



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN HİDROFOBİK POLİÜRETAN YÜZEY KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

GÖKHAN TOPÇU
(520813009)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sevim KARATAŞ

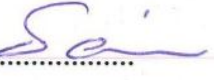
İSTANBUL, 2015

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Gökhan TOPÇU'nun "UV Işımları İle Sertleşebilen Hidrofobik Poliüretan Yüzey Kaplama Malzemelerinin Geliştirilmesi" başlıklı tez çalışması, 24/08/2015 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç.Dr.Sevim KARATAŞ (Danışman)

Marmara Üniversitesi (İMZA) 

Doç.Dr. Mehmet Vezir KAHRAMAN (Üye)

Marmara Üniversitesi (İMZA) 

Yrd.Doç.Dr. Adem ÇINARLI (Üye)

İstanbul Üniversitesi (İMZA) 

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/8/2015 tarih ve 20-02 sayılı kararı ile Gökhan TOPÇU'nun Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Uğur YAHSİ




ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilimdalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-080415-0121 tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans tez çalışmamı kabul eden, gerek tez ile ilgili gerek tez dışı konularda gösterdiği yakın ilgi ve paylaştığı bilgilerden dolayı tez danışmanım Doç.Dr.Sevim KARATAŞ'a, laboratuvarında çalışmalarım husunda desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma,

Eğitim hayatımı devam ettirmem konusunda her zaman teşvik eden, maddi ve manevi destek olan başta babam Musa Levent Topçu olmak üzere tüm aileme,

Gerek eğitim hayatım, gerekse özel yaşamımda zor günlerimde her daim beni motive eden hayat yoldaşım Sena Buğçe İNAL'a,

En içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ağustos 2015

Gökhan Topçu

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
SEMBOLLER.....	viii
KISALTMALAR.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
TABLO LİSTESİ.....	xv
BÖLÜM I - GİRİŞ	1
1.1.Giriş.....	1
1.2.Tezin Amacı.....	2
1.3.Poliüretanlar.....	2
1.3.1.Poliüretan Sentezi.....	4
1.3.2 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler.....	5
1.3.2.1. İzosiyanatlar.....	5
1.3.2.2.Polioller.....	6
1.3.2.3.Katalizörler.....	6
1.3.3.Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları.....	7
1.3.3.1.Poliüretan elastomerler.....	7
1.3.3.2.Poliüretan kaplamalar.....	7
1.3.3.3.Poliüretan köpükler.....	7
1.3.3.4.Poliüretan fiberler.....	8
1.4.Hibrit Malzemeler ve Sol-Jel Yöntemi.....	8
1.4.1.Sol-Jel Yöntemi ve Reaksiyon Mekanizması.....	9
1.4.1.1.Kolloidal jeller.....	9
1.4.1.2.Polimerik jeller.....	9

1.4.1.3.Sol-Jel reaksiyon mekanizması.....	10
1.4.2.Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları.....	11
1.4.3.Hibrit Malzemeleri Sertleştirme Yöntemleri.....	12
1.4.3.1.Oda sıcaklığında sertleştirme.....	12
1.4.3.2.Termal olarak sertleştirme.....	12
1.4.3.3.Elektron demeti ile sertleştirme.....	12
1.4.3.4.UV ışınları ile sertleştirme.....	13
1.5.Fotopolimerizasyon.....	13
1.5.1.Elektromanyetik Işınlr.....	13
1.5.2.Işık Absorbsiyonu ve Radikal Oluşumu.....	14
1.5.3.UV ışınları ile Serbest Radikalik Polimerizasyon.....	16
1.5.3.1.Başlangıç.....	16
1.5.3.2.Çoğalma.....	17
1.5.3.3.Sonlanma.....	17
1.5.4.UV Işınları İle Sertleşen Kaplamaların Genel Bileşenleri.....	19
1.5.4.1.Reaktif oligomerler.....	19
1.5.4.2.Reaktif Çözücüler.....	21
1.5.4.3.Fotobaşlatıcılar.....	22
1.5.5.UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları.....	22
BÖLÜM II - MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
2.1.Kullanılan Malzemeler.....	24
2.2.Kullanılan Cihazlar ve Aletler.....	32
2.3.Deneysel Yöntemler.....	34
2.3.1.Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) sentezi.....	34
2.3.2.Bis(4-hidroksifenil) fenil fosfin oksit (BHPPO) sentezi.....	36

2.3.3.Bis[4-(β -hidroksi propoksi)fenil] fenil fosfin oksit (BHPPPO) sentezi.....	36
2.3.4.Üretan Akrilat Esaslı Oligomerlerin Sentezi.....	37
2.3.5.Silan Modifiye Perfloro Bileşiğinin (Si-PF) Sentezi	40
2.3.6.Sol-Jel Karışımının Hazırlanması.....	40
2.3.7.UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması.....	41
2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler.....	42
2.4.1.Serbest Filmlerin Hazırlanması.....	42
2.4.2.Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	42
2.4.3.Germe Şekil Değiştirme Testi.....	42
2.4.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
2.4.5.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini.....	44
2.4.6.Şişme Testi.....	44
2.4.7. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	44
2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler.....	45
2.5.1.Yüzey Kaplamaların Hazırlanması.....	45
2.5.2. Parlaklık Testi.....	45
2.5.3. Yapışma Testi.....	45
2.5.4. Temas Açısı	46
BÖLÜM III - BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
3.1.BFPPO Yapı Aydınlatması.....	47
3.2.BHPPO Yapı Aydınlatması.....	47
3.3.BHPPPO Yapı Aydınlatması.....	48
3.4.Üretan Akrilat Esaslı Oligomerlerin Yapı Aydınlatması.....	49
3.5.Silan Modifiye Perfloro (Si-PF) Bileşiğinin Yapı Aydınlatması.....	54
3.6.Hazırlanan Hibrit Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu.....	55

3.6.1.Serbest Filmlerin Karakterizasyonu.....	55
3.6.1.1.Termal Gravimetrik Analiz	55
3.6.1.2.Germe-Şekil Değişirme1.....	58
3.6.1.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	59
3.6.1.4.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini.....	62
3.6.1.5.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	63
3.6.1.6.Şişme Testi.....	64
3.6.2.Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	66
3.6.2.1.Parlaklık Testi.....	66
3.6.2.2.Yapışma Testi.....	67
3.6.2.3.Temas Açısı.....	67
BÖLÜM IV – SONUÇLAR.....	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN HİDROFOBİK POLİÜRETAN YÜZEY KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, tamamen reaktif bileşenlerden oluştuğu için solvent ihtiva etmezler. Bu nedenle sertleşme esnasında ortama uçucu organik bileşen vermediklerinden çevre dostudurlar. Aynı zamanda klasik kaplama metoduyla kaplanan materyallere göre daha kısa bir sertleşme süresine sahip olduklarından enerji ve zaman tasarrufu sağlarlar.

Sol-jel metodu, inorganik-organik hibrit kaplamalar oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Metal alkoksitlerin, hidrolizi sonucu oluşan inorganik ağlar ile malzemelere yeni özellikler kazandırılabilir.

Bu çalışmada çeşitli oranlarda fosfin oksit içeren üretan-akrilat oligomerleri sentezlenerek, silisyum ve flor içeren sol-jel ajanı ile çeşitli oranlarda formülize edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatıldı. Formülize edilen kaplama malzemelerinin başta Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile yanma geciktirici özellikleri ve temas açısı ile hidrofobik özellikleri olmak üzere, mekanik ve kimyasal dayanımları karakterize edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: UV ışınları, hibrit kaplamalar, fosfin oksit, hidrofobik kaplamalar

Ağustos 2015

Gökhan Topçu

ABSTRACT

DEVELOPING TO POLYURETHANE BASED UV CURABLE AND HYDROPHOBIC COATING MATERIALS

UV curable materials are not containing any solvents because of occurring reactive ingredients. Thus they are environmentally friendly because they don't release any volatile organic compound (VOC) to environment while they are curing. Therefore, they are providing energy and time saving because of have shorter curing time than classical coating methods.

Sol-Gel process is the method to compose inorganic-organic hybrid coating materials. New properties of materials could be brought in by inorganic networks which is obtaining from metal alkoxide hydrolization.

In this study, different rate of phosphine oxide containing polyurethane oligomers are synthesized and formulized with sol-gel agent which contains Si and F . Structure of synthesized materials are examined. Formulized materials are characterized for flame retardancy by Thermal Gravimetric Analysis (TGA), hydrophobicity by contact angle, mechanical and chemical resistance.

