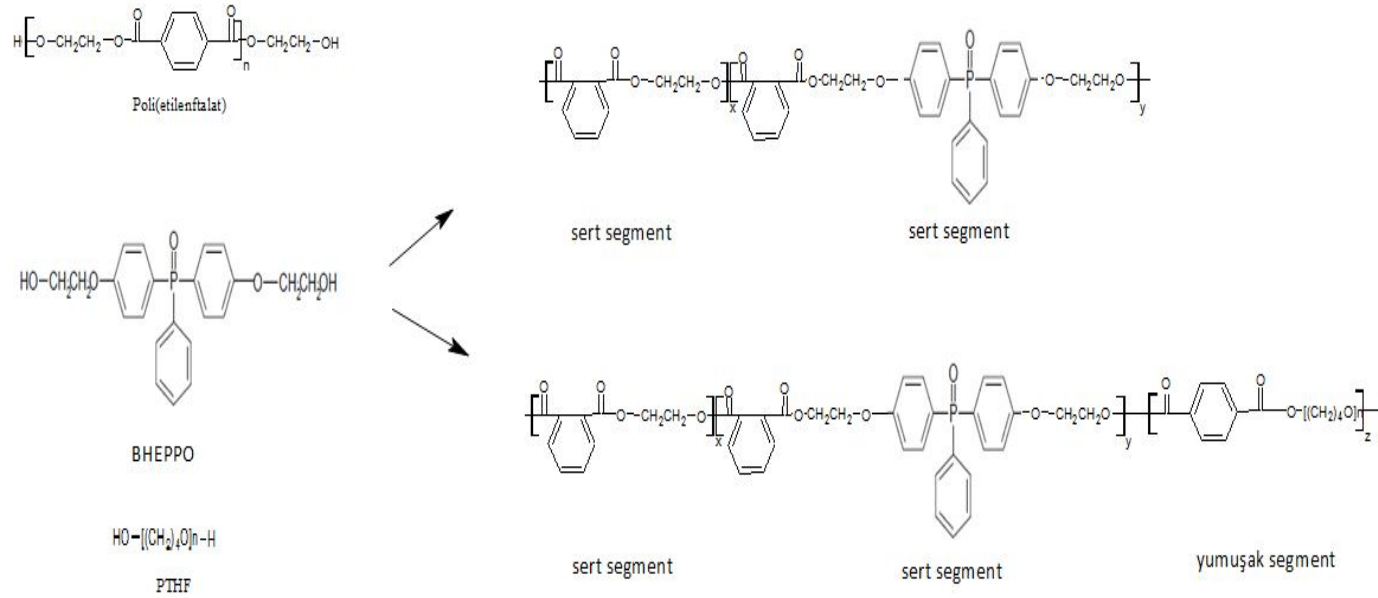
III.3.4. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil Fosfin Oksit (BHEPPO) Esaslı Termoplastik Kopolyester Elastomerlerin 2 Aşamalı Sentezi

Farklı oranlarda BHEPPO-PTHF içeren kopolimerler ftalik anhidrit, etilen glikol, BHEPPO, PTHF kullanılarak Bölüm III.3.3’ deki gibi sentezlenmiştir.

Sentezlenen kopolyesterlerin bileşenlerinin kompozisyonu Tablo III.2’de verilmiştir.

Tablo III.2 BHEPPO ile esaslı kopolyesterlerin kompozisyonları-1

örnek kodu	polietilen ftalat (mol)	BHEPPO (mol)	PTHF (mol)
TPE-E-4	1,2	1,00	-
TPE-E-5	1,2	0,10	0,90
TPE-E-6	1,2	0,05	0,95



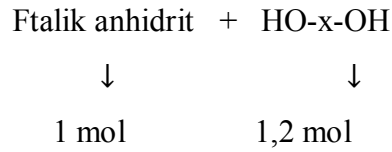
Şekil III. 7. BHEPPO esaslı kopolyesterlerin sentez şeması

III.3.5. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil Fosfin Oksit (BHEPPO) Esaslı Termoplastik Kopolyester Elastomerlerin 1,4-BDO Kullanarak Tek Aşamalı Sentezi

Farklı oranlarda BHEPPO-PTHF içeren kopolimerler ftalik anhidrit, 1,4-BDO, BHEPPO, PTHF kullanılarak tek aşamada sentezlenmiştir. Katalizör olarak titanyum izopropoksit ve termal stabilizatör olarak Irganox 1010 (toplam komonomer kütlesinin % 0.5' i kadar) kullanılmıştır.

Azot gazı, geri soğutucu, dean stark, mekanik karıştırıcı ile donatılmış balona ftalik anhidrit, 1-4 bütandiol, BHEPPO, PTHF, Irganox 1010 eklendi. Sıcaklık 120⁰C' ye yükseltildi. Eklenen bileşenler 5 dakika karıştırıldıktan sonra titanyum izopropoksit ilave edildi. Sıcaklık 120 ⁰C' den 160-165 ⁰C' ye kademeli olarak çıkarıldı ve 160-165 ⁰C' de 1 saat tutuldu. Daha sonra 2 saat süre içinde sıcaklık 200-210 ⁰C' ye arttırıldı. 2 saat reaksiyon bu sıcaklıkta devam edildi. Sıcaklık yavaş bir şekilde 230-240 ⁰C'ye çıkarıldı. Reaksiyon vakum altında 2-2,5 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan kopolimer azot gazı altında oda sıcaklığına soğutuldu ve kloroformda çözülerek balondan alındı, etüvde 50 ⁰C' de vakum altına 48 saat kurutuldu.

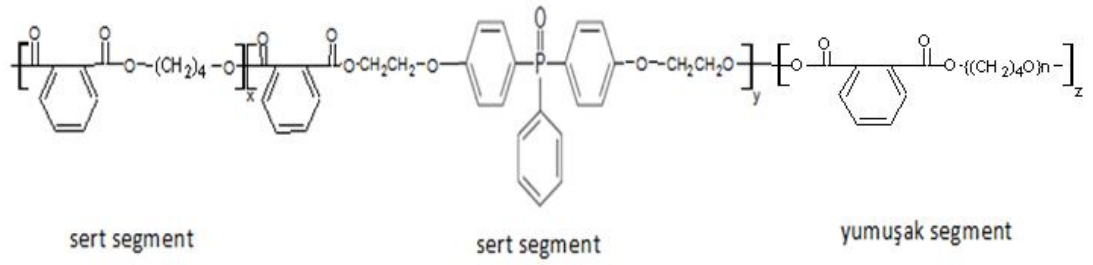
Sentezlerde ftalik anhidritin mol sayısı 1 olarak alınmış, OH fonksiyonel grubuna sahip monomerlerin (1,4- BDO, PTHF, BHEPPO) toplam mol sayısı 1,2 olarak alınmıştır.



Sentezlenen kopolierleri oluşturan -OH sonlu bileşenlerin mol yüzdeleri Tablo III. 3' de verilmiştir.

Tablo III. 3 BHEPPO esaslı tek aşamada sentezlenen kopolyesterlerin kompozisyonları

örnek kodu	1,4-BDO (% mol)	BHEPPO (% mol)	PTHF (% mol)	Toplam reaksiyon süresi (saat)
TPE-E-7	80	10	10	9
TPE-E-8	80	6	14	
TPE-E-9	80	-	20	
TPE-E-10	40	40	20	
TPE-E-12	40	40	20	4



Şekil III. 8. BHEPPO esaslı kopolyesterlerin 1,4-BDO kullanarak sentezi

III.3.6.Hidroksil Sayısı Tayini

ASTM E222 metoduna göre yapılmıştır.

Kullanılan kimyasallar:

-asetik anhidrit çözeltisi: 105 mL. Asetik anhidrit 1000 mL. piridin içerisinde çözülür.

-fenolftalein çözeltisi: 1 g fenolftalein 100 mL. piridin içerisinde çözülür.

-0,5 N standardize edilmiş NaOH çözeltisi

Yöntem:

Uygun miktardaki poliol örnekleri erlenlere konuldu, 25 mL. asetik anhidrit çözeltisi ilave edildi. Erlenlerin üzerine geri soğutucu takıldı ve 1,5 saat kaynatıldı. Soğutulduktan sonra erlenlere 25 mL. saf su eklendi. Örnekler oda sıcaklığında 1 mL. fenolftalein indikatör çözeltisi eklenerek NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler numune içermeyen (blank) asetik anhidrit çözeltisi için de yapılır. Sonuçlar aşağıdaki denklemde yerlerine konulup hidroksil sayısı hesaplandı.

$$OH = \frac{(V_2 - V_1) * 56.1}{m_1}$$

OH: hidroksil sayısı (mg KOH/g)

V₂: blank için harcanan NaOH miktarı (mL.)

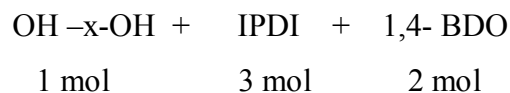
V₁: numune için harcanan NaOH miktarı (mL.)

m₁: numune miktarı (g)

III.3.7. BHEPPO Esaslı 1,4-BDO İçeren Kopolyester Poliollerden Termoplastik Poliüretan Elastomerlerin Sentezi:

Bölüm III.3.5' de 1,4-BDO ile sentezlenen polyester polioller kullanılarak termoplastik poliüretan elastomerler tek adım prosesi ile sentezlendi. Azot girişi, manyetik karıştırıcı, termometre içeren 3 boyunlu balona 1 mol polyester poliol, 3 mol IPDI, 2 mol 1-4 BDO, ilave edildi. Reaksiyonlar % 5'lik kuru toluen çözeltisinde gerçekleştirildi. Katalizör olarak 1 damla T12 eklendi. Reaksiyon karışımı 70 °C' de yağ banyosu içerisinde 4 saat manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Reaksiyon takibi, FTIR spektrumundaki karakteristik izosiyanat pikinin kaybolmasına bakılarak yapıldı. Reaksiyon sonunda polimer çözeltisi oda sıcaklığına soğutuldu ve teflon kalıplara döküldü. Çözücünün uçması için örnekler 24 saat oda sıcaklığında ve 48 saat 50 °C' de vakum etüvünde kurutuldu.

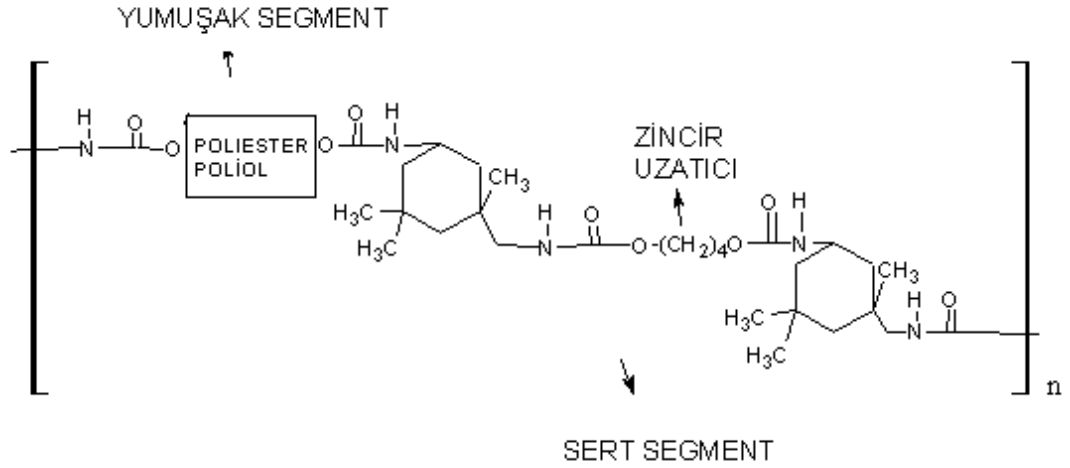
Reaksiyona giren maddelerin mol sayısı aşağıda genel olarak gösterilmiştir.



Sentezlenen termoplastik poliüretanların kompozisyonları Tablo III.4’de verilmiştir.

Tablo III. 4. Termoplastik poliüretanların kompozisyonları

örnek kodu	1-4 BDO (% mol)	BHEPPO (% mol)	PTHF (% mol)	Toplam reaksiyon süresi (saat)	Molekül ağırlığı (g/mol)	IPDI	1-4 BDO
TPU-7	80	10	10	9	8000-10000		
TPU-8	80	6	14				
TPU-9	80	-	20				
TPU-10	40	40	20				
TPU-11	-	-	100	-	1000		
TPU-12	40	40	20	4	2600		
	1 mol					3 mol	2mol



Şekil III. 9. Termoplastik poliüretan elastomerlerin yapısı

III.3.8.İzosiyanat (NCO) Tayini

ASTM D 1638 metoduna göre yapılmıştır.

Kullanılan kimyasallar:

- Kuru tolüen
- 1 N standardize edilmiş HCl çözeltisi
- Dibutilamin çözeltisi: 260 g kuru dibutil amin 1000 ml kuru tolüenle karıştırılır.
- Metanol (izopropil alkol)

Yöntem

500 ml' lik erlenlere 50 ml kuru tolüen ve 25 mL. dibutilamin çözeltisi eklendi. Erlenlere 2,5-3 g örnek eklenerek karıştırıldı. 225 mL. metanol eklendi. 1N HCl ile titre edildi. Aynı işlemler numune içermeyen (blank) çözelti için de yapıldı. Sonuçlar aşağıdaki denklemde yerlerine konulup NCO içeriği hesaplandı.

$$\% \text{NCO} = \frac{(\text{B}-\text{V}) * 0.042 * \text{N}}{\text{w}} * 100$$

B: Şahit (blank) çözeltinin sarfıyatı (ml)

V: Örnek çözelti sarfıyatı (ml)

N: Asidin normalitesi

0.042: NCO gruplarının ekivalent ağırlığı

w: Örnek tartımı (gr)

III.3.9. Poliüretan Kaplamaların Hazırlanması

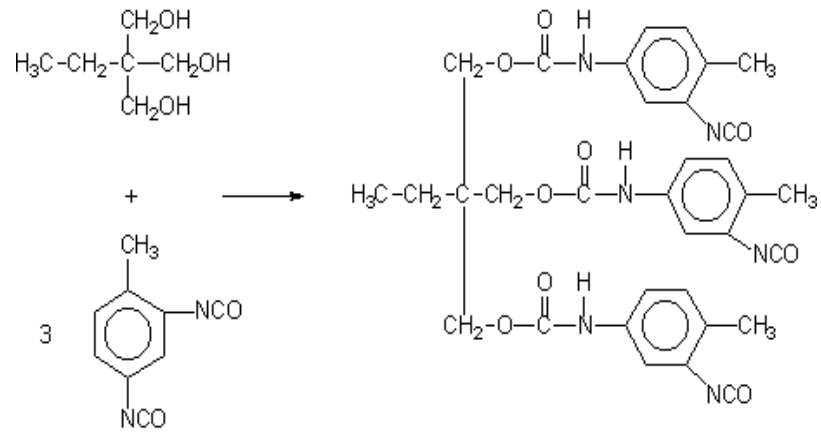
BHEPPO esaslı 1,4-BDO içeren kopolyester polioller ve TMP/TDI reçine kullanılarak termoset poliüretan elde edildi. Öncelikle miktar hesaplamalarında kullanmak için TMP/TDI reçinenin Bölüm III.3.8’ de anlatılan şekilde izosiyanat (NCO) tayini yapıldı. İzosiyanat oranı % 13 olarak tayin edildi.

Ek1’de gösterilen hesaplamalara göre 1 gr. poliester poliöl için alınacak TMP/TDI reçine miktarları Tablo III.5.’ de verilmiştir.

