

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GLİSERİN-HEMA₃ ÇAPRAZ BAĞLAYICI SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÜRETAN DİAKRİLAT
BERABERİNDE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN MEKANİK
ANALİZLERİ

Yeliz YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Demet KARACA BALTA

Ağustos, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GLİSERİN-HEMA₃ ÇAPRAZ BAĞLAYICI SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÜRETAN DİAKRİLAT
BERABERİNDE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN MEKANİK
ANALİZLERİ**

Yeliz YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 08.08.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümü Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Demet KARACA BALTA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Demet KARACA BALTA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Binnur TEMEL
Bezmialem Vakıf Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Demet KARACA BALTA sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Gliserin bazlı çapraz bağlayıcının sentezi, karakterizasyonu ve üretilen diakrilat beraberinde hazırlanan kaplamaların mekanik analizleri başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Yeliz YILMAZ

İmza



Aileme
Ve
Biricik kızıma

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmam süresince bana her türlü yardımda bulunan, bana yol gösteren, kızım Rüya doğduktan sonra tezimi tamamlamam için her türlü yardım ve desteği sunan, çok sevgili canım hocam Prof.Dr. Demet KARACA BALTA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda desteğini esirgemeyen, laboratuvar çalışmalarımda bana çok yardımcı olan Arş.Gör.Deniz KILIÇ ve Pınar ÖZKER' e teşekkürlerimi iletiyorum.

Tezimi tamamlarken DMA ile Tg analizlerini yapmama yardımcı olan Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü' nden Prof. Dr. Gökhan TEMEL' e teşekkürlerimi iletiyorum.

Ve DSC analizlerindeki veri ve destekte bulunan Bezmialem Vakıf Üniversitesi Farmasötik Kimya Bölümü' nden Prof.Dr. Binnur TEMEL hocama çok teşekkür ediyorum.

Bana inanan, beni cesaretlendiren, bu yolda yanımda olan canım eşim Oğuzhan YILMAZ'a teşekkür ediyorum.

Benimle her zaman gurur duyan, başaracağıma inanan, her türlü desteği sunan canım aileme çok teşekkürler.

Son olarak, hamileyken bu zorlu yolda derslerimi verirken yanımda olan doğduktan sonra ise tezimi tamamlarken bana güç veren, benimle okula gelip giden çok sevdiğim canım kızım Rüya YILMAZ'a teşekkürlerimi iletiyorum.

Yeliz YILMAZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	17
1.1 Literatür Özeti	17
1.2 Tezin Amacı	19
1.3 Hipotez	19
2 GENEL BİLGİLER	20
2.1 Işık ve Elektromanyetik Spekturum.....	20
2.2 Lambert Beer Yasası	22
2.3 Elektronik Geçişler	23
2.4 Uyarılmış Hallerin Oluşumu	25
3 POLİMER	27
3.1 Polimer	27
3.2 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	27
3.3 Poliüretan Sentezi	32
3.4 Polimerizasyon Reaksiyonları.....	33
3.5 UV ile Kürleşme	38
3.6 Curtis Yeniden Düzenlenme Reaksiyonları	40
4 POLİÜRETAN KAPLAMALAR	43
5 DENEYSEL	45
5.1 Kullanılan Kimyasallar	45
5.2 HEMA-Açıl Klorür Sentezi	46
5.3 HEMA-Açıl Klorür'ün Azidlenmesi	47
5.4 Gliserin HEMA ₃ Sentezi	49
5.5 Gliserin HEMA ₃ kullanılarak UV Kürleştirme ile Üretan Diakrilat Beraberinde Çapraz Bağ Oluşumu	51
5.6 Elde Edilen Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklığının DMA ile Ölçülmesi	53
5.7 Çekme Test Ölçümleri	54

5.8 Gliserin HEMA ₃ kullanılarak UV Kürleştirme ile HEMA Beraberinde Çapraz Bağ Oluşumu ve DSC Beraberinde Termal Analizleri	56
5.9 HEMA ile Elde Edilen Kaplamaların Şişme Deneylerinin Gerçekleştirilmesi ..	62
6 SONUÇ VE ÖNERİLER	70
KAYNAKÇA	71
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	74



SİMGE LİSTESİ

ϵ	Molar Absorbtivite Katsayısı
l	Optik Yolun Uzunluğu
c	Absorplayan Malzemenin Konsantrasyonu
I_0	Gelen Işığın Yoğunluğu
I	Geçen Işığın Yoğunluğu
A	Süre sonundaki ağırlık
A_0	İlk halinin ağırlığı



KISALTMA LİSTESİ

CDCl ₃	Dötorlenmiş Kloroform
DMA	Dinamik Mekanik Analizi
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
F-TIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GMA	Glisidil metakrilat
HEMA	Hidroksietil Metakrilat
HDDA	1,6 Hekzandiol Diakrilat
HMM	Heksametilol-melamin
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
PHEMA	Polihidroksi Etil Metakrilat
PPG	Polipropilenglikol
POCl ₃	Fosfor Oksit Klorür
PU	Poliüretan
SEM	Elektron Taramalı Mikroskop
TPGDA	Tripropilen Glikol Diakrilat
TEGDA	Tetraetilen Glikol Diakrilat
TRPGDA	Tripropilen Glikol Diakrilat
TMPTA	Trimetilol propan triakrilat
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TEMED	N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin
VOC	Uçucu organik bileşikler

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik Spektrum.....	20
Şekil 2.2 a) Temel halde orbitallerin enerji diyagramı (b) Temel hal ve uyarılmış halin enerji diyagramı	24
Şekil 2.3 Jablonski Diyagramı.....	25
Şekil 3.1 Polimerizasyon Tepkimesi	27
Şekil 3.2 Doğal ve Sentetik Polimerler	28
Şekil 3.3 Yapılarına göre Polimerler	29
Şekil 3.4 Bağ Yapısına Göre Polimerler	30
Şekil 3.5 Amorf ve Kristalin Yapılar.....	30
Şekil 3.6 Termoplastik Polimer	31
Şekil 3.7 Termoset Polimerler	32
Şekil 3.8 Poliüretan Sentezi.....	32
Şekil 3.9 Benzoil Oksi Radikal Oluşumu.....	34
Şekil 3.10 İlk Monomerik Aktif Merkez Oluşumu	34
Şekil 3.11 Poliakrilamid Radikal Oluşumu	35
Şekil 3.12 Radikal Katılma Polimerizasyonunda Gözlenebilecek Sonlanma Tepkimeleri.....	36
Şekil 3.13 Kondenzasyon Tepkimelerine Örnek Gruplar	37
Şekil 3.14 Kondenzasyon Tepkimelerine Örnek Diğer Gruplar	38
Şekil 3.15 Curtius yeniden düzenleme mekanizması (a).....	41
Şekil 3.16 Curtius yeniden düzenleme mekanizması (b)	42
Şekil 5.1 HEMA-Açıl Klorür Sentezi.....	46
Şekil 5.2 Karşılaştırmalı olarak HEMA ve HEMA-Açıl Klorür' ün FT-IR spektrumları.	47
Şekil 5.3 HEMA-Açıl Klorürün Azidlenmesi	48
Şekil 5.4 HEMA-Azid' in FT-IR spektrum.....	48
Şekil 5.5 Gliserin-HEMA ₃ Sentezi	49
Şekil 5.6 Gliserin-HEMA ₃ ' ün CDCl ₃ ' teki ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 5.7 Gliserin-HEMA ₃ ' ün FT-IR spektrumu	50
Şekil 5.8 Formülasyonlarda kullanılan Üretan diakrilat izomer karışımı	52
Şekil 5.9 Kürleşme Aşamaları	52
Şekil 5.10 Farklı oranlarda Gliserin-HEMA ₃ içeren formülasyonların Tan Delta grafikleri.....	53

Şekil 5.11 Farklı konsantrasyonlarda Gliserin-HEMA ₃ kullanılarak hazırlanan kaplamaların gerilim-%uzama eğrileri	54
Şekil 5.12 HEMA beraberinde farklı konsantrasyonlarda Gliserin-HEMA ₃ kullanılarak hazırlanan kaplamaların görüntüleri	58
Şekil 5.13 %0,1 Çapraz Bağlayıcı İçeren Kaplama Örneğinin Tg Ölçümü	59
Şekil 5.14 %0,5 Çapraz Bağlayıcı İçeren Kaplama Örneğinin Tg Ölçümü	59
Şekil 5.15 %1 Çapraz Bağlayıcı İçeren Kaplama Örneğinin Tg Ölçümü	60
Şekil 5.16 %2 Çapraz Bağlayıcı İçeren Kaplama Örneğinin Tg Ölçümü	60
Şekil 5.17 %5 Çapraz Bağlayıcı İçeren Kaplama Örneğinin Tg Ölçümü	61
Şekil 5.18 %20 Çapraz Bağlayıcı İçeren Kaplama Örneğinin Tg Ölçümü	61
Şekil 5.19 Ağırlıkça %0,1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği.....	62
Şekil 5.20 Ağırlıkça %0,5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği.....	63
Şekil 5.21 Ağırlıkça % 1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği.....	63
Şekil 5.22 Ağırlıkça % 2 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği.....	64
Şekil 5.23 Ağırlıkça % 5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği.....	64
Şekil 5.24 Ağırlıkça % 20 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği.....	65
Şekil 5.25 Ağırlıkça %0,1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği.....	66
Şekil 5.26 Ağırlıkça %0,5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği.....	66
Şekil 5.27 Ağırlıkça %1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği.....	67
Şekil 5.28 Ağırlıkça %2çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği.....	67
Şekil 5.29 Ağırlıkça %5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği.....	68
Şekil 5.30 Ağırlıkça %20 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği.....	68

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kaplamaların temel bileşenleri	38
Tablo 5.1 Kullanılan kimyasallar ve formülleri	45
Tablo 5.2 Üretan Diakrilat Beraberinde Hazırlanan Formülasyonlar	51
Tablo 5.3 Farklı konsantrasyonlarda Gliserin-HEMA ₃ kullanılarak hazırlanan kaplamaların mekanik ölçüm değerleri	56
Tablo 5.4 HEMA Beraberinde Hazırlanan Formülasyonlar	57



GLİSERİN-HEMA₃ Çapraz Bağlayıcı Sentezi, Karakterizasyonu ve Üretan Diakrilat Beraberinde Hazırlanan Kaplamaların Mekanik Analizleri

Yeliz YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Demet KARACA BALTA

Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen önemli bir durumu oluşturur. Çapraz bağlı olan bir polimer esneklik özelliğine sahip olmuş olur fakat bununla birlikte çapraz bağlanmadaki sayının artmasıyla polimer sertleşmeye başlar.

PU (poliüretan) teknolojisi günümüzde hızlı bir şekilde büyümektedir ve çok yaygın bir uygulama olarak kullanılmaktadır. Ancak PU kaplamalar genel olarak daha pahalıdır.

PU film oluşturucu özelliklerinden yararlanmak için, sentezlerde düşük maliyetli bir malzeme ile kombinasyon artık kaplama pazarında yaygın bir rutin haline geldi ve bu da yeni farklı ürünlere yol açtı. En popüler ikinci bileşenlerden biri akrilik kısımdır. Akrilik polimerler düşük çözücü ve aşınma direncine sahip olmalarına rağmen üstün su direnci, aşınma direnci, ayarlanabilir mekanik özellikler ve düşük maliyet ile bilinmektedir.

Çalışma kapsamında HEMA' dan yola çıkılarak hazırlanan HEMA-açıl azid üzerinden sentezlenen gliserin bazlı çapraz bağlayıcı yüksek verimde ve saf olarak elde edildi. Bu bağlamda ilk olarak HEMA monomerinin kullanılmasıyla okzalil klorür varlığında HEMA açıl klorür sentezi gerçekleştirildi ve açıl klorür grubunun NaN₃ ile açıl azid' e dönüştürülmesi sağlandı. Sıcakta açıl azid gruplarının izosiyanat gruplarına

dönüştüğü literatürden ve Curtius yeniden düzenlenme reaksiyonlarından bilinmektedir. Curtius yeniden düzenlenme reaksiyonundan yararlanarak gliserin beraberinde yeni bir üretilen triakrilat sentezi gerçekleştirildi. Ağırlıkça 4 farklı oranda gliserinden yola çıkarak sentezlenen üretilen triakrilat çapraz bağlayıcının kullanılmasıyla hazırlanan formülasyonlar ince kaplamalar halinde foto kürleşmeye uğratılmış ve elde edilen kaplamaların dinamik mekanik analiz (DMA) cihazının kullanılmasıyla termal analizleri ve Lloyd çekme test cihazı LF Plus ile mekanik analizleri gerçekleştirilmiştir.

Aynı zamanda sentezlenen çapraz bağlayıcının farklı oranlarında kullanılmasıyla, HEMA beraberinde UV kaplamaları elde edilip, su ve DMF içerisinde şişme deneyleri ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile termal analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer, Çapraz Bağlayıcı, Mekanik Özellikler, Üretilen triakrilat, UV kaplama

Synthesis Of Glycerin-HEMA₃ Crosslinker, Characterization and Mechanical Analysis of Coating Prepared With Urethane Diacrylate

Yeliz YILMAZ

Department of Chemistry

Physical Chemistry Programme

Master of Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Demet KARACA BALTA

Cross-linking of polymer chains constitutes an important condition affecting the physical properties of polymers. A cross-linked polymer will have flexibility, but with the increase in the number of cross-linking, the polymer begins to harden.

PU technology is growing rapidly nowadays and is used as a very common application. However, PU coatings are generally more expensive. To take advantage of the PU film-forming properties, the combination with a low-cost material in syntheses has now become a common routine in the coatings market, leading to new different products. One of the second most popular components is the acrylic part. Although acrylic polymers have low solvent and abrasion resistance, they are known for their superior water resistance, abrasion resistance, adjustable mechanical properties and low cost.

Within the scope of the study, glycerine-based crosslinker synthesized from HEMA-acyl azide prepared from HEMA was obtained in high yield and pure. In this context, firstly, HEMA acyl chloride synthesis was carried out in the presence of oxalyl chloride by using the HEMA monomer, and the acyl chloride group was converted to acyl azide with NaN_3 . It is known from the literature and Curtius rearrangement reactions that acyl azide groups

transform into isocyanate groups in heat. Utilizing the Curtius rearrangement reaction, a new urethane triacrylate synthesis was carried out with glycerin. The formulations prepared by using the synthesized urethane triacrylate crosslinker, which is based on glycerin in 4 different weights, were photocured into thin coatings and thermal analyzes of the obtained coatings were carried out using a dynamic mechanical analysis (DMA) device and mechanical analyzes were performed with the Lloyd tensile test device LF Plus.

At the same time, UV coatings of the synthesized crosslinker were obtained with HEMA ,swelling experiments in water and DMF and thermal analyzes were performed with differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Polymer, Cross linker, Mechanical properties, Urethane triacrylate, UV coatings

1.1 Literatür Özeti

HEMA, polimerleşmesi kolay viskoz bir sıvıdır. Bu çalışmada HEMA dan yararlanılarak öncelikle elde edilen Hema açıl klorür azidlenerek gliserin bazlı bir çapraz bağlayıcı elde edildi. Daha sonra sentezlenen çapraz bağlayıcılar, üretan diakrilat ile reaksiyona sokularak kaplama çalışmaları yapıldı ve dinamik mekanik analiz (DMA) cihazının kullanılmasıyla mekanik analizleri gerçekleştirildi.

Çapraz bağlı polimerler, birbirine kovalent bağ ile bağlı doğrusal zincirlerin, geri dönüşümlü olmayan kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilir. Elastik, kauçuklar vulkanizasyon işlemi yapılarak çapraz bağlanırlar. Bir polimerde çapraz bağ miktarı arttıkça çözücüdeki şişme miktarı azalır. Birden fazla çapraz bağ içeren polimerler çözücünden etkilenmezler. Aynı zamanda polimer sertleşmeye başlar, termoset yapıda bir polimer oluşur ve esnek olduğu haldeki gibi (kauçuk gibi) eski haline dönmesi zorlaşır.

Sert, Akrilik esaslı çapraz bağlayıcı sentezi yaparken başlangıç monomerleri olarak HEMA ve Glisidil metakrilat (GMA) seçilmiş ve yapılan çalışmada yapısında hidroksil grubu içeren monomere adesiv özellik kazandırarak çeşitli parametreler incelenmiştir. Reaksiyon sırasında eklenen katalizör miktarlarının reaksiyon süresi, ortam sıcaklığı gibi parametrelerinin reaksiyonun ilerlemesindeki etkisine bakıldığında ortam sıcaklığının artmasının viskoziteyi arttırmasından dolayı dönüşüm derecesini olumsuz etkilediğini gözlemlemişlerdir [1].

Kunwong ve arkadaşları; HEMA, Polipropilenglikol (PPG) ve 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) kullanarak katalizörü ise dibütil kalay (DBTDL) olan reaksiyonuyla üretan diakrilat sentezlemişlerdir. Sentezlenen üretan diakrilat oligomeri ile HDDA (1,6-heksandiol diakrilat) ve Trimetilol propan triakrilat (TMPTA) beraberinde UV ile kürlenebilen kaplama hazırlamıştır. FT-IR ve jel fraksiyonu ile kürlenme sürecini incelemişlerdir. UV arttıkça, C=C bağlarının 1635 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} dalga boyunda piklerin azaldığını görmüşlerdir. Kürlenmiş kaplama filminin jel fraksiyonunun artan radyasyon süresi ile arttığını gözlemlediler. Aynı zamanda bu kaplamaları Diferansiyel

Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak incelemişlerdir [2].

Bilen; UV ile sertleşen termal ve mekanik özellikleri bulunan ayrıca yanma geciktirici özelliği olan fosfin oksit içeren akrilat esaslı oligomer (APPO) sentezlemiştir. Üretan diakrilatı 2 basamakta sentezlemiştir. İlk olarak hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve toluen (2,4-2,6)di izosiyanat (TDI) reaksiyona sokularak sentezlenmiştir. Sentezlenen üretan diakrilat, glikoller ile reaksiyona sokularak farklı üretan diakrilat bazlı oligomerler sentezlenmiştir. Yanma geciktirici özelliği olan fosfin oksit bazlı oligomerini iki adımda sentezlemiştir. Sentezlenen reçineler, sol-jel karışımı kullanarak farklı formüllerde kaplamalar elde edilmiştir. Termal özellikleri, yapıları, mekanik özellikleri incelenmiştir. TGA, SEM ve EDS analizleri, F-TIR, ATR-IR ile inceleme yapmıştır. Ve test sonuçlarına göre elde ettikleri hibrit kaplamanın termal kararlılık kazandığını ve mekanik özelliklerinde artış olduğunu tespit etmiştir [3].

Temel ve arkadaşları, polihidroksi etil metakrilat (PHEMA) ile Nano-SiO₂'nin kimyasal modifikasyonu kimyasal modifikasyonunu gerçekleştirerek nanokompozit malzeme hazırlanmıştır. Katalizör olarak N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) kullanmışlardır. Elde edilen malzemenin kimyasal yapısı, mekanik, termal ve biyobozunur davranışları incelenmiştir. Filmlerin üzerine katılan nano takviye malzemesinin, mekanik dayanımı artırdığı, biyobozunurluk özelliğini iyileştirdiği ve ısı dayanımını en fazla miktarda nano SiO₂ ilavesi olan filmde 4 ° C artırdığını gözlemlemişlerdir [4].

Mali ve arkadaşları, yeni bir melamin-fosfat üç fonksiyonlu akrilat (MPTO), heksametilolmelaminin (HMM) ile fosfor oksit klorür (POCl₃) ile reaksiyonu sonrası HEMA ilavesi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen oligomer poliüretan diakrilat beraberinde UV ile kürlenme işlemi yapmışlardır. UV kürlenmesi sonucu oluşan filmleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) ile test etmişlerdir. Buna göre MPTO' nun mükemmel mekanik özellik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kaplama performansının MPTO' nun bu özelliği sayesinde mekanik, termal ve alev geciktirici yanlarının gelişebileceğini gözlemlemişlerdir [5].

Yılmaz ve Ozay, amino grupları ile glisidil metakrilat (GMA) arasındaki reaksiyonla silika bazlı çapraz bağlayıcı sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu çapraz bağlayıcı kullanılarak serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile ilaç taşıyıcısı sistemlerde

kullanılmak üzere p(HEMA) ve p(HEMA-co-APTMACI) hidrojelleri sentezlendi. Daha sonra sentezlenen maddeleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve FT-IR cihazları kullanılarak test etmişlerdir. Çalışma sonunda ise p(HEMA-co-APTMACI) hidrojellerinin p(HEMA) hidrojellerine göre daha iyi ilaç salımı yaptığını gözlemlediler [6].