Keywords: UV curing, hybrid coatings, phosphine oxide, hydrophobic coatings

August 2015

Gökhan Topçu

SEMBOL LİSTESİ

M : Metal

R : Alkil

X : Halojen

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

c : Işık Hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s⁻¹)

ϵ : Molar Absorbsiyon Katsayısı

ϵ_L : L Noktasındaki Uzama

ϵ_1 : Germe ile Şekil Değiştirme

F : Germe Kuvveti

T: Geçirgenlik

I: Geçen ışının şiddeti

I_0 : Gelen ışının şiddeti

α : Absorbsiyon katsayısı

ℓ : Işığın madde içinde aldığı yol

S_0 : Uyarılmamış singlet hal

S_1 : Uyarılmış singlet hal (1.mertebe)

T_1 : Triplet hal (1.mertebe)

A_0 : Orjinal yüzey alanı

L_0 : İlk uzunluk

L_1 : Kopma anındaki uzunluk

ν : Işığın Frekansı (s^{-1})

λ : Dalga Boyu ($\text{\AA}^\circ$, nm veya cm)

ν' : Dalga Sayısı (cm^{-1})

σ : Kopma Dayanıklılığı

KISALTMALAR

BFPO : Bis(4-floro fenil) fenil fosfin oksit

BHPPO : Bis(4hidroksi fenil) fenil fosfin oksit

BHPPPO : Bis[4-(β -hidroksi propoksi)fenil] fenil fosfin oksit

DAP : Diallyl ftalat

DBTDL : Dibütil tin dilaurat

DGEBA : Digilisdil eter bisfenol A

DMSO : Dimetil sülfoksit

EGDMA : Etilenglikol dimetakrilat

FT-IR : Fourier Transform Infrared

HDI : 1,6-hekzametil diizosiyanat

HEMA : 2-Hidroksietil metakrilat

IOP : İnorganik-Organik Polimerler

IPDI : İzoforon diizosiyanat

MDI : 4,4'-difenilmetan diizosiyanat

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

NVP : N-vinil pirolidon

OIP : Organik-İnorganik Polimerler

ORMOCER : Organik Modifiye Seramikler

PEG1500 : Polietilenglikol 1500

PI : Fotobaşlatıcı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

Si-PF : Silan modifiye perfloro bileşigi

TDI : 1,4-Toluen diizosiyanat

TEOS : Tetraetilen orto silikat

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

THF : Tetrahidrofuran

TMPDAE : Trimetilolpropan diallil eter

TMPTA : Trimetilolpropan triakrilat

TMPTAE : Trimetilolpropan triallil eter

UV : Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Poliüretan.....	3
Şekil 1.2 Poliüretanın yumuşak ve sert kısımları.....	3
Şekil 1.3 Poliüretan reaksiyon mekanizması.....	4
Şekil 1.4 Aromatik izosiyanatlar.....	5
Şekil 1.5 Alifatik izosiyanatlar.....	6
Şekil 1.6 Bazik ortamda metal alkoksitlerin hidroliz mekanizması.....	10
Şekil 1.7 Asidik ortamda metal alkoksitlerin hidroliz mekanizması.....	11
Şekil 1.8 Kondensasyon ile oluşan inorganik ağ yapısı.....	11
Şekil 1.9 Akrilat gruplarının UV ışını ile polimerleşmesi.....	13
Şekil 1.10 Elektromanyetik ışınların dalga spektrumu.....	14
Şekil 1.11 Jablonski Diyagramı.....	16
Şekil 1.12 Fotobaşlatıcıdan primer radikal oluşumu.....	16
Şekil 1.13 Primer radikallerin reaksiyonu başlatma aşaması.....	16
Şekil 1.14 Radikalik polimerizasyonda çoğalma	17
Şekil 1.15 İki radikal zincirin uç uca sonlanması.....	18
Şekil 1.16 Bir radikal zincir ve bir primer radikal ile sonlanma.....	18
Şekil 1.17 Hidrojen transferi ile sonlanma.....	18
Şekil 1.18 Epoksilerin katyonik polimerizasyonu.....	20
Şekil 2.1 BFPPPO Sentezi.....	35
Şekil 2.2 BHPPPO Sentezi.....	36
Şekil 2.3 BHPPPO sentezi.....	37

Şekil 2.4 Üretan Akrilat esaslı oligomerlerin IPDI reaksiyonu.....	38
Şekil 2.5 Üretan Akrilat esaslı oligomerlerin HEMA reaksiyonu.....	39
Şekil 2.6 Si-PF sentezi.....	40
Şekil 2.7 Çapraz Kesme-Yapışma Testi değerlendirme ölçeği.....	46
Şekil 3.1 BFPPPO FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 3.2 BHPPPO FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 3.3 BHPPPO FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 3.4 PUA1 oligomerinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 3.5 PUA2 oligomerine ait FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 3.6 PUA1 reçinesinin ¹ H NMR spektrumu.....	52
Şekil 3.7.2 PUA2 reçinesinin ¹ H NMR spektrumu.....	53
Şekil 3.7.2 PUA2 reçinesinin ³¹ P NMR spektrumu.....	53
Şekil 3.8 Si-PF bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 3.9 Si-PF bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.10 F1-F4 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları.....	56
Şekil 3.11 F5-F8 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları.....	57
Şekil 3.12 F9-F12 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları.....	57
Şekil 3.13 F13-F16 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları.....	58
Şekil 3.14 F1 formülasyonuna ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 3.15 F3 formülasyonuna ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 3.16 F9 formülasyonuna ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 3.17 F10 formülasyonuna ait SEM görüntüleri.....	61
Şekil 3.18 F11 formülasyonuna ait SEM görüntüleri.....	61

<i>Şekil 3.19</i> F12 formülasyonuna ait SEM görüntüsü.....	61
<i>Şekil 3.20</i> F12 formülasyonunun EDS spektrumu.....	62
<i>Şekil 3.21</i> F1 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü.....	68
<i>Şekil 3.22</i> F6 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü.....	69
<i>Şekil 3.23</i> F10 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü.....	69
<i>Şekil 3.24</i> F16 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü.....	69
<i>Şekil 3.25</i> F1 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü.....	70
<i>Şekil 3.26</i> F6 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü.....	70
<i>Şekil 3.27</i> F10 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü.....	70
<i>Şekil 3.28</i> F16 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü.....	71

TABLO LİSTESİ

<i>Tablo 2.1. Üretan Akrilat esaslı oligomerlerin içeriği.....</i>	<i>37</i>
<i>Tablo 2.2.1 PUA1 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları.....</i>	<i>41</i>
<i>Tablo 2.2.2 PUA2 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları.....</i>	<i>41</i>
<i>Tablo 2.2.3 PUA3 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları.....</i>	<i>42</i>
<i>Tablo 2.2.4 PUA4 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları.....</i>	<i>42</i>
<i>Tablo 3.1 TGA verileri.....</i>	<i>56</i>
<i>Tablo 3.2 Germe-Şekil Değiştirme Test verileri.....</i>	<i>59</i>
<i>Tablo 3.3 F12 formülasyonunun EDS verileri.....</i>	<i>62</i>
<i>Tablo 3.4 Soxhlet Ekstraksiyonu verileri.....</i>	<i>63</i>
<i>Tablo 3.5 LOI verileri.....</i>	<i>64</i>
<i>Tablo 3.6 Şişme Testi verileri.....</i>	<i>65</i>
<i>Tablo 3.7 Parlaklık Testi verileri.....</i>	<i>66</i>
<i>Tablo 3.8 Yapışma Testi verileri.....</i>	<i>67</i>
<i>Tablo 3.9 Temas Açısı verileri.....</i>	<i>68</i>

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1.Giriş

Günümüzde çeşitli özelliklerde birçok polimerik malzeme sentezlenmesine karşın, akademik boyutlarda yeni sentez ve analiz yöntemleri ile akıllı malzemelerin sentezlenmesi önem kazanmıştır. Bu tür malzemeler, uygulama metoduna bağlı olarak üretilbildiği gibi sentezlenen yapının iskeletinde yapılacak modifikasyonlarla da üretilbilmektedir. Polimerik malzemelere yeni özellikler kazandırılması konusu, endüstrinin ihtiyaçlarına cevap verebilecek ve insan hayatını kolaylaştırabilecek yönde hız kazanmıştır.