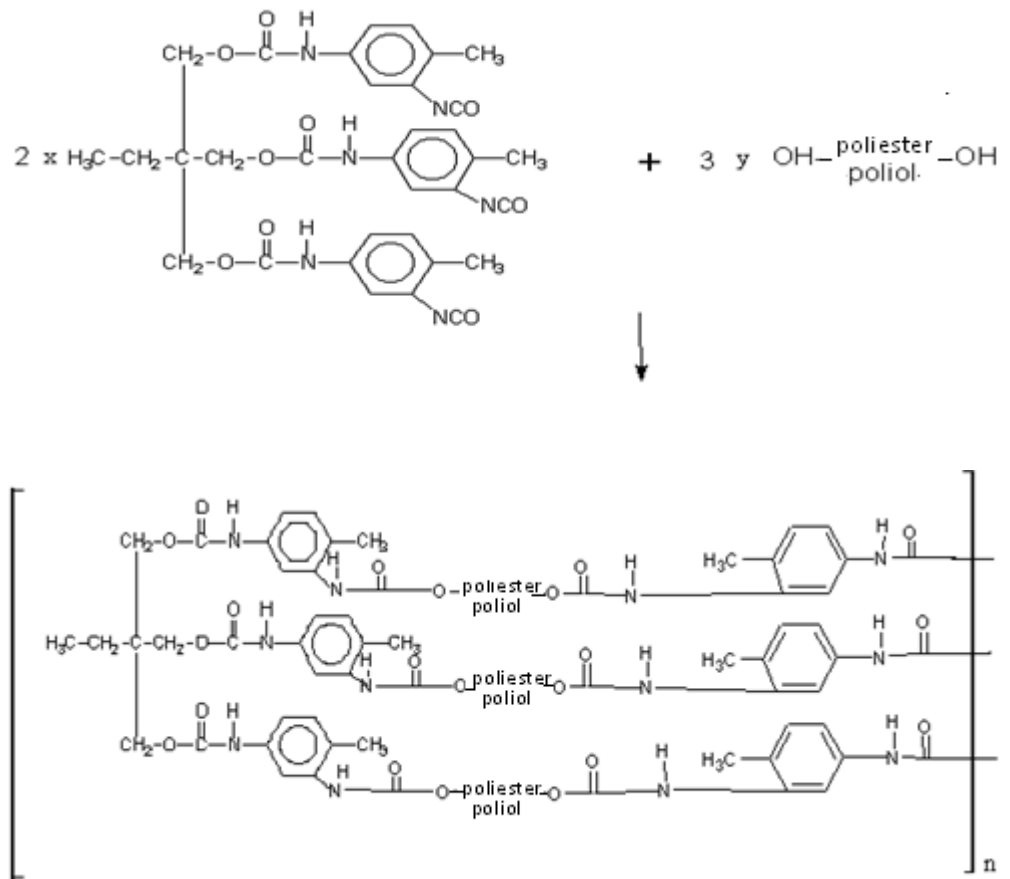
Tablo III. 5. Poliüretan kaplamalarda poliöl ve TMP/TDI reçine miktarı

Örnek kodu	Poliester poliöl örnek kodu	Poliester poliöl (gr)	TMP/TDI reçine (gr)
K-1	TPE-E-7	1	0,086
K-2	TPE-E-8	1	0,092
K-3	TPE-E-9	1	0,096

Belirlenen miktarlarda alınan TMP/TDI reçine ve polyester poliöl karışımına, katalizör olarak T12 ve yüzey ıslatıcı (BYK331) ilave edildi. Çözücü olarak toluen kullanıldı. Hazırlanan karışım ile alüminyum plaka yüzeyi kaplandı. Kaplamalar 48 saat 60 °C’de vakum etüvünde ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ayrıca hazırlanan formülasyonların Teflon® kalıba dökülerek serbest filmleri hazırlandı.



Şekil III. 10. TMP/TDI reçinenin yapısı



Şekil III. 11. Termoset poliüretan kaplamaların yapısı

III.4.SERBEST FİMLERE UYGULANAN TESTLER

III.4.1.Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

Hazırlanan malzemelerin termal kararlılıklarını ölçmek amacı ile TGA cihazı kullanıldı. Atmosfer koşullarında 10 °C/dak ısıtma hızıyla, 30 °C'den 750 °C'ye ısıtılarak örneklerin termal kararlılıkları incelendi. Analiz sonuçları Bölüm IV' de verildi.

III.4.2. Diferensiyal Taramalı Kalorimetri (DSC)

Hazırlanan malzemelerin camsı geçiş sıcaklıklarını ve erime davranışlarını belirlemek amacıyla DSC cihazı kullanıldı. Örnekler azot atmosferi altında -100 °C'den 220 °C ye 10 °C/dak ısıtma hızıyla ve 220 °C'den -100 °C ye 100 °C/dak soğutma hızıyla analiz edildi. Analiz sonuçları Bölüm IV'de verildi.

III.4.3.Germe Şekil Değiştirme Testleri:

Gerilme-şekil değiştirme (Stress-Strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Uygulanan germe gerilimi (tensile stress) belirli bir alana dik olarak uygulanan germe kuvveti (tensile force) olup aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

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

Burada;

σ = Germe gerilimi (tensile Stres),

F = Germe kuvveti,

A_0 = Orijinal alanı gösterir.

Germe kuvveti, örnek kopana kadar arttırıldığında, gerilme-şekil değiştirmenin en yüksek olduğu değer, kopma dayanıklılığını (ultimate tensile strenght = nihai mukavemet) verir.

Germe ile şekil değiştirme (strain) ise, örnekte kuvvetin uygulanma yönünde L_0 ' dan L_1 ' e kadar bir uzama olduğu zaman aşağıdaki bağıntıdan bulunmaktadır

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

Kopmadaki uzama (ultimate elongation), yukarıdaki bağıntıda L_1 yerine, örneğin koptuğu andaki uzunluğu (L) konularak hesaplanmakta olup, genellikle % olarak ifade edilmektedir.

Hooke kuralına göre, ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup, bu sabit orana "Young modülü" denir.

Polimerik malzemelerde, Young modülü, gerilme, şekil değiştirme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

$$\text{Young modülü} = \sigma_L / \varepsilon_L$$

Burada;

σ = L noktasındaki gerilmeyi,

ε = L noktasındaki uzamayı, gösterir.

Polimerlerin mekanik özellikleri, yükün uygulama hızı, sıcaklık, şekil değiştirme miktarı (strain), gibi test koşullarına bağlıdır. Bu nedenle mekanik özelliklere göre; camsı katı, viskoz sıvı gibi sınıflandırmak kolay değildir.

Teflon® kalıpta hazırladığımız belli boyutlardaki numunelerin serbest filmlerinin üç değişik noktadan mikrometre ile kalınlıkları ölçülerek ortalaması alındı. Filmler uçlarından Zwick 3 markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu. İki çene arasındaki mesafe filmin boyuna göre hassas bir şekilde ayarlandı. Çenelerin birbirinden ayrılma hızı 100 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme testine kopma anına kadar devam edildi. Mekanik testler her bir örnek için beş kez tekrarlandı. Uzamaya kaşı gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % uzama ve nihai kuvvet değerleri bulundu.

III.4.4.Limit Oksijen İndeksi (LOI) Testi:

Limit oksijen indeksi (LOI), tutuştuktan sonra yanmaya devam eden malzemenin yanicılığının ölçülmesinde kullanılır. Polimerlerin LOI değerleri kimyasal yapıları ile ilgilidir ve bu değerler, yapıdaki oksitlenebilir atom ya da molekül gruplarının sayısı ile saptanır. Molekülde C-H oranı ne kadar yüksekse, yapı o kadar yanicı olmaktadır. Uzun zincir yapısındaki doymuş hidrokarbonlar, aromatik yapıdan daha yanicıdır.

LOI testi, malzemelerin yanmasını devam ettireceği atmosferde minimum oksijen miktarını belirler. Genel olarak, LOI değeri 25'ten büyük malzemeler yani, yanmaları

için %25 O₂ gereken malzemeler, havada kendi kendini söndüren malzemelerdir. Yanmaya karşı dirençlidirler. En düşük LOI değerli malzemeler ise kolayca tutuşup, yanarlar [64].

$$\% \text{ LOI} = \text{O}_2 \text{ Hacmi} * 100 / (\text{O}_2 \text{ Hacmi} + \text{N}_2 \text{ Hacmi})$$

LOI yöntemi, ASTM D2863-00 ya da ISO4589-2 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneysel prosedürleri kapsamaktadır. Testte prensip olarak, küçük bir deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilir. Deney numunesinin üst ucu tutuşturulur ve arkasından deney numunesinin yanma davranışı gözlenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle mukayese edilir. Farklı oksijen konsantrasyonlarında, bir seri deney numunesi kullanılarak yapılan deneylerle, yanmanın devam etmesi için gerekli en küçük oksijen konsantrasyonu değeri tahmin edilir.

III.5.KAPLANMIŞ PLAKALARA UYGULANAN TESTLER

III.5.1. Kalem Sertliği (Pencil Hardness)

Kaplama yüzeyinin kurşun kalemle çizilmesiyle yüzeyde oluşan gerilmeye bağlı olarak yüzey sertliğini ifade eden basit ve çabuk bir yöntemdir. Yüzeye zarar veren en yumuşak sertlikteki kalemin derecesi, o kaplamanın sertliğini verir. Kalemler 1H'dan 6H'a kadar farklı sertlikte dirler.

III.5.2.Sertlik Testi:

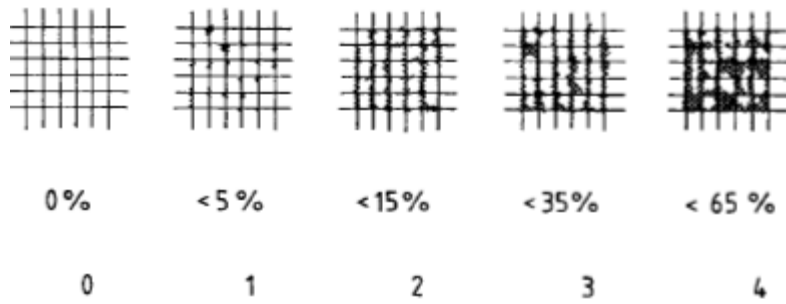
Sarkaç (pendulum) yöntemi sertlik tayininde kullanılan oldukça eski bir yöntemdir. Bu yöntemde kaplamanın üzerinde salınım hareketi yapan sarkacın salınımının belli bir dereceye kadar sönmesi için gerekli süre ölçülmektedir. Bu işlem kaplamanın farklı yerlerine de uygulanır. Sonuçlar konig veya persös cinsinden verilmektedir. Analiz sonuçları Bölüm IV' de verilmiştir.

III.5.3.Parlaklık Testi:

Kaplama yüzeyinin parlaklığı parlaklık ölçer ile 60° açıyla ölçölüp, yüzey düzgünlüğünün kontrol edilmesidir. Analiz sonuçları Bölüm IV' de verilmiştir.

III.5.4.Yapışma Testi:

Kaplamanın yüzeye yapışma özelliği, yüzeyde oluşan filmin yüzeyden koparılması için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Bant yapışma testi, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine cross-cut (çapraz kesme) aparatı aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak bandın çekilmesi ile yapılır ve test sonucu yüzeyden kopan film miktarı ile belirlenir.



Şekil III. 12. Cross-Cut Yapışma Dereceleri

Yapışma dereceleri aşağıda verilmiştir.

0 = Köşelerde sökölme hiç yok.

1 = Köşelerde % 5 oranında sökölme var.

2 = Köşelerde % 5-% 15 oranında sökölme var.

3 = Köşelerde % 15-% 35 oranında sökölme var.

4 = Sökölme % 35-% 65 oranında.

5 = Sökölme % 65'den çok.

III.5.5.Darbe Mukavemeti testi:

Analiz sonuçları Bölüm IV' deki Tablo IV.4'de verilmiştir.

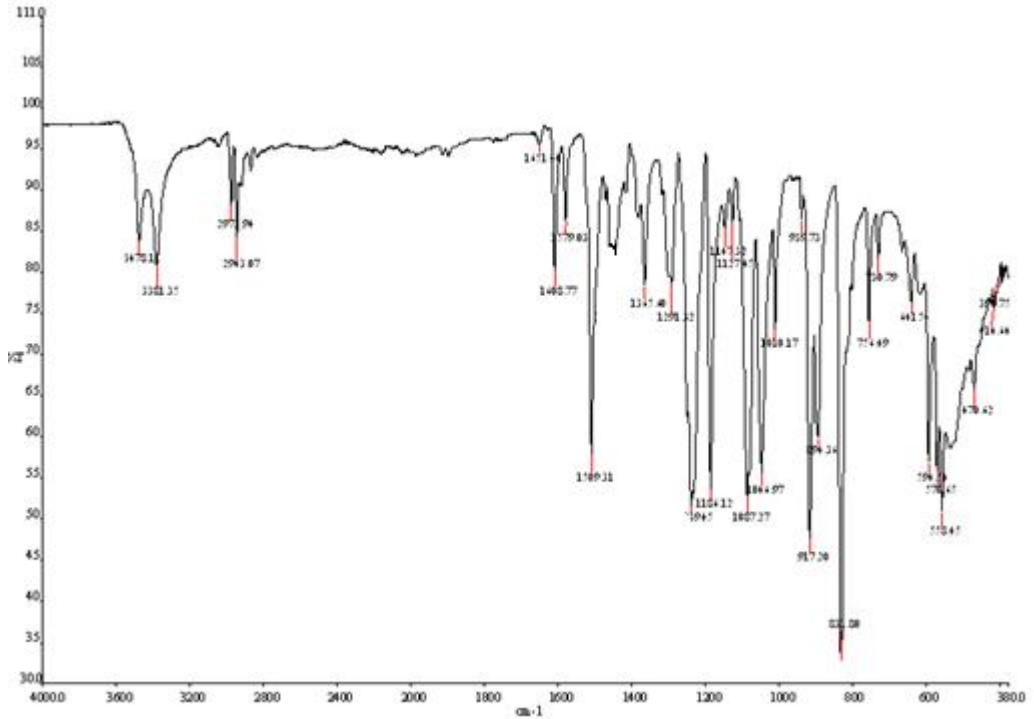
BÖLÜM IV

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

IV.1. [2,2-BİS(4-B-HİDROKSİ ETOKSİ) FENİL PROPAN] (HEPA) SENTEZİ VE YAPININ AYDINLATILMASI

Bölüm III.3.1’ de anlatılan yöntemle göre sentezlenen [2,2-Bis(4-B-Hidroksi Etoksi) Fenil Propan]’ ın (HEPA) yapı aydınlatması FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır.

Şekil IV.1’ de gösterilen (HEPA) yapısına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3478-3381 cm^{-1} de (-OH), 2973 cm^{-1} de (-CH₃), 2943 cm^{-1} de (-CH₂-), 1608-1509 cm^{-1} de aromatik halkaya ait, 1365 cm^{-1} de (-C(CH₃)₂) gerilme pikleri görülmektedir.



Şekil IV. 1 HEPA yapısına ait FT-IR spektrumu

IV.2. BİS[(4-B-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]FENİL FOSFİN OKSİT (BHEPPO) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bölüm III.3.2' de anlatılan yönteme göre sentezlenen Bis (4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPO) ve Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit in (BHEPPO) yapı aydınlatması FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

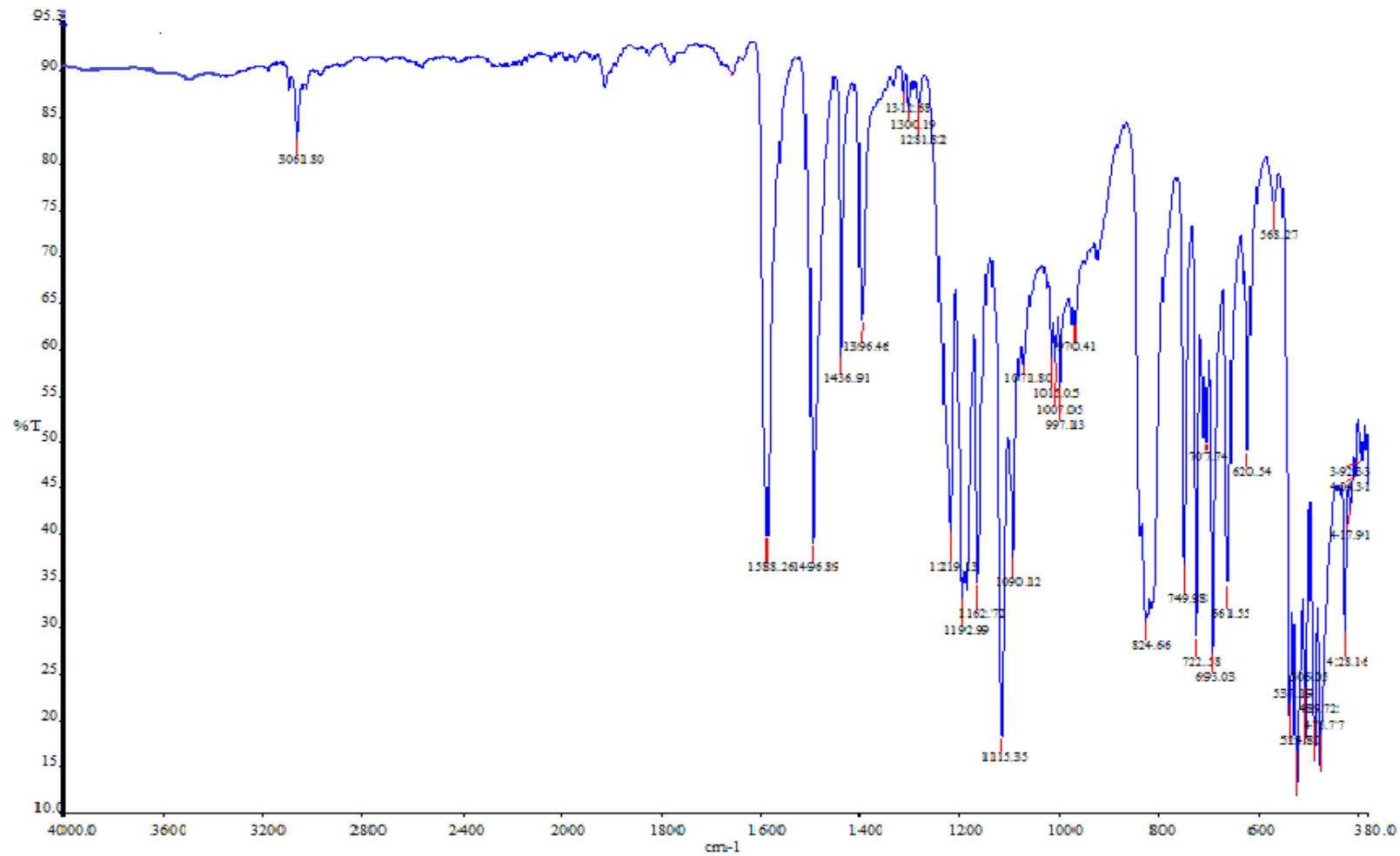
Şekil IV.2'de gösterilen (BFPPO) yapısına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1396 cm⁻¹ de (P=O), 1218 cm⁻¹ de (C-F), 3061 cm⁻¹ de aromatik (-CH), 1486-1588 cm⁻¹ civarında aromatik (C=C), 1437 cm⁻¹ de (P-Ar) gerilme pikleri sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlamıştır.