1.2 Tezin Amacı

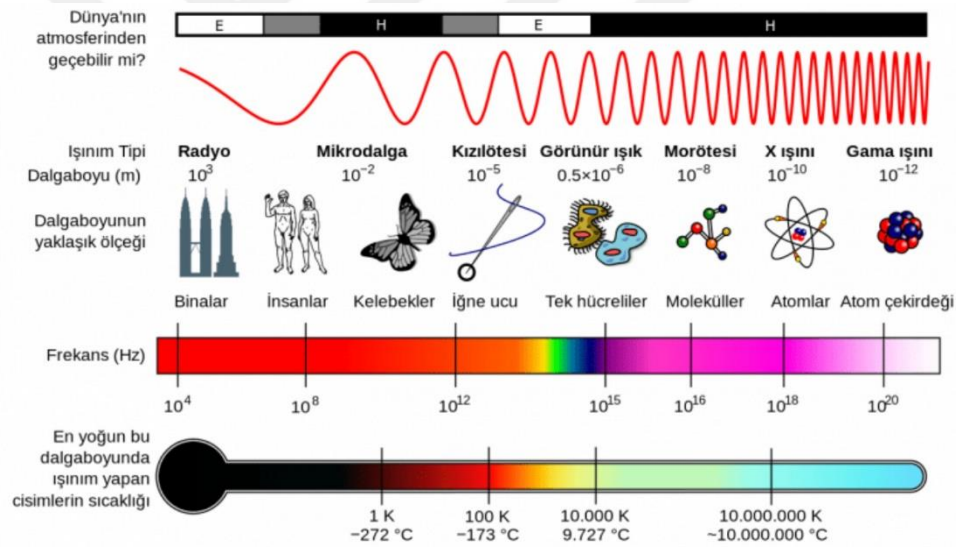
Çalışılan yüksek lisans tezinin amacı tıbbi kimyada antibakteriyel ajanların üretilmesi ve kanseri tedavi eden ilaçların üretilmesinde sıklıkla kullanılan Curtius yeniden düzenlenmesi reaksiyonu beraberinde gliserinden yola çıkarak yeni bir üretan triakrilat çapraz bağlayıcı yapısının sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. Sentezlenen çapraz bağlayıcının mono akrilat olan HEMA ve di akrilat olan üretan diakrilat beraberinde UV kaplamalarının elde edilmesi ve elde edilen bu kaplamaların termal ve mekanik analizlerinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bununla beraber HEMA ile sentezlenen p(HEMA) jellerinin su ve DMF içerisindeki jel davranışlarının şişme deneyleri ile gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tezde ortaya konulmak istenen Curtius yeniden düzenlenmesi reaksiyonu beraberinde gliserinden yola çıkarak çevre dostu yeni bir üretan triakrilat yapısı sentezlemektir. Tasarlanan üretan triakrilat çapraz bağlayıcısının tekli ve çoklu akrilatlar beraberinde elde edilen UV kaplamalarının termal ve mekanik özelliklerinde iyileştirmeler ortaya koyacağı varsayımında bulunulmuştur.

2.1 Işık ve Elektromanyetik Spektrum

Işık; görünür bölgede veya görünür bölgede olmayan dalgalı boylarında yayılan elektromanyetik bir radyasyondur. J.C Waxwell tarafından ışık ışınlarının elektromanyetik dalga yapısı keşfedildi [7]. 400-700 nm dalgalı boyu arasında elektromanyetik spektrumunda (Şekil 2.1) görünür ışık bulunur. Issac Newton ise spektrumu gözlemleyen ilk kişidir [8].



Şekil 2.1 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrumunu daha iyi anlayabilmek için dalga, dalga boyu, frekans gibi terimlerin ne olduğunu anlamamız gerekmektedir.

$$E = h \cdot n \text{ ve } l = c / n$$

$$E = hc / l$$

Burada c ışık hızı, h planck sabiti, λ dalgaboyu, n frekans ve E ise foton enerjisidir. Yüksek frekansa sahip elektromanyetik dalgalar yüksek enerjiye sahiptirler ama aynı zamanda en kısa dalga boyuna sahiptirler. Düşük frekansa sahip elektromanyetik dalgalar ise düşük enerjili ve uzun dalga boyuna sahiptir.

Dalga ise, enerjisi olan titreşim hareketleridir. Mekanik ve elektromanyetik dalga olarak iki şekilde ayrılırlar. Mekanik dalga; su dalgası, ses dalgası gibi bir ortamda yayılan dalgalardır. Elektromanyetik dalgalar ise mikrodalgalar gibi titreşimlerden oluşarak belli bir ortamda yayılmaz. Dalga boyu ise tekrarlayan dalga tepesinin arasındaki mesafedir. Frekans belirli bir noktadan bir saniyede geçen dalgaların ölçüsüdür. Elektromanyetik spektrum ise dalga boyu ve frekansına göre tüm ışıkları içeren bir ölçüttür. Elektromanyetik spektrumda en kısa dalga boyundan en uzun dalga boyuna göre, gama ışınları, X-ışınları, UV ışınları, görünür bölge, kızılötesi, mikrodalgalar ve radyo dalgaları olarak sıralanır.

2.1.1 Gama Işınları

Işığın en yüksek enerjide bulunduğu haldir. Elektromanyetik spektrumda en kısa dalga boyuna sahip ışıktır. Gama ışınları Ernest Rutherford tarafından keşfedilmiştir. Radyoaktif maddelerin bozunması ile alfa, beta ve gama ışınları gibi farklı yükte bulunan parçacıkların yayıldığı ileri sürülmüştür. Evren en büyük gama ışını üreticisidir.

2.1.2 X-Işınları

W.C. Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlara röntgen ışınları da denir. Elektromanyetik ışın oldukları için dalga ve parçacık özelliği gösterirler. Tam olarak hakkında bilgiye sahip olunmadığı için matematikte bilinmeyen anlatırken kullanılan x terimi ile adlandırılmıştır. Bir çok alanda kullanıldığı gibi tıp alanında da bir çok uygulama alanında bulunur. Katı numunelerde elemental analizi yapılırken kullanılır. Aynı zamanda kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir ışın türüdür.

2.1.3 Görünür Bölge Işınları

Çok dar dalga boyuna sahip, gözle görülen ışık türüdür. Morötesi ve yakın kızılötesi bu bölgede olan ışık türüdür. En çok karşılaşılan tür kızılötesi ışınlardır. Morötesi görünür bölgede hidrojen, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası görünür bölgede ve yakın IR de ışık yayar.

2.1.4 Kızılötesi

Dalga boyu birkaç mm kadar çıkar. Uzaktan kumanda ile televizyonun kanallarını değiştirirken bu ışınlar kullanılır [9]. Kızılötesi ışınların devamında mikrodalga ışınları gelir. Kızılötesi ışınla; gece görüşü, takip sistemlerinde, hedef bulma vb. askeri alanlarda kullanılabilir. Yakın, orta, uzak olarak üç şekilde astronomide incelenir. Görünür ışık yetersiz kaldığı zamanda gece görüşünde kızılötesi ışınlar kullanılır. Takip sistemlerinde ise hedefin yaydığı kızılötesi ışın ile takibini sağlar.

2.1.5 Mikrodalgalar

Günümüzde aslında çok kullanılan mikrodalgalarda, sesi iletmesi için telefon uydularında kullanılan ışık türüdür. Elektromanyetik dalga yayılımı şeklinde ilerler. Mikrodalga fırınlarda, radarda, cep telefonlarında bu frekanslardan yararlanır. Frekansları yüksek olduğu için iletişim de daha çok kullanılır. Frekansı yüksek olduğu için daha az güç gerektirir. Bunlar dışında sağlık sektöründe hastalıklarda teşhis, görüntüleme ve tedavi süreçlerinde kullanılır.

2.1.6 Radyo Dalgaları

Elektromanyetik spektrumda en uzun dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle bu ışınlar görünmezdir. Bu frekansta yayılan dalgalar, radyo istasyonları tarafından alınır. Daha sonra sesi radyo ışığına dönüştürür [10]. Bu ışınlar ilk olarak J.C Waxwell tarafından keşfedildi.

2.2 Lambert-Beer Yasası

Absorpsiyon spektrumu iki farklı şekilde ölçülebilir. Bunlar Lambert ve Beer Kanunudur. Beer kanunu; absorplanan ışık miktarını, absorplanan molekül konsantrasyonu etkiler derken Lambert yasa ise; absorplanan ışık oranı ile başlangıç ışık yoğunluğu arasında ilişki olduğunu söyler [11].

UV spektroskopisinde Lambert-Beer yasasından yararlanır. Absorpsiyona bağlı ölçüm yapıldığında bu miktara optik yoğunluk denilir ve optik yoğunluk $\log(I_0/I)$ ya bağlıdır. I_0 gelen ışığın yoğunludur. I ise geçen ışığın yoğunluğunu gösterir. Buna göre optik yoğunluk;

$$O.D = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon.c.l$$

2,0 ise ~ %1 geçirgenlik

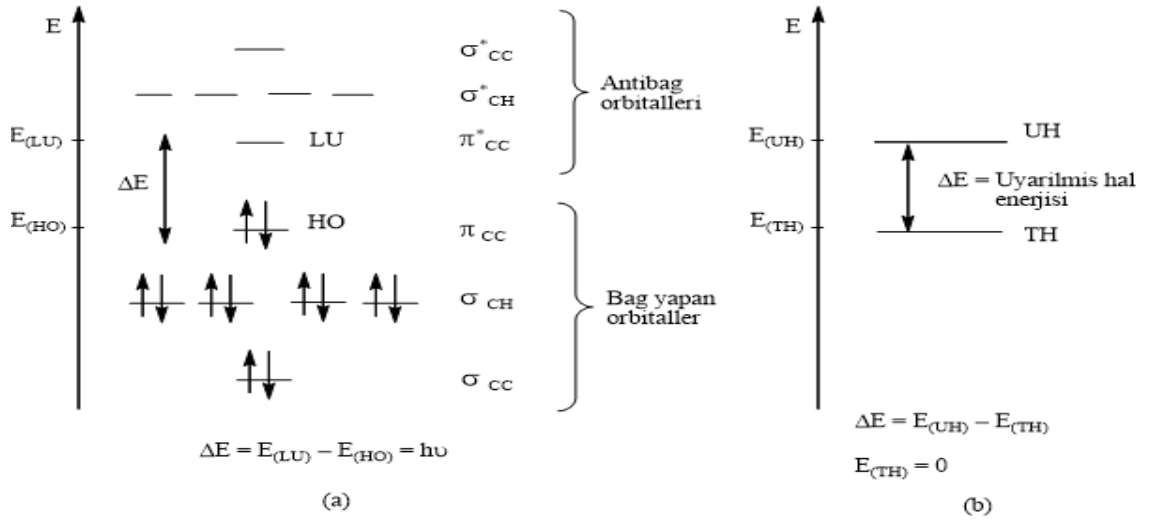
0,01 ise ~ %98 geçirgenlik

Bu formülde ϵ , molar absorbtivite katsayısı, l = optik yolun uzunluğu ve c = absorplayan malzemenin konsantrasyonudur. Atom veya moleküller uyarılmış halden temel enerji seviyesine geri dönerler. Uyarılmış hale geçerken alınan enerjiyi, ısı ve ışık şeklinde geri verebilirler. Enerjinin yavaş bir şekilde (saatlerce sürebilir) ışık olarak geri verilmesine fosferans denir. Anlık bir şekilde verilmesine ise fluoresans denir. Beer yasasında çözücü, dalga boyu ve sıcaklık hakkında yorum yapmaz. Sıcaklığın ihmal edildiği durumlarda olabilir.

Lambert-Beer yasasında sapmalar vardır. Numune konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleşen sapmalar olabilir. Aynı zamanda bu yasa seyreltik çözeltilerde geçerli bir yasadır. Bir diğer sapmanın nedeni ise cihaza bağlı olarak yada yanlış dalga boyu seçiminden kaynaklanan sapmalar şeklinde görülebilir. Kütle spektroskopisi, UV ve görünür bölge spektroskopisi, NMR ve IR gibi yöntemler kullanılarak daha doğru tahminler yapılabilir.

2.3 Elektronik Geçişler

Atom veya molekül temel halde bulunur. Temel halden uyarılmış hale enerji absorplayarak geçer. Temel hal (Şekil 2.2-a) en düşük enerji seviyesidir. Her orbitalde en çok iki elektron bulunur ve bunlar ters spinli olacak şekilde dizilmelidir. Temel halden uyarılmış hale geçerken (Şekil 2.1 b) elektronlar HOMO'dan LUMA'ya çıkar.



Şekil 2.2 (a) Temel halde orbitallerin enerji diyagramı (b) Temel hal ve uyarılmış halin enerji diyagramı

2.3.1 σ - σ^* Geçişleri

En fazla enerji gerektiren geçiştir. Uzak UV ışınlarında gerçekleşir. Örneğin CH_4 de C-H bağları maksimum absorpsiyonu 125 nm' dir ve bu nedenle bu geçişte gerçekleşir [12]. Bu geçişin gerçekleşmesi için gerekli ışıklar 180 nm den küçük dalga boyunda ışıklardır [13].

2.3.2 n- σ^* Geçişleri

σ - σ^* geçişine göre daha az enerjide gerçekleşen geçiştir. Ortaklaşmamış elektron çiftlerinin bulunduğu atomlarda bu geçiş gözlemlenir. Çok yüksek olasılıkla değildir, bu yüzden bu elektronik geçişlerden fazla yararlanılmaz [14].

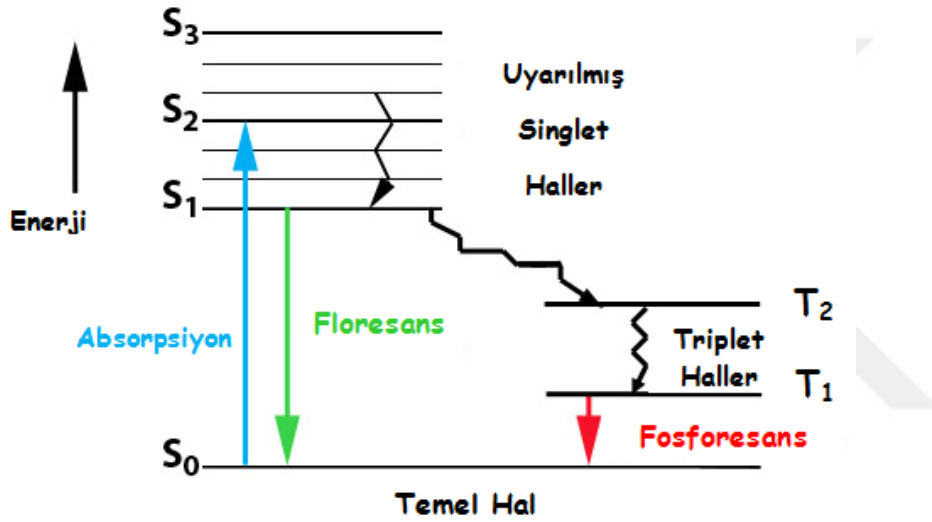
2.3.3 n- π^* Geçişleri

Görünür bölgede gerçekleşirler. Bu geçişlerin gerçekleştiği pikler daha kısa dalga boylarına kayar. Bu kaymaya **hiposkromik kayma** adı verilir. n- π^* geçişlerinin molar absorpsiyonları düşüktür ve yasaklıdır.

2.3.4 π - π^* Geçişleri

Çok sık görülen geçişlerdir. Daha az enerji gerektiren dalga boylarında gerçekleşir. Bu geçişler yasaklı değildir. Çözücü içinde çözünen maddenin spektrumunu değiştirir.

2.4 Uyarılmış Hallerin Oluşumu



Şekil 2.3 Jablonski Diyagramı

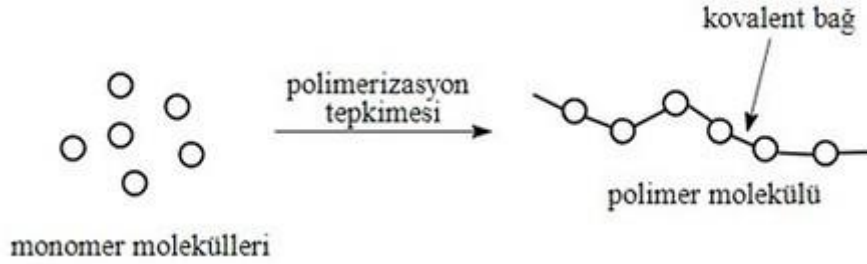
Moleküler arasında gerçekleşen enerji geçişlerini gösteren grafiğe Jablonski Diyagramı (Şekil 2.3) denir. Elektronik enerji seviyelerinde temel hallerin yanında titreşim halleride vardır. Geçişler kısa sürede gerçekleştiği için çekirdek yer değiştirmesi olmaz (Frank-Condon Kuralı) [15]. S_0 single temel haldeki bir molekülün enerji seviyesidir. Singlet uyarılmış hali ise S_1 , S_2 S_n ile gösterilir. Fotokimyasal reaksiyonlar genelde en düşük uyarılmış hal olan S_1 den oluşurlar. En düşük uyarılmış triplet hal olan T_1 en düşük uyarılmış singlet hal yani S_1' e geçerken sistemlerarası geçiş olarak adlandırılan geçişi yaparlar. S_1' den S_0 geçerken floresans ışınması gerçekleşir. En düşük triplet halden S_0 haline geçerken ise fosforesans ışınması gerçekleşir. Spin değişimi olduğu için fosforesans ışımaları floresans ışımaları göre daha yavaş gerçekleşir [16]. S_0 temel halden,

uyarılmış singlet hal olan S_2 ye geçerken ise absorpsiyon olayı gerçekleşir. Daha yüksek triplet haller molekül en düşük triplet halde bulunduğundan foton absorplaması ile triplet triplet absorpsiyonu oluşur. Bir molekülde uyarılmış halde iken sahip olduğu enerji; ışıklı işlemler, ışımsız işlemler, ışıklı geçişler, disosiasyon ve bimoleküler deaktivasyon işlemleri ile harcanır. Bir molekül enerjisini, lüminesans adında yayınım ile kaybeder. Lüminesans uyarılmasına göre; fotolüminesans, radyolüminesans, elektrolüminesans, termolüminesans, katodolüminesans, tribolüminesans, sonolüminesans, elektrolüminesans, kemilüminesans şeklinde ayrılır.



3.1 Polimer

Polimer, monomer adı verilen küçük moleküllerin kovalent bağlarla bir araya gelerek oluşturduğu yapıdır. Monomer küçük moleküllerdir ve bir araya gelerek yüksek molekül ağırlığındaki polimeri oluştururlar. Kolay şekillenme, düşük yoğunluk, ısı yalıtımı, ucuzluk, korozyona uğramama, düşük elektrik iletimi, esneklik, kimyasal maddelere dayanım gibi pek çok özelliğinden dolayı polimerler hayatımızın her yerinde yer almaktadır.



Şekil 3.1 Polimerizasyon tepkimesi

3.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

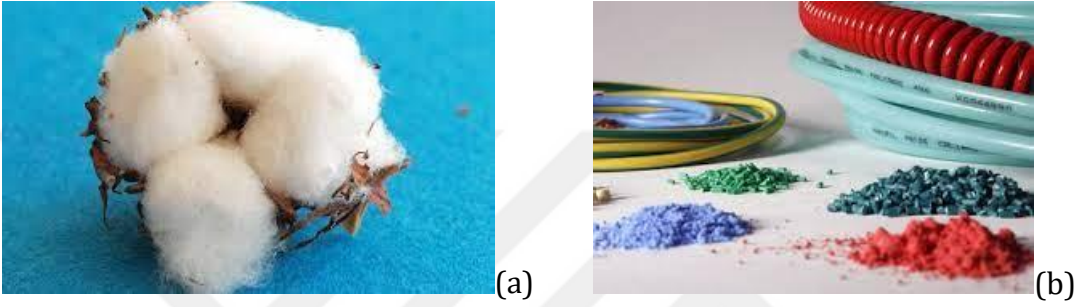
Polimer, molekül ağırlığı fazla olan yapılardır. Polimerler için sınıflandırma yaparken;

3.2.1 Elde Edilişlerine Göre

Polimerler elde edilişlerine göre sınıflandırılırken; doğal polimerler, sentetik polimerler, (Şekil 3.2) yarı sentetik polimerler, organik ve inorganik polimerler olarak ayrılırlar.

- Doğal Polimerler: DNA, RNA, proteinler gibi bir çok türde monomerlerin bir araya gelmesi ile oluşur.