Malzemeye alev geciktirici özelliği kazandırılması için birçok yöntem bulunmakla birlikte, günümüzde en çok üzerinde durulan iki yöntem katı ve gaz fazında gerçekleşenlerdir. Gaz fazında alev geciktirici özelliği kazandırmak için Cl ve Br halojeni içeren malzemelerde bu elektronegatif iyonlar ortamda H^+ ve OH^- iyonları oluşmasını sağlayarak alevlerin yayılmasını geciktirir, fakat bunun yanı sıra ortama insan sağlığını tehdit eden Cl_2 ve Br_2 açığa çıkarır. Maddeye alev geciktirici özellik kazandırmak için katı fazda ilerleyen sistemlerde ise sentezlenen molekülün iskeletinde P elementi bulundurulur. Ortam sıcaklığının yükselmesi ile birlikte C atomuna göre daha önce molekülden ayrılan P, fosforik asit oluşturarak, molekülün oksijen ile olan temsini keser ve yanmayı geciktirir. Katı fazda ilerleyen yanma geciktirme yöntemleri, gaz fazına göre çok daha az miktarda insan sağlığını tehdit etmesinin yanı sıra, molekül içindeki düşük orandaki P, malzemenin yanma geciktirici özelliğini kayda değer miktarda arttırmak için yeterlidir.

Polimerik malzemeye yanma geciktirici özelliğini katmak için bu yöntemlerin yanı sıra,

- İnorganik katkılı sistemler
- Azot içeren sistemler
- Azot-Fosfor içeren sistemler
- Silikon katkılı sistemler
- Nanokompozit sistemler

kullanılmaktadır.

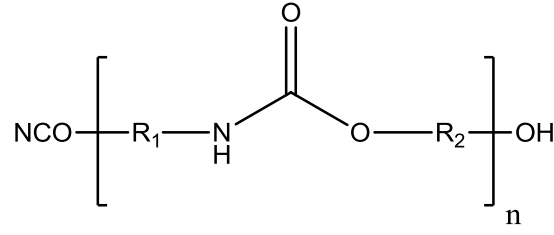
Endüstride ve günlük kullanım alanlarında *su ile ıslanmayan* olarak ifade edilen malzemeler, hidrofobik özellik kazandırılmış moleküllerden oluşurlar. Bu tür malzemelerin sentezinde genellikle Si ve F içeren moleküller kullanılır. F ve Si atomları söz konusu yüzeyin enerjisinin düşürülmesini sağlayarak malzemeye hidrofobik özellik kazandırır. Düşük yüzey enerjisine sahip malzeme su moleküllerinin itilmesini sağlar ve su damlacıkları yüzeyi ıslatmaz.

1.2.Tezin Amacı

Günümüzde UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar üzerine Ar-Ge çalışmaları her geçen gün artmaktadır. UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar tamamen reaktif bileşenlerden oluştukları için çözücü içermezler ve geleneksel kaplamalara göre daha çevrecidirler. Bu çerçevede sunulan Yüksek Lisans Tez Çalışmasında; alev geciktirici fosfin oksit grubu içeren, UV ışınları sertleşebilen yeni poliüretan akrilat yüzey kaplama malzemeleri hazırlanmıştır. Ayrıca, söz konusu malzemelerden sol-jel yöntemi ile hidrofob özellikleri iyileştirilmiş organik-inorganik hibrid poliüretan malzemeler de elde edilmiştir.

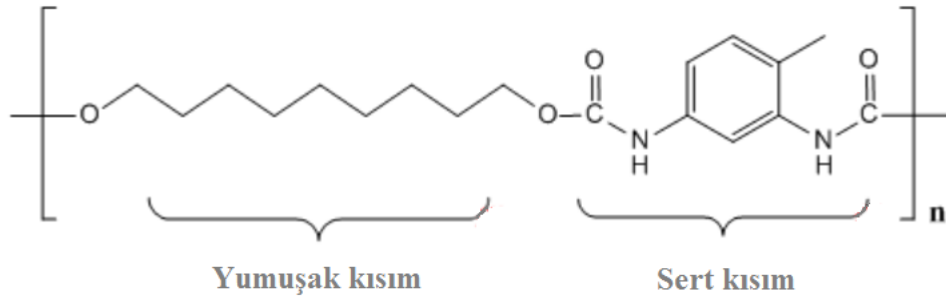
1.3.Poliüretanlar

Günümüzde endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılan poliüretan, ilk kez 1947 yılında Dr.Otto Bayer tarafından sentezlenmiştir [1]. Yaklaşık 80 yıllık bir geçmişe sahip olan bu malzeme, kendisini oluşturan monomerlerin sert ve yumuşak kısımlar halinde gösterdiği kopolimerik yapı ve çapraz bağlanma özellikleri nedeniyle, modifikasyona elverişli olduğundan birçok alanda kullanılmaktadır. Klasik bir poliüretan zincirini oluşturan monomerler başlıca, diizosiyanat ve diol molekülleridir. Bu iki monomerin basamaklı polimerizasyonu sonucu oluşan poliüretan genel olarak *Şekil1.1.*'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Poliüretan

Bir poliüretan zincirinde, üretan bağlarının bulunduğu kısımlar malzemelerin sert kısımlarını oluştururken, diol monomerinin yapısı ise yumuşak kısımları oluşturur. Günümüzde poliüretan üretimi için polieter/poliester polioller, diol monomeri olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Poliollerin molekül ağırlığı ve bununla doğru orantılı olarak artan zincir uzunluğu, sentezlenecek olan poliüretanın elastomerlik özelliklerini artırır [2]. *Şekil 1.2*'de Toluen diizosiyanat ve 1,9-nonandiol monomerlerinin oluşturduğu bir poliüretan molekülünün tekrarlayan birimi üzerinde yumuşak ve sert kısımlar gösterilmiştir.



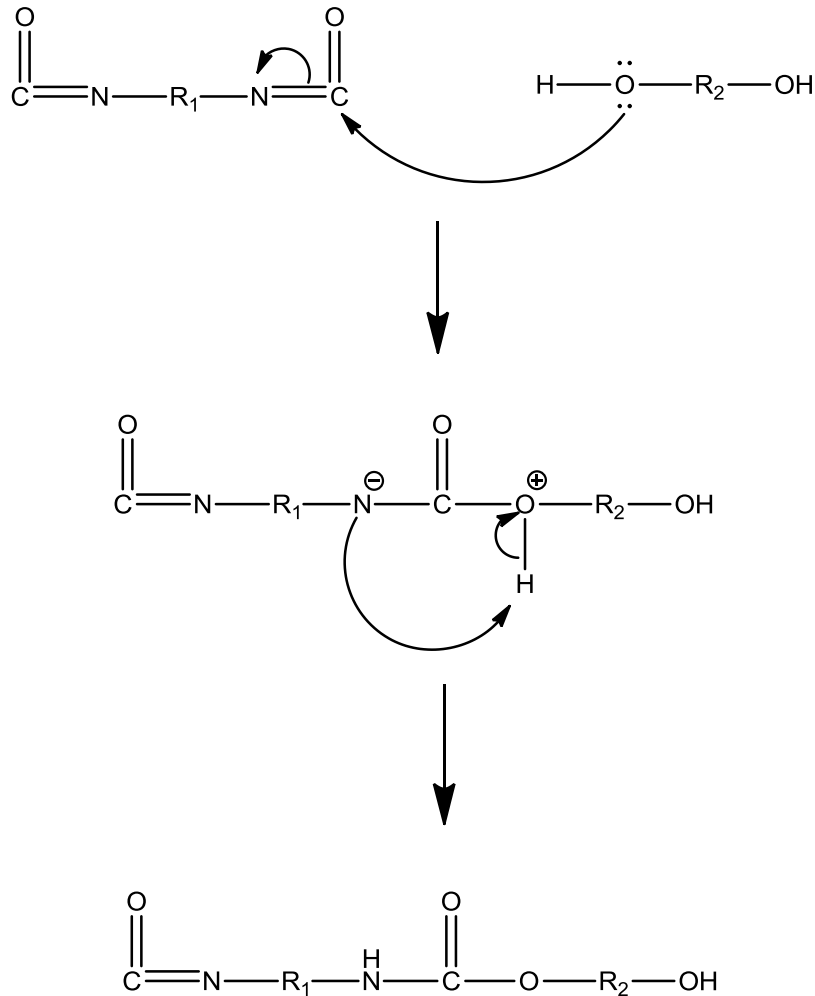
Şekil 1.2 Poliüretanın yumuşak ve sert kısımları

İzosiyanat grupları oldukça reaktif bileşenlerdir ve çapraz bağ yaparak biüret ve allofanat yapıları oluşturabilirler. Çapraz bağ miktarının artması, malzemenin uygulanan kuvvete karşı direncini artırır, ancak malzemenin uzama miktarında azalma olur. Bu nedenle sentezlenecek olan poliüretanın özellikleri sert ve yumuşak kısımları oluşturan monomerlerin seçimi ve çapraz bağ oranlarıyla belirlenir [3].