Şekilde IV.3.'de gösterilen (BHEPPO) yapısına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde;

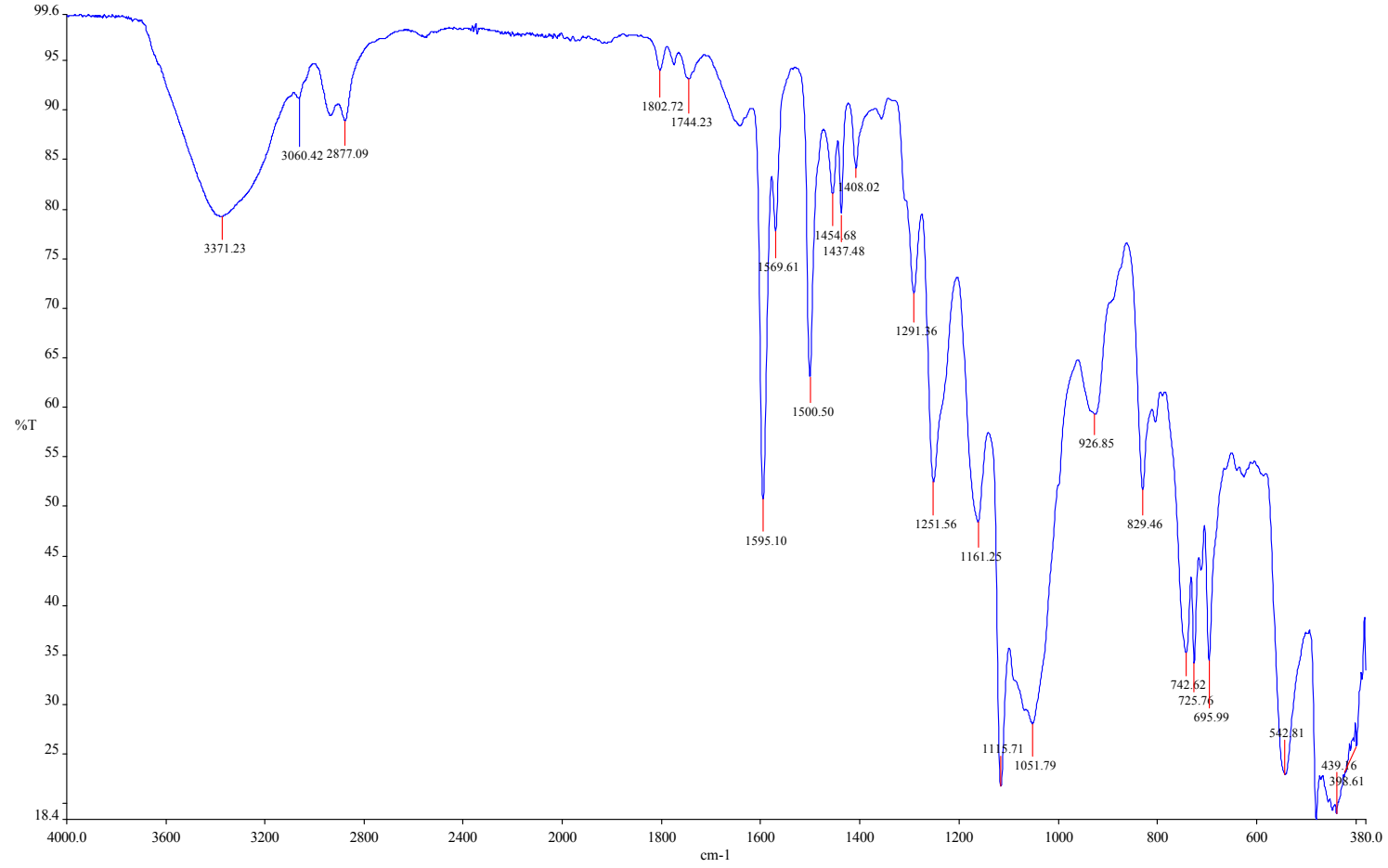
3371 cm⁻¹ de (-OH), 2926,2877 cm⁻¹ de alifatik (-CH), 3061 cm⁻¹ de aromatik (-CH), 1595-1500 cm⁻¹ de aromatik halka, 1437 cm⁻¹ de (P-Ar), 1291 cm⁻¹ de (P=O), 1115 cm⁻¹ de (C-O) gerilme pikleri olduğu görüldü.

Sonuçlara göre hidroliz reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiği spektrumda görülen -OH yapısına ait karakteristik pikle görülmektedir. Ayrıca 1218 cm⁻¹ deki (C-F) pikinin kaybolduğu ve 1115 cm⁻¹ de (C-O) pikinin meydana geldiği görülmektedir.

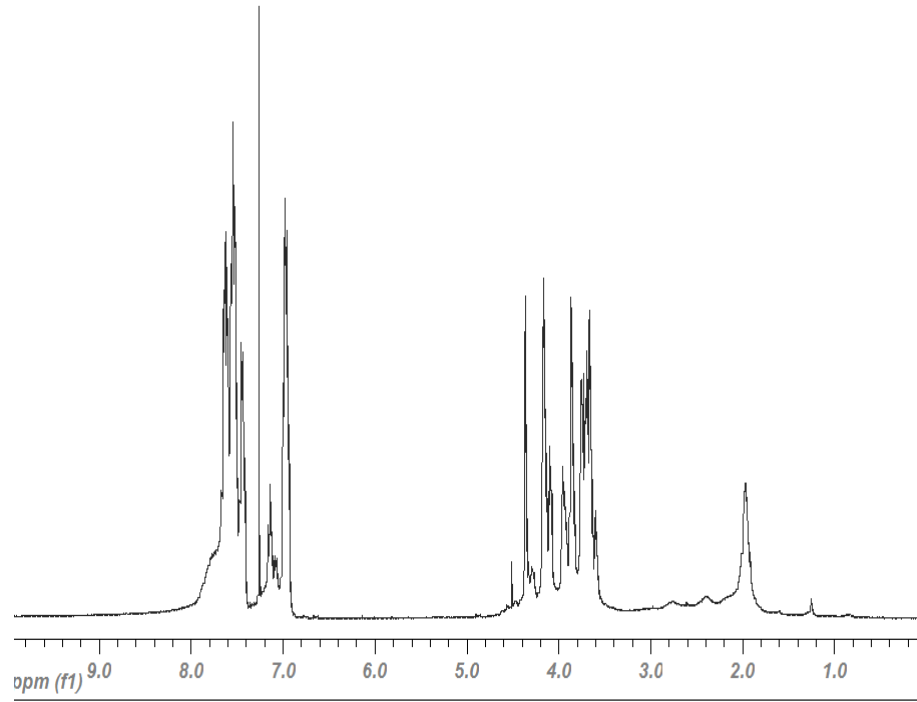
Şekilde IV.4.' de görülen BHEPPO yapısına ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 7-7,8 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara; 3,6-4,4 ppm arasındaki pikler (-CH₂-CH₂-) gruplarına karşılık gelmektedir.



Şekil IV. 2. BFPPPO yapısına ait FT-IR spektrumu



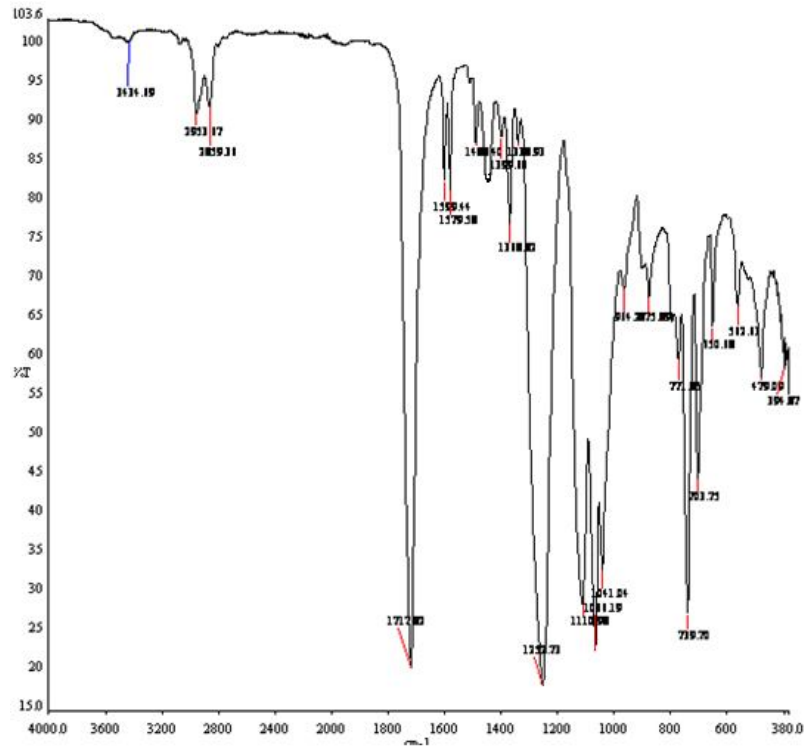
Şekil IV. 3. BHEPPO yapısına ait FT-IR spektrumu.



Şekil IV. 4. BHEPPO yapısına ait ^1H -NMR spektrumu

IV.3. [2,2-BİS (4-B-HİDROKSİ ETOKSİ) FENİL PROPAN] (HEPA) ESASLI TERMOPLASTİK KOPOLYESTER ELASTOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Şekil IV.5' de gösterilen TPEE-3 yapısına ait IR spektrumu incelendiğinde; 3434 cm^{-1} de (-OH) , 2953,2859 cm^{-1} de (-CH₃) ve (-CH₂) gerilmesi, 1717 cm^{-1} de (C=O) gerilmesi, 1599,1579 cm^{-1} de benzen halkasına ait pikler, 1365 cm^{-1} de (-C(CH₃)₂) gerilmesi, 1252 cm^{-1} de ($\text{C}=\text{O}$ —O—) ester bağlarının iskelet titreşimi, 1110 cm^{-1} de (C-O-C-) iskelet titreşimi, 739 cm^{-1} de (-CH₂) eğilmesi görülmektedir.



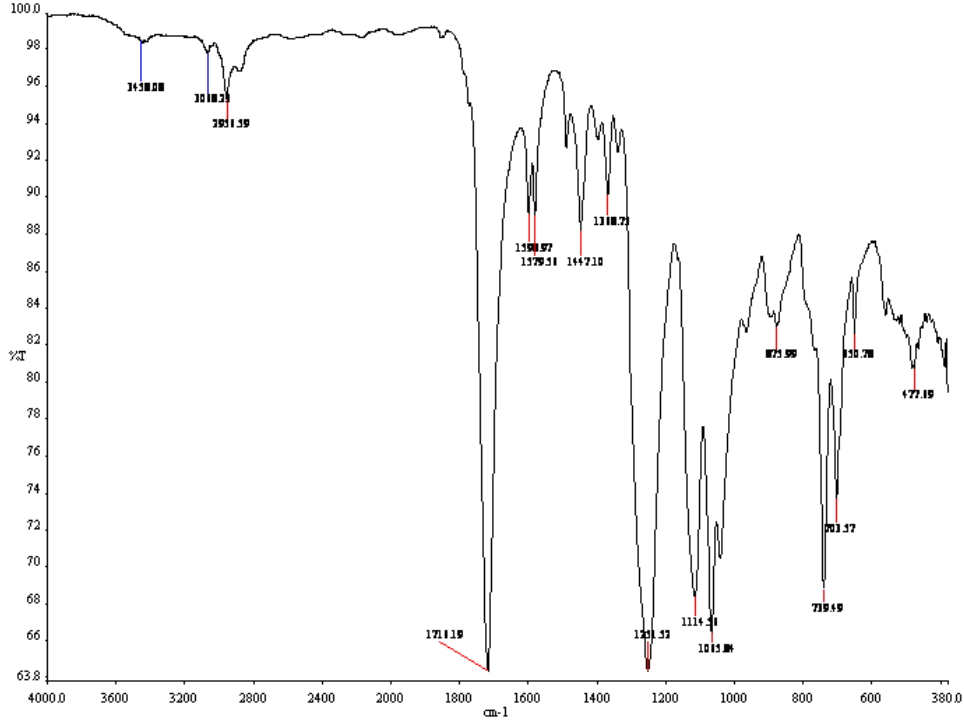
Şekil IV. 5 TPE-E-3 yapısına ait IR spektrumu

IV.4. BİS[(4-B-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]FENİL FOSFİN OKSİT (BHEPPO) ESASLI TERMOPLASTİK KOPOLYESTER ELASTOMERLERİN 2 AŞAMALI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bölüm III.3.4' de anlatılan yöntemle sentezlenen TPEE-5 yapısına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde;

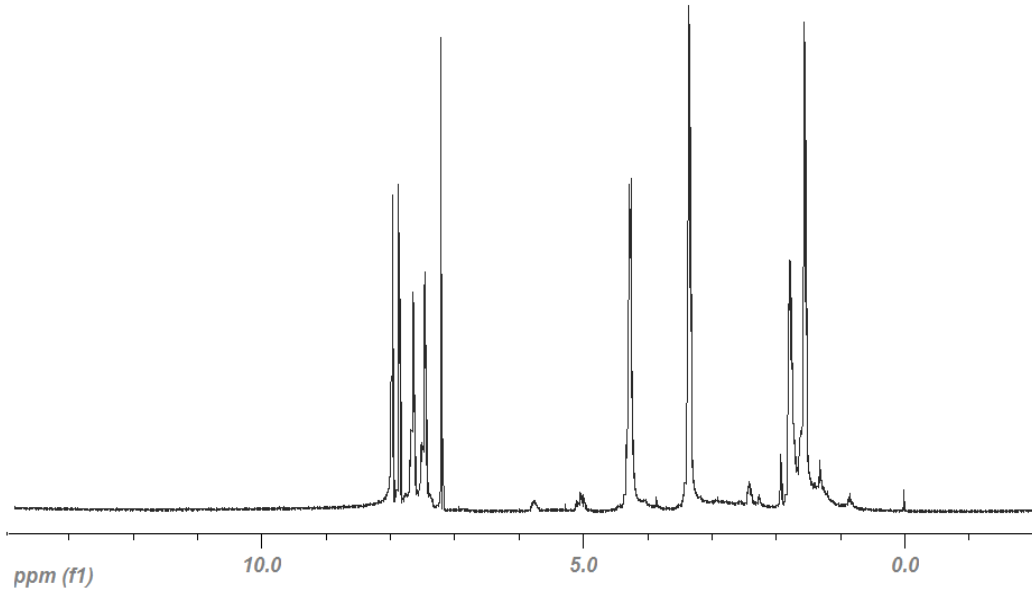
3458 cm^{-1} de (-OH) , 3068 cm^{-1} de aromatik (-CH-) gerilmesi, 2956 cm^{-1} de alifatik (-CH₂-) gerilmesi, 1716 cm^{-1} de (C=O) gerilmesi, 1599 cm^{-1} aromatik halka, 1251

cm^{-1} ($\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—O—}$) iskelet titreşim, 1447 cm^{-1} de (P-Ar), 1114 cm^{-1} (-C-O-C-) gerilme pikleri görülmektedir.