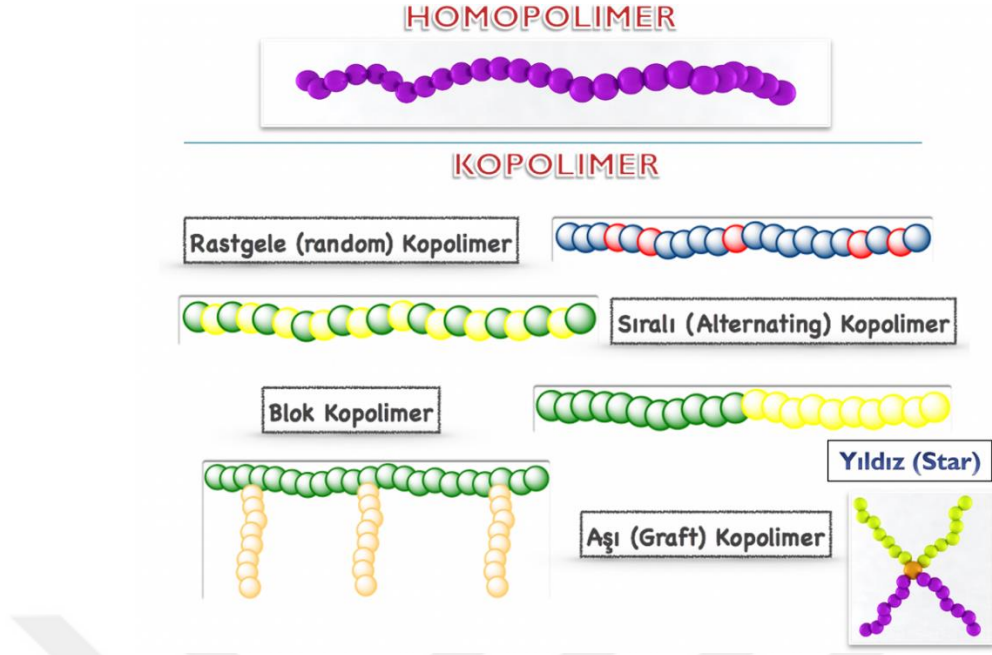
- Sentetik Polimerler: polietilen, polistiren gibi doğal olarak oluşmayan yapılardır.
- Yarı Sentetik Polimerler: Selüloz asetat gibi doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir.
- Organik Polimerler: Yapısında hidrojen, halojen, oksijen ve azot bulunduran atomlardan oluşur.
- İnorganik Polimerler: Karbon atomunun yerinde. 4. ve 6. Grup elementlerini bulundururlar.



Şekil 3.2 Doğal (a) ve sentetik (b) polimerler

3.2.2 Yapısına Göre

- Homopolimer: Tek tip monomerlerin bir araya gelmesi ile oluşan polimerlerdir.
- Kopolimer: İki monomerden oluşan polimerlerdir. Ardışık (A-B-A-B-A-B), Rastgele (A-B-B-B-A-B-A-A), Blok (A-B-A-A-A-B-A), Aşırı (ana zincire takılmış yan grupların olduğu) kopolimer olarak (Şekil 3.3) kendi içerisinde ayrılır.



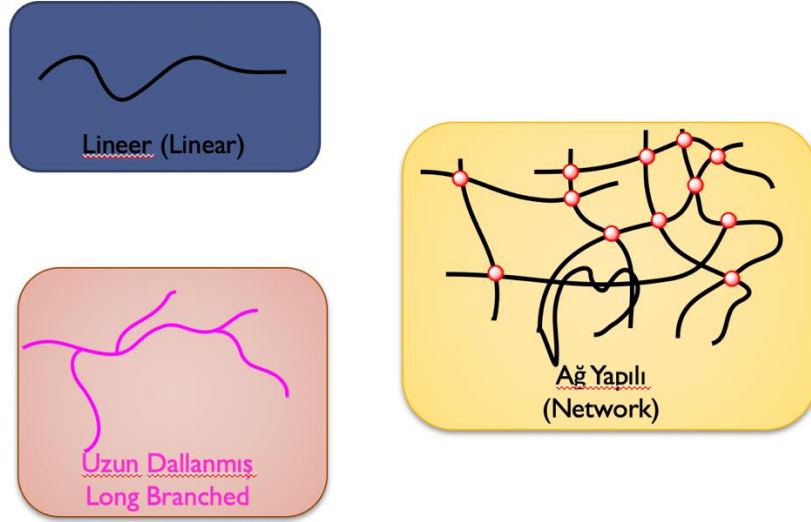
Şekil 3.3 Yapılarına göre polimerler

3.2.3 Sentez Yöntemlerine Göre

- Kondenzasyon Polimerler: Su gibi küçük molekül çıkışının olduğu iki monomerin birleşmesi ile oluşan reaksiyondur.
- Zincir Polimerler: Çift bağın açılması sonucu oluşan bir sentez reaksiyonudur.

3.2.4 Bağ Yapısına Göre

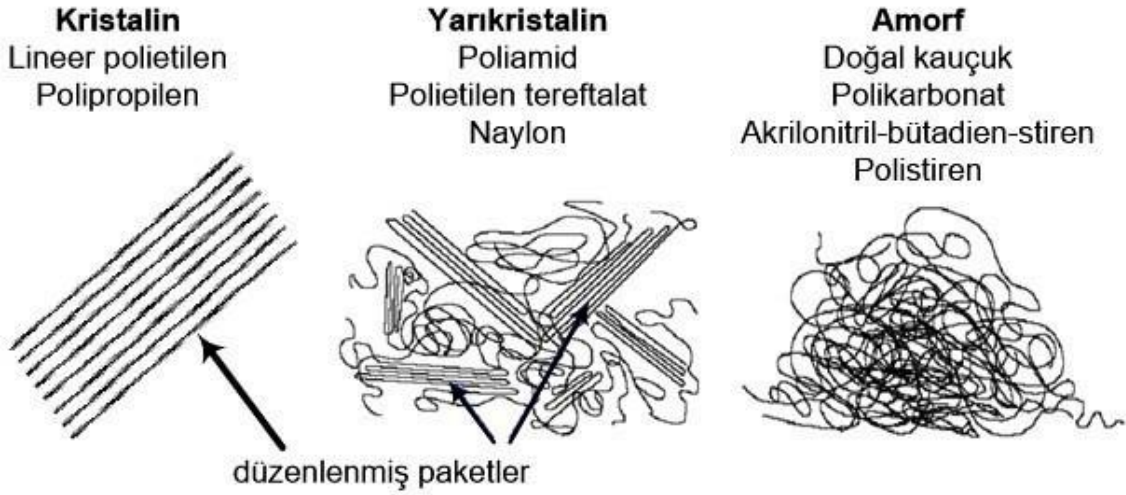
Doğrusal polimerler, dallanmış polimerler, ve çapraz bağlı polimerler (Şekil 3.4) olarak üç grupta incelenebilir.



Şekil 3.4 Bağ yapısına göre polimerler

3.2.5 Fiziksel Durumlarına Göre

Amorf ve kristalin olarak incelenirler. Amorf polimerler düzenli yapı değilken kristalin polimerler düzenli yapıdadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Amorf ve kristalin yapılar

3.2.6 Isıl Davranışlarına Göre

Termoplastik ve termoset polimerler olarak ayrılır.

3.2.6.1 Termoplastik

Dallanmış ve doğrusal yapıda zincirler içerirler. Isıya maruz kaldıklarında eriyerek yumuşarlar soğutulduğunda ise tekrar eski haline dönerler. Termoplastikler (Şekil 3.6) genel olarak van der waals bağları ile bağlıdır. Amorf veya yarı kristalin olmak üzere iki şekilde incelenir. PVC, polietilen, polistiren örnek verilebilir. Nanokompozitlerin eldesinde kullanılan polimetakrilamid ise suda çözünen bir termoplastik çeşidir. Metanol, aseton ve etilen glikolde de çözünür [17].



Şekil 3.6 Termoplastik polimer

3.2.6.2 Termoset

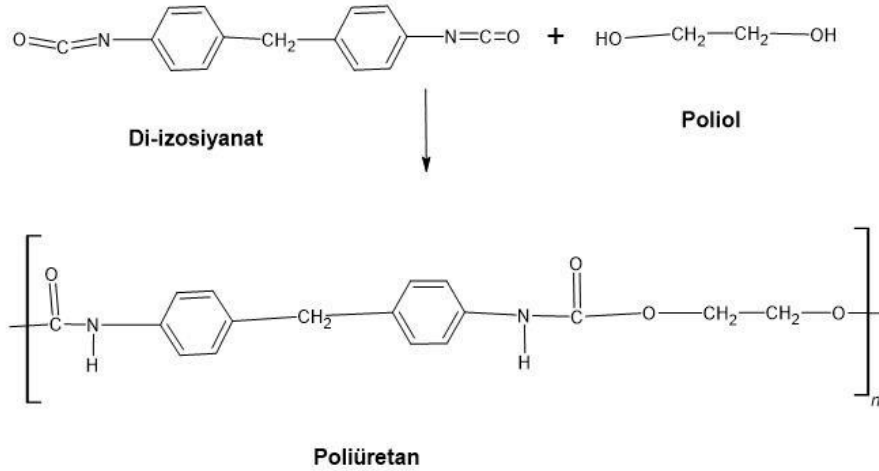
Isı ile eritilmezler ve zincirlerinde çapraz bağ bulunan polimerdir (Şekil 3.7). Termoplastikten farklı olarak çapraz bağ bulundurduğu için sert yapıdadır ve çözücüde çözünmezler. Molekülleri arasında bulunan kuvvetli bağlar çözücülere karşı direnç kazandırır [18]. Bozunmaları yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit poliüretanlar, reçineler örnek verilebilir.



Şekil 3.7 Termoset polimer

3.3 Poliüretan Sentezi

İlk kez Alman bilim insanı Otto Bayer tarafından sentezlenmiştir. Birçok alanda kullanılan önemli bir polimerdir. Az enerji ile sıvı monomerden elde edilmesi sebebi ile en çok tercih edilen polimerlerden biridir. Poliüretanlar, poliölün diizosiyanat ile uygun katalizör ile katkı maddeleri ilavesiyle oluşur (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Poliüretan Sentezi

Günümüzde poliüretanlar teknik tekstil alanında, köpük kaplamada, yapıştırıcılar gibi alanlarda uygulanırlar. Poliüretanlar darbeye karşı direnci yüksek, çatlama, kırılma vb. olaylarda dirençlidir. Poliüretanlar termoset polimerlerdir. Yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında erimezler. Poliüretanlar genelde köpük formda bulunur. Köpük üretimlerinde iki tipten prosesten yararlanılır. Üç boyutlu ağ poliüretan yapısında gerçekleşen polimerizasyon diğeri ise gaz üreten polimerizasyonla poliüretan yapısının

genişletilmesidir [19]. Köpük yapısında bulunan poliüretanlarda polieter, poliol kullanılır. Poliüretan köpükler sert, esnek gibi farklı türleri bulunur. Esnek halde olan köpüklerde şişirme yapan ajan olarak su, sert köpüklerde ise su beraberinde ısı yalıtımı özelliği olan gazlar da kullanılır. Esnek poliüretan köpükleri sağlam, esnek bir yapıdadır. Yataklarda, otomotiv sektöründe, mobilyacılıkta tercih edilir. Sert poliüretan köpükleri ise ısı yalıtımı yüksek olduğu için ısıtıcı ve soğutucularda kullanılabilir. Poliüretanlar kondenzasyon polimerleridir. Hidroksilli bileşiklerin izosiyanat reaksiyonundan elde edilir [20].

3.4 Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin kovalent bağlarla bağlanarak polimerleri oluşturması olayına polimerizasyon denir. Polimerler doğal ve sentetik olarak iki şekilde incelenir. Nişasta, proteinler, selüloz ve diğer mineraller doğal polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, polistiren ise sentetik polimerlere örnektir [21]. Polimerizasyon reaksiyonları; zincir ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki şekilde incelenir.

3.4.1 Zincir Polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda etilen, stiren, dien veya vinil monomerleri gibi doymamış bağ içeren monomerlerin polimerizasyonu gerçekleşir. Burada polimer zinciri çok kısa zamanda yüksek molekül ağırlığına ulaşır.

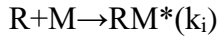
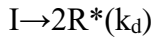
3.4.1.1 Radikal Zincir Polimerizasyonu

Radikaller zerinden giden polimerizasyon eşididir. Başlama, oğalma ve sonlanma basamağından oluşur.

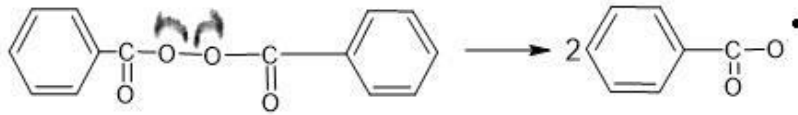
a) Başlama Basamağı:

Kimyasal ve fiziksel yollarda ilerleyen radikallerin oluşumu fotokimyasal, ısı yada α , β , γ ışınları ile sağlanabilir. Başlatıcı olarak organik peroksitler, redoks başlatıcılar, diazo bileşikleri kullanılır. Alifatik azonitrillerin radikal oluşumuna örnek verirsek radikal polimerizasyonda sık kullanılan azobisisobutironitrildir (AIBN) başlatıcısıdır.

Genel olarak bakıldığında bir radikal polimerizasyonda başlama basamağı;



şeklinde gösterilir. I başlatıcı, R radikal, M monomer, RM radikal monomeridir. k_d ve k_i hız sabitidir.

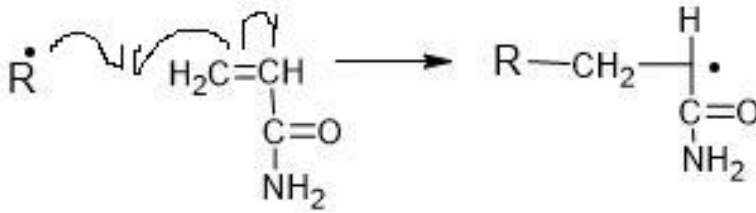


Benzoil peroksit

Benzoil oksit radikali

Şekil 3.9 Benzoil oksit radikali oluşumu

Benzoil peroksit uygun çözücüde hazırlandığında benzoil oksit radikalleri oluşmuştur (Şekil 3.9). Benzoil oksit radikalini $R\cdot$ diye gösterirsek,

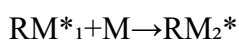


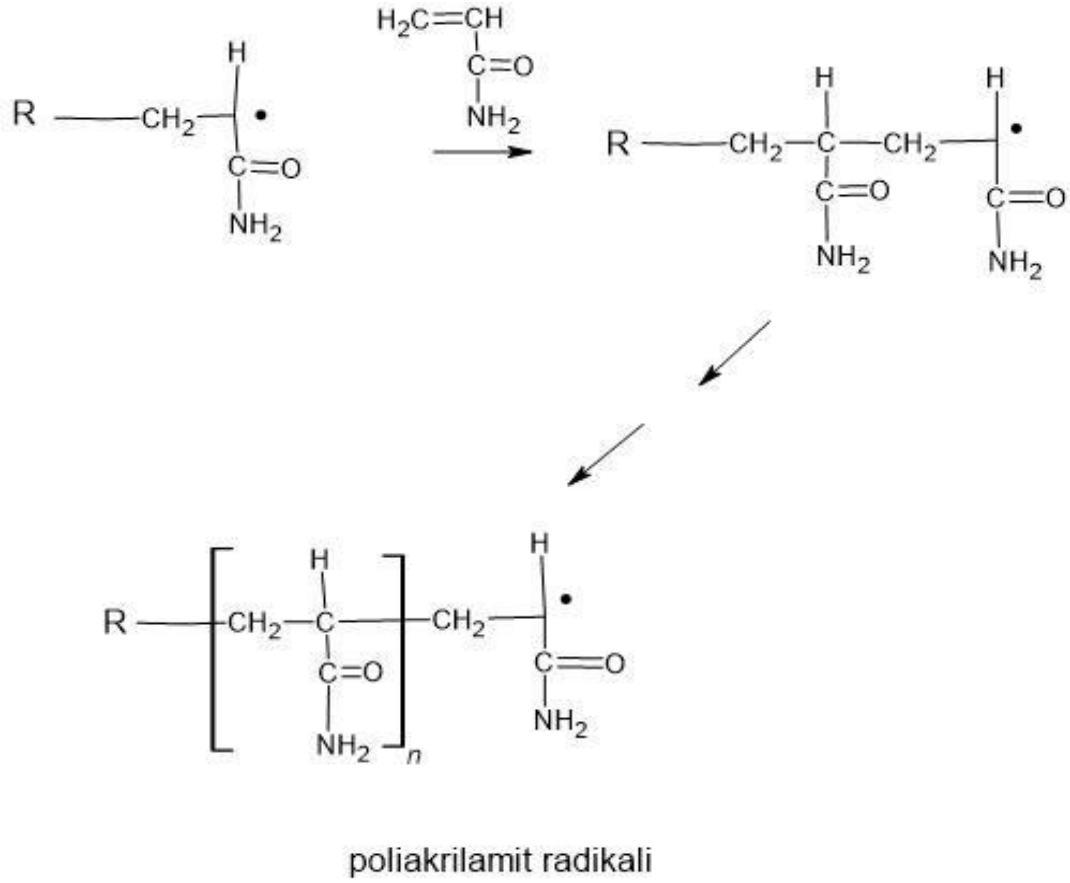
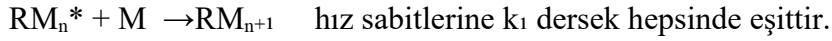
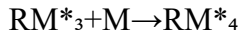
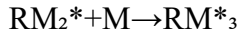
Şekil 3.10 İlk monomerik aktif merkez oluşumu

Burada benzoil oksit radikali akrilamit ile etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur (Şekil 3.10) .

b) Çoğalma Basamağı:

Monomer radikalleri çarpışmalar ile diğer başka monomerlere katılarak hızla büyür.

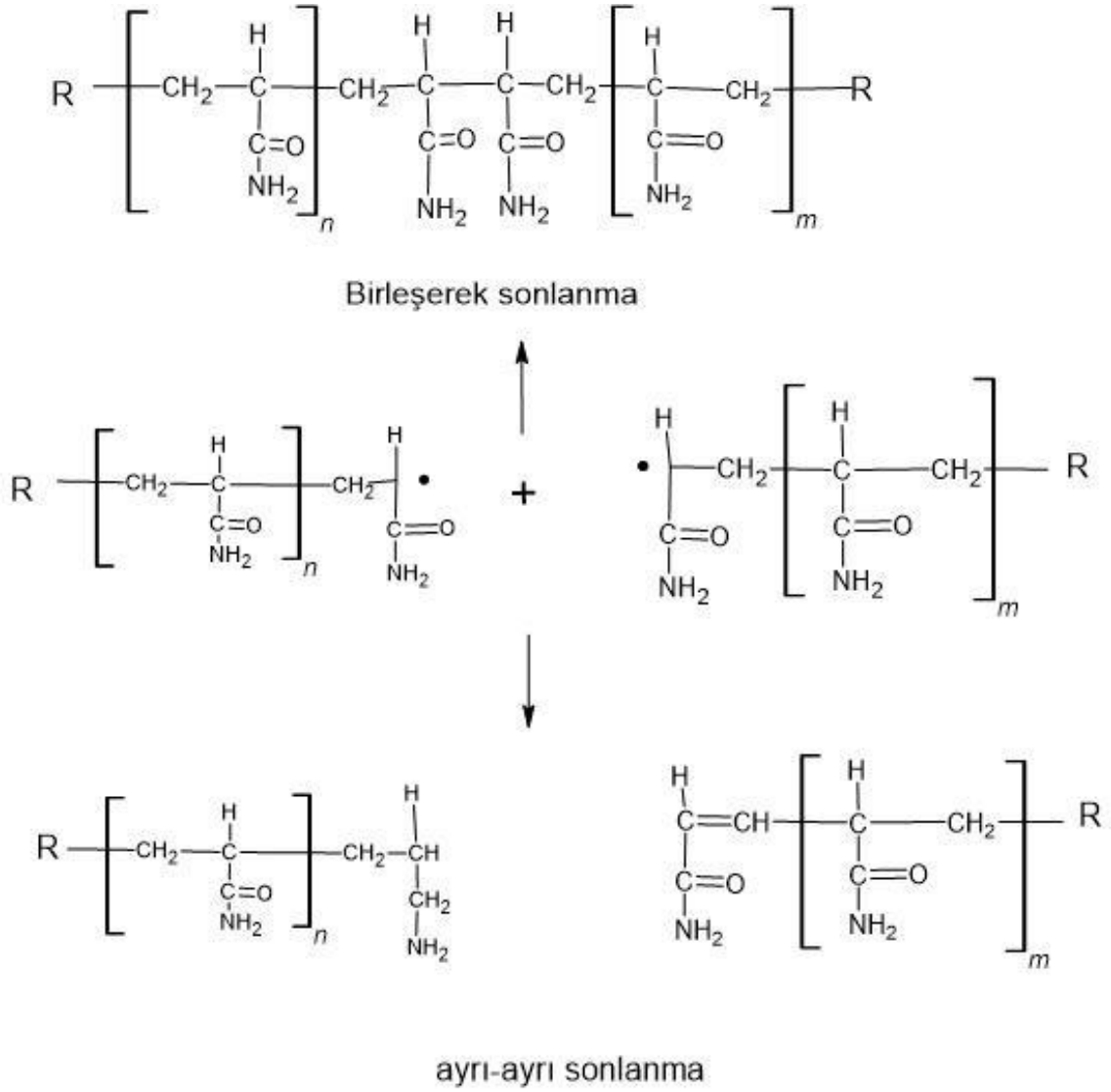




Şekil 3.11 Poliakrilamid radikali oluşumu

c) Sonlanma basamağı:

Sonlanma basamağı birleşme ile veya ayrı-ayrı sonlanma ile gerçekleşir. Bağların kırılmadan gerçekleştiği sonlanma birleşerek sonlanmadır. Ayrı-ayrı sonlanmada ise aktivasyon enerjisi yüksektir çünkü bağ kırılması gerçekleşir.