1.3.1.Poliüretan Sentezi

Poliüretanların sentezinde, diizosiyanat ve birden fazla hidroksil grubu içeren bileşikler kullanılmaktadır. Bu yapıların basamaklı polimerizasyonu sonucu poliüretan elde edilir. Reaksiyon ekzotermiktir. Reaksiyon süresince sistemin sıcaklık ve viskozitesi artar.

Poliüretan sentezi sırasında gerçekleşen tepkime mekanizmasında, hidroksil grubunun oksijeninin, izosiyanat fonksiyonel grubunun C atomuna saldırdığı kabul edilir. Bu nedenle C atomu üzerindeki pozitif yükün artması reaksiyonun hızlanmasını sağlar [4]. Aromatik diizosiyanatların, alifatik olanlara oranla daha hızlı tepkime vermesinin sebebi bu şekilde açıklanabilir. Şekil 1.3'te poliüretan sentezinin reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Poliüretan reaksiyon mekanizması

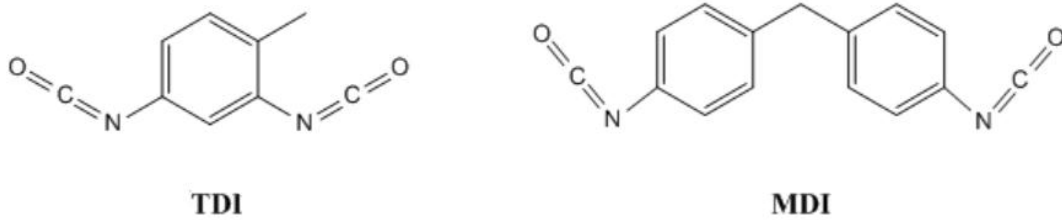
Poliüretanlar tek adımda sentezlenebildiği gibi, ön aşamalı olarak da sentezlenebilirler. Bu yöntemde diol monomeri, diizosiyanat monomerinin fazlası ile reaksiyona sokularak bir ön polimer elde edilir. Sentezlenen ön polimer molekül ağırlığı 1000-5000 g/mol olan yüksek viskozitede sıvı ya da düşük erime noktalı katı halde elde edilir. Reaksiyonun ikinci aşamasında ise istenilen özelliğe uygun polimerler elde etmek için farklı dioller veya diaminler ile reaksiyon tamamlanır.

1.3.2 Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

1.3.2.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, klasik poliüretanların sentezinde kullanılan iki ana bileşenden biridir. İzosiyanat fonksiyonel grubu içeren bileşiğin ana iskeleti alifatik ve ya aromatik yapıda olabilir [5].

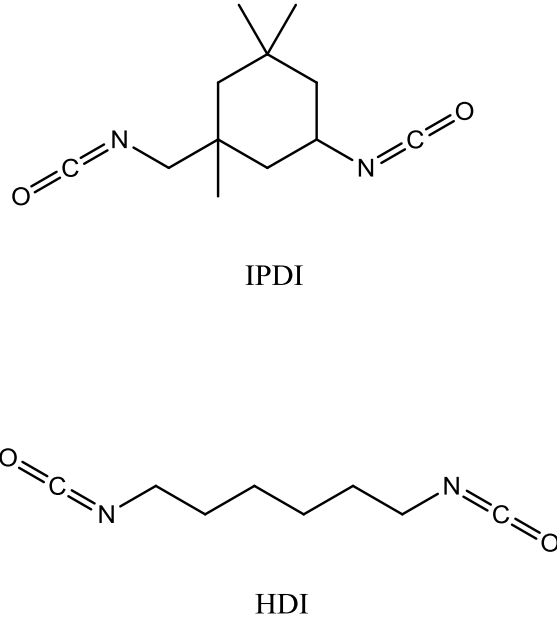
Aromatik izosiyanatlar, alifatiklere göre daha ucuzdur, ancak bu izosiyanatlarla üretilen poliüretanlar, yapısındaki elektron konjugasyonu nedeniyle güneş ışınlarının enerjisi ile birlikte daha kolay bozunduğundan, malzeme çok çabuk sararır, fakat bununla birlikte içerdiği benzen halkaları nedeniyle kimyasal ve mekanik dayanımı daha yüksek poliüretanlar elde edilir. Ticari olarak en çok kullanılan aromatik izosiyanatlar 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) yapıları, *Şekil 1.4*'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Aromatik izosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar, poliüretan reaksiyonunda aromatiklere göre daha az reaktiftir. Ancak, üretan reaksiyonu yapısında kalay, çinko, kurşun, bizmut gibi metaller içeren katalizörler ile hızlandırılabilir. Ticari olarak en çok kullanılan alifatik

izosiyanatlar, 1,6-hekzametil diizosiyanat (HDI) ve 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil diizosiyanat (IPDI) yapıları, *Şekil 1.5*'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Alifatik izosiyanatlar

1.3.2.2.Polioller

Poliüretan sentezinde kullanılan ikinci ana bileşen, en az iki hidroksil fonksiyonel grubuna sahip ve genel olarak poliol olarak isimlendirilen bileşiklerdir. Sentezlenen poliüretanın ne amaçla kullanılacağı, izosiyanatlarda olduğu gibi polioller için de önem arz eder. Poliolün zincir uzunluğu ve içerdiği hidroksil grubu sayısı, poliüretanın elastomerlik özelliklerini belirleyen en önemli faktördür. Bunun yanı sıra poliolün içerdiği aromatik ve alifatik yapılar ve içerebileceği diğer fonksiyonel gruplar, poliüretanın özelliklerinin belirlenmesinde kilit rol oynar. Poliüretan sentezi için en çok tercih edilen poliol çeşitleri polieter poliol ve poliester poliollerdir. Sıcaklık direncine sahip poliüretanlar üretmek için polieter polioller, çözücü direncine sahip poliüretanlar için ise poliester polioller kullanılabilir [6].

1.3.2.3.Katalizörler

Poliüretan reaksiyonunda kullanılan katalizörler, reaksiyon hızını arttırmasının yanı sıra zincir uzunluğunun artmasına ve çapraz bağ oluşumuna da etki ettiğinden,

oluşacak son ürünün özelliklerine de dolaylı olarak etki ederler. Poliüretan reaksiyonlarında tersiyer aminler ve organometalik bileşikler katalizör olarak kullanılırlar. Tersiyer amin katalizörlere, trietilendiamin ve tetrametilbütandiamin, organometalik katalizörlere ise dibütiltin dilaurat ve demir asetil asetonat örnek verilebilir. Reaksiyonda kullanılacak olan katalizör miktarı, toplam madde miktarının yaklaşık %1'i kadar olmalıdır. Bu orandan daha az katalizör kullanılan bir reaksiyon, çok yavaş gerçekleşebilirken, daha yüksek miktarda kullanılan katalizör reaksiyonda homojen bir polimerizasyon olmasını engelleyerek jelleşmeye yol açabilir [7].

1.3.3.Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Poliüretan esaslı malzemeler, üstün mekanik özellikleri ve uygulanabilirliği sayesinde günümüzde, otomotiv, yalıtım, dekorasyon, kaplama, boya ve yapıştırıcı gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır [8]. Poliüretan malzemeler kullanım alanına ve sentez yöntemlerine göre çeşitlilik göstermektedir.

1.3.3.1.Poliüretan elastomerler

Poliüretan elastomerler, çevresel dayanımları ve aşınma dirençleri yüksek olan malzemelerdir. Bu malzemeler özellikle madencilik sektöründe kullanılan makinaların aksamalarında (hidrosiklonlar, tekerlekler), ayakkabı tabanlarında ve otomotiv sektöründe kullanılmaktadırlar.

1.3.3.2.Poliüretan kaplamalar

Poliüretan kaplamalar, darbe dayanımları ve aşınma dirençleri yüksek olduğundan birçok ahşap, plastik ve metal malzemelerin dış yüzeylerinde koruyucu olarak kullanılır. Poliüretan kaplamalar, inorganik ve organik katkı malzemeleri ile desteklenerek yüzeye çeşitli özellikler kazandırabildiği gibi, pigmentlerle karıştırılarak boyalarda, bağlayıcı olarak da kullanılırlar.