Şekil IV.6. TPE-E-5 yapısına ait FT-IR spektrumu

^1H -NMR spektrumu incelendiğinde $7,97\text{-}7,83 \text{ ppm}$ arasındaki ve $7,45\text{-}7,67 \text{ ppm}$ arasındaki pikler fosfin oksit ve ftalat ünitelerine ait aromatik protonlarına karşılık gelmektedir. 5 civarındaki küçük pik metilen ($\text{CH}_2\text{—OH}$) uç gruplarına aittir. $4,25\text{-}4,26 \text{ ppm}$ arasındaki pik ester gruplarına bağlı metilen gruplarının protonlarına ($\text{—OOC—CH}_2\text{—}$) karşılık gelmektedir. $3,34 \text{ ppm}$ arasındaki pik polieterin oksijenine bağlı karbon atomlarına ($\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$) ait alifatik proton pikidir. $1,54 \text{ ppm}$ de görülen pik ise alifatik metilen protonlarına aittir.

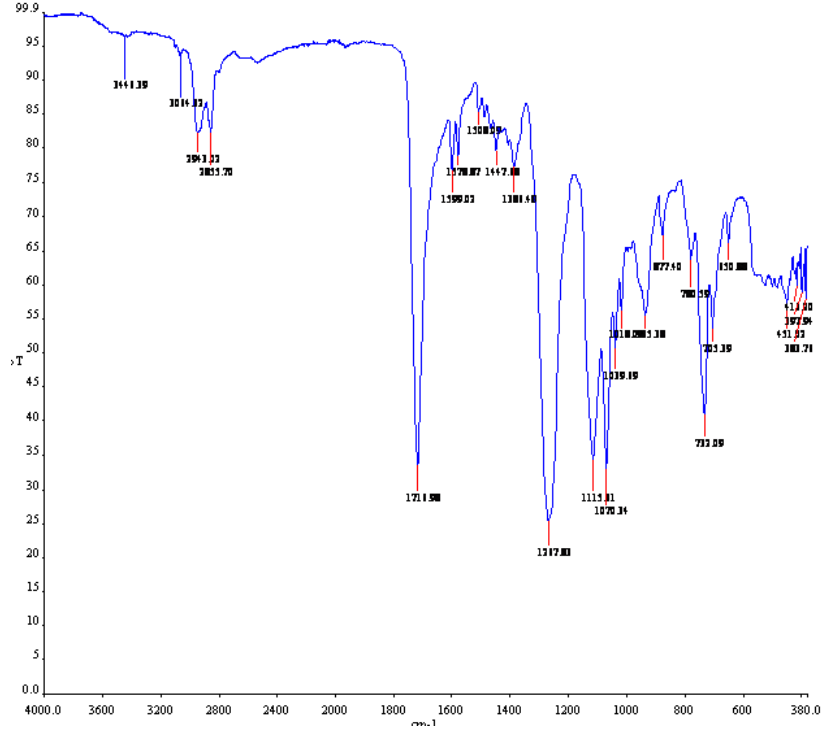


Şekil IV. 7. TPE-E-5 yapısına ait ^1H -NMR spektrumu

IV.5. BİS[(4-B-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]FENİL FOSFİN OKSİT (BHEPPO) ESASLI TERMOPLASTİK KOPOLYESTER ELASTOMERLERİN 1,4-BDO KULLANARAK TEK AŞAMALI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

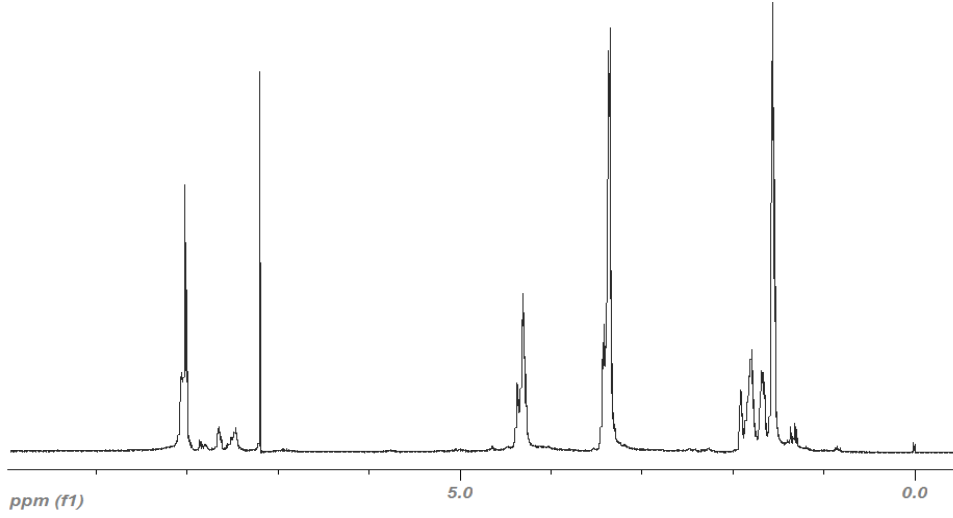
Bölüm III.3.5.'de anlatılan yöntemle göre sentezlenen TPEE-8'e ait FT-IR spektrumu incelendiğinde;

3446 cm^{-1} de (-OH) , 3064 cm^{-1} de aromatik (-CH-) , 2943-2855 cm^{-1} de alifatik (CH_2 -), 1717 cm^{-1} de ($\text{C}=\text{O}$), 1599 cm^{-1} aromatik halka, 1267 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) iskelet titreşim, 1447 cm^{-1} de (P-Ar) , 1070 cm^{-1} (-C-O-C-) gerilme pikleri görülmektedir.



Şekil IV. 8 TPE-E-8 yapısına ait FT-IR spektrumu

Şekil IV.9’da verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 8 ppm civarındaki pik aromatik protonlara karşılık gelmektedir. 4,29-4,36 ppm arasındaki pik ester gruplarına bağlı metilen gruplarının protonlarına ($-\text{OOC}-\text{CH}_2-$) karşılık gelmektedir. 3,34-3,42 ppm arasındaki pik polieterin oksijenine bağlı karbon atomlarına ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ait alifatik proton pikidir. 1,79-1,90 ve 1,63-1,67 ppm de görülen pikler ise bütandiol ve polieterin alifatik metilen protonlarına ait kimyasal kayma değerleridir. Elde edilen bu değerler literatürde bulunan değerler ile uyumludur [18, 21, 43].

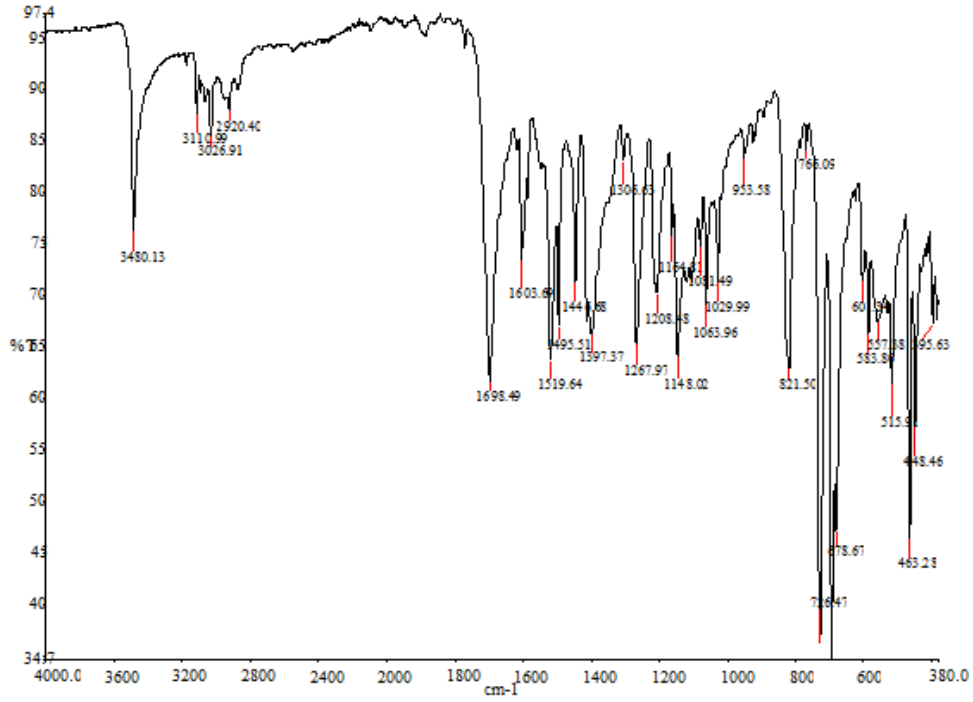


Şekil IV. 9. TPE-E-8 yapısına ait ¹H-NMR spektrumu

IV.6. BHEPPO ESASLI 1,4-BDO İÇEREN KOPOLYESTER POLİOLLERDEN TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ELASTOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bölüm III.3.7' de anlatılan yöntemle göre sentezlenen TPU-8 yapısına ait FT-IR spektrumu incelendiğinde;

İzosiyanat (-NCO) grubunun 2265 cm⁻¹ de verdiği asimetrik gerilme titreşim bandının kaybolduğu görüldü. Bu da reaksiyonların hepsinde, IPDI 'nın izosiyanat gruplarının tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. 3480 cm⁻¹ de (-NH) gerilme titreşimi, 1698 cm⁻¹ de (C=O) gerilme titreşimi, 1519 cm⁻¹ de (-C-NH-) grubuna ait band (amid II bandı) görülmektedir.

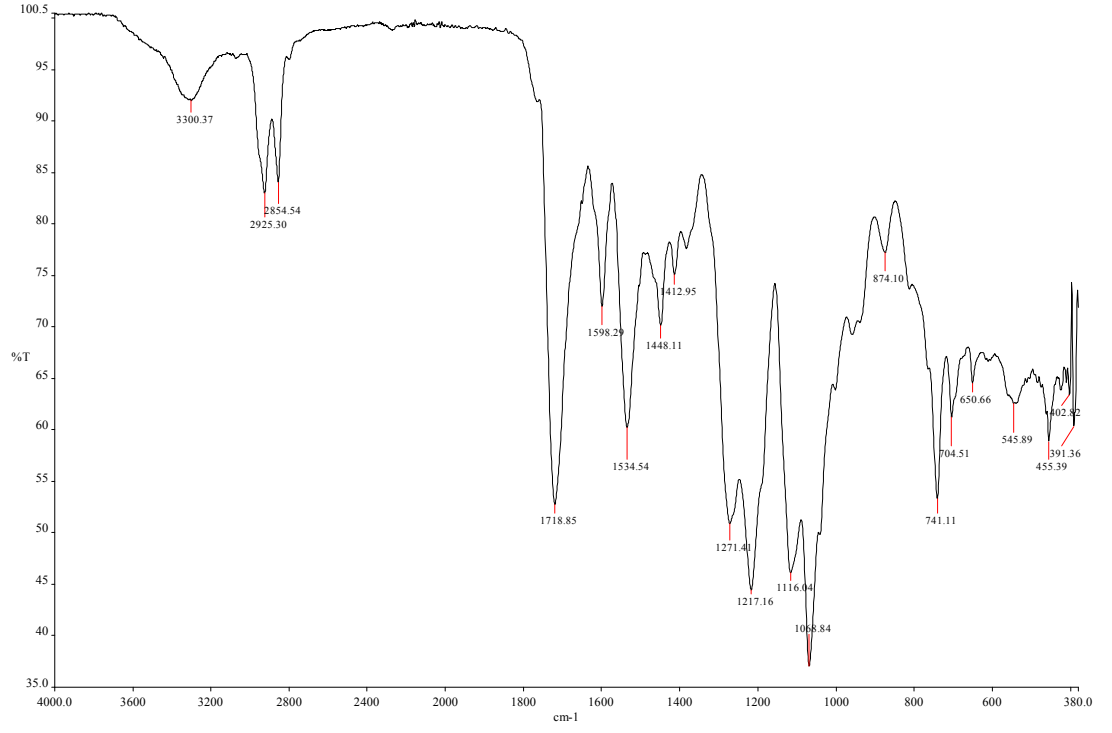


Şekil IV. 10 TPU-8 yapısına ait FT-IR spektrumu

IV.7.KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bölüm III.3.9' da anlatılan yöntemle göre sentezlenen K-1 kodlu poliüretan kaplamaya ait FT-IR spektrumu incelendiğinde;

İzosiyanat (-NCO) grubunun 2271 cm^{-1} de verdiği asimetric gerilme titreşim bandının kaybolduğu görüldü. 3300 cm^{-1} de (-NH) gerilme titreşimi, 1718 cm^{-1} de (C=O) gerilme titreşimi, 1534 cm^{-1} de (-C-NH-) grubuna ait pik (amid II bandı) görülmektedir.



Şekil IV.11. K-1 termoset poliüretan kaplamaya ait FT-IR spektrumu

IV.8. SENTEZLENEN KOPOLYESTERLERİN OH SAYILARI VE MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ HESAPLANMASI

Sentezlenen kopolyesterlerin Bölüm III.3.6.'da anlatılan şekilde OH sayıları bulunup molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo IV.1.' de verilmiştir.

Tablo IV. 1. Kopolyesterlerin OH sayıları ve molekül ağırlıkları

<i>Örnek kodu</i>	<i>Hidroksil sayısı mg KOH/g</i>	<i>Molekül ağırlığı (g/mol)</i>
TPE-E-1	12,3	9121
TPE-E-2	13,6	8250
TPE-E-3	11,2	10000
TPE-E-4	10,23	11000
TPE-E-5	10,69	10500
TPE-E-6	8,63	13000
TPE-E-7	11,19	10000
TPE-E-8	11,94	9400
TPE-E-9	12,61	8900
TPE-E-10	14,00	8015

IV.9. TGA SONUÇLARI

Polimerlerin termal kararlılığı onların uygulama sınırlarını belirleyen önemli bir parametredir. Sentezlenen kopolyesterlerin termal kararlılıkları termal gravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin termal kararlılıklarına hava atmosferi altında bakılmıştır. Sonuçlar % 10, % 50, % 90 kütle kaybı olarak hesaplanmıştır ve Tablo IV-2, IV-3, IV-4, IV-5, IV-6' da verilmiştir. TGA' lara ait grafikler EK-2' de yer almaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre, malzemedeki yumuşak faz oranı arttıkça termal kararlılığın azaldığı görülmektedir. Fosfor içeren bileşiklerde fosfor içeren reçinenin

miktarının atmasıyla termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Ayrıca fosfor içeriğinin artmasıyla kül miktarlarının da arttığı tespit edilmiştir.