Şekil 3.12 Radikalik katılma polimerizasyonunda gözlenebilecek sonlanma tepkimeleri

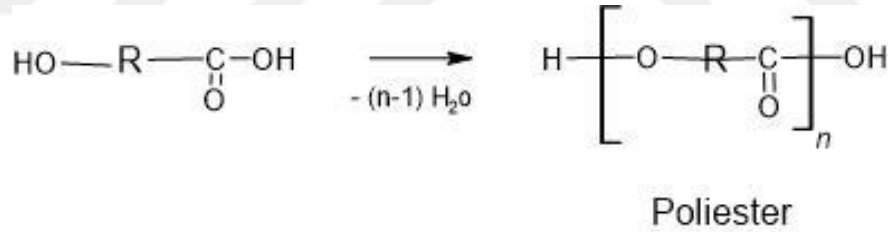
Radikal polimerizasyonda polimerizasyon derecesi kontrol edilebilir. Bunu yaparken zincir transfer ajanları reaksiyonda görev alır. Polimerizasyon hızını değiştirmezler. Polimerizasyonda bazı katılmalar sonucu reaksiyonda değişimler gözlenebilir. Burada yavaşlayabilir belki polimerizasyonu durdurabilir. Bu gibi etkileyen maddeler inhibitör olarak adlandırılır. Oksijen, serbest radikal polimerizasyonlarında inhibitör olarak kullanılırken bazı durumlarda başlatıcı olarak kullanıldığı görülmüştür. Radikal zincir polimerizasyonunda monomer ve başlatıcının yoğunluğu zaman içinde azalır bu sebeple reaksiyon hızında azalma olması beklenir. Ancak polimerizasyon tepkimelerine bakıldığında hızının arttığı görülmüştür. Buna *jel etkisi* denir. Jel etkisi gerçekleşen bir polimerizasyonda reaksiyon ortamındaki yoğunluğun ve hızının ani bir şekilde artması

ile gözlemlenir. Işıkla başlayan polimerizasyon işlemimde başlama basamağında, fotobaşlatıcılar aktif radikalik merkezleri oluşturarak hızlı bir şekilde artarak reaksiyon hızını arttırmaları ve jel etkisini oluştururlar. Büyüme basamağına bakıldığında ise mikrojel oluşumu gözlenir. Mikrojeller makrojelleri oluşturarak çapraz bağlı yapıları oluştururlar. Çapraz bağların oluşması ile viskozite artar reaksiyon hızı azalır. Reaksiyon hızındaki azalma polimerlerin hareketlerinin sınırlandığını gösterir. Buna bağlı olarak reaktif monomerlerin birbiri ile etkileşime geçmesi ve çifte bağ açılması azalır. Bu sebeple sonlanma basamağına bakıldığında oluşan polimerlerin dayanımı azalabilir.

3.4.2 Kondenzasyon Polimerizasyonu

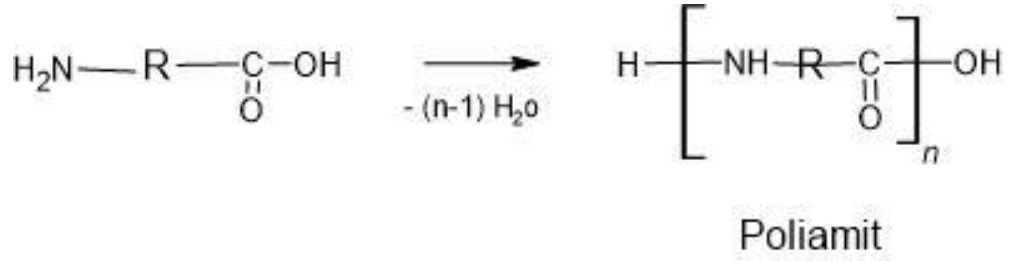
Bu tepkimeler, -COOH, -NH₂, -OH gibi grupları taşıyan yapılarda görülür. Su gibi küçük bir molekülün ayrılması ile gerçekleşir [22]. Polimer eldesi sırasında en az iki noktada kondenzasyonu oluşturacak kimyasallar gereklidir. Arka arkaya gerçekleşen tepkimede polimer zincirlerini oluşturur. Poliesterler, diol, diamin, diamitler bu tepkimeler kondenzasyon tepkimesi ile edilir. Kondenzasyon tepkimelerine örnek verirsek;

-OH ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller (Şekil 3.13)



Şekil 3.13 Kondenzasyon tepkimesine örnek gruplar

-NH₂ ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller, (Şekil 3.14)



Şekil 3.14 Kondenzasyon tepkimelerine örnek diğer gruplar

3.5. UV ile Kürleşme

Fotokimyasal polimerizasyonda uygun başlatıcı seçimi ile oligomer yapıda bulunan ya da monomerler, prepolimer formülasyonlarının çapraz bağlanmasını başlatabilmek için kullanılır. Ortamda sıvı ve akışkan halde bulunan monomerlerin sertleşmesinde rol oynar. UV ile sertleşen kaplamalarda temel öğeler aşağıda verilmiştir [23].

Tablo 3.1 Kaplamaların temel bileşenleri

Bileşenler	Yüzde	Fonksiyon
Prepolimer ve oligomerler	25-85	Film Oluşturma ve Temel özellikler
Fotobaşlatıcı	1-4	Polimerizasyonu başlatma
Reaktif Seyreltici	15-60	Film oluşturma ve viskozite kontrolü
Katkılar ve Pigmentler	1-50	Stabilizasyon, akışkanlık kontrolü

Bu öğeler dışında bazı katkı maddeleri de kullanılır. Boyalar, plastikleştiriciler, yapışmayı artırıcılar, reaktif olmayan pigmentler gibi katkı maddeleri aynı zamanda fotopolimerizasyon süreçlerini büyük ölçüde etkiler.

3.5.1 Prepolimer veya Oligomerler

UV ışınları ile hazırlanan kaplamalarda fiziksel özelliklerinin tayini sırasında önemli bir bileşendir. Diizosiyanatın kısmı olarak poliöl ile tepkimesiyle oluşur. Prepolimerler sıcaklık ve nemden etkilenirler. Bu yüzden stabilizasyona dikkat edilmelidir. Endüstride yaygın olarak; akrilat oligomerler, epoksi oligomerler, tiyolen oligomerler, doymamış poliester/stiren oligomerlerdir.

3.5.1.1 Epoksi Oligomerler

Bu oligomerler genellikle metallerde dekoratif amaçlı kaplamalarda kullanılır. Metal yüzeyine iyi yapışır. Isıya dayanıklıdır [24]. UV ışınları ile serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşerek sertleşirler. UV kaynağı bitse bile karanlık ortamda tepkime devam eder. Kokusu diğer oligomere göre daha azdır. Tek başına kullanılabilirler. Ancak maliyeti yüksek ve tepkime hızı yavaştır.

3.5.1.2 Tiyolen Oligomerler

Tiyoller, serbest radikal eşliğinde hidrojen vermesiyle tiyil radikallerini oluşturur [25]. Ve çifte bağa katılırlar. Baskı plakalarının hazırlanması esnasında fotopolimer olarak kullanılır. Tiyoller alkol yapısına benzerdir. Ancak ağır kokusu sebebi ile kullanımı oldukça zordur. PVC yer karo kaplaması, gazete basımında kullanılmaktadır.

3.5.1.3 Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler

Endüstride iki farklı alanda kullanılırlar. Bunlardan biri, havanın oksijeninden etkilenen fumarik ve oleik asitlerden oluşan doymamış grupları oluşturur. Diğer ise havanın oksijeninden etkilenmeyen allil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiştir.

3.5.1.4 Akrilat Oligomerler

Hızla tepkime verirler. Kolay polimerleşirler. Elde edilmesi kolay ve maliyeti düşük olduğu için sık kullanılırlar. Metakrilat içeren oligomerlerin tepkime hızı yavaştır ve akrilata göre daha az esnektir. Isıya ve aşınmaya karşı dirençli olması sebebi ile akrilatlar ile kullanılmaktadır [26].

3.5.2 Reaktif Seyrelticiler

Oligomerler, reaktif çözücüler ile kullanılarak uygulama alanında viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gerektiği gibi ayarlanarak kullanılır. Tek veya çok fonksiyonelli grup olmak üzere ikiye ayrılırlar. Tek fonksiyonelli reaktif seyrelticiler, sertleşme süresine etki

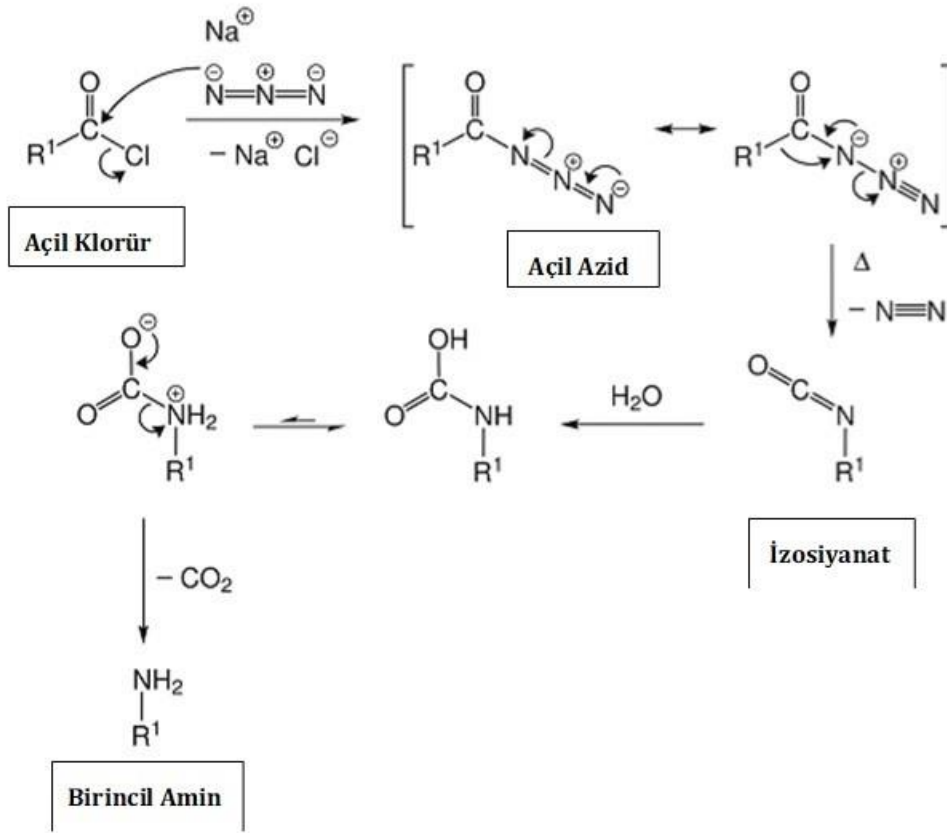
etmeden viskoziteyi düşürürler. Elde edilen filme dayanıklık verir. Esnekliğini etkiler. Uygulama yüzeyini iyi ıslatmasından dolayı filmin iyi yapışmasını ve mat olmasını engeller. Vinil pirolidon, vinil asetat, isoboril akrilat, 2-fenoksietil akrilat gibi monomerler örnek verilebilir. Çok fonksiyonel gruplu reaktif seyrelticiler ise elde edilen filmin kuruma hızını ayarlar ve çapraz bağ yoğunluğunu artmasını sağlar. Bu sayede filme sertlik, dayanıklık, kimyasal maddelere karşı direnç gibi özelliklerini istenildiği gibi ayarlar. Fazla kullanılması durumunda filmde büzülme, kırılma, ve yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar. Akrilat ve metakrilat olarak iki grupta incelenirler. Bunlara örnek olarak TPGDA, HDDA, TEGDA , TRPGDA, polietilen glikol diakrilat örnek verilebilir [27].

Reaktif seyrelticiler kaplamalarda %20-%60 civarında kullanılırlar. Üç fonksiyonlu monomerler çapraz bağlanmayı etkileyerek bu durumun olmasını yükseltirler. Çözücüye karşı direnci yükseltirler. İki fonksiyonlu monomerler ise daha yavaş tepkime verirler. Ancak düşük viskozitede olmaları ve yüzeye yapışmayı daha iyi hale getirmelerinden dolayı tercih edilirler.

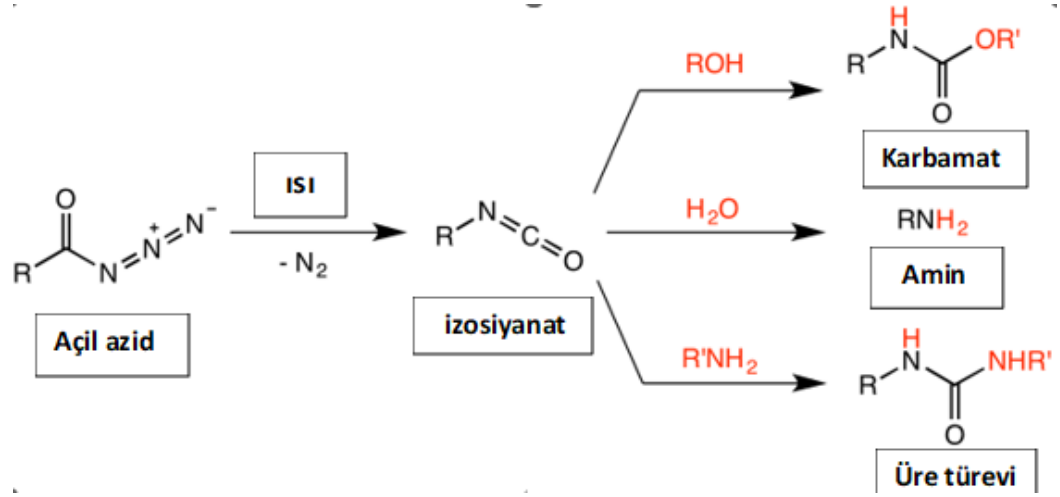
3.6 Curtius Yeniden Düzenlenme Reaksiyonu

Wilhelm Thedor Curtius tarafından bulunmuştur. Bu reaksiyon açil azidin izosiyanata dönüştüğü bir olaydır [28]. Bu tepkime termal bir ortamda gerçekleşen ayrışma tepkimesidir. Genellikle tıbbi alanlarda, ilaç sektöründe kullanılır. Burada yeniden düzenlenme gerçekleştiği sırada sterokimya yapısında bozulmalara rastlanmaz. Burada açil azid ısı ile azot gazı çıkışı ile izosiyanata oluşturur. Daha sonra bu izosiyanat çeşitli yapılarıyla reaksiyona girerek karbamat, amin ya da üre türevlerini meydana getirir. Bu reaksiyonda, alifatik, aromatik karboksilik asitten oluşan asitler azidlere uygulamasında ve bunların tek bir amine dönüşmesidir. Antibakteriyel ajan oluşumunda, kanser tedavisinde kullanılan ilaçların üretiminde ve bazı virüs türlerinin tedavisinde kullanılmaktadır.

Curtius düzenlenmesinde açil klorür çıkış maddesidir. Öncelikle açil klorür, açil azürlere dönüştürülüp ısıtıldığı zaman CO₂ kaybı ile birincil aminleri oluştururlar (Şekil 3.18 ve 3.19) [29].



Şekil 3.15 Curtius yeniden düzenleme mekanizması (a)



Şekil 3.16 Curtius yeniden düzenleme mekanizması (b)

Poliüretan Kaplamalar

Su bazlı poliüretan (PU) kaplamalar, çeşitli potansiyel uygulamalarıyla beraber çevre dostu malzemeler olarak tanıtılmaktadır. Bunlar çevre sorunları açısından toksik olmayan ve yanıcı olmayan malzemelerdir [30]. Su bazlı malzemeler, uçucu organik bileşikler (VOC) içermezler veya düşük VOC emisyonuna sahiptirler. PU malzemeler, yapıştırıcılar, kaplamalar, yüzey kaplama, kağıt ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak uygulanmaktadır [31, 32]. Su bazlı PU teknolojisi günümüzde hızlı bir şekilde büyümektedir ve çok yaygın bir uygulama olarak kullanılmaktadır [33]. Bununla birlikte, PU kaplamalar genel olarak daha pahalıdır ve bazı uygulamalarda maliyet sınırlamaları vardır.

PU film oluşturucu özelliklerinden yararlanmak için, sentezlerde düşük maliyetli bir malzeme ile kombinasyon artık kaplama pazarında yaygın bir rutin haline geldi ve bu da yeni farklı ürünlere yol açtı. En popüler ikinci bileşenlerden biri akrilik kısımdır. Akrilik polimerler düşük çözücü ve aşınma direncine sahip olmalarına rağmen üstün su direnci, aşınma direnci, ayarlanabilir mekanik özellikler ve düşük maliyet ile bilinmektedir. Poliüretanın akriliklerle kombinasyonunun, ortaya çıkan malzemelerin performansını artırmak için değerli olması beklenmektedir [34].

Akrilik polimer emülsiyonları, deri endüstrisinde kaplama olarak ve ayrıca kağıt ve tekstil cilaları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [34]. Poliüretan akrilatlar, poliüretanların yüksek aşınma direncini, tokluğunu, yırtılma mukavemetini, kimyasal ve çözücü direncini ve iyi düşük sıcaklık özelliklerini akrilatların iyi optik özellikleri, su direnci, aşınma direnci ve hava koşullarına dayanıklılığı ile potansiyel olarak birleştirebilen tarak benzeri malzemelerdir. Akrilik yapısal birimleri yeniden düzenleyerek poliüretan kopolimerde çok çeşitli özellikler tasarlanabilir. Bunlara örnek olarak deri endüstrisi için antikorozyon koruyucu filmler ve kaplama malzemeleri, manyetik ortamlar için bükme maddeleri, baskı mürekkebi için yuvalar, optik ve karbon fiberler için kaplama, gaz ve sıvı ayırıcı membranlar, tıbbi kullanım malzemeleri ve yapıştırıcılar verilebilir [35]. Son on yılda, akrilik bileşenin PU zincirlerine dahil edilmesi çok sayıda araştırmacı tarafından geniş çapta incelenmiştir [32,36-46].

Akrilik emülsiyonların, dağıtıcıların [42], fiziksel karışımların ve kompozitlerin [43] yardımcı bağlayıcısı olarak poliüretan içeren akrilik dispersiyonlar ile poliüretan kombinasyonları ile ilgilenen bazı araştırma grupları vardır.

İki farklı polimerik sistemin fiziksel karışımları, her bir polimerin olumlu özelliklerini birleştirmek için kabul edilen bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, birçok durumda bu karışımlar, farklı polimerlerin ayrı parçacıklar olarak mevcut olduğu iki sistemin uyumsuzluğu nedeniyle, beklenen özellikleri sunar ve üstün performans özelliklerinden ödün verir. Bu dengeyi elde etmenin bir yolu, üretan akrilat kopolimerini sentezlemektir [40]. Bu sistemlerde, her iki bileşen de tek bir polimer molekülünde bulunur [44]. Literatürde bulunan çalışmalarda üretan ve akrilik bileşenler arasında kimyasal bir bağlantı kurulmuştur ve bu sistemler poliüretanakrilatlar veya akrilik-poliüretan hibritleri olarak bilinmektedir [45, 46]. Doymamış poliüretan reçineler, çözücü içermeyen poliüretan akrilatlar üretmek için özel bir kopolimerizasyon işleminde çözücü olarak su varlığında akrilik monomerler ile reaksiyona sokulur.

5.1 Kullanılan Kimyasallar

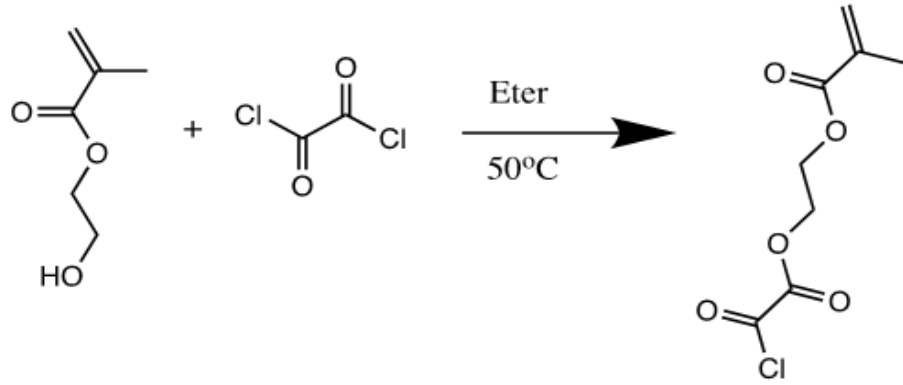
Bu çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıdaki tabloda verildi.