1.3.3.3.Poliüretan köpükler

Poliüretanlar köpükler, malzemenin içinde gazlar ile oluşan hücre çekirdeklenmesiyle elde edilir. Bunun için poliüretana su, köpük yapıcı ajanlar (azodikarbonamid, 5-feniltetrazol vb.) ya da reaktif olmayan gaz ilavesi yapılır. Bu

köpük yapıcı ilaveler, köpüğün hücre yapısına ve morfolojisine etki ettiği için kullanılacağı alana göre seçilir. Örneğin, su ile elde edilecek bir poliüretan köpük sert (rijid) olacağından esneklik ve darbe dayanımı diğer köpüklere göre daha düşük olacaktır. Poliüretan köpükler, mobilya sektöründe, filtrelerde ve yalıtım malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

1.3.3.4.Poliüretan fiberler

Poliüretan fiberlerin elastik özellikleri diğer fiberlere göre daha üstündür. Bu nedenle, tekstilde mayo ve dalgıç kıyafeti yapımında kullanılırlar. Bu malzemelerin darbe dayanımı yüksek olduğu için basketbol potası yapımında da kullanılmaktadırlar.

1.4.Hibrit Malzemeler ve Sol-Jel Yöntemi

Hibrit malzemeler, inorganik ve organik fazların bir arada sinerjik olarak tek bir yapı halinde bulunduğu malzemelerdir. Hibritlerde ana iskelet inorganik yapılardan oluşup organik faz ile çapraz bağlanabileceği gibi C atomu ile oluşan ana iskelet üstünde inorganik çapraz bağlar da bulunabilir. Hibrit malzemeler hem organik hem de inorganik fazın özelliklerini taşırlar. Seramik ve cam gibi inorganik kaplama malzemeleri ısıya karşı oldukça üstün performans gösterirler, ancak darbe dayanımı düşük ve kırılındırırlar. Organik kaplama malzemeleri ise ısı dayanımı düşük olmasına karşın, elastik özellikleri, çevre direnci ve yüzeylere kaplanabilme kolaylığı bakımından oldukça iyi performans verecek şekilde modifiye edilebilirler. Organik-inorganik hibrit malzemeler sol-jel yöntemi ile hazırlanırlar [9].

Sol-jel yöntemi metaloksit zincirlerinin kolloidal ya da polimerik jeller oluşturmaya dayalı bir yöntemdir. Elde edilen bu jellerle yüksek sıcaklıklara çıkılmaksızın istenilen özelliklerde cam ve seramikler elde edilebildiği gibi, organik bileşikler karıştırılarak hibrit malzemeler elde edilebilir.

Hibrit malzemeler, Organik-İnorganik (OIP) ve İnorganik-Organik (IOP) olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir.

Organik-İnorganik Polimerlerde, yapıdaki esas zincir C atomlarından oluşur ve çapraz bağlanma inorganik olarak sağlanır. Bu türdeki malzemelere CERAMER adı verilir [10,11].

İnorganik-Organik Polimerlerde ise durum tam tersidir. Yapının ana zinciri kondensasyon sonucu birbirine bağlanmış inorganik atomlardan oluşurken, uçlarda bulunan organik fonksiyonel gruplar ile çapraz bağlanma sağlanır. Bu türdeki malzemelere ORMOCER olarak adlandırılır [12].

1.4.1.Sol-Jel Yöntemi ve Reaksiyon Mekanizması

Sol-Jel metodu başlıca iki şekilde uygulanır. Bunlar;

1.Kolloidal Jeller

2.Polimerik Jeller

olarak sınıflandırılabilir.

1.4.1.1.Kolloidal jeller

Metaloksitlerin (Si, Ti, Zr), sulu ya da susuz bir ortamda disperse edilerek hazırlanan çözeltilerinin ortamın pH'ına bağlı olarak çözücü ile birlikte jel haline gelmesine dayanan bu yöntemde, başta Si olmak üzere Zr ve Ti elementlerinin oksitleri ortamda kolloid olarak dağıtılırlar. Bazı pH aralıklarında metal oksitler kararlı olsa da düşük pH'lı ortamlarda az iyonik özelliklere sahip olduklarından birbirlerine çarparak agregasyon ile polimerik ağ yapıları oluşturarak çözücüye içlerinde hapsederler. Ortamın viskozitesi zamanla artar ve jel oluşumu sağlanır. Hazırlanan sol-jel yapılarının içindeki çözücü uçurularak, inorganik kaplama malzemeleri elde edilir.

1.4.1.2.Polimerik jeller

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan polimerik jellerin başlangıç maddesi metal alkoksitlerdir. Bu bileşikler su ile kolay bir şekilde reaksiyon vererek, kondensasyon sonucu inorganik polimerler oluştururlar. Metal alkoksitlerin başlıca formülü $M(OR)_x$ olarak gösterilir. Bu formülde;

M : Metal (Si, Ti, Zr vb.)

R : Alkil grubu (Metil, Etil, Propil vb.)

x : metalin valans elektron sayısı

olarak ifade edilir.

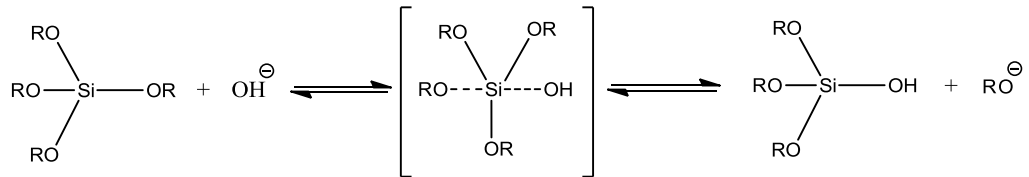
Sol-jel yönteminde tercih edilen başlıca metal Si elementidir. Bunun nedeni, diğer metal alkoksitlere göre alkoksisilanlar daha az reaktiftir ve elde edilecek polimerik jelin rekasiyonu kontrol edilebilir. Metal alkoksitler uçucu bileşiklerdir. Bu nedenle destilasyon ile saflaştırılıp, daha saf ürünler elde edilebilir.

1.4.1.3.Sol-Jel reaksiyon mekanizması

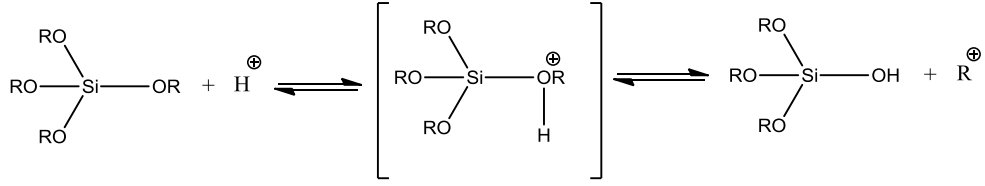
Sol-jel yöntemi ile hazırlanan sol, asidik ve ya bazik olarak jelleştirilebilir. Her iki durumda da kondensasyon gerçekleşerek, metal oksit zincirleri meydana gelir. Jellerin oluşumuna; su miktarı, çözücü miktarı, ortamın pH'ı ve sıcaklık parametreleri etki eder. Ortamdaki suyun mol sayısı, hidroliz ve kondensasyonun verimini belirlerken, diğer parametreler de jelleşmenin süresini ve oluşan inorganik zincirlerin dallanıp dallanmayacağını belirler [13,14,15].

Alkoksisilan bileşiğinden hazırlanan bir solün, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları şu şekilde özetlenebilir;

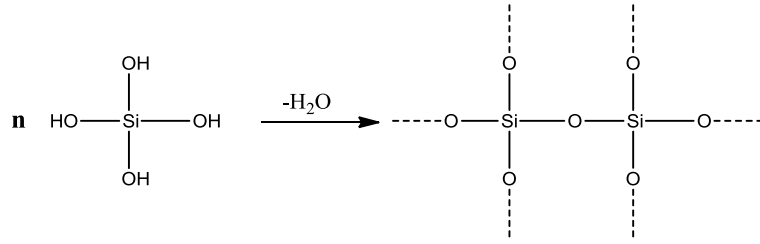
Metal alkoksitlerin hidrolizi, bazik ve asidik ortamlarda farklı reaksiyon mekanizmaları ile yürür. Bu mekanizmalar *Şekil 1.6* ve *Şekil 1.7*'de gösterilmiştir. Her iki reaksiyonda da oluşan metal alkol bileşiklerinin kondensasyonu ise inorganik polimerik jeli oluşturur (*Şekil 1.8*).