Tablo IV. 2. Kopolyesterlere ait TGA sonuçları-1

örnek kodu	HEPA / PTHF (mol / mol)	%10 kütle kaybı (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	%90 kütle kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
TPE-E-1	1 / 0	319	381	447	0,48
TPE-E-2	0,50 / 0,50	286	375	440	0,36
TPE-E-3	0,25 / 0,75	207	371	436	0,30

Tablo IV. 3 Kopolyesterlere ait TGA sonuçları-2

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (mol / mol)	%10 kütle kaybı (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	%90 kütle kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
TPE-E-4	1 / 0	437	614	716	4,95
TPE-E-5	0,1 / 0,9	317	372	563	2,4
TPE-E-6	0,05 / 0,95	338	357	475	1,9

Tablo IV. 4 Kopolyesterlere ait TGA sonuçları-3

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	%10 kütle kaybı (⁰C)	%50 kütle kaybı (⁰C)	%90 kütle kaybı (⁰C)	Kül Miktarı (%)
TPE-E-7	10 / 10	272	396	573	5,79
TPE-E-8	7 / 13	203	349	557	3,76
TPE-E-9	0 / 20	192	359	509	2,00
TPE-E-10	40 / 20	271	399	600	6,86

Tablo IV. 5 Termoplastik poliüretanlara ait TGA sonuçları

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	%10 kütle kaybı (⁰C)	%50 kütle kaybı (⁰C)	%90 kütle kaybı (⁰C)	Kül Miktarı (%)
TPU-7	10 / 10	276	388	535	4,10
TPU-8	7 / 13	255	340	552	3.23
TPU-9	0 / 20	279	334	486	1.80
TPU-10	40 / 20	260	392	570	4,94

Tablo IV. 6. Poliüretan kaplamalara ait TGA sonuçları

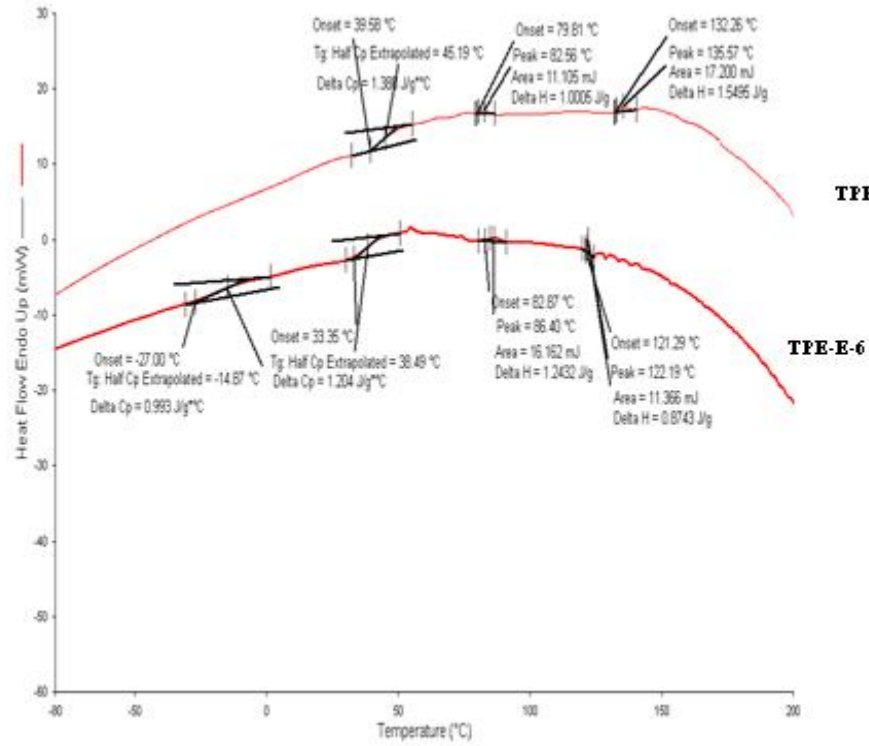
örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	%10 kütle kaybı ($^{\circ}\text{C}$)	%50 kütle kaybı ($^{\circ}\text{C}$)	%90 kütle kaybı ($^{\circ}\text{C}$)	Kül Miktarı (%)
K-1	10 / 10	257	363	591	4,37
K-2	7 / 13	253	357	576	3,80
K-3	0 / 20	222	310	500	0,5

IV.10. DSC SONUÇLARI

Sentezlenen polimerlerin bazılarının DSC grafikleri Şekil IV.12, IV.13, IV.14’ de verilmiştir. Sonuçlar Tablo IV.9, IV.8, IV.7’ de gösterilmiştir.

Termodinamik olarak sert ve yumuşak segmentler karışmazlar. Bu heterofaz yapısı semikristalin ve amorf alanların oluşmasına yol açar. Asıl faz yapısı kimyasal kompozisyona bağlıdır. Bu polimerlerin termoplastik ve elastomerik davranışı multifaz yapılarından dolayı ortaya çıkar. Polimerde sert bölgelerin (hard segment), yumuşak bölge (soft segment) matriksi içersine girmesiyle, yumuşak bölgelerin camsı geçiş sıcaklığı artar.

Örneğin TPE-E-6 örneği için DSC grafiğine bakıldığında 2 tane amorf faz (T_{g1} ve T_{g2}) görülmektedir. Birincisi (T_{g1}) (-15°C) amorf PTHF çe zengin faza denk gelir. İkincisi (T_{g2}) (38°C) sert fazdaki amorf rijit yapıyla ilgilidir. 2 adet T_g görülmesi faz ayrımı olduğunu göstermektedir. T_m sıcaklıkları (erime) kristalize sert segmentler nedeniyledir. Birden fazla erime pikinin olması polimerlerin zincirlerinin farklı uzunluklarıyla alakalıdır. Uzun zincirlerin erime sıcaklığı daha fazladır. TPE-E-6 ve TPE-E-4 karşılaştırıldığında TPE-E-4 te yumuşak faz olmadığı için, amorf yumuşak faza ait düşük sıcaklıktaki T_{g1} görülmemektedir ve TPE-E-4 te T_{g2} daha yüksek sıcaklıkta görülmüştür.



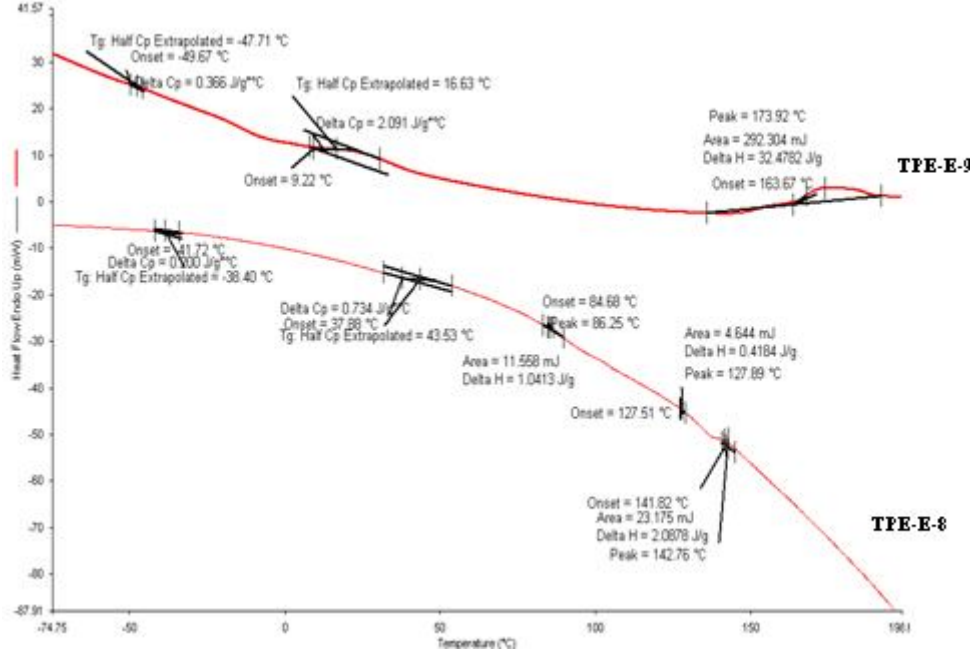
Şekil IV. 12. TPE-E-4 ve TPE-E-6 yapılarına ait DSC termogramları

Tablo IV. 7 TPEE-4 VE TPEE-6 yapılarının DSC sonuçları

örnek	BHEPPO / PTHF (mol / mol)	Tg ₁ (°C)	Δc_{p1} (J/g °C)	Tg ₂ (°C)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)
TPE-E-4	1 / 0	-	-	45	83	136
TPE-E-6	0,05 / 0,95	-15	0,99	38	86	122

Diğer DSC sonuçlarına bakıldığında da amorf fazın Tg' sinin, sert segment içeriğinin artmasıyla arttığı görülmektedir. Camı geçiş sıcaklığında sert segment oranına bağlı olarak görülen bu değişimde sert segment miktarının artması ile yumuşak segmenti oluşturan ve yüksek zincir elastikiyetine sahip yani düşük Tg'ye sahip kısımların oransal olarak azalmasıdır. Bu aynı zamanda sert segment ile yumuşak segmentlerin faz ayrımlarının ölçüsüne işaret eder. Sert segment ile yumuşak segmenti arasındaki uyumu arttıran yapısal etken faz ayrımını güçleştireceği için Tg değeri de bu uyuma paralel olarak yükselecektir. Sert segment

içeriği arttıkça T_{g1} deki ısı kapasitesinin (Δc_{p1}) azaldığı görülmektedir. Bu durum yumuşak fazın kompozisyonunun değiştiğini göstermektedir.

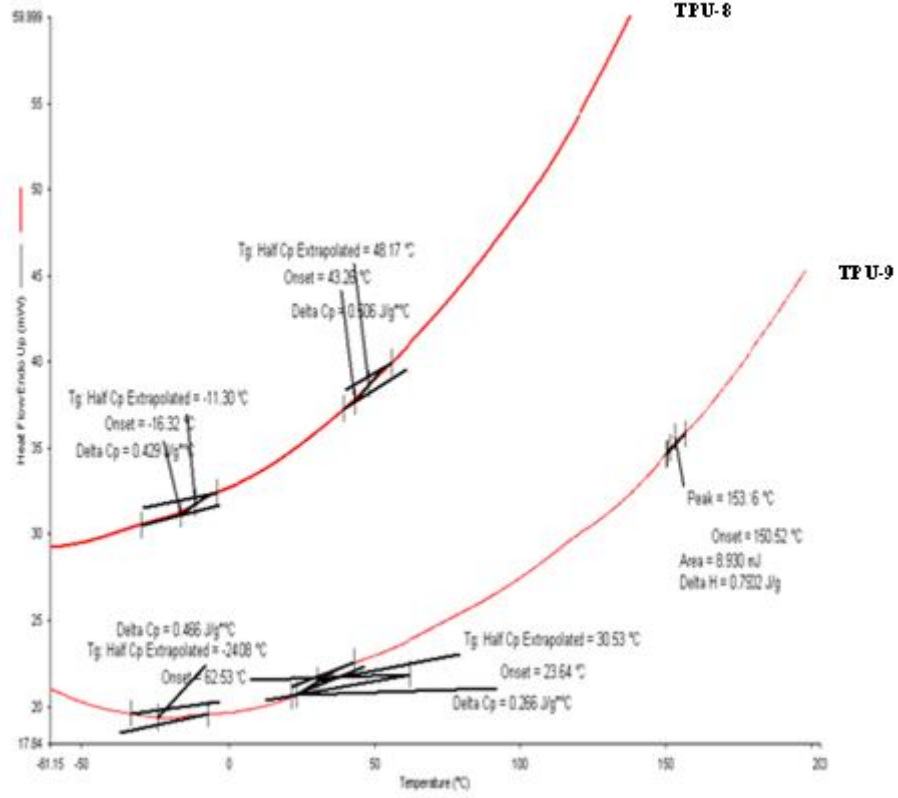


Şekil IV. 13 TPE-E-9 ve TPE-E-8 yapısına ait DSC termogramları

Tablo IV. 8. TPEE-9 ve TPEE-8 yapılarının DSC sonuçları

örnek	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	T_{g1} (°C)	Δc_{p1} (J/g °C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)
TPE-E-9	0 / 20	-49	0,366	17	174	-	-
TPE-E-8	7 / 13	-38	0,200	43	86	127	143

Kopolyesterlerden sentezlenen poliüretanların T_g 'leri sentezlendikleri kopolyesterlere göre artmıştır.



Şekil IV. 14. TPU-8 ve TPU-9 yapılarına ait DSC termogramları

Tablo IV. 9. TPU-8 ve TPU-9 yapılarının DSC sonuçları

örnek	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	Tg ₁ (°C)	Δc_{p1} (J/g °C)	Tg ₂ (°C)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)
TPU-8	7 / 13	-11	0,429	48	-	-
TPU-9	0 / 20	-24	0,466	30,5	153	-

IV.11. GERME-GERİLME TEST SONUÇLARI

Sentezlenen kopolimerlerden hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme kopma (stres-strain) ölçümleriyle belirlenmiştir. Tablo IV.10, IV.11, IV.12, IV.13, IV.14’ de her örneğin elastik modülü, kopma dayanımı ve kopma anındaki uzaması verilmiştir.

Sonuçlara göre yumuşak faz içeriğinin artmasıyla Elastik modülde ve kopma mukavemetinde azalma; kopma anındaki uzamada ise artma meydana geldiği görülmüştür. Bu durum sert ve yumuşak segmentlerin oranının TPE'lerin mekanik özelliklerini etkilediğini göstermektedir.

Kopolyesterlerden sentezlenen poliüretanların Elastik modül ve kopma dayanımı sentezlendikleri polyester poliollerden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni poliüretan oluşumu sırasında meydana gelen N-H bağlarının yapıya sertlik kazandırmasıdır.

Hazırlanan kaplama formülasyonlarından hazırlanan filmlerin sonuçları, sentezlendikleri polyester poliollerin sonuçlarıyla karşılaştırıldığında; E modül ve kopma dayanımında artış, kopma anındaki uzamada ise azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durumun sebebi, üretan bağları ve sentez sonucu yapıda çapraz bağların oluşmasıdır.

Tablo IV. 10 TPE-E-1, 2, 3 yapılarına ait çekme kopma sonuçları

örnek kodu	HEPA / PTHF (mol / mol)	Young Modülü N/mm ²	Kopma mukavemeti Kg/cm ²	Kopma uzaması %
TPE-E-1	1 / 0	764	1019	40
TPE-E-2	0,5 / 0,5	32	113	300
TPE-E-3	0,25 / 0,75	13	88	628

Tablo IV. 11 TPE-E-4, 5, 6 yapılarına ait çekme kopma sonuçları

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (mol / mol)	Young Modülü N/mm ²	Kopma mukavemeti Kg/cm ²	Kopma uzaması %
TPE-E-4	1 / 0	1244	1817	36
TPE-E-5	0,1 / 0,9	237	296	246
TPE-E-6	0.05 / 0,95	226	221	251

Tablo IV. 12 .TPE-E-7, 8, 9,10 yapılarına ait çekme kopma sonuçları

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	Young Modülü N/mm²	Kopma mukavemeti Kg/cm²	Kopma uzaması %
TPE-E-7	10 / 10	5	7.3	334
TPE-E-8	7 / 13	4	6.8	400
TPE-E-9	0 / 20	2	6.4	706
TPE-E-10	40 / 20	8	10.4	300

Tablo IV. 13. TPU-7, 8, 9,10 yapılarına ait çekme kopma sonuçları

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	Young Modülü N/mm²	Kopma mukavemeti Kg/cm²	Kopma uzaması %
TPU-7	10 / 10	7.7	23	224
TPU-8	7 / 13	5.5	19	412
TPU-9	0 / 20	2.6	14	657
TPU-10	40 / 20	10.5	28	217

Tablo IV. 14. K-1, K-2, K-3 yapılarına ait çekme kopma sonuçları

örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	Young Modülü N/mm²	Kopma mukavemeti Kg/cm²	Kopma uzaması %
K-1	10 / 10	105,8	76	78
K-2	7 / 13	96,6	65	86
K-3	0 / 20	82,3	52	99

Poliolün molekül ağırlığının, poliüretanın mekanik özelliklerine etkisini inceleyebilmek için BHEPPO/ PTHF kompozisyonu 40/20 olan düşük molekül ağırlıklı poliol sentezi yapılarak termoplastik poliüretan sentezinde kullanılmıştır. 40/20 BHEPPO/ PTHF kompozisyonundaki polyester poliolün molekül ağırlığı 2600 g/mol' dür. Bu polimerden sentezlenen poliüretan TPU-12 olarak kodlanmıştır. Ayrıca sadece PTHF (1000 g/mol)' den çıkılarak TPU sentezi yapılmıştır (TPU-11). Elde edilen sonuçlar Tablo IV.14'de listelenmiştir. Görüldüğü gibi malzemelerin hem Young modülü hem de kopma uzaması daha yüksektir. TPU-10 ile kıyaslandığında poliüretan zincir yapısındaki üretan yapısının artmasıyla malzemelerin mekanik özellikleri iyileşmiştir. Polyester poliolden elde edilen poliüretanlar, polieter poliolden (PTHF) elde edilen poliüretandan daha yüksek mekanik mukavemete sahiptir.

Tablo IV. 15. TPU-11,12 yapılarına ait çekme kopma sonuçları

	örnek kodu	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	Young Modülü N/mm ²	Kopma mukavemeti Kg/cm ²	Kopma uzaması %
Düşük Mn li poliol	TPU-11	0/100	7,5	32	621
	TPU-12	40/20	24	88	320
Yüksek Mn li poliol	TPU-10	40 / 20	10.5	28	217

IV.12. HAZIRLANAN POLİÜRETAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

Polimerik filmlerle kaplı alüminyum plakalara sertlik, parlaklık, darbe, LOI ve yapışma testleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo IV.16’da verilmiştir.