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasallar ve formülleri

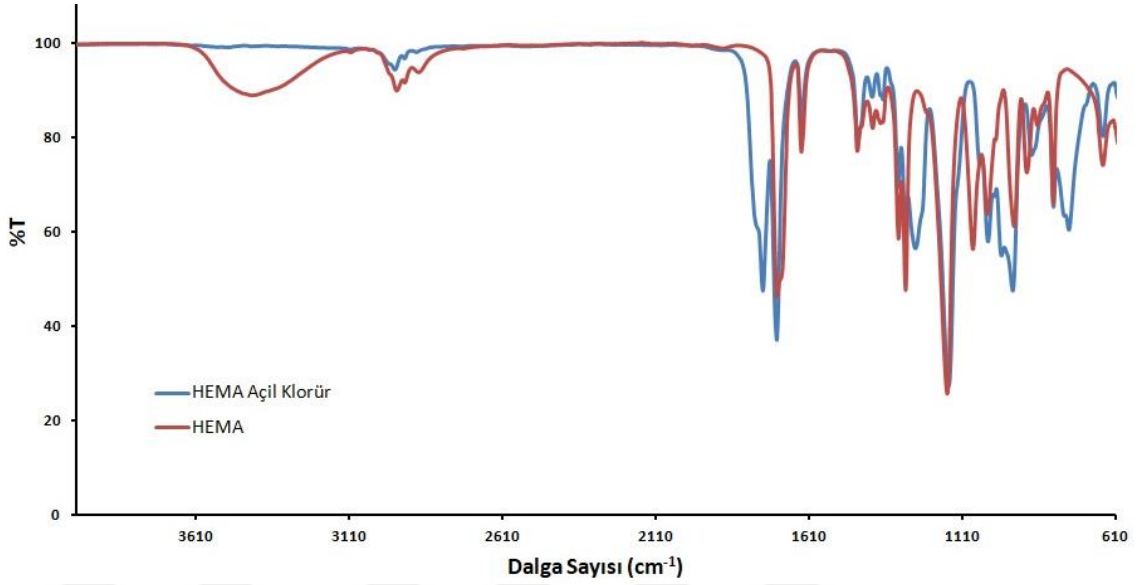
KİMYASAL ADI	FORMÜL
Okzalil klorür	(COCl) ₂
Hidroksietil Metakrilat (HEMA)	C ₆ H ₁₀ O ₃
Sodyum Azotür	NaN ₃
Sodyum Sülfat	Na ₂ SO ₄
Gliserin	C ₃ H ₈ O ₃
N,N-Dimetilformamid (DMF)	C ₃ H ₇ NO
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂
Kloroform	CHCl ₃
Dietil eter	(C ₂ H ₅) ₂ O
Etil asetat	C ₄ H ₈ O ₂

5.2 HEMA-Açıl Klorür Sentezi

50 mL' lik reaksiyon balonu içerisinde, 6 mL dietil eter içerisinde çözünen 2 mL HEMA ($16,44 \times 10^{-3}$ mol) üzerine 5,7 mL okzalil klorür (66×10^{-3} mol) eklendi (Şekil 5.1). 50°C' deki yağ banyosuna oturtulan reaksiyon balonu içerisinde karışım 4 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. 4 saatin sonunda çözücü ve reaksiyona girmemiş okzalil klorür döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.



Şekil 5.1 Hema-Açıl Klorür Sentezi

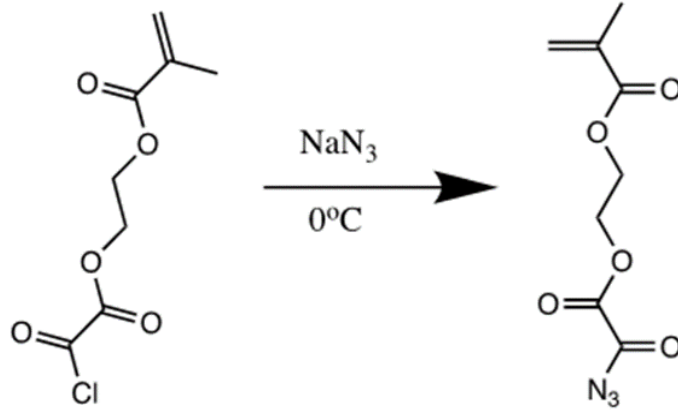


Şekil 5.2 Karşılaştırmalı olarak HEMA ve HEMA-Açil Klorür' ün FT-IR spektrumları.

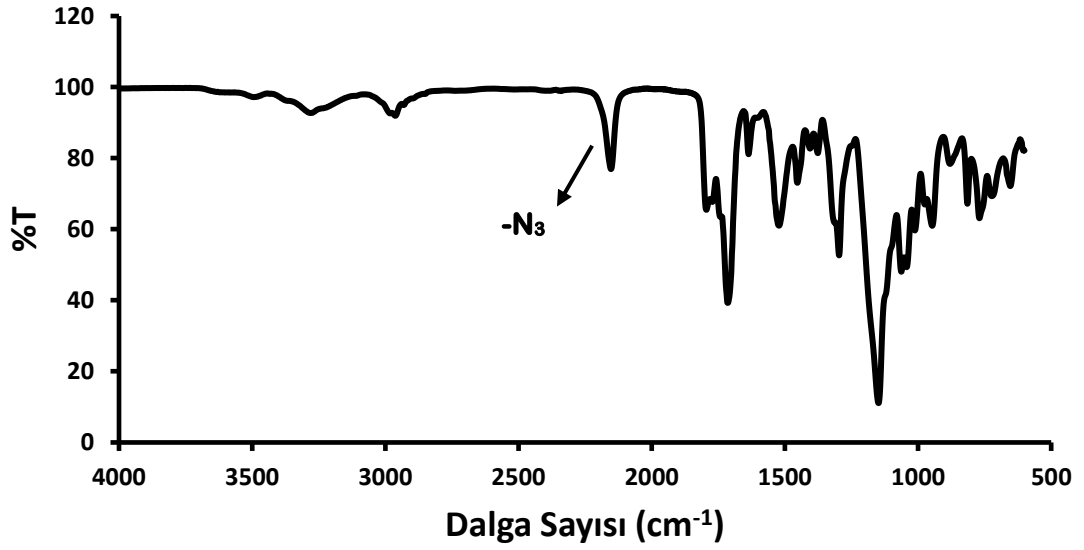
HEMA ve HEMA- Açil Klorür' ün FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında HEMA' ya ait 3400 cm^{-1} ' deki geniş OH pikinin yok olduğu görülmektedir. Bununla beraber HEMA-Açil Klorüre ait $\text{C}=\text{O}$ pikleri ise 1764 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 5.2).

5.3 HEMA-Açil Klorür' ün Azidlenmesi

10 mL soğuk suda 1,6 g NaN_3 ($24,5 \times 10^{-3}$ mol) çözüldü. Buz banyosunda karıştırılan NaN_3 çözeltisine 10 mL soğuk kloroformda çözünen 2 mL HEMA-açil klorür ($9,81 \times 10^{-3}$ mol) eklendi (Şekil 5.3). Reaksiyon 3 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Süre sonunda reaksiyon durdurularak fazlar arasında gerçekleşen reaksiyon çözeltisi ayırma hunisine alındı. Ayırma hunisinde organik faz 3 kez saf su ile ekstrakte edilerek reaksiyona girmeyen NaN_3 ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra susuz Na_2SO_4 eklenerek karıştırıldı ve süzüldü. Kloroform tamamen uçurulduktan sonra elde edilen ürün FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil 5.4).



Şekil 5.3 HEMA Açıl klorürün azidlenmesi



Şekil 5.4 HEMA-Azid' in FT-IR spektrum

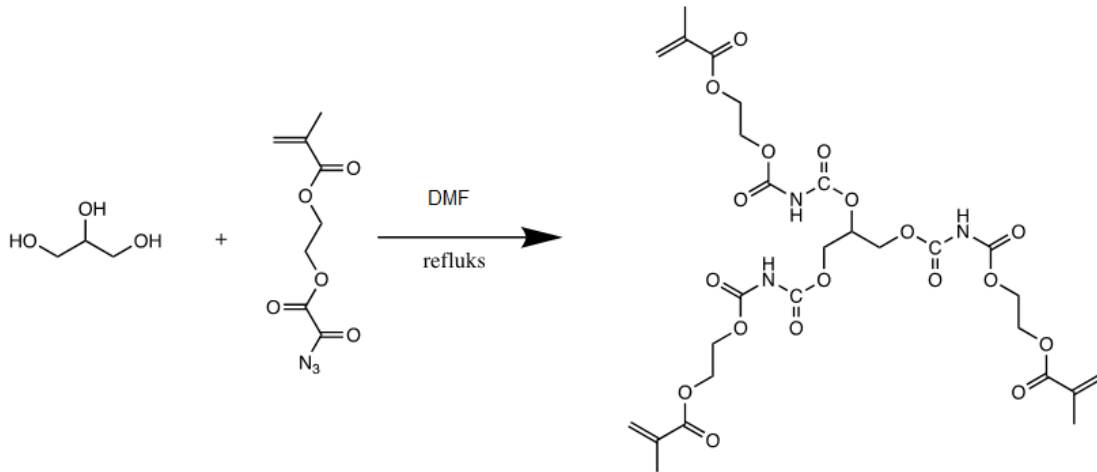
FTIR spektrumuna bakıldığında HEMA-Azid'e ait spesifik N_3 pikleri 2150 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 5.4).

5.4 Gliserin-HEMA₃ Sentezi

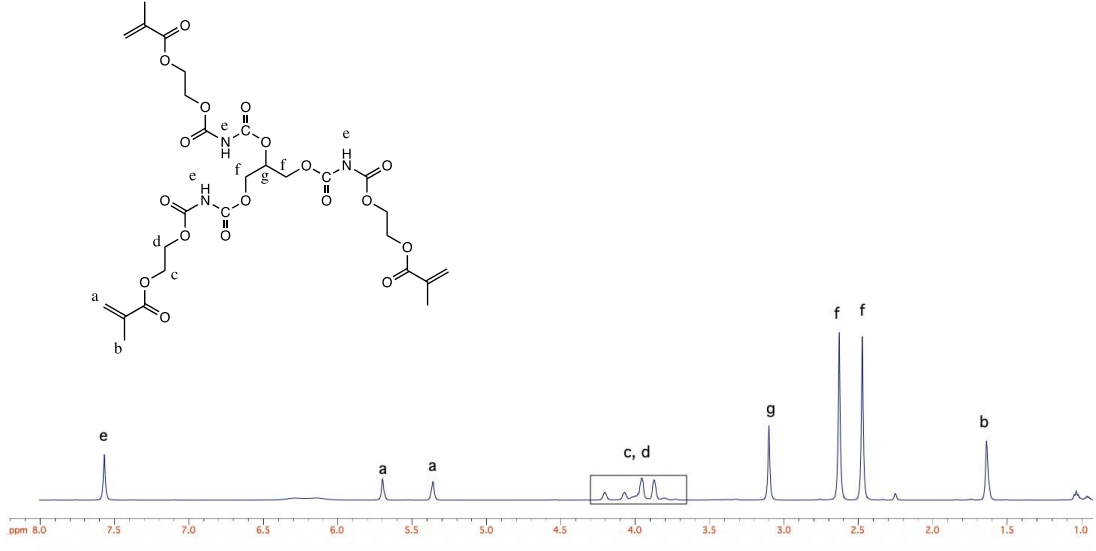
Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcısı sentezinde Curtis yeniden düzenlenme reaksiyonuna göre sıcakta açil azid gruplarının izosiyanat gruplarına dönülmesinden yararlanıldı. İzosiyanat grupları ise yüksek verimde üretan bağlarını -OH gruplarıyla biraraya geldiklerinde oluştururlar. Bu prosedürler kullanılarak Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcısı sentezi gerçekleştirildi.

Buna göre 1 g HEMA (3,3 mmol) azid reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 133 mg gliserin (1,1 mmol) eklenerek 2 mL DMF' te çözüldü. 10 dakika süre ile azot gazından geçirildi. Reaksiyon karışımı yağ banyosunda 55°C' de gece boyunca karıştırıldı (Şekil 5.5). Bir gecenin sonunda saflaştırma işlemi aşağıda anlatıldığı şekilde yapıldı. Öncelikle malzemenin hepsi suyun içinde olduğu için sudan uzaklaştırılmaya çalışıldı.

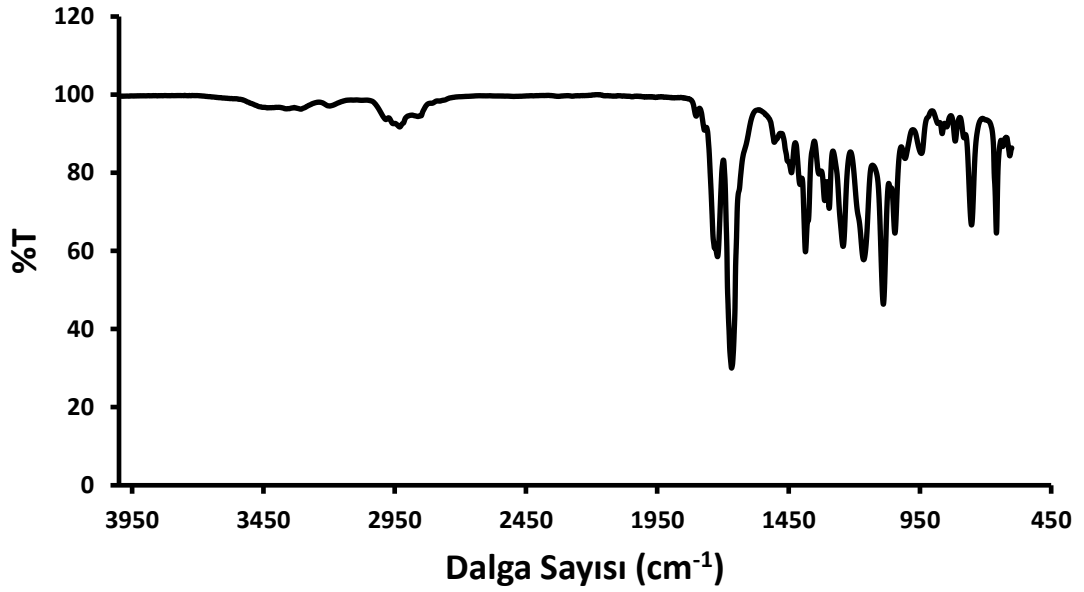
Ekstraksiyon yaparak elde edilen ürünü kloroform, diklorometan gibi bir faza alabilmek amacıyla DMF içerisindeki reaksiyon karışımı buza oturtularak içerisine doygun tuz çözeltisi eklendi ve 2 saat süre ile karıştırıldı. Süre sonunda diklorometan, kloroform ve etilasetat ile sırasıyla ekstraksiyon işlemi yapılarak sentezlenen çapraz bağlayıcının DMF' den ayrılarak diğer organik faza geçmesi sağlandı. Organik fazın içerisine susuz Na₂SO₄ eklenerek süzüldü. Elde edilen ürünün karakterizasyonu için ¹H-NMR (Şekil 5.6) ve FT-IR (Şekil 5.7) analizleri kullanıldı.



Şekil 5.5 Gliserin-HEMA₃ sentezi



Şekil 5.6 Gliserin-HEMA₃' ün CDCl₃' teki ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.7 Gliserin-HEMA₃' ün FT-IR spektrumu

Şekil 5.7' deki FTIR spektrumuna bakıldığında HEMA-Azid' deki açıl azid gruplarının Curtius yeniden düzenlenme reaksiyonu sonucunda izosiyanat birimlerine dönüştürülmesinden dolayı 2150 cm⁻¹' de görülen azid pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Ayrıca yaklaşık 2200 cm⁻¹ civarında -NCO gruplarına ait gerilmenin gözlenmemesi ise Curtius yeniden düzenlenme reaksiyonu sonucu oluşan -NCO gruplarının tümünün

reaksiyona girdiği ve safsızlık olarak açıkta -NCO grunbunun bulunmadığının göstergesi olarak sunulmuştur [47].

5.5 Gliserin-HEMA₃ Kullanılarak UV Kürleştirme ile retandiakrilat Beraberinde apraz Bağ Oluşumu

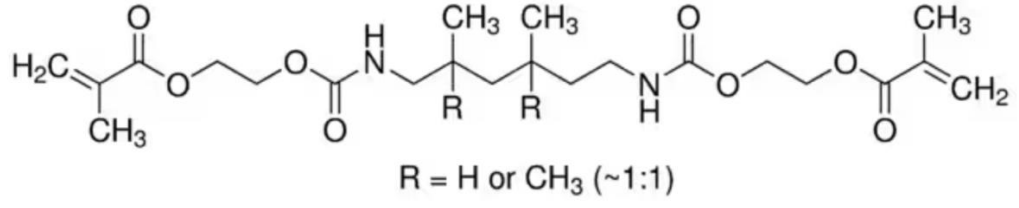
Curtius yeniden düzenlenme reaksiyonu esas alınarak sentezlenen Gliserin-HEMA₃ apraz bağlayıcısının etkinliğini incelemek için farklı konsantrasyonlarda üretan diakrilat (şekil 5.8) beraberinde, fotobaşlatıcı olarak Irg-2959 kullanılarak formülasyonlar hazırlandı. Formülasyonlarda kullanılan miktarlar Tablo 5.2' de verildi.

Ağırlıkça %1 fotobaşlatıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlarda sırasıyla yine ağırlıkça % 0,5, % 1, % 2, % 5 ve % 10 oranlarında Gliserin-HEMA₃ apraz bağlayıcısı kullanıldı. Kalan miktarlar üretan diakrilat kullanılarak tamamlandı. Homojen olarak hazırlanan formülasyonlar teflon plakalar içerisinde şekil 5.9' da görüldüğü gibi 8 W' lık 18 adet mor lamba içeren fan soğutmalı fotoreaktörde ($\lambda = 350$ nm) 60 dakika süre ile kürleşmeye bırakıldı.

Tablo 5.2 retan diakrilat beraberinde hazırlanan formülasyonlar*

Kod	Gliserin-HEMA ₃ (g)	Gliserin-HEMA ₃ (%)	retan diakrilat (g)	retan diakrilat (%)
F1	-	-	2,97	99
F2	0,015	0,50	2,95	98,50
F3	0,03	1	2,94	98
F4	0,06	2	2,91	97
F5	0,15	5	2,82	94
F6	0,3	10	2,67	89

*Irg-2959, formülasyonlarda ağırlıkça %1 olacak şekilde (0,03 g) kullanıldı.



Şekil 5.8 Formülasyonlarda kullanılan Üretan diakrilat izomer karışımı



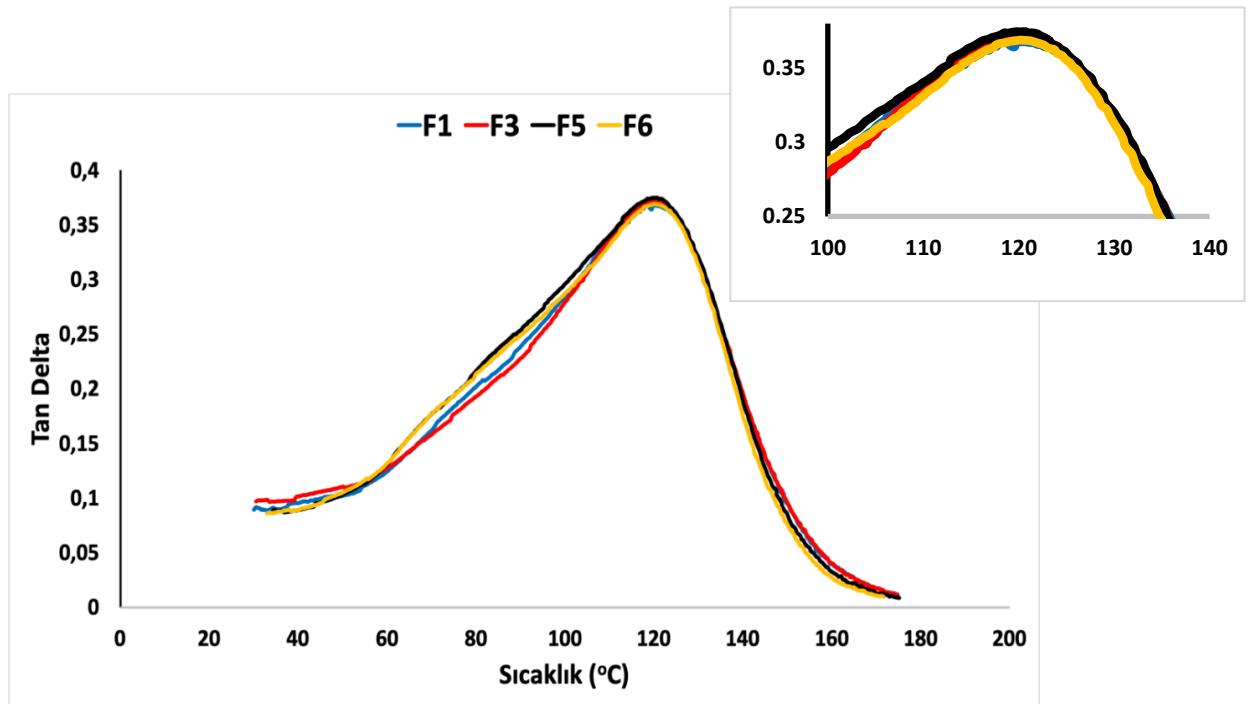
Şekil 5.9 Kürleşme aşamaları

5.6 Elde edilen Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklığının DMA ile Ölçülmesi

Dinamik mekanik analiz geniş kullanım alanına sahip olan polimerleri karakterize etmek ve incelemek için kullanılan termal bir analiz tekniğidir. Malzemeler viskoz, elastik ve viskoelastik olarak sınıflandırılırlar. Eğer malzeme, ideal elastik bir malzemeyse üzerine kuvvet uygulandığında şekil değişimi gözlenir. Kuvvet ortadan kaldırıldığında ise tekrar eski haline döner. Viskoz bir malzemeye kuvvet uygulanıp ortadan kaldırıldığında deformasyon kalıcı olmaktadır. Viskoelastik malzemeler ise hem viskoz hem de elastik özellik gösterirler ve her iki türünde özelliklerini içlerinde barındırırlar. Polimerler viskoelastik özelliklere sahip malzemelerdir. DMA ile genellikle polimerlerin viskoelastik yapısı gözlenir ve dinamik mekanik analizör cihazı ile maddelerin viskoelastik özellikleri hesaplanır.