Şekil 1.6 Bazik ortamda metal alkoksitlerin hidroliz mekanizması



Şekil 1.7 Asidik ortamda metal alkoksitlerin hidroliz mekanizması



Şekil 1.8 Kondensasyon ile oluşan inorganik ağ yapısı

Ortamın pH'na bağlı olarak hidroliz ve kondensasyon hızları değişim gösterir. Asidik ortamda hidroliz kondensasyondan hızlıdır. Bazik ortamda ise kondensasyon hidrolizden hızlıdır. Jelleşme süreci, Ostwald olgunlaşma mekanizması ile gerçekleşir. Bu mekanizmada, ortamdaki küçük partiküllerin çözünürlüğü, büyük partiküllerden daha büyüktür ve çözünen küçük partiküller büyük partiküllerin üzerine çökerek daha büyük yapılar oluşturur. Bazik ortamda, küçük partiküllerin çözünürlüğü, asidik ortamdakinden daha yüksek olduğundan daha büyük partiküller elde edilir. Bunun yanı sıra bazik ortamda bu partiküller birbirlerini daha büyük kuvvetle iterlerken, asidik ortamda bu kuvvet zayıfladığından agregasyon meydana gelir.

1.4.2. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

Hibrit malzemelerin özellikle ORMOCER'lerin kullanımı son 15 yıldır önem kazanmıştır. Sol-jel metodu ile elde edilen saf inorganik polimerlerin büzülmesine bağlı olarak hacimli malzemeler elde etmek güçtür. Buna karşın ORMOCER'ler özellikle fonksiyonel kaplama malzemesi olarak kullanım konusunda oldukça elverişlidir [16,17]. ORMOCER'ler, optik özelliklerinden faydalanan malzemelerde, bardak ve tabak gibi mutfak gereçlerinde fonksiyonel ve dekoratif amaçlı kaplama olarak kullanılmaktadırlar

[18,19]. Fotopolimerizasyon sonucu çapraz bağ yapabilen fonksiyonel gruplara sahip olan ORMOCER'ler, sertleşme sırasında düşük büzüşmesi, üst düzey mekanik dayanımı ve biyo uyumluluğu nedeniyle, diş için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

ORMOCER'ler düşük sıcaklıkta elde edilebilmeleri ve mekanik dayanımlarının yanı sıra üstün optik özelliklere sahiptir. Bu nedenle, optik dalga yönlendirici olarak da kullanılmaktadırlar [20]. Bu malzemeler kendilerine mikroelektronik sektöründe de yer bulmuştur. İçinde iyonik iletken gruplar içeren ORMOCER'ler yakıt pillerinde ve ince polimerik film kaplamalarda kullanılmaktadırlar [21,22].

1.4.3.Hibrit Malzemeleri Sertleştirme Yöntemleri

1.4.3.1.Oda sıcaklığında sertleştirme

Oda sıcaklığında sertleşebilen hibrit malzemelere, alkolde çözünebilen poliüretan ve TEOS örnek olarak verilebilir. Formülizasyonda poliüretan reçine alkol içinde çözüldükten sonra TEOS ile karıştırılır. Bu karışım oda sıcaklığında sertleşerek, sert, parlak ve kimyasal dayanımı yüksek kaplama malzemeleri oluşturur [23].

1.4.3.2.Termal olarak sertleştirme

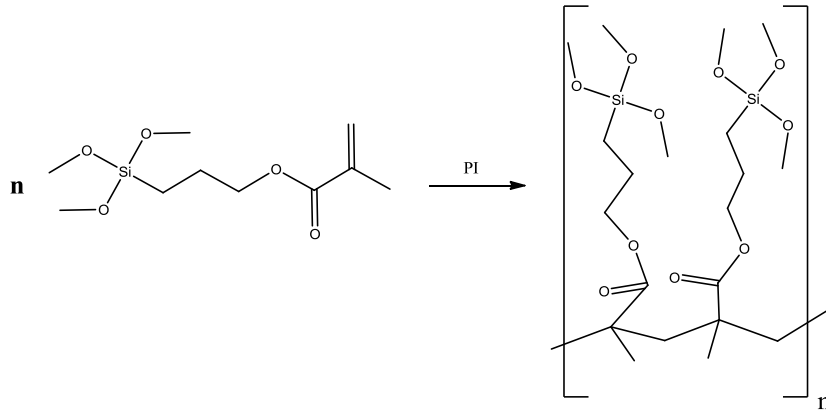
Bu yöntemle sertleşen hibrit malzemelerin organik fonksiyonel uç grupları, termal başlatıcı ile radikal olarak reaksiyona sokulur. Örneğin, DGEBA ve izosiyanatopropil trimetoksisisilanın 60 °C'de reaksiyonu sonucunda oluşan reçine 4,4-diaminofenilsülfon termal başlatıcı ile 80 derecede sertleştirildiğinde epoksi esaslı hibrit malzemeler elde edilir. Bu malzemelerin termal kararlılığı oldukça yüksektir.

1.4.3.3.Elektron demeti ile sertleştirme

Elektron demeti ile sertleşebilen hibrit malzemeler herhangi bir başlatıcıya gerek duyulmaması nedeniyle karakteristik kullanım alanlarına sahiptir. Sol-jel yöntemi ile elde edilmiş bir hibrit malzeme elektron demetine karşı hassas olduğundan kısa süre içinde sertleşir. Örnek olarak, elektron demeti ile hibrit SiO₂/TiO₂ sol-jel camlarında refraktif mikrolenslerin üretimi verilebilir.

1.4.3.4.UV ışınları ile sertleştirme

UV ışınları ile sertleşen hibrit malzemeler, yüksek yapışma özelliklerine, üstün mekanik dayanıma yüksek refraktif indekse ve yüksek kimyasal dirence sahip olabilirler. Bu malzemelerde organik fonksiyonel gruplar, bir fotobaşlatıcı yardımı ile radikalik olarak çapraz bağ oluştururlar. Bu yöntemle kısa sürede sertleşme ile yüksek özellikli malzemeler elde edilmesine karşın, sertleşen ürünün UV ışınları ile belli oranda zincir yapılarının bozulması nedeniyle özellikle aromatik esaslı bileşiklerde sararma meydana gelmektedir. *Şekil 1.9*'da, hidroliz edilerek kondensasyona uğramış (3-Metakriloksi propil) trimetoksisilan bileşiğinin, akrilat gruplarının fotobaşlatıcı yardımıyla polimerleşmesi gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Akrilat gruplarının UV ışını ile polimerleşmesi

1.5.Fotopolimerizasyon

1.5.1.Elektromanyetik Işımlar

Elektro manyetik ışınlar, uzun dalga boyuna sahip radyo dalgalarından, kısa boylu γ ışınlarına kadar çok geniş aralığa sahip elektrik ve manyetik alanda yayılan titreşimlerdir. Bu titreşimlerin taşıdıkları enerji dalga boylarıyla ters orantılıdır. Bu ışınların dalga boyuna göre sıralaması *Şekil 1.10*'de gösterilmiştir [24]. Elektromanyetik ışınların enerjisi hesaplanırken;

$$E = h\nu = h(c/\lambda) = hc/\lambda$$

bağıntısı kullanılır [25].

Burada;

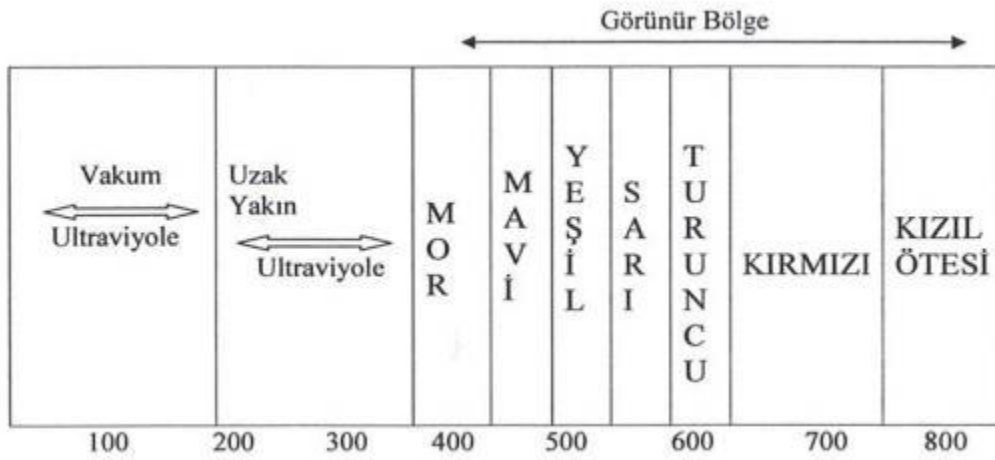
h = Planck sabiti, ($6,62620 \times 10^{-34}$ s)

ν = ışığın frekansı, (s^{-1})

λ = Dalga boyu, ($\text{\AA}$, nm veya cm)

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

ν' = Dalga sayısı (cm^{-1}) gösterir.