Tablo IV. 16. Polimerik filmle kaplanan alüminyum plakalara yapılan testler

Örnek	BHEPPO / PTHF (% mol / % mol)	Sertlik (könig)	Parlaklık (60 °)	Çapraz Kesme	Kalem Sertliği	Darbe (25cm/kg)	LOI
K-1	10 / 10	98	100	0	5H	Hasar yok	30
K-2	7 / 13	89	93	0	5H	Hasar yok	28
K-3	0 / 20	73	84	0	4H	Hasar yok	21

IV.12.1. Sarkaç Sertlik Testi

Sarkaç (pendulum) yöntemi ile yapılan sertlik ölçümü deneyinde, alüminyum test plakası üzerinde sallanan sarkacın salınımının sönmesi için geçen zaman saniye (s) olarak ölçülmüştür. Tablo IV.16’da verilen sonuçlara göre sürenin uzaması filmin sertliğinin arttığını göstermektedir. Test sonuçlarına göre PTHF oranı en yüksek olan kaplamanın (K-3) sertliği en düşük değerlidir. Malzemelerdeki PTHF oranı arttıkça sertlik azalmıştır.

IV.12.2.Parlaklık Testi

Kaplama yüzeyinin parlaklığı 60⁰ lik açı ile ölçülmüştür. Tablo IV.16’da verilen sonuçlara göre fosfin oksit miktarı arttıkça parlaklık artmıştır.

IV.12.3. Darbe Testi

Tüm kaplanmış alüminyum plakalara sırasıyla önden 25 cm den 1 Kg' lık darbe testi uygulanmıştır. Hiçbir plakanın kaplamasında deformasyona rastlanmamıştır. Sonuçlar Tablo IV.16'da verilmiştir.

IV.12.4. Yapışma Testi

Kaplanmış plaka yüzeyine # şeklinde çapraz kesilmiş kesme aralıkları 1 mm olan paraleller çizilip, yapışma sonuçları selobant ile yapılan sökölme oranlarına göre bulundu. Sonuçlar Tablo.IV.16' da verilmiştir. Bölüm III.5.4' de verilen bilgiler doğrultusunda kaplama malzemesinin alüminyum test plakalarının yüzeyine iyi yapıştığı tespit edilmiştir

IV.12.5. Kalem Sertliği

Tablo.IV.16' da verilen sonuçlara göre PTHF oranı en yüksek olan kaplamanın (K-3) kalem sertliği en düşüktür.

IV.12.6. LOI Testi

Tablo.IV.16'da verilen test sonuçlarına göre fosfin oksit içermeyen malzemenin LOI değerinin en düşük olduğu görölmektedir. % 21 değeri maddenin yanabilir olduğunu belirtmektedir. Malzemelerin fosfin oksit miktarının atmasıyla LOI değerleri artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan çalışmalarla uyumludur ve alev geciktirici özelliğın sağlandığını göstermektedir [66].

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER

Bu tezde, öncelikle aromatik esaslı fosfin oksit monomerleri sentezlenmiş ve bu monomerler kullanılarak tek aşamalı ve iki aşamalı yöntemler ile hidroksil sonlu termoplastik kopolyester elastomerler (TPEE), transesterifikasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Elde edilen kopolyester polioller ile IPDI'nın reaksiyonu sonucunda termoplastik poliüretan elastomerler sentezlenmiştir. Ayrıca kopolyester poliollerin TMP/TDI üretan reçine ile reaksiyonundan da poliüretan kaplamalar hazırlanmıştır.

Öncelikle kopolyesterlerin sentezinde monomer olarak kullanılacak olan [2,2-bis(4-β-hidroksietoksi) fenil propan] (HEPA) ve bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil] fenil fosfin oksit (BHEPPO) sentezlendi. Sentezlenen malzemelerin yapı aydınlatması FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. HEPA sentezi Bisfenol A'nın etilen karbonat ile etoksillenmesi ile gerçekleştirilmiştir. % 90 verimle beyaz kristalin malzeme elde edilmiştir. Bis[(4-β-hidroksietoksi)fenil]fenil fosfin oksit sentezi (BHEPPO) sırasıyla; Grignard yöntemi ile bis (4-florofenil) fenil fosfin oksit sentezi (BFPPPO), BFPPPO'nin hidroliziyle bis(4-hidroksifenil)fenil fosfin oksit eldesi (BHPPPO) ve elde edilen BHPPPO'nin etilen karbonat ile reaksiyon aşamalarını içermektedir. FTIR spektrumunda 3371 cm⁻¹ de görülen -OH gruplarına ait karakteristik pikin gözlenmesi ve ayrıca 1218 cm⁻¹ deki (C-F) pikinin kaybolarak yerine 1115 cm⁻¹ de (C-O) pikinin ortaya çıkmış olması hidroliz reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. ¹H-NMR spektrumu da yapının elde edildiğini desteklemektedir.

Sentezi yapılan monomerler kullanılarak çeşitli polyesterler sentezlendi. Bunlardan ilki farklı oranlarda HEPA ve PTHF içeren kopoliesterlerdir. Ftalik anhidrit ve etilen glikol varlığında 2 aşamada sentezlendi. İlk aşama etilen glikol ve

ftalik anhidritin reaksiyonunu içermektedir. Reaksiyonun ikinci aşamasında birinci aşamada elde edilen poli(etilenftalat)' a çeşitli mol oranlarında HEPA ve PTHF eklendi. Termal stabilizatör olarak Irganox 1010 ilave edildi. Hidroksil tayini ile bulunan molekül ağırlıkları 9000-10000 g/mol civarındadır.

Tez çalışmasında sentezi yapılan bir diğer kopolyester yine iki aşamalı olarak ftalik anhidrit, etilen glikol, BHEPPO ve PTHF kullanılarak aynı şekilde sentezlendi. Molekül ağırlığı hidroksil sayısı tayini yapılarak 11000-13000 g/mol olarak bulundu.

İki aşamalı polyester sentezi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada sentezlenen polyester ikinci aşama için tekrar yüksek sıcaklığa çıkartılıp eritilmektedir. Bu durum polyester renginin oldukça koyulaşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle tek aşamalı polyester sentezi alternatif bir yol olarak denendi. Çeşitli oranlarda BHEPPO ve PTHF içeren kopolimerler ftalik anhidrit, 1-4 BDO, BHEPPO ve PTHF kullanılarak tek aşamada sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR ile aydınlatıldı. Molekül ağırlıkları ise hidroksil sayısı tayini ile tespit edildi. Çeşitli kompozisyonlarda 8000-10000 g/mol aralığında polyesterler elde edildi.

1,4-BDO ile sentezlenen polyester polioller kullanılarak termoplastik poliüretan elastomerler tek adım yöntemi ile sentezlendi. Reaksiyonların tamamlandığı izosiyanat (-NCO) grubunun 2265 cm⁻¹ de verdiği titreşim bandının kaybolması ile belirlendi.

Ayrıca 1,4-BDO kullanılarak elde edilen kopolyesterlerden, TMP/TDI reçine kullanılarak çapraz bağlı kaplama malzemesi hazırlandı ve alüminyum plakalara uygulandı. Hazırlanan formülasyonlar Teflon® kalıba dökülerek serbest filmleri de yapıldı. Reaksiyonların tamamlandığı izosiyanat (-NCO) grubunun 2271 cm⁻¹ de verdiği titreşim bandının kaybolması ve yüzeyin tamamen kuruması gözlenerek belirlendi.

Sentezlenen polimerlerin termal özellikleri hava atmosferinde termal gravimetrik analiz (TGA) tekniği kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlara göre, malzemedeki yumuşak faz oranı (PTHF) arttıkça termal kararlılığın düştüğü görülmektedir. Fosfor içeren kopolimerlerde fosfor içeren reçinenin miktarının artmasıyla termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Ayrıca fosfor içeriğinin artmasıyla

kül miktarlarının da arttığı tespit edildi. Yapıdaki fosfin oksit grubunun yanarak kaplamanın üzerinde bir kül tabakası oluşturduğu ve kaplamanın oksijen ile temasını kestiği ve böylece yanmayı geciktirdiği ve malzemeye termal kararlılık kazandırdığı söylenebilir.

Polimerlerin DSC analizlerinde termoplastik kopolyester ve poliüretanlarda, 2 farklı Tg görülmesi, yapılarında faz ayrımının olduğunu göstermektedir. Polimerlerdeki sert segment miktarı arttıkça, Tg değerlerinde de artma olduğu görüldü. Bu durum polimerde sert segmentlerin, yumuşak segment matrisi içersine girmesiyle, yumuşak segmentlerin camı geçiş sıcaklığını arttırdığını göstermektedir.

Sentezlenen kopolimerlerden hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme kopma (stres-strain) ölçümleriyle belirlendi. Örneklerin elastik modülü, kopma dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri tespit edildi. Sonuçlara göre yumuşak faz içeriğinin artmasıyla modülde ve kopma mukavemetinde azalma; kopma anındaki uzamada ise artma meydana geldiği görüldü. Bu durum sert ve yumuşak segmentlerin oranının TPE'lerin mekanik özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Mekanik özellikleri kıyaslayabilmek için yüksek molekül ağırlıklı polioller yerine düşük molekül ağırlıklı polioller kullanılarak termoplastik poliüretan sentezi de yapıldı. Bu amaçla daha kısa süreli polimerleşme ile 2600 g/mol molekül ağırlığına sahip polyester sentezlendi. Elde edilen sonuçlara göre malzemelerin hem Young modülü hem de kopma uzaması daha yüksek olduğu görüldü. Bu sonuç poliüretan sentezinde kullanılacak olan uzun zincirli poliölün molekül ağırlığının, TPU'nun mekanik özelliklerini etkilediğini göstermektedir. Poliöl zincir boyu kısaldıca üretan sert segmentleri arasındaki H-bağları malzemenin sertliğini ve mekanik özelliğini arttırdı.

Polimerik filmlerle kaplı alüminyum plakalara sertlik, parlaklık, darbe, LOI ve yapışma testleri yapıldı.

Sertlik testi ölçümü sonuçlarına göre malzemelerdeki PTHF oranı arttıkça sertlik azalmıştır. Çünkü yumuşak malzemedeki salınım süresi daha kısa olmaktadır.

Kaplama yüzeyinin parlaklığı 60° lik açı ile ölçülmüştür. Sonuçlara göre fosfin oksit miktarı arttıkça parlaklık artmıştır.

Tüm kaplanmış alüminyum plakalara önden 25 cm' den 1 kg' lık darbe testi uygulanmıştır. Hiçbir plakanın kaplamasında deformasyona rastlanmamıştır.

Yapışma sonuçlarına göre kaplama malzemesinin alüminyum test plakalarının yüzeyine iyi yapıştığı tespit edilmiştir.

LOI testi sonuçlarına göre fosfin oksit içermeyen malzemenin LOI değeri en düşüktür. Malzemelerin fosfin oksit miktarının atmasıyla LOI değerleri artmıştır. Genel olarak, LOI değeri 25'ten büyük malzemeler yani, yanmaları için % 25 O₂ gereken malzemeler, havada kendi kendini söndüren malzemeler olarak kabul edilmektedir. Buna göre elde edilen sonuçlar alev geciktirici özelliğin sağlandığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Sadhan K. De.; White J. R.: ‘*Rubber Technologist’s Handbook*’, United Kingdom, (2001) 87
- [2] Drobny, J. G.: ‘*Handbook of Thermoplastic Elastomers*’, Prag, Çek Cumhuriyeti, (2007) 2
- [3] <http://www.polimernedir.com/kutuphane/>, (2011)
- [4] Erman, B., and Mark, J.E.; ‘*Science and Technology of Rubber*’, 2nd edition, San Diego, CA, (1994) 190
- [5] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/182081/elastomer>, (2011)
- [6] Holden, G.; ‘*Understanding Thermoplastic Elastomers*’ Hanser Publishers, Munich, (2000) 9
- [7] <http://www.en-plast.com/tr/termoplastik-elastomerlere-giris/>, (2011)
- [8] Kear, K. E.; ‘*Developments in Thermoplastic Elastomers*’, Volume 14, Number 10, (2003) 7
- [9] Zhou, R; Burkhart; T: ‘*Thermal and mechanical properties of poly(ether ester)-based thermoplastic elastomer composites filled with TiO₂ nanoparticles*’, *Springer Science*, 46 (2010) 2281
- [10] Adams R.K.; Hoeschelle G.K.; Witsiepe, W.K.: ‘*Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review*’, Munich, (1987) 164
- [11] Adams R.K.; Hoeschelle G.K.; Witsiepe W.K.; ‘*Thermoplastic Elastomers*’, 3rd edition Munich, (2004) 183
- [12] ‘*Ullmanns’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*’, vol. A 23, chapter 7, Weinheim, Germany, (1993) 334
- [13] Hoeschelle G.K.; ‘*Chimia* 28’, (1974) 544
- [14] Hagashiyama A.; Yamamoto Y.; Chujo R.; Wu M.: ‘*Polymer*’, (1992) 1345
- [15] Slonecki J.; ‘*Polimery*’ (1992) 19
- [16] Sheridan T.W.; ‘*Handbook of Thermoplastic Elastomers*’, Van Nostrand Reinhold, New York, (1988) 183
- [17] Cella R.J.: ‘*J. Polym. Sci. Symp.*’, (1973) 727
- [18] Aleksandrovi, V.; Djonlagı J.: ‘*Synthesis and characterization of thermoplastic copolyester elastomers modified with fumaric moieties*’, *J.Serb.Chem.Soc.* , 66 (2001) 139

- [19] Cöbek, M.; Ezderiş, A.: ‘*polimerler 1*’, İstanbul, (1999) 201
- [20] Szymczyk, A.; Senderek, E.; Nastalczyk, J.; Roslaniec, Z.: ‘*New multiblock poly(ether-ester)s based on poly(trimethylene terephthalate) as rigid segments*’, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 436
- [21] Szymczyk, A.: ‘*Structure and properties of new polyester elastomers composed of poly(trimethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide)*’, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 2653
- [22] Sivaraman, P.; Manoj, N.R.; Barman, S.; Chandrasekhar, L.; Mishra, V.S.; Samui, A.B.; Chakraborty, B.C.: ‘*Thermoplastic copolyether ester elastomer toughened polycarbonate blends 2. Thermal and rheological studies*’, *Polymer Testing*, 23 (2004) 645
- [23] Pepic, D.; Zagar, E.; Zigon, M.; Krzan, A.; Kunaver, M.; Djonlagic, J.: ‘*Synthesis and characterization of biodegradable aliphatic copolyesters with poly(ethylene oxide) soft segments*’, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 904
- [24] Zhang, Y.; Feng, Z.; Feng, Q.; Cui, F.: ‘*The influence of soft segment length on the properties of poly(butylene terephthalate-co-succinate)-b-poly(ethylene glycol) segmented random copolymers*’, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 1297
- [25] Kricheldorf, H.; Wollheim, T.; Koning, C.; Buning, H.; Altstadt, V.: ‘*Thermoplastic elastomers poly(ether ester imide) based on 1,4-diaminobutane, trimellitic anhydride, 1,4-dihydroxybutane and poly(tetramethylene oxide) diols*’, *Polymer*, 42 (2001) 6649
- [26] Pesetskii, S.S.; Jurkowski, B.; Olkhov, Y.; Olkhova, O.; I.; Storozhuk, Mozheiko, U.: ‘*Molecular and topological structures in polyester block copolymers*’, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 2187
- [27] Yao, C.; Yang, G.: ‘*Crystallization, and morphology of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene oxide terephthalate) segmented block copolymers*’, *Polymer* 51 (2010) 1516
- [28] Fray, M.; Altstadt, V.: ‘*Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 1. Stepwise increasing load testing of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers*’, *Polymer*, 44 (2003) 4635
- [29] Lazare, L.; Billingham, N.C.: ‘*Solubility of a UV-stabiliser in some poly(ester-block-ether) copolymers*’, *Polymer*, 42 (2001) 1001

- [30] Audrey, A. D.; Claase, M. B.; Sleijster, W. J.; Bruijn, J. D.; Grijpma, D. W.; Feijen, J.: "Design of segmented poly(ether ester) materials and structures for the tissue engineering of bone" *Journal of Controlled Release*, 78 (2002) 175
- [31] Skafidas, D.; Kalfoglou, N.: "Property-composition dependence of poly(ethylene terephthalate)/poly(ether ester) blends" *Polymer*, 38 (1996) 1057
- [32] Meckel, W.; Goyert, W., and Wieder, W.: "Thermoplastic Elastomers," 2nd edition, Munich, (1996) 17
- [33] Rogulska, M.; Podkomcielny, W.; Kultys, A.; Pikus, S.; Posdzik, E.: "Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI", *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1786
- [34] Tamer N.: "Termoplastik Poliüretan Hazırlanması Ve Polimer Harmanlarında Kullanımı" *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2007) 5
- [35] Schollenberger, C.S., and Dinbergs, K.: "J.Elastoplastics," (1973) 222
- [36] Schollenberger, C.S., and Dinbergs, K., "Polym. Repr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.," (1979) 532
- [37] Ojha, U.; Kulkarni, P.; Faust, R.: "Synthesis and characterization of novel biostable polyisobutylene based thermoplastic polyurethanes", *Polymer*, 50 (2009) 3448
- [38] Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K.: "The synthesis and characterization of new thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic-aromatic chain extenders", *European Polymer Journal*, 45 (2009) 2629
- [39] Saçak, M.: "Polimer Kimyası", Ankara (2004) 182
- [40] Wang, T.; Huang, F.: "Preparation and characterization of novel thermoplastic elastomers by step/chain transformation polymerization", *Polymer*, 41 (2000) 5219
- [41] Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K.: "The synthesis and characterization of new thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic-aromatic chain extenders", *European Polymer Journal*, 45 (2009) 2629