DMA, UV ile sertleştirme işleminden sonra kaplama haline getirilen polimerik malzemelerin Tg değerlerinin saptanmasında kullanıldı.

Kürleştirme işleminden sonra elde edilen kaplamaların Tg değerleri DMA ile ölçüldü ve elde edilen veriler Şekil 5. 10' da özetlendi.



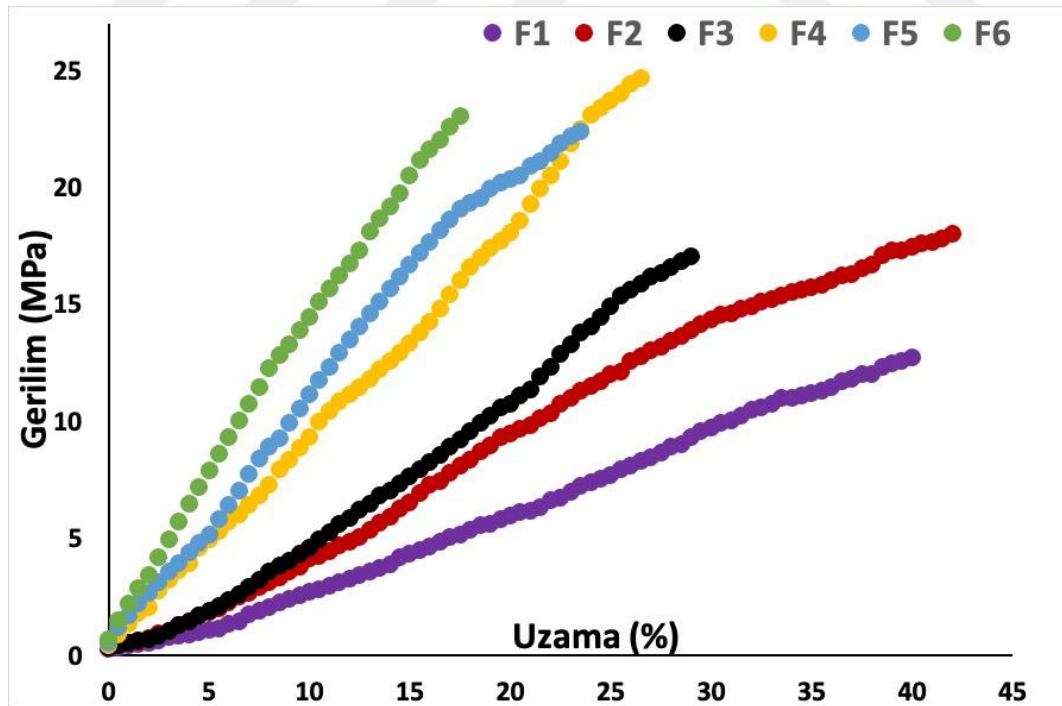
Şekil 5.10 Farklı oranlarda Gliserin-HEMA₃ içeren formülasyonların Tan Delta grafikleri

Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcı kullanılmadan üretilen diakrilat ile hazırlanan referans kaplamanın T_g değeri Tan Delta' dan 120 °C olarak ölçülürken, farklı oranlarda Gliserin-HEMA₃ eklenmesi T_g üzerine kayda değer bir değişim göstermemiştir.

5.7 Çekme Testi Ölçümleri

Numune kaplamaların gerilim-uzama eğrileri, 25 °C' de ve % 65 bağıl nemde 10 mm/dak çapraz kafa hızına sahip bir Lloyd çekme test cihazı LF Plus (AMETEK Lloyd Inst., UK) kullanılarak belirlendi. Örnek kaplamaların ölçü boyutları 25 x 6 mm² (uzunluk/genişlik) idi.

Farklı Gliserin-HEMA₃ konsantrasyonlarına sahip poliüretan kaplamaların mekanik davranışlarını incelemek için tek eksenli çekme testleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Şekil 5.12' de tüm numunelerin gerilim-% uzama eğrileri verildi. Bununla beraber numunelere ait Young Modül, kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri Tablo 5.3' de özetlendi.



Şekil 5.11 Farklı konsantrasyonlarda Gliserin-HEMA₃ kullanılarak hazırlanan kaplamaların gerilim-%uzama eğrileri

Şekil 5. 11' de verilen gerilim-% uzama grafiklerine bakıldığında; artan Gliserin-HEMA₃ konsantrasyonlarında elde edilen kaplamaların daha yüksek Young Modül değerleri ve çekme dayanımları gösterdiği görüldü. Bununla birlikte çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla kopma uzaması miktarlarının da göreceli olarak daha sert kaplamalar elde edilmesinden dolayı azaldığı izlendi.

Gliserin-HEMA₃ eklenmemiş poliüretan kaplamanın Young Modül değeri 0,14 GPa iken, %1 Gliserin HEMA₃ içeren kaplamanın 0,23 GPa ve %10 içerenin ki 1,51 GPa' dır. Sonuçlar Tablo 5.3'te verildi.

Gliserin-HEMA₃ eklenmemiş poliüretan kaplamanın çekme dayanımı 12,7 MPa iken içerisine ağırlıkça %0,5 oranında Gliserin-HEMA₃ eklendiğinde çekme dayanımının 18 MPa olduğu görüldü. Benzer şekilde formülasyona ağırlıkça %2 oranında Gliserin-HEMA₃ eklendiğinde çekme dayanımının 24,7 MPa' a yükseldiği görüldü. Artan çapraz bağ yoğunluğu çekme dayanımını artırırken kopma uzama miktarlarını azaltmıştır.

Gliserin-HEMA₃ eklenmemiş poliüretan kaplamanın kopma uzaması %40 iken içerisine ağırlıkça %1 oranında Gliserin-HEMA₃ eklendiğinde kopma uzaması değerinin %29 olduğu izlendi. Artan Gliserin-HEMA₃ miktarlarında kopma uzamasının %17,5 a kadar gerilediği görüldü (Şekil 5.12 ve Tablo 5.3).

Tablo 5.3 Farklı konsantrasyonlarda Gliserin-HEMA₃ kullanılarak hazırlanan kaplamaların mekanik ölçüm değerleri

F	Gliserin-HEMA ₃ (%)	Young Modül (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
F1	-	0,14	12,7	40
F2	0,5	0,13	18	42
F3	1	0,23	17	29
F4	2	0,93	24,7	26,5
F5	5	1,17	22,4	23,5
F6	10	1,51	23	17,5

5.8 Gliserin-HEMA₃ Kullanılarak UV Kürleştirme ile HEMA Beraberinde Çapraz Bağ Oluşumu ve DSC Beraberinde Termal Analizleri

p(HEMA) hidrojeli, malzeme biliminde en çok kullanılan polimerik malzemelerden biridir. p(HEMA) hidrojelleri mükemmel biyouyumluluk, yüksek termal kararlılık, yüksek asidik ve alkali ortama karşı direnç ve ayarlanabilir mekanik özelliklere sahiptir. Canlı doku gibi fiziksel özelliklere sahiptirler ve yüzeylerindeki hidroksil grupları, hidrojellerle etkileşime girmek için farklı tipteki moleküllerin bağlanmasını sağlar. Böylece hidrojeller, biyomedikal uygulamalarda katater, yumuşak kontakt lens veya ilaç taşıma aracı olarak kullanılan avantajlı malzemeler haline gelmiştir. Ancak p(HEMA) jellerinin vücut içerisinde kullanılması biyobozunur olmamalarından dolayı eksiklikler doğurmaktadır. Bu da yeni malzeme üretimini yeni arayışları doğurmaktadır. Son yıllarda en çok yapılan çalışmalar biyobozunur çapraz bağlayıcılar üzerinedir.

Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcısının etkinliğini incelemek için HEMA beraberinde, fotobaşlatıcı olarak Irg-184 kullanılarak formülasyonlar hazırlandı. Formülasyonlarda kullanılan bileşenlerin miktarları Tablo 5.4' de verildi.

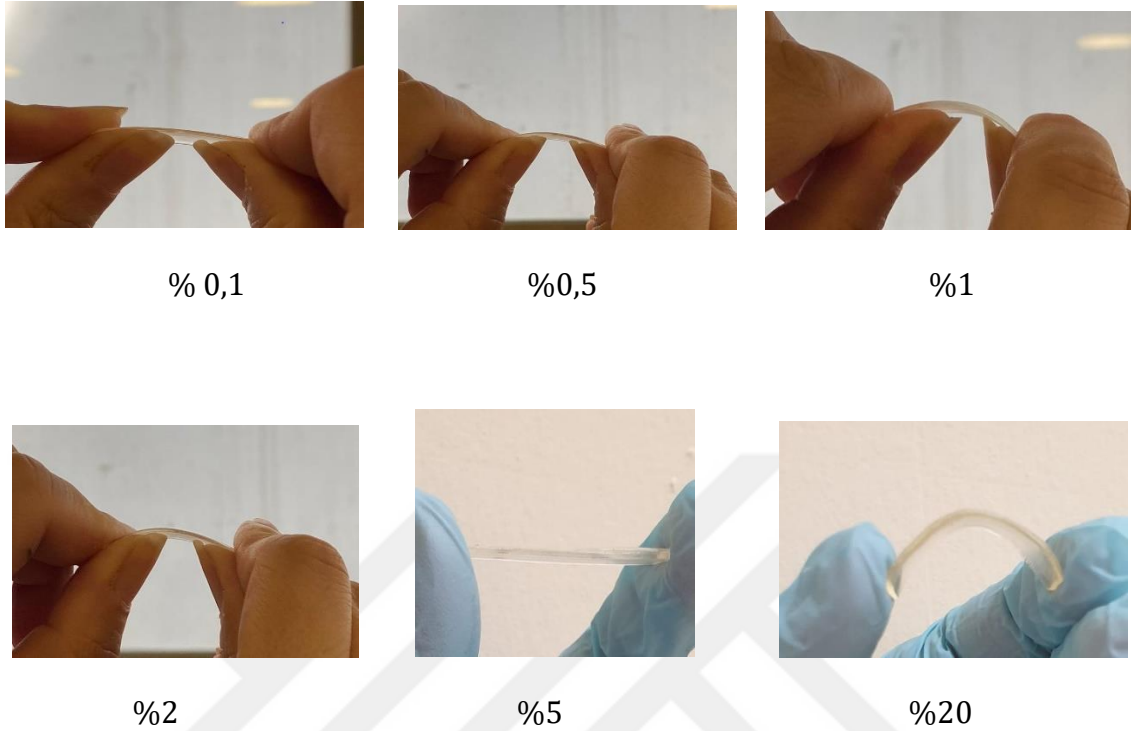
Tablo 5.4 HEMA beraberinde hazırlanan formülasyonlar*

Kod	Gliserin-HEMA₃ (%)	HEMA (g)
H1	0,1	0,989
H2	0,50	0,985
H3	1	0,980
H4	2	0,970
H5	5	0,940
H6	20	0,790

*Irg-184, formülasyonlarda ağırlıkça %1 olacak şekilde (0,01 g) kullanıldı.

Ağırlıkça %1 fotobaşlatıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlarda sırasıyla ağırlıkça %0,1, % 0,5, % 1, % 2, % 5 ve % 20 oranlarında Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcısı kullanıldı. Kalan miktarlar HEMA kullanılarak tamamlandı. Homojen olarak hazırlanan formülasyonlar teflon plakalar içerisinde Şekil 5.9' da görüldüğü gibi 8 W' lık 18 adet mor lamba içeren fan soğutmalı fotoreaktörde ($\lambda = 350$ nm) 60 dakika süre ile kürleşmeye bırakıldı.

Kürleşme sonunda alınan kaplama örnekleri Şekil 5.12' de verildi.



Şekil 5.12 HEMA beraberinde farklı konsantrasyonlarda Gliserin-HEMA₃ kullanılarak hazırlanan kaplamaların görüntüleri

Şekil 5.12' den de görüldüğü gibi artan çapraz bağlayıcı miktarıyla birlikte elde edilen kaplamaların daha esnek oldukları görüldü.

DSC ile yapılan termal analizler neticesinde elde edilen Tg değerleri kaplamaların görselleriyle uyum içerisindedir.

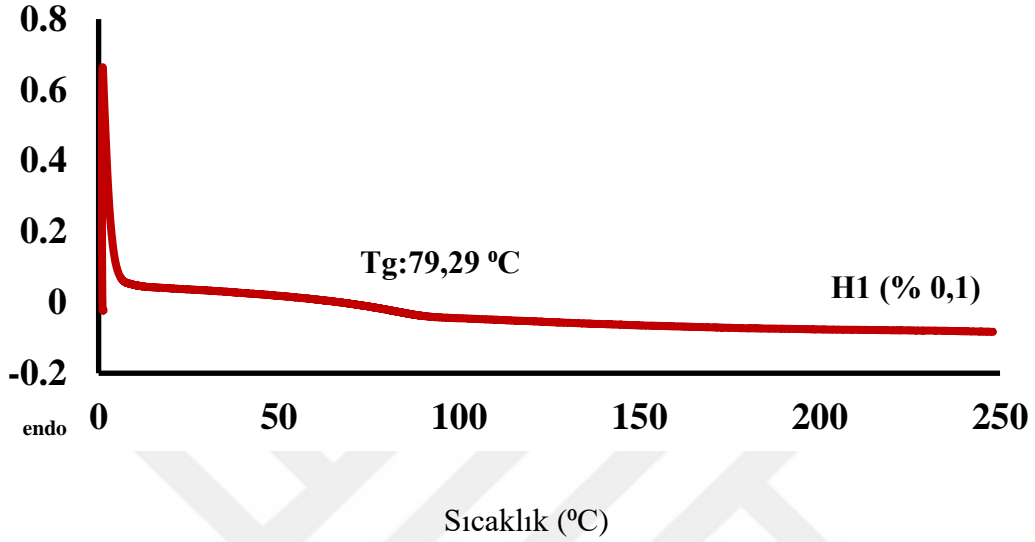
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) bir malzemenin ısı kapasitesinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini inceleyen termal analiz tekniğidir. Diferansiyel taramalı kalorimetre teknolojisi, ısı akışını ölçmenin en doğru yoludur.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri, azot atmosferi altında 10 °C dak⁻¹ ısıtma hızı ile TA Instruments DSC-Q200 kullanılarak gerçekleştirildi.

Literatürde HEMA' nın Tg değeri 90-120 °C aralığında verilmektedir. HEMA içerisine eklenen çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça kaplamaların Tg değerinde önemli ölçüde düşüşler olduğu görüldü. Buna göre ağırlıkça % 0,1 Gliserin-HEMA₃ ilavesiyle elde edilen kaplamanın Tg değeri 79,29 °C' ye düşerken % 0,5-1-2-5 ve %20 lik çapraz

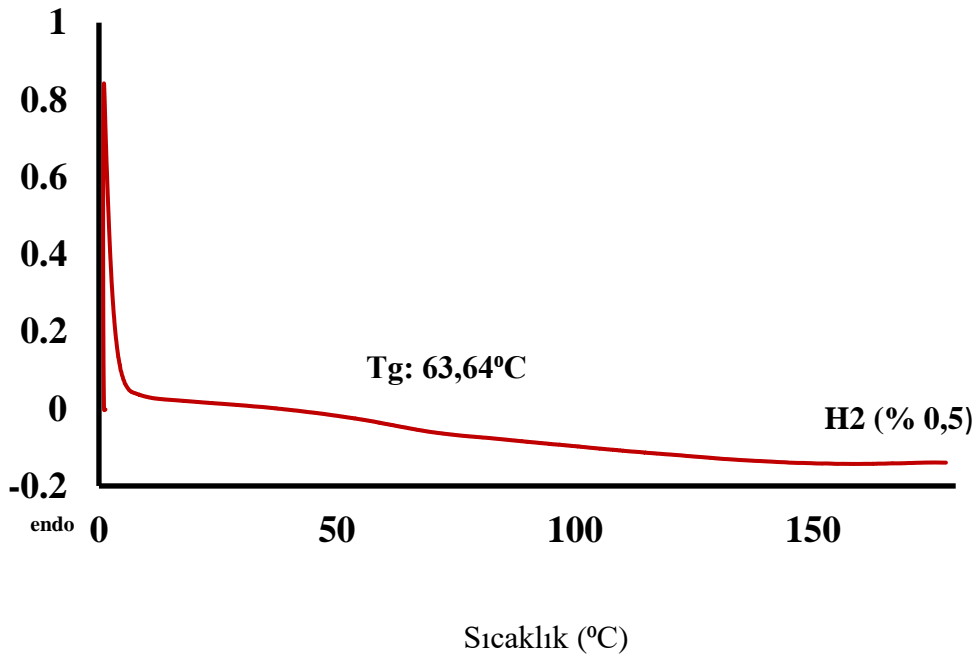
bağlayıcı ilavesiyle elde edilen kaplamaların Tg değerlerinin sırasıyla 63,64 °C, 62,16 °C, 56,69 °C, 44,66 °C ve 27,77 °C' ye düştüğü görüldü (Şekil 5.13-5.18).