Şekil 1.10 Elektromanyetik ışınların dalga spektrumu

1.5.2. Işık Absorbsiyonu ve Radikal Oluşumu

Fotokimyasal bir reaksiyonda, reaksiyonun oluşumuna imkan sağlayan elektromanyetik dalgalardaki enerji, moleküller tarafından absorblanır. Reaksiyonun başlanmasını sağlayan fotobaşlatıcılar bu enerjiyi absorblayarak reaksiyonun ilk adımını oluştururlar. Reaksiyonda kullanılan fotobaşlatıcının absorbsiyon spektrumunun, kullanılan elektromanyetik dalganın dalga spektrumu ile aynı bölgede olması gerekir. Fotobaşlatıcıların absorbsiyon spektrumları hakkında spektrofotometre ile bilgi edinilebilir. Maddenin absorbsiyon katsayısı Lambert-Beer yasasından hesaplanır [26]. Bu niceliğin büyük olması ışığın moleküller arasından geçişini zorlaştırdığı için reaksiyon daha zor gerçekleşir [27].

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha \ell} = 10^{-\varepsilon \ell c}$$

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

$$A = \varepsilon \ell c = \alpha \ell$$

Burada;

T: Geçirgenlik

I: Geçen ışının şiddeti

I₀: Gelen ışının şiddeti

α : Absorbsiyon katsayısı

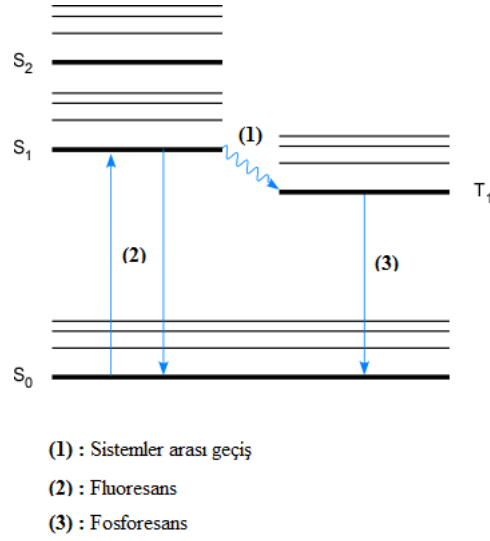
ε : Molar absorbtivite

ℓ : Işığın madde içinde aldığı yol

c: Konsantrasyon

olarak tanımlanır.

Fotobaşlatıcı olarak kullanılan moleküller, elektromanyetik ışınları absorplar ve uyarılmış hale geçerek, elektronlarını bağ yapmayan orbitallerine yönlendirirler. Uyarılan moleküller S₀ temel hal düzeyinden S₁ singlet uyarılmış düzeye geçer. Bu şekilde bulunan molekülün bu düzeni kararsız olduğundan 10⁻⁹ - 10⁻⁷ saniye içinde enerjisini başka bir moleküle aktararak ya da ışıma (fluoresans) yoluyla sönmelenir. Bu kısa zaman aralığı reaksiyona elverişsizdir. S₁ halindeki molekülün enerjisini sönmlemek için kullandığı bir diğer yol ise T₁ ara basamağına geçerek orbitallerdeki dizilimi tek spinli hale getirmektir. Bu şekilde gerçekleşen bir sönmelenmede molekül T₁ konumundan S₀ konumuna ışıma (fosforesans) yapana kadar geçen süre 10⁻³ saniyeden daha büyüktür. Bu durum molekülde homolitik kırılma ile primer radikal oluşması için yeterli bir süredir.

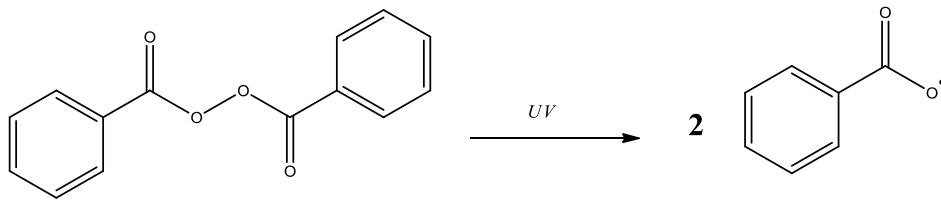


Şekil 1.11 Jablonski Diyagramı

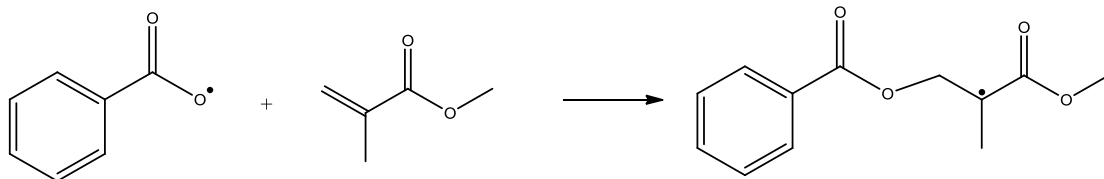
1.5.3.UV ışınları ile Serbest Radikalik Polimerizasyon

1.5.3.1.Başlangıç

UV ışını ile gerçekleşen bir serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonunda, ışının dalga boyuna uygun aralıkta absorbsiyon spektrumuna sahip olan fotobaşlatıcı molekülleri, ilk aşamada uyarılıarak, triplet hale geçiş yapar ve homolitik kırılmaya uğrayarak primer radikalleri oluşturur (*Şekil 1.12*). Sonra oluşan radikaller oldukça reaktif olduğundan, ortamda π bağı içeren monomerlere katılır ve yeni radikaller oluşturarak reaksiyonu başlatırlar (*Şekil 1.13*).



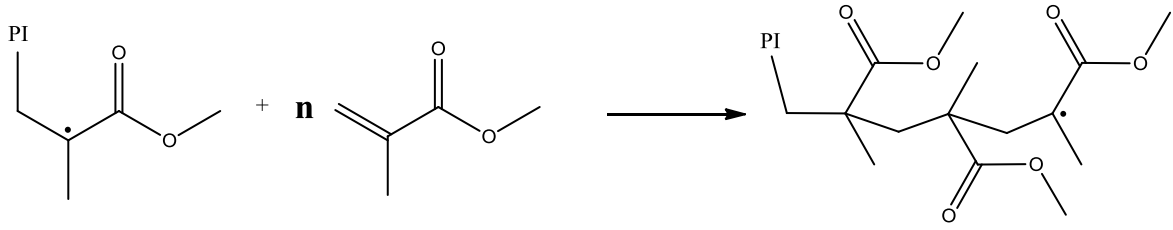
Şekil 1.12 Fotobaşlatıcıdan primer radikal oluşumu



Şekil 1.13 Primer radikallerin reaksiyonu başlatma aşaması

1.5.3.2.Çoğalma

Reaksiyonun çoğalma aşamasında, başlangıç aşamasında oluşan radikaller, monomerlerle yeni kovalent bağlar oluşturarak zincir uzamasını sürdürür (*Şekil 1.14*). Reaksiyonda monomerlerin tükenme hızı çok yüksektir [28]. Ortamda oluşan radikallerin sayısının fazla olması, radikallerin birbiri ile reaksiyona girme olasılığını arttırdığından, daha kısa polimer zincirlerin oluştuğu görülür.



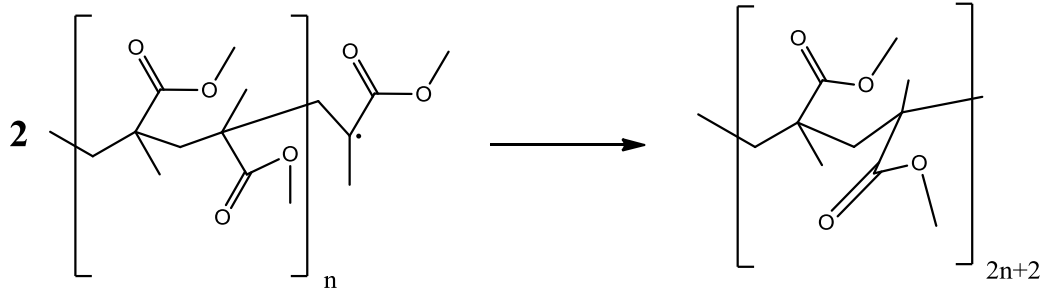
Şekil 1.14 Radikalik polimerizasyonda çoğalma

1.5.3.3.Sonlanma

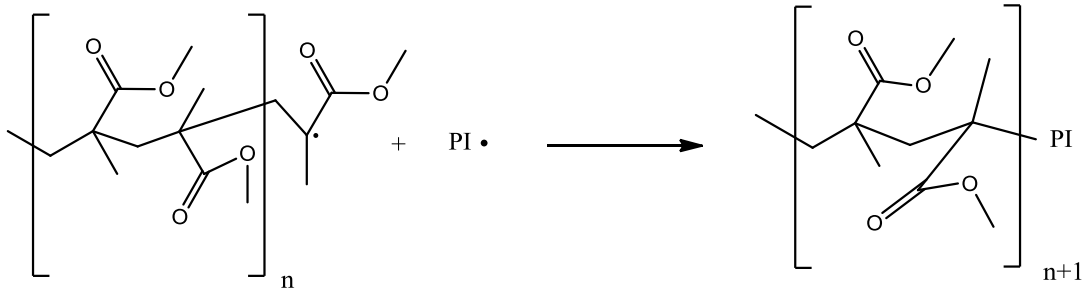
Reaksiyonun sonlanma basamağında 3 ihtimal vardır. Söz konusu ihtimallerin biri ya da bir kaç aynı anda gerçekleşebilir [29,30]. Bu durumların dışında ortamdaki safsızlıklar ile reaksiyon inhibisyona uğrayabilir.

•İki aktif ucun birleşmesi ile sonlanma

Radikal iki polimerik zincirin birbiri ile zincir uzamasına bağlı polimer moleküller oluşur. Birleşmeler bazen iki radikal, bazen bir radikal zincir ve bir başlatıcı radikali ile olabilir (*Şekil 1.15* ve *Şekil 1.16*).



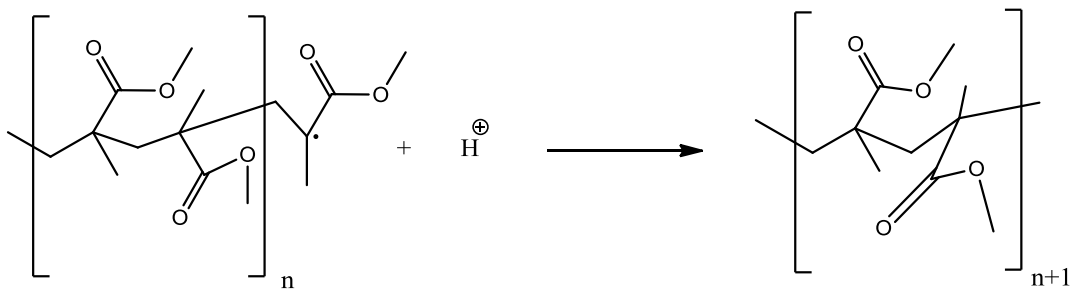
Şekil 1.15 İki radikal zincirin uç uca sonlanması



Şekil 1.16 Bir radikal zincir ve bir primer radikal ile sonlanma

• **Hidrojen transferi ile sonlanma**

İki radikalik zincirin birinden, diğerine hidrojen transferi ile bir doymuş bir de doymamış uçlu reaktivitesini kaybetmiş iki zincir oluşarak reaksiyon sonlanabilir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 Hidrojen transferi ile sonlanma

• **Elektron transferi ile sonlanma**

Zincirlerin aktif ucundaki radikallerde bulunan elektronların, bir başka zincire, başlatıcıya, çözücüye veya bir monomere transferi ile reaksiyon sonlanırken, ortamda

yeni bir radikal oluşur ve reaktivitesine bağlı olarak reaksiyon yeni radikal üzerinden devam edebilir.

1.5.4.UV Işınları İle Sertleşen Kaplamaların Genel Bileşenleri

UV ışınları ile sertleşen kaplamaların formülasyonlarında başlıca 3 temel bileşen bulunur [31,32,33].

- Reaktif Oligomerler
- Reaktif Çözücüler
- Fotobaşlatıcılar

Bu üç temel bileşenin yanı sıra, formülasyonlarda pigmentler, köpük önleyici ajanlar, dispersantlar ve yüzey ıslatıcı ajanlar gibi katkı maddeleri de bulunabilir [31,34].

1.5.4.1.Reaktif oligomerler

Reaktif oligomerler, formülasyonlardaki en önemli bileşen olup, kaplamanın özelliklerini belirleyici rol oynar. Kaplama formülasyonunda kullanılan reaktif oligomerin sentezi ve tasarımı bu nedenle büyük önem taşır. Reaktif oligomerler, kaplamanın kullanılacağı alana uygun şekilde seçilmelidir.

Endüstride kullanılan oligomerler dört ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

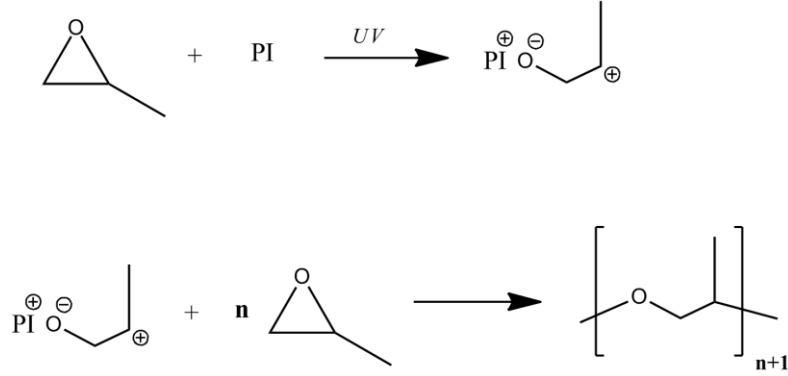
- Epoksi oligomerler
- Tiyol-dien oligomerler
- Doymamış poliestер/stiren oligomerler
- Akrlat oligomerler

olarak sıralanabilir [32,33,35,36,37].

•Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerlerin kullanıldığı kaplamaların kimyasal dayanımı, korozyona karşı direnci ve ısı dayanımı yüksektir, ancak darbe dayanımı düşük olduğundan

kırılgan özelliktedirler. Epoksi oligomerler oksiran halkalarının açılarak oluşturdukları Lewis-Bronsted asitlerinin katyonik olarak katılması sonucunda oluşurlar [18,32,36,38] (Şekil 1.18).



Şekil 1.18 Epoksilerin katyonik polimerizasyonu

• **Tiyol-Dien Oligomerler**

Çok fonksiyonlu tiyoller, elektronca zengin ya da fakir dienler ile bir araya geldiklerinde çok çabuk polimerizasyona uğrarlar ve üstün mekanik özelliklere sahip, yapışma problemleri en aza indirilmiş polimerik koruyucu filmler oluştururlar. Genel olarak, tiyol-en sistemleri iki basamakta gerçekleşen serbest radikal zincir mekanizması üzerinden polimerleşirler. Bu basamaklar;

1. Tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojen abstraksyonu ile tiyil radikallerini oluşturması,
2. Tiyil radikallerinin başka bir –en fonksiyonel grubuna ait karbon atomuna katılmasıdır.

Bazı oligotiofenler (tiyol uç gruplu konjuge oligomerler) moleküler boyutlu elektronik devrelerin üretiminde kullanılmaktadır [39].

• **Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler**

Doymamış poliesterler oksijen ile etkileşime girip girmemesine göre iki sınıfa ayrılır. Bunlardan ilki itakonik, oleik ve fumarik asitten ileri gelen, oksijenle etkileşebilen doymamış gruplar içerenlerdir. Diğer bir türü ise trimetilolpropan diallileter (TMPDAE), trimetilolpropan triallileter (TMPTAE), diallil ftalat (DAP) gibi

oksijen ile etkileşime girmeyen allil gruplarla modifiye edilmiş doymamış poliestерlerdir [32,36].

• **Akrilik Oligomerler**

Akrilat grupları doymamış yapıları nedeniyle UV ışınlarına karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle bir çok fonksiyonel grubun yanında UV ışınları ile sertleştirilebilir polimerler tasarlamak için kullanılırlar [15,32,33,35,36,40,41,42]. Akrilat gruplarının birlikte kullanıldığı reaktif oligomerler şu