- [42] Krol,P.; ‘’ Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers’’, *Progress in Materials Science* , 52 (2007) 915
- [43] Zhang,Y.; Feng, Z.;Feng, Q.; Cui F.: ‘’ Preparation and properties of poly(butyleneterephthalate-co-cyclohexanedimethyleneterephthalate)-b-poly(ethylene glycol) segmented random copolymers’’, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (2004) 559
- [44] <http://www.poliuretanos.com.br>, (2011)
- [45] Larraz, L.; d’Arlas., B.; Terejak, A.; Ribes.; A.; Mondragon, I.; Eceiza,A.: ‘’ Synthesis and microstructure–mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL–PTHF–PCL block copolymer as soft segment’’, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 2096
- [46] Frick, A.; Rochman, A.: ‘’Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis’’,*Polymer Testing*, 23 (2004) 413
- [47] Inonescu,M.: ‘’*Chemistry And Technology Of Polyols For Polyurethanes*’’, rapra technology, (2005) 31
- [48] http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/index.html, (2011)
- [49] Hoşgör, Z.: ‘’UV-Işınları ile sertleşebilen fosfin oksit bazlı reçinelerin sentezi, karakterizasyonu ve sol-jel kaplamalarda kullanımı’’, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2004) 66
- [50] Spontak, R.; Patel,N.: ‘’ Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications’’, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5 (2000) 334
- [51] Kayaman-Apohan, N.; Demirci., R.; Cakir, M. ; Gungor A.: ‘’ UV-curable interpenetrating polymer networks based on acrylate/vinylether functionalized urethane oligomers’’, *Radiation Physics and Chemistry*, 73 (2005) 254
- [52] Pinto,U.; Visconte,L.; Gallo,J.; Nunes,R.: ‘’ Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH)’’, *Polymer Degradation and Stability*, 69 (2000) 257
- [53] Špírková,M.; Pavlic’evic’,J.; Strachota,A.; Poreba,R.; Bera,O.; Kaprálková, L.; Baldrian, J.; Šlouf,M.; ‘’ Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition–property relationship’’, *European Polymer Journal*, 47 (2011) 959

- [54] Vlad, S.; Oprea, S.: "Evaluation of rheological behaviour of some thermoplastic polyurethane solution" *European Polymer Journal*, 37 (2001) 2461
- [55] Vipin P. J.: "Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers", *PhD Thesis*, University Of Pune, India, (2009) 6
- [56] Qi, H.J.; Boyce, M.C.: "Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes", *Mechanics of Materials*, 37 (2005) 817
- [57] Koleske, J.: "Paint and coating testing manual", Philadelphia, (1995) 90
- [58] Heinrich, G.: "Advanced Rubber Composites" Germany, (2010) 220
- [59] Yamashita, H.; Nakano, Y.: "Polyester: Properties, Preparation And Applications", Nova Science Publishers, New York, (2008) 3
- [60] Scheirs, J.; Long, T.: "Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters", Australia, (2003) 32
- [61] Sonnenschein, M.F.; Guillaudeu S.J.; Landes, B.; Wendt, B.: "Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes", *Polymer*, 51 (2010) 3685
- [62] Palanivelu, K.; Sivaraman, P.; Dasaratha Reddy M.: "Studies on thermoplastic polyurethane toughened poly(butylene terephthalate) blends", *Polymer Testing*, 21 (2002) 345
- [63] Edlund, U.; Albertsson, A.: "Polyesters based on diacid monomers", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55 (2003) 585
- [64] ÖZ, M.K.: "Yanmaya Karşı Dirençli (Fr) Ve Katyonik Boyalarla Boyanabilen (Cd) Polyester Üretimi Ve Bu Polyesterin Elyaf Prosesi", *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, (2006) 7
- [65] Troitzsch, J.H.: "Overview of flame retardants", *Chimica Oggi/Chemistry Today*, (1998) 16
- [66] Hua Du, X.; Wang, Y.; Chen, X.; Tang, X.: "Properties of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester/poly(ethylene terephthalate) blends", *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005) 52
- [67] Buckley, C.P.; Prisacariu, C.; Martin, C.: "Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure", *Polymer*, 51 (2010) 321

EKLER

EK-I

Poliüretan Sentezinde Kullanılacak TMP/TDI Reçine Miktarının Hesaplanması:

Bölüm III.3.8’ de anlatılan şekilde izosiyanat (NCO) tayini yapıldı. İzosiyanat oranı % 13 olarak tayin edildi. Kullanılan reçine %75 katı içermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda aşağıdaki şekilde hesaplama yapıldı:

-Kullanılacak polyester poliolün OH sayısı = 11,19 mg. KOH/ gr.

-1 mol OH 56100 mg KOH harcar buna göre,

11,19 mg. KOH için $1,995 \times 10^{-4}$ mol OH gerekir. (1 gr. polimer için)

-100 gr. reçine içinde 13 gr. NCO vardır.

-NCO=42 gr/mol ise;

13 gr. NCO =0.309 mol NCO içerir.

-Hazırlanacak kaplamalarda OH/ NCO = 1 alınmıştır. Buna göre, **1 gr. polyester poliol** alındığında;

$1,912 \times 10^{-4}$ mol NCO gerekir.

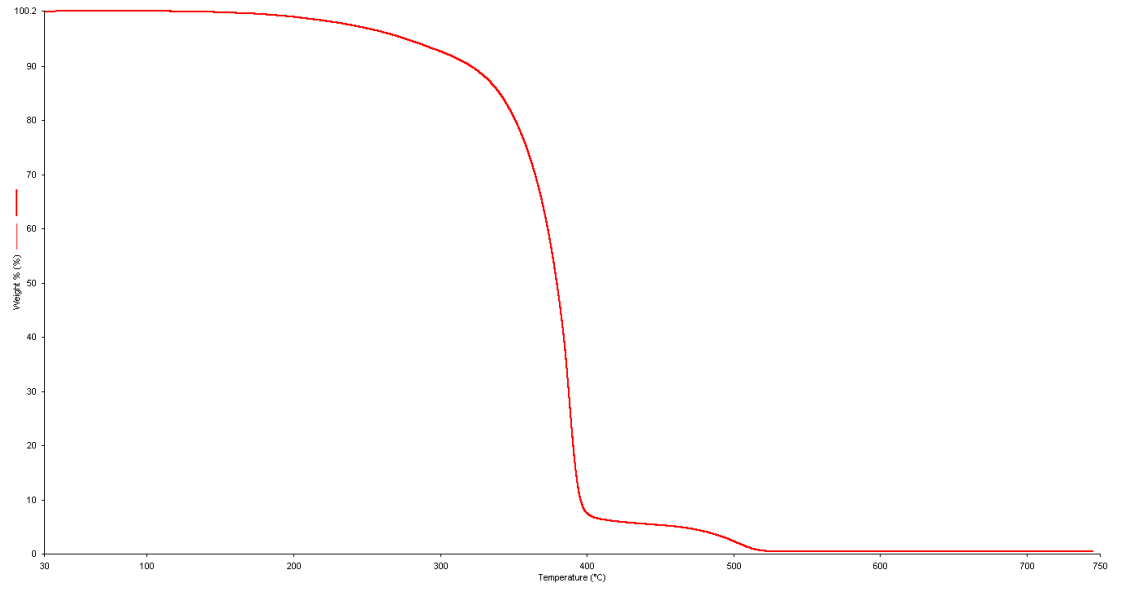
100 gr. reçine içinde 0,309 mol NCO olduğu için

0,065 gr NCO kullanılması gerekir.

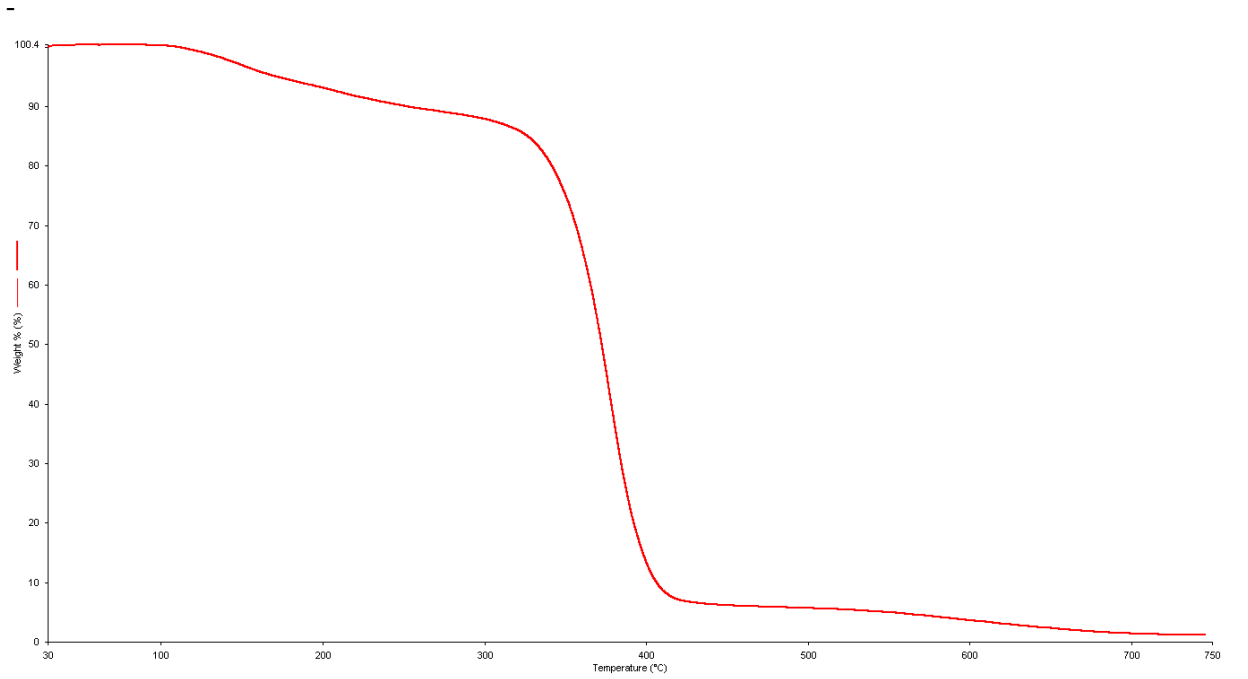
-Kullanılan reçine % 75 katı içerdiği için;

$0,065 \times \frac{100}{75} = \mathbf{0,086 \text{ gr. TMP/TDI reçine}}$ kullanılır.