Isı Akışı (W/g)



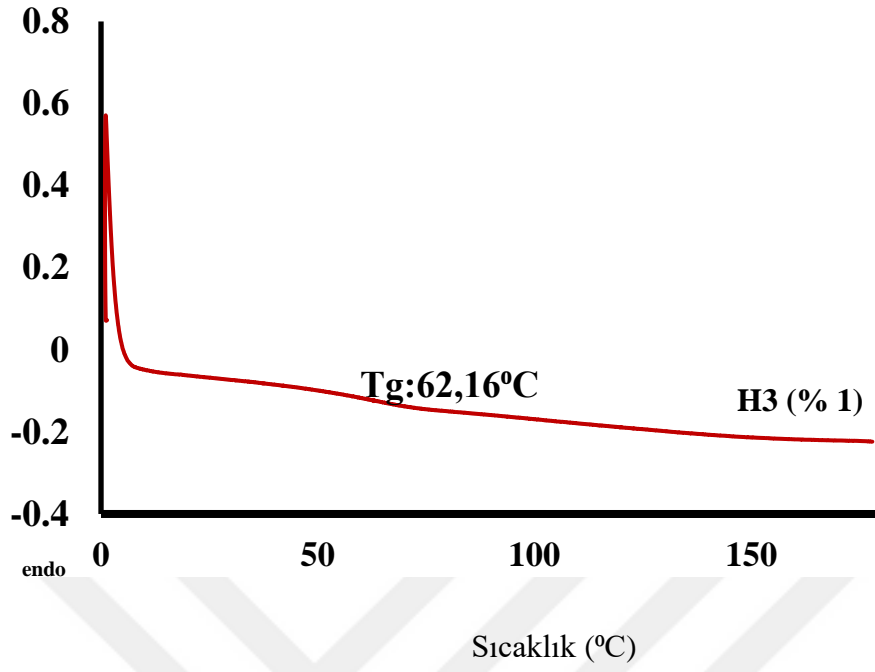
Şekil 5.13 % 0,1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin Tg ölçümü

Isı Akışı (W/g)



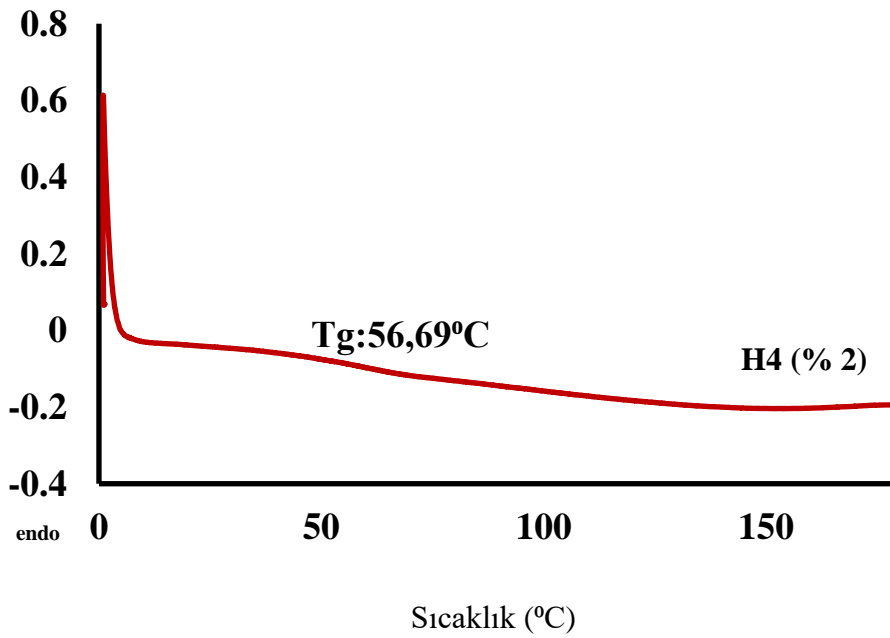
Şekil 5.14 % 0,5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin Tg ölçümü

Isı Akışı (W/g)



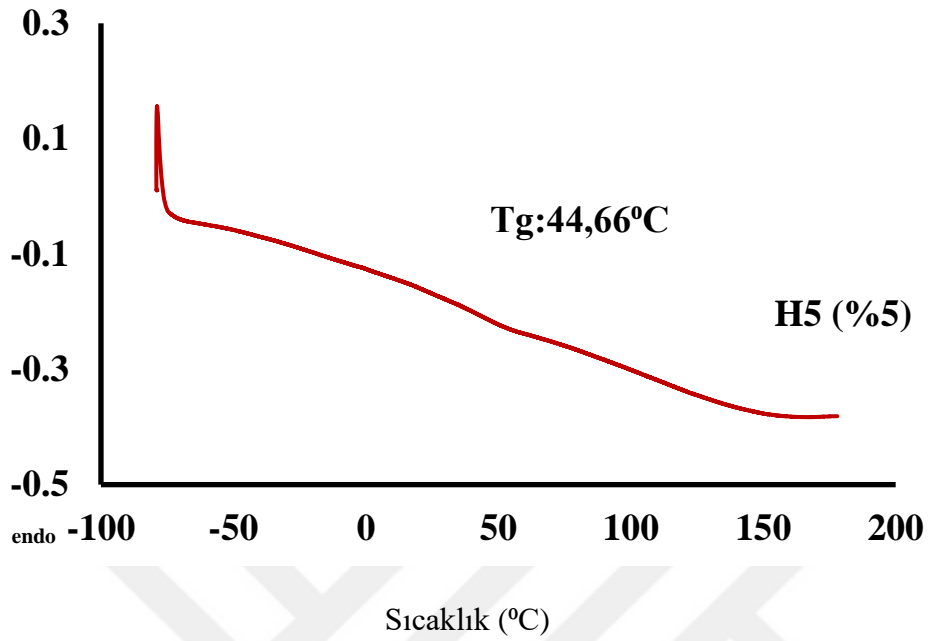
Şekil 5.15 % 1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin Tg ölçümü

Isı Akışı (W/g)



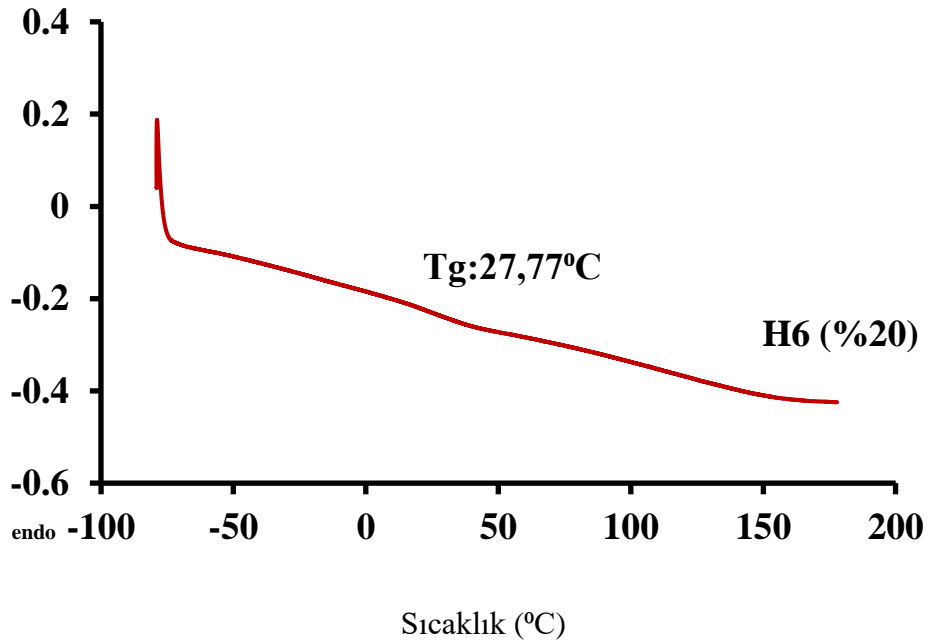
Şekil 5.16 % 2 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin Tg ölçümü

Isı Akışı (W/g)



Şekil 5.17 % 5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin Tg ölçümü

Isı Akışı (W/g)



Şekil 5.18 % 20 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin Tg ölçümü

5.9 HEMA ile Elde Edilen Kaplamaların Şişme Deneylelerinin Gerçekleştirilmesi

Jellerin şişme özellikleri, su ve DMF içerisinde oda sıcaklığında bırakılarak incelendi.

Elde edilen kaplama numuneleri küçük parçalar halinde kesilerek ilk tartımları alındıktan sonra, içerisinde su ve DMF olan beherlere konuldu ve şişme davranışları incelendi. Jellerin şişmiş kütleleri aşağıdaki formüle göre hesaplanarak kuru kütleleri ile karşılaştırıldı.

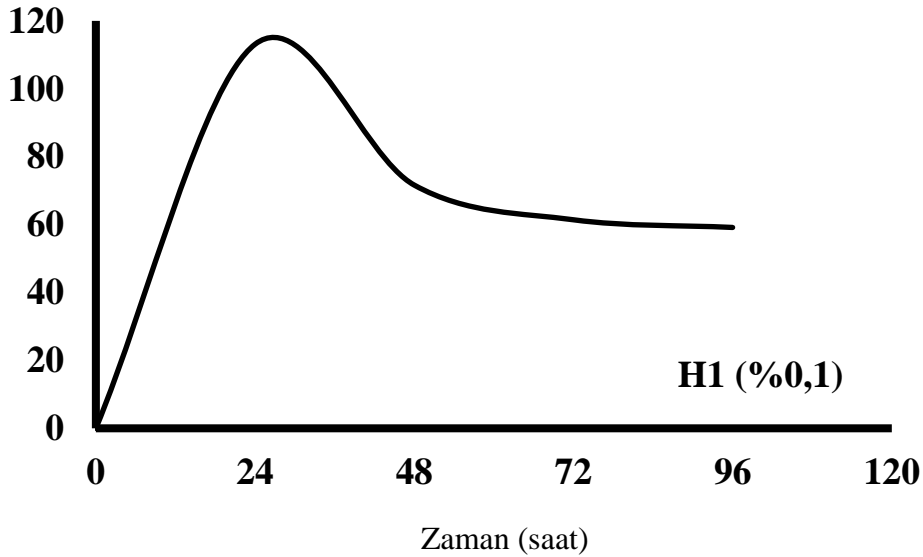
$$\left(\frac{A - A_0}{A_0} \right) \times 100$$

A: Süre sonundaki ağırlık

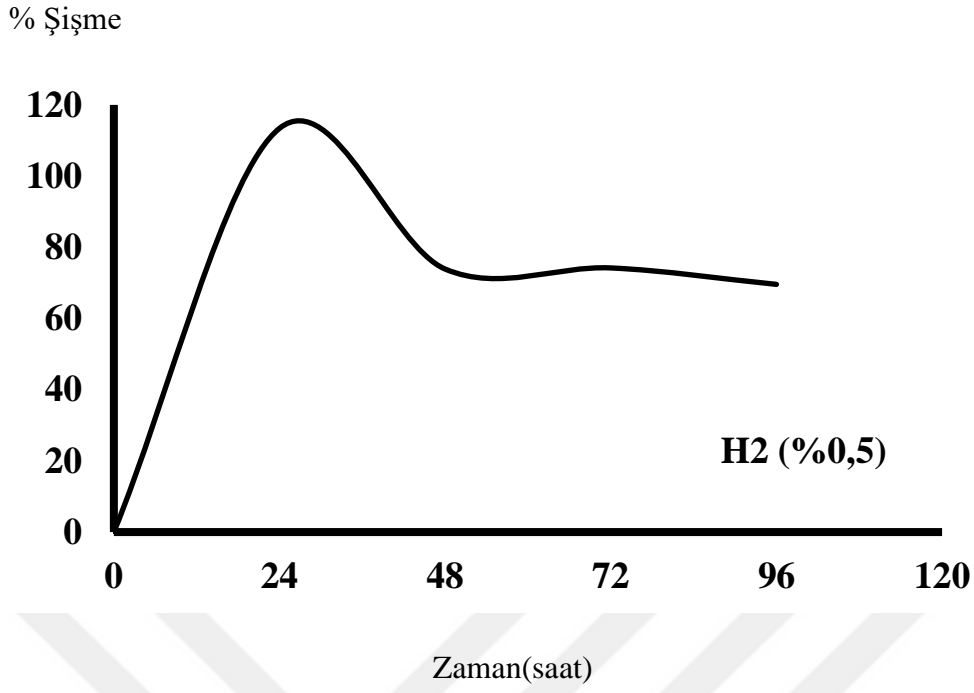
A₀: İlk halinin ağırlığı

Formüle göre hesaplanan su içerisindeki % şişme grafikleri aşağıdaki gibidir.

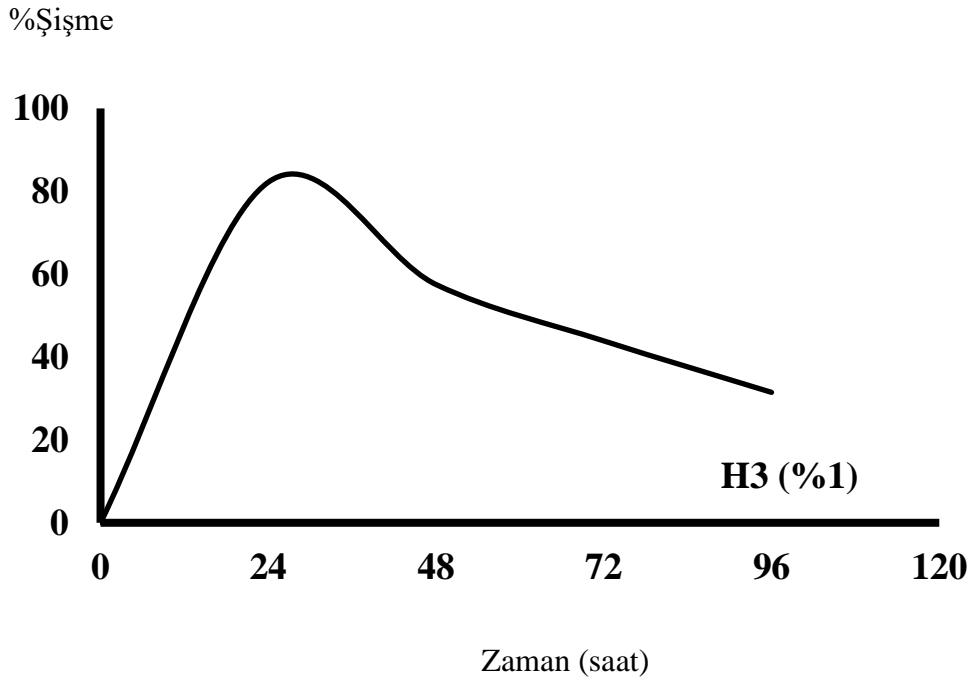
% Şişme



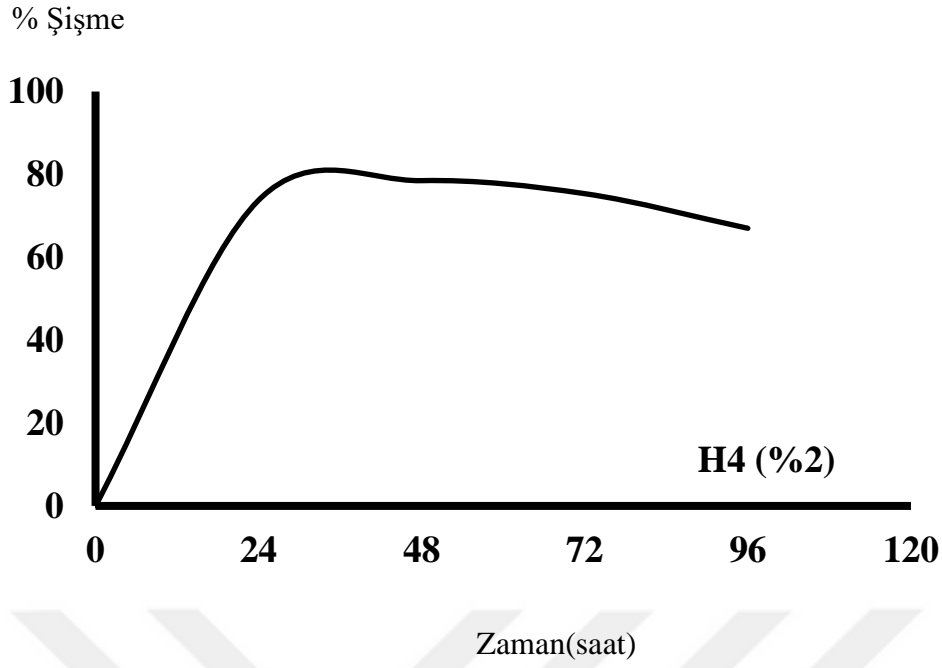
Şekil 5.19 Ağırlıkça %0,1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği



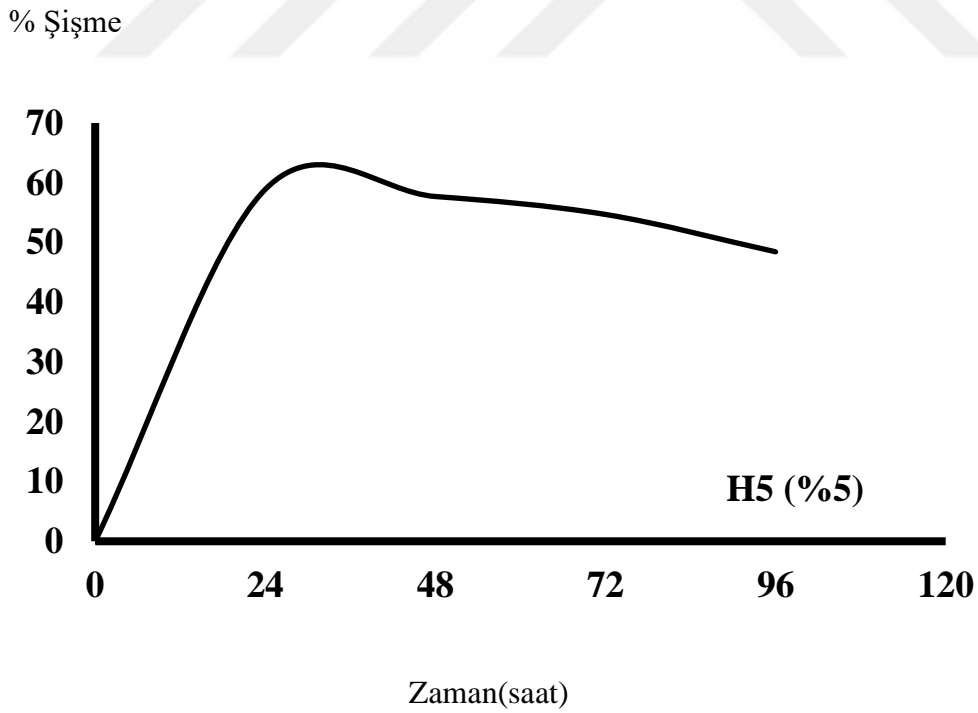
Şekil 5.20 Ağırlıkça % 0,5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği



Şekil 5.21 Ağırlıkça % 1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği

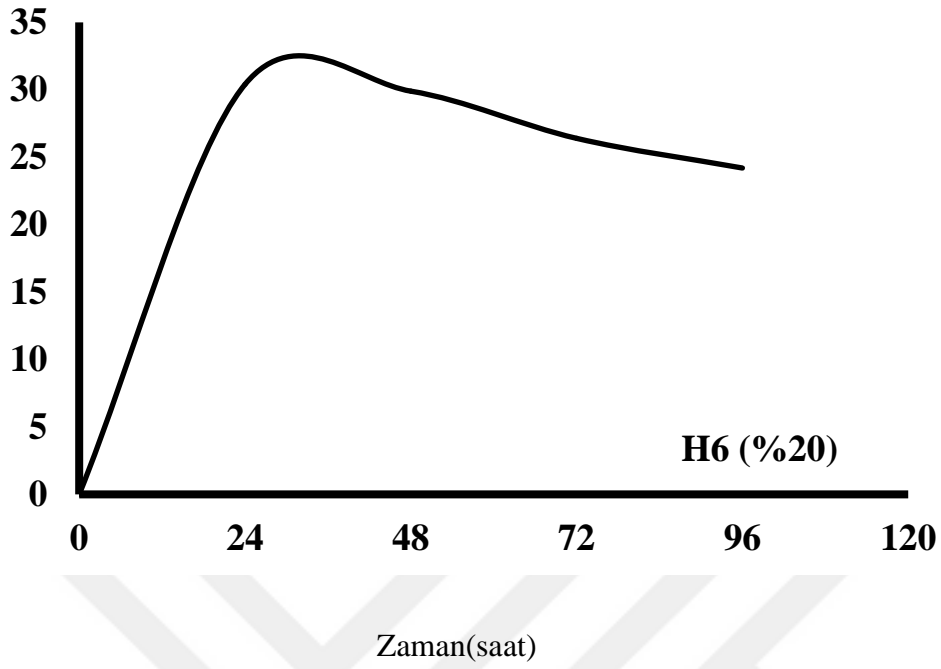


Şekil 5.22 Ağırlıkça % 2 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği



Şekil 5.23 Ağırlıkça % 5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği

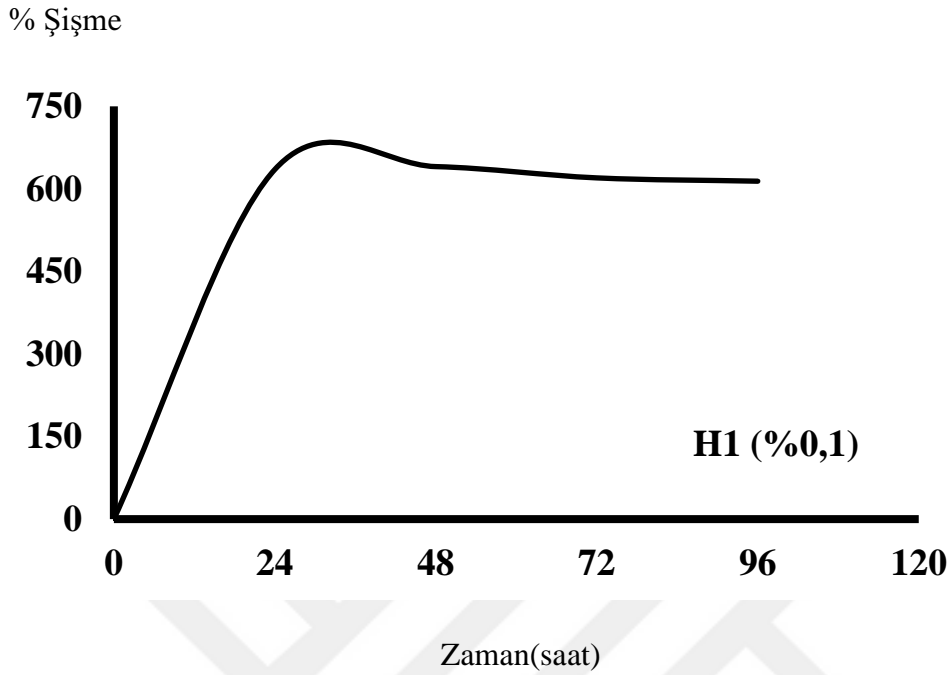
% Şişme



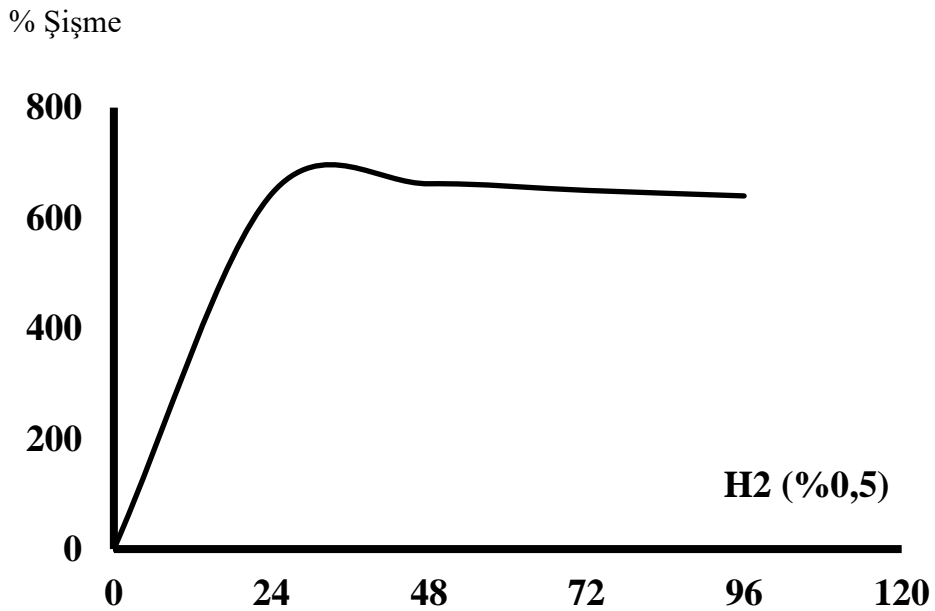
Şekil 5.24 Ağırlıkça % 20 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin su içerisinde % şişme grafiği

Şekil 5.19-5.24' e bakıldığında ilk 24 saat içerisinde jellerin su absorpsiyonu kapasitesinin yani şişme oranlarının maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. 24 saatten sonra suyun jelden dışarıya doğru ayrılmasıyla desorpsiyon başlamıştır. Bununla beraber çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça ilk 24 saatte ölçülen değerlerin azaldığı gözlemlendi. Örneğin, H1 formülasyonunda %0,1 çapraz bağlayıcı bulunmaktadır. İlk 24 saatte jelin şişme şişmesinde %110 gibi bir artış görülürken çapraz bağlayıcı miktarı en fazla olan H6 (%20 çapraz bağlayıcı) formülasyonunda ilk ölçümü yaklaşık %30 dur.

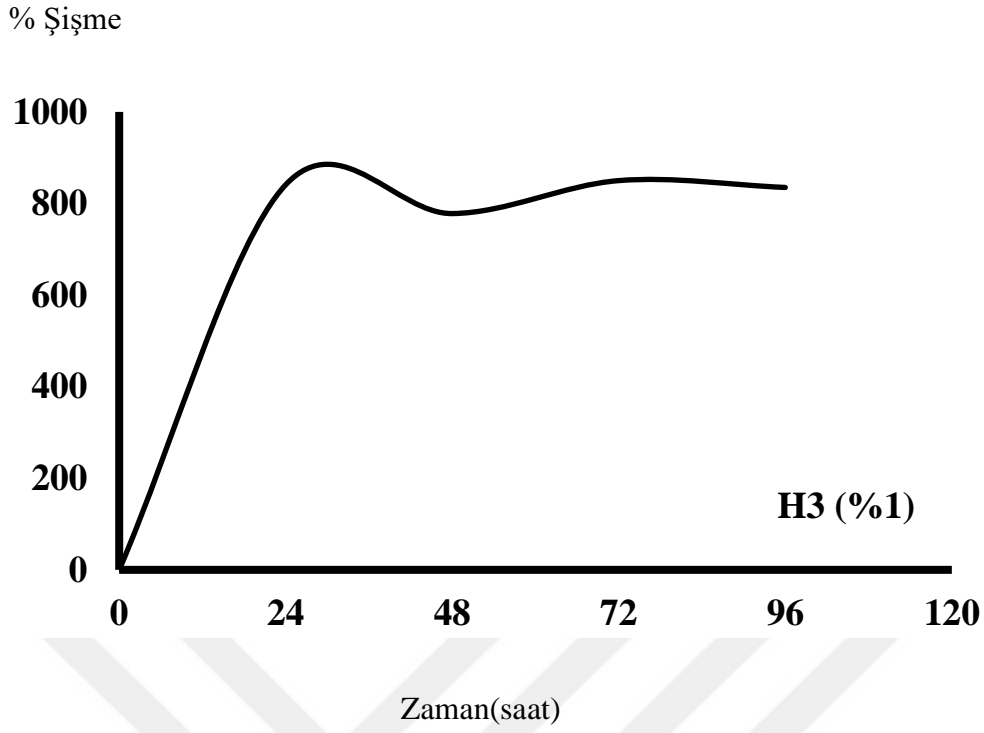
DMF içerisinde ölçülen % şişme değerleri ise aşağıda grafiklerde verilmiştir.



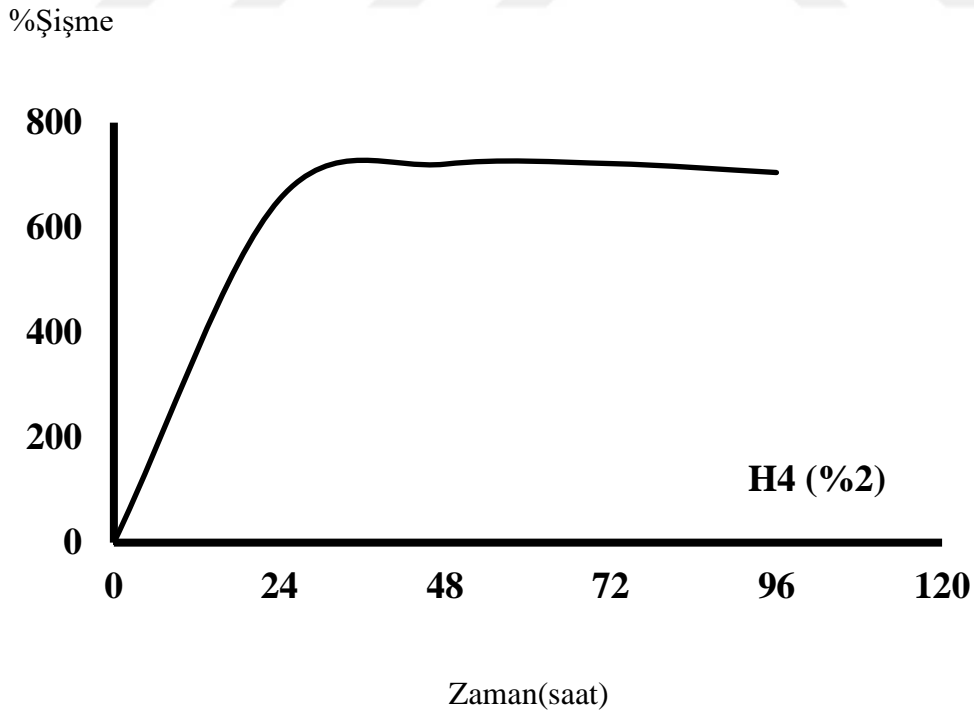
Şekil 5.25 Ağırlıkça %0,1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği



Şekil 5.26 Ağırlıkça %0,5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği

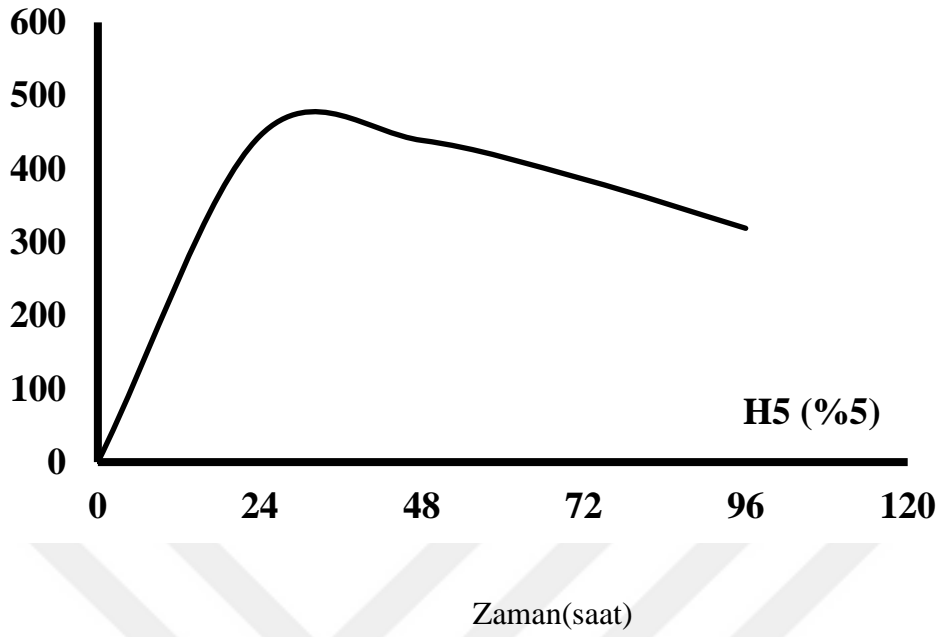


Şekil 5.27 Ağırlıkça % 1 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği



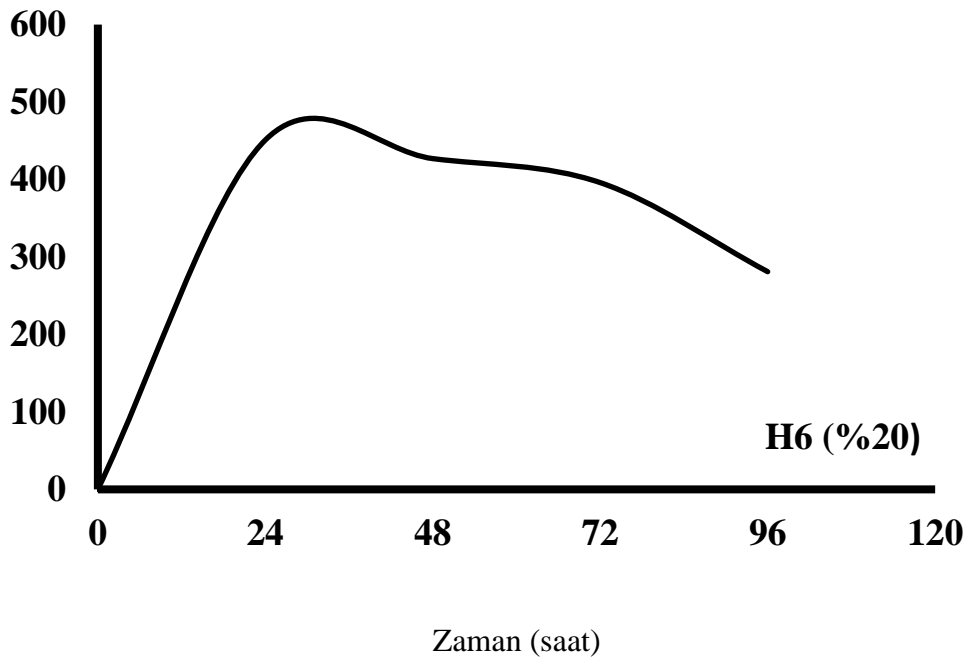
Şekil 5.28 Ağırlıkça % 2 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği

% Şişme



Şekil 5.29 Ağırlıkça % 5 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği

%Şişme



Şekil 5.30 Ağırlıkça % 20 çapraz bağlayıcı içeren kaplama örneğinin DMF içerisinde % şişme grafiği

Şekil 5.25–5.30' a bakıldığında ise HEMA ile elde edilen jellerin organojel özelliklerinin daha baskın olduğu görülmektedir. İlk 24 saat içerisinde jellerin DMF absorpsiyonu kapasitesinin yani şişme oranlarının su içerisinde olduğu gibi maksimum seviyeye ulaştığı ve sonra dengeye geldiği görülmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça oluşan çapraz bağ yoğunluğundan dolayı DMF absorpsiyonunda suda olduğu gibi göreceli olarak azalma göstermiştir.



Tez kapsamında bir üretan triakrilat olan Gliserin-HEMA₃ sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Üretan diakrilat beraberinde Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcısı varlığında ve yokluğunda hazırlanan kaplamaların termal ve mekanik geliştirilmiş ve yapısal, özellikleri aydınlatılmıştır.

Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcı kullanılmadan üretan diakrilat ile hazırlanan referans kaplamanın Tg değeri Tan Delta' dan 120 °C olarak ölçülürken, farklı oranlarda Gliserin-HEMA₃ eklenmesi Tg üzerine kayda değer bir değişim göstermediği görülmüştür.

Bununla birlikte elde edilen kaplamaların gerilim-uzama eğrileri, 25 °C' de ve %65 bağıl nemde 10 mm/dak çapraz kafa hızına sahip bir Lloyd çekme test cihazı LF Plus (AMETEK Lloyd Inst., UK) kullanılarak belirlenmiştir.

Artan Gliserin-HEMA₃ konsantrasyonlarında elde edilen kaplamaların daha yüksek Young Modül değerleri ve çekme dayanımları gösterdiği görülmüştür. Aynı zamanda çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla kopma uzaması miktarlarının da göreceli olarak daha sert kaplamalar elde edilmesinden dolayı azaldığı izlenmiştir.

Farklı oranlarda Gliserin-HEMA₃ çapraz bağlayıcısı kullanılarak HEMA beraberinde hazırlanan kaplamaların Tg değerleri artan çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ile beraber düşmüş ve esnek kaplamalar elde edilmiştir. Formülasyonlarda kullanılan çapraz bağlayıcının kendi içlerinde etkileşime girmesi nedeniyle filmlerin elastomerik özellik gösterdiği düşünülmektedir.

Bununla beraber elde edilen kaplamaların DMF ve su içerisinde şişme kapasiteleri ölçüldü.

Kaplamaların 24 saat içerisinde maksimum seviyede şiştiği ve bu saatten sonra dengeye ulaşarak desorpsiyon yapmaya başladığı ya da dengede kaldığı görüldü. Aynı zamanda HEMA' nın yapısında bulunan -OH gruplarının su içerisinde H köprü bağları oluşturmasından dolayı DMF' e göre daha az miktarda şişerek hidrojel özelliği gösterdiği ve bununla beraber organojel özelliğinin daha baskın olduğu görüldü.

KAYNAKÇA

- [1] S.Sert, Akrilik Esaslı Bir Çapraz Bağlayıcı Sentezine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,2011
- [2] D. Kunwong ve Diğerleri, Curing Behavior of a UV-curable Coating Based on Urethane Acrylate Oligomer: The Influence of Reactive Monomer, Burapha University, Department of Chemistry, Faculty of Science, 2011
- [3] B. Bilen, UV Işınları ile Sertleşebilen Sol-Jel Kaplamalarda Yanmazlık Geciktirici Fosfin Oksit Bazlı Reçinelerin Etkisinin İncelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,2007
- [4] S.Temel ve Diğerleri, Nano SiO₂ Katkılı PHEMA Filmlerinin Mekanik, Termal ve Biyobozunur Davranış Özellikleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Gülümbe Kampüsü,2023
- [5] P.Mali ve Diğerleri, UV-Curing of Novel Tri-Functional Melamine – Phosphate Oligomer: An Effect of Coating with Polyurethane Acrylate Toward Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties, Khandesh Education Society, Department of Chemistry, Pratap College Amalner, Jalgaon 425002, India, 2022
- [6] B . Yılmaz ve Ö. Ozay, Synthesis, Characterization and Biomedical Applications of p(HEMA-co-APTMACI) Hydrogels Crosslinked with Modified Silica Nanoparticles, Department of Bioengineering and Materials Engineering, School of Graduate Studies, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey, ve Department of Bioengineering, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, 2022
- [7] Sengupta D. L. and Sarka T. K., “Maxwell, Hertz, the Maxwellians, and the Early History of Electromagnetic Waves”, IEEE Antennas and Propagation Magazine, 45 (No. 2), 13-19, 2003.
- [8] Hunt, T., Was Newton the first to show that visible light is polychromatic? [online], ENGINEERING SCIENCE AND EDUCATION JOURNAL,2000
- [9] Mandai, K., Miyauchi, K., sugimoto, M., “An Advanced Infrared Remote Control Sensor”, IEEE Transactions on Consumer Electronics, 36 (No. 3), 669- 677, 1990.
- [10] Butcher,G., Radio Waves [online], <http://imagers.gsfc.nasa.gov/ems/radio.htm>,
- [11]Absorpsiyon Spektroskopisi,<https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/makaleler-pdf.html>
- [12] Elektronik Geçişler
https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/icbudak/109094/3_ELEKTRONIK_GECISLER.pdf
- [13,14] Moleküler Spektroskopi
<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=51930>
- [15] Coon, J.B., DeWames, R.E., and Loyd, C. M., (1962), “Journal of Molecular Spectroscopy”; 8, 1-6, 285
- [16] M. Kasha, Chem Rev., (1947), 41(2) 401.
- [17,18] N. Eser,Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu ,Ankara Üniversitesi,2010

- [19] Chan Tu, Y., Polyurethane Foams from Novel Soy-Based Polyols, 2008
- [20] Behrendt, G., Naber, B. W., The Chemical Recycling of Polyurethanes, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 44, 1, 2009, 3-23.
- [21] S.Keleş, Nişasta Graft Kopolimerlerinin Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [22] M. Saçak, Polimer Kimyasına Giriş, 1998
- [23] Hart L.F., Hertzog J.E., Rauscher P.M., Rawe B.W., Tranquilli M.M., Rowan S.J. Material Properties and Applications of Mechanically Interlocked Polymer. “ Nature Reviews Materials” (2021)
- [24,25] B. Enginol, N,N- Dietanolamin Bağlı Benzofenon Türevi Tek Bileşenli Fotobaşlatıcı Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotopolimerizasyonu, [Yüksek Lisans Tezi], Yıldız Teknik Üniversitesi, 2009
- [26] Association of Textile Chemists and Colorists, Committee RA-80, Printing Technology. Pigment Printing Handbook. Research Triangle Park, NC: Committee RA-80 Printing Technology, American Association of Textile Chemists and Colorists, 1995
- [27] Decker C., Photoinitiated Curing Of Multifunctional Monomers, 333-347, 1984
- [28] Reaksiyon Mekanizmaları
<https://www.bingol.edu.tr/documents/Reaksiyon%20mekanizmalar%C4%B1%20Gri%C5%9F.pdf>
- [29] Y. YILDIRIR, Organik Kimya-Yaşamın Kalbi, 2011
- [30] M. M. Rahman, E. Y. Kim, J. Y. Kwon, H. J. Yoo and H. D. Kim, Int. J. Adhes. Adhes., 28, 47 (2008).
- [31] B. Kim and J. Shin, Colloid. Polym. Sci., 280, 716 (2002).
- [32] X. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang and X. Z. Kong, Prog. Org. Coat., 62, 251 (2008).
- [33] A. C. Aznar, O. R. Pardini and J. I. Amalvy, Prog. Org. Coat., 55, 43 (2006).
- [34] S. L. Chai, M. M. Jin and H. M. Tan, Eur. Polym. J., 44, 3306 (2008).
- [35] S. Oprea, S. Vlad and A. Stanciu, Eur. Polym. J., 36, 2409 (2000).
- [36] I. H. Kim, J. S. Shin, I. W. Cheong, J. I. Kim and J. H. Kim, Colloids Surf., 207, 169 (2002).
- [37] D. Kukanja, J. Golob and M. J. Krajnc, J. Appl. Polym. Sci., 84, 2639 (2002).
- [38] U. Šebenik and M. Krajnc, Colloids Surf., 233, 51 (2004).
- [39] U. Šebenik, J. Golob and M. Krajnc, Polym. Int., 52, 740 (2003).
- [40] L. Wu, B. You and D. Li, J. Appl. Polym. Sci., 84, 1620 (2002).
- [41] L. Wu, H. Yu, J. Yan and B. You, Polym. Int., 50, 1288 (2001).
- [42] Y. Huang, S. Ding, K. Yang, C. Chwang and D. Chao, J. Coat. Technol., 69, 69 (1997).
- [43] Y. H. Jan, Y. T. Hwang, C. Y. Shih and H. C. Li, Waterborne HighSolids and Powder Symposium New Orleans U.S.A., 211 (1995).

- [44] V. D. Athawale and M. A. Kulkarni, *Prog. Org. Coat.*, 65, 392 (2009).
- [45] B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1117 (1995).
- [46] J. Y. Kim and K. D. Suh, *Polym. Sci.*, 274, 920 (1996).
- [47] Kuhire, S., Nagane, S., Wadgaonkar, P., ‘Poly(ether urethane)s from aromatic diisocyanates based on lignin-derived phenolic acids’, *SCI (Society of Chemical Industry)*, 2017, pp. 66, 892–899.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Isarc-6. Uluslararası Fen Bilimleri ve İnovasyon Kongresi

Kitaplar

1. Isarc-6.Uluslararası Fen Bilimleri ve İnovasyon Kongresi-Congress Book