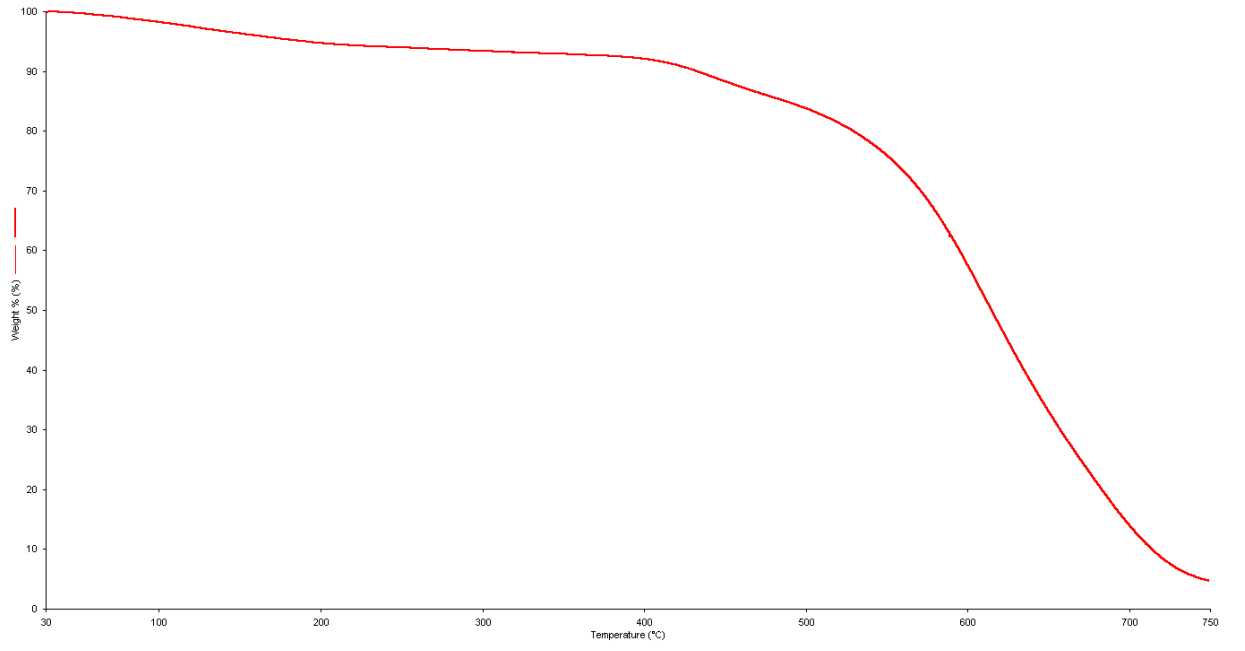
EK-II



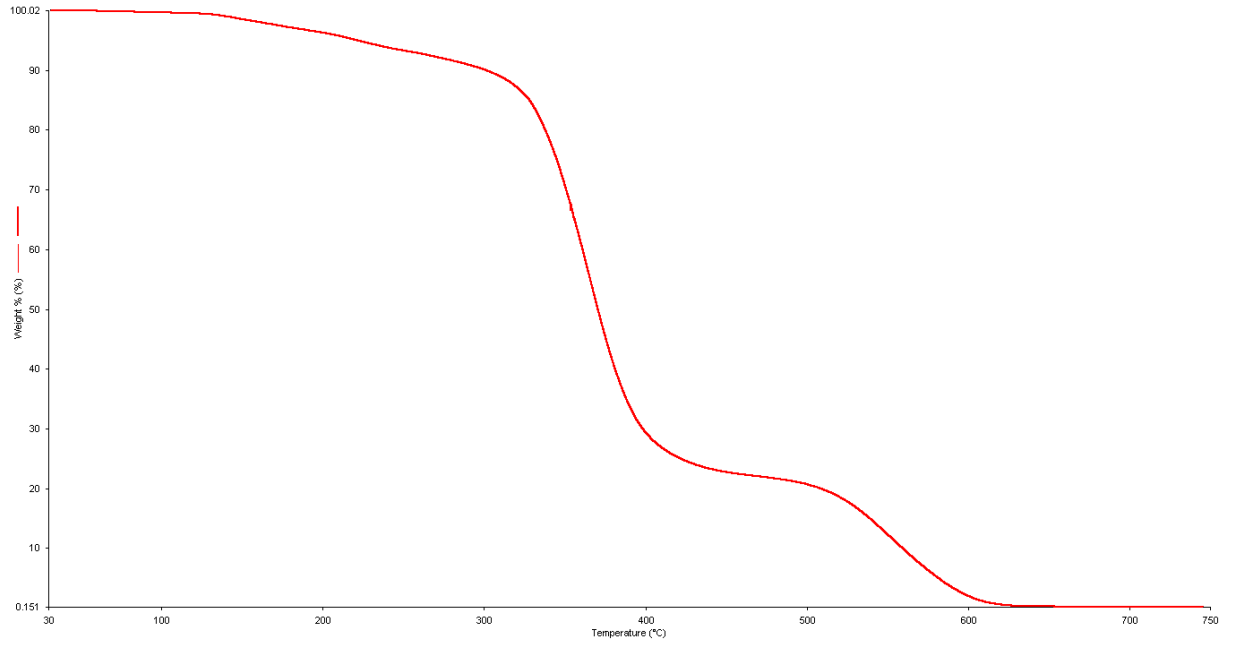
EK II-Şekil 1 TGA grafiği TPE-E-1



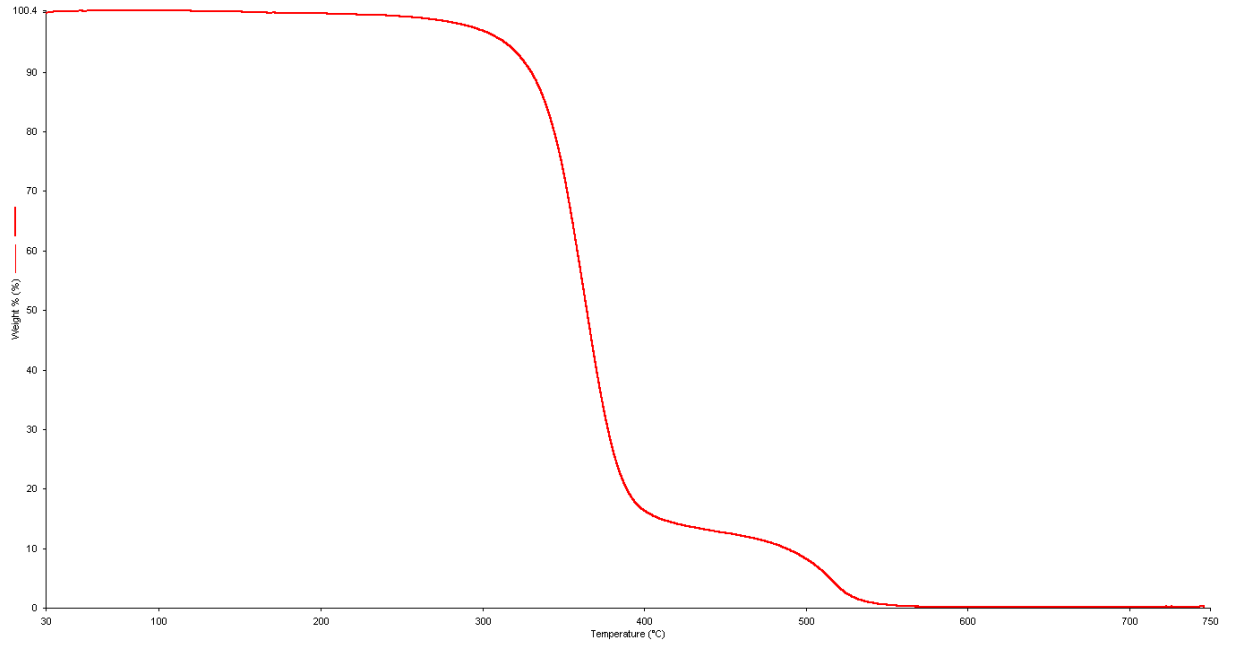
EK II-Şekil 2 TGA grafiği TPE-E-3



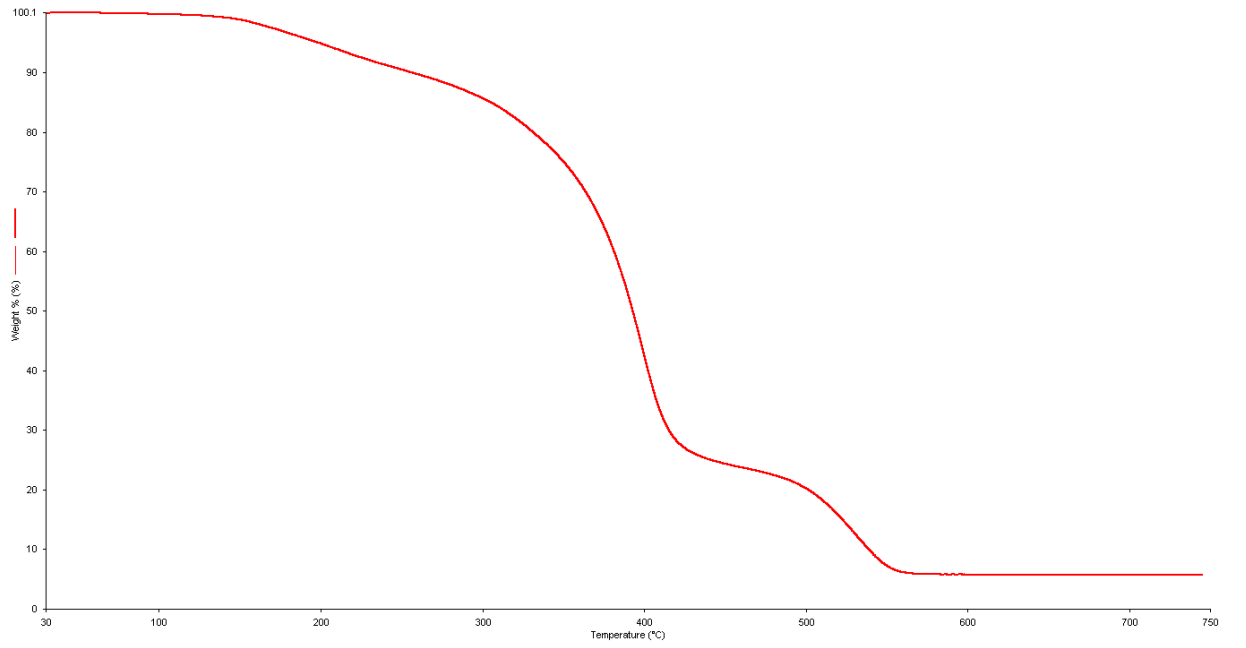
EK II-Şekil 3 TGA grafiği TPE-E-4



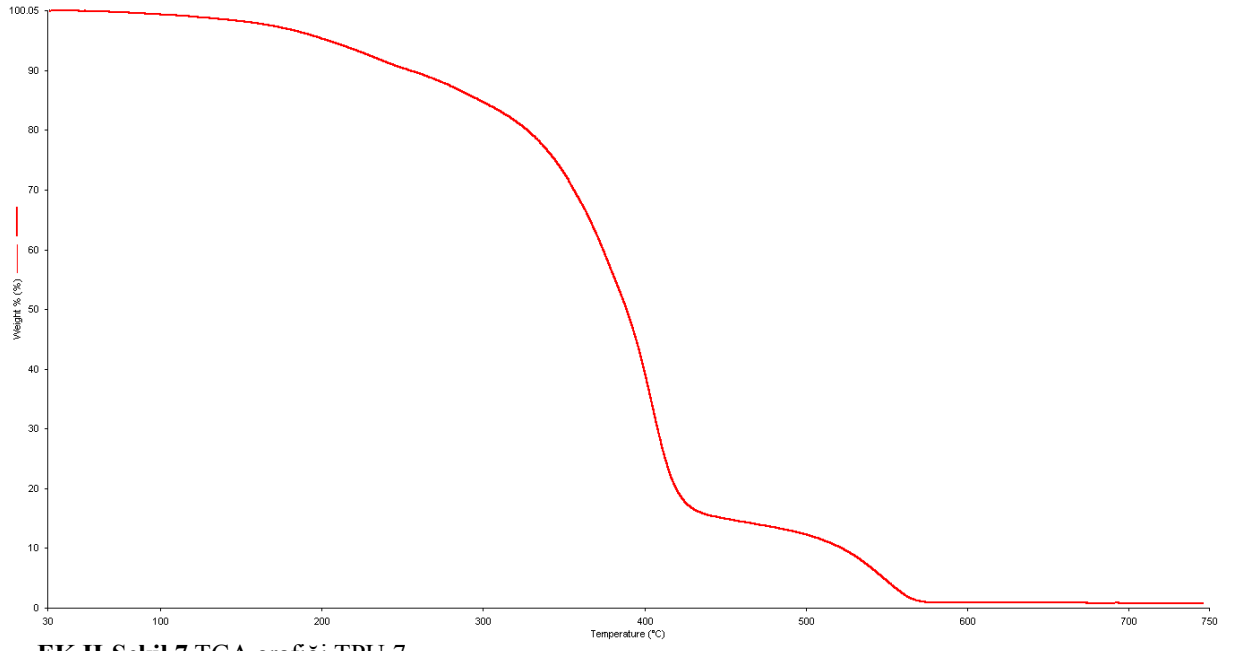
EK II-Şekil 4 TGA grafiği TPE-E-5



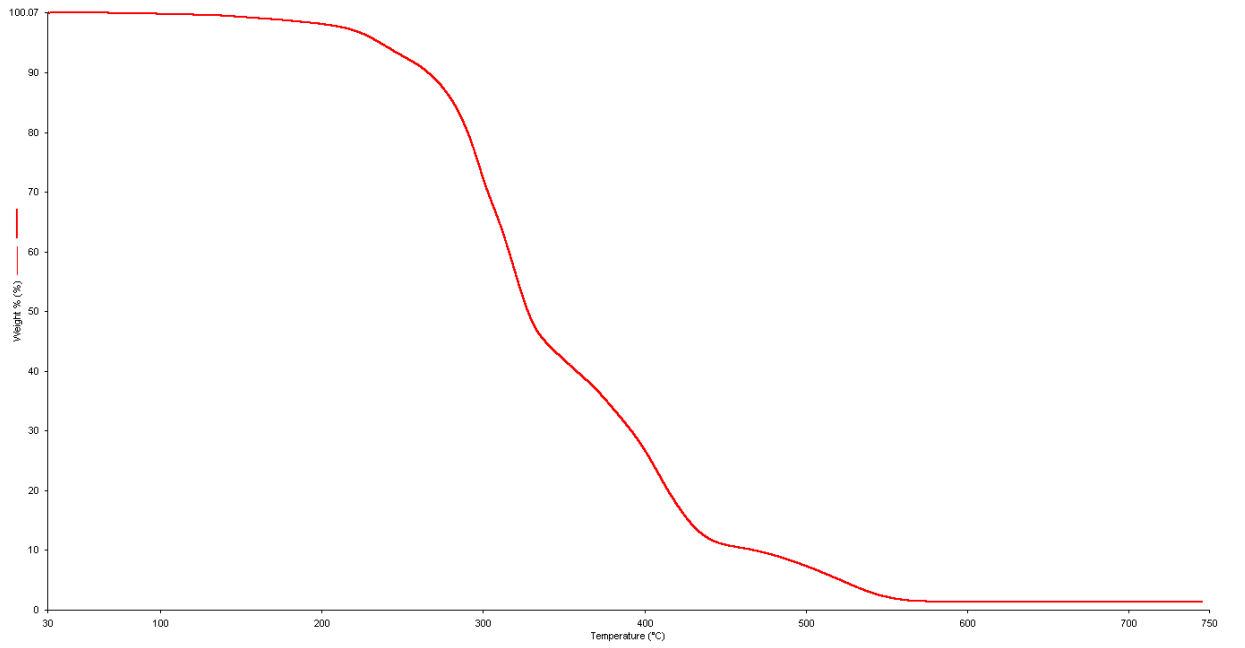
EK II-Şekil 5 TGA grafiği TPEE-6



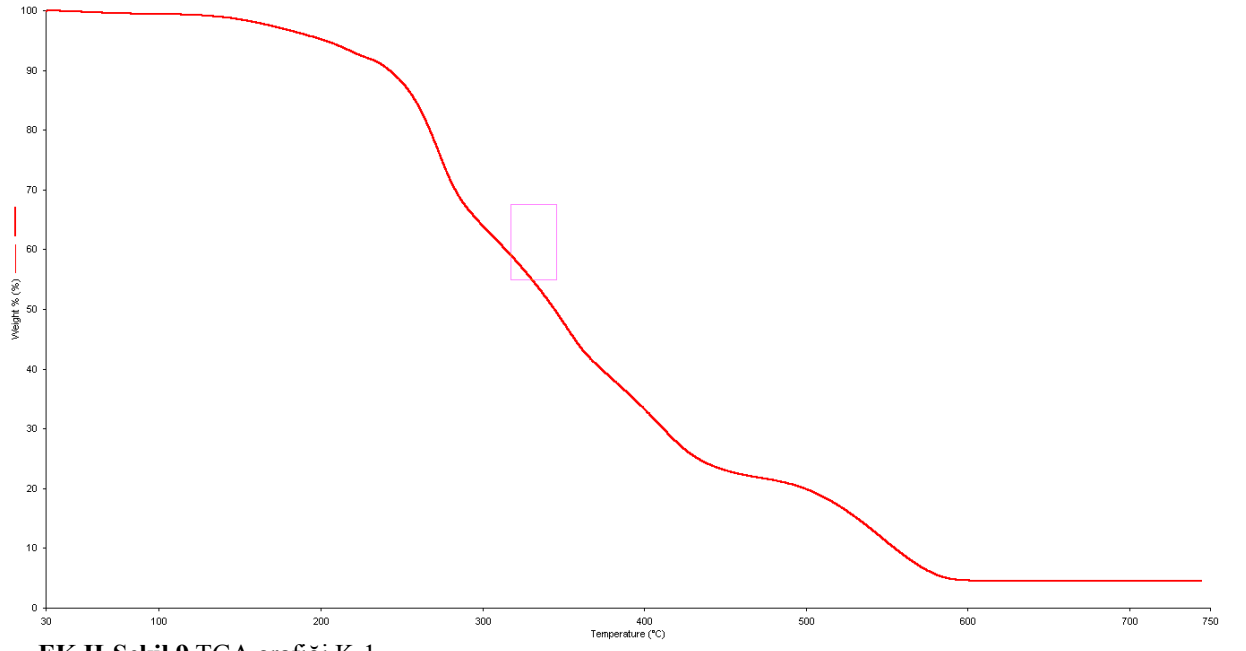
EK II-Şekil 6 TGA grafiği TPE-E-7



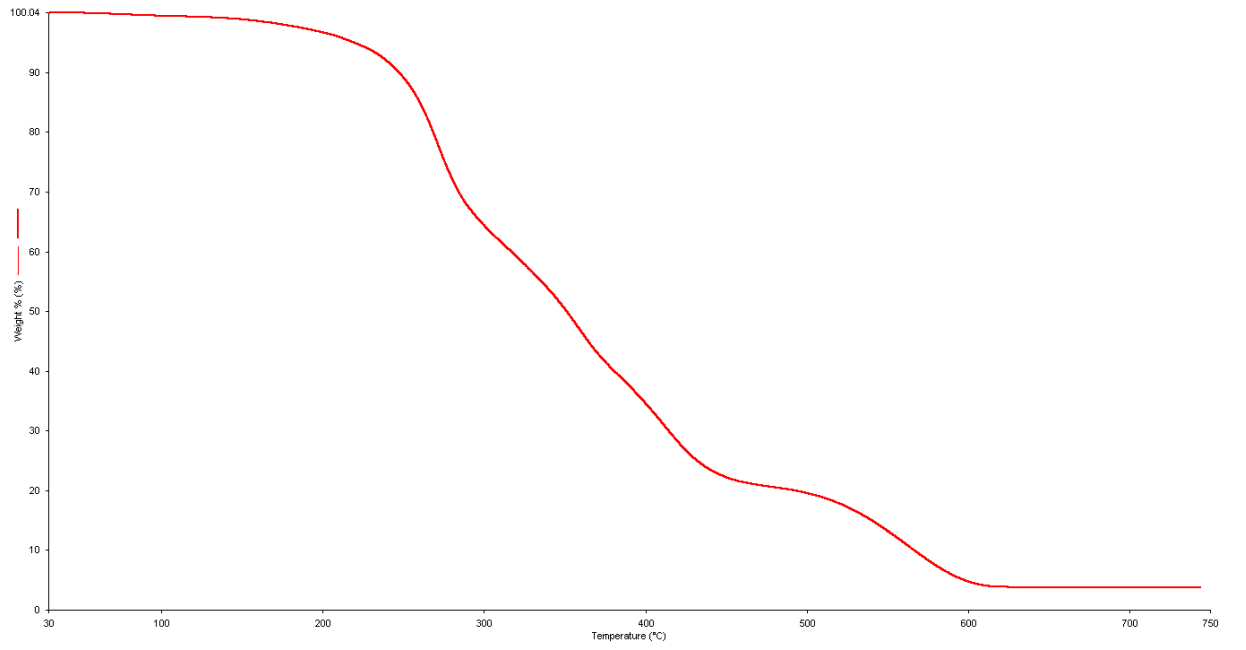
EK II-Şekil 7 TGA grafiği TPU-7



EK II-Şekil 8 TGA grafiği TPU-9



EK II-Şekil 9 TGA grafiği K-1



EK II-Şekil 10 TGA grafiği K-2

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında İstanbul'da dünyaya geldi. Lise eğitimini Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. Aynı yıl Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya Bölümü'ne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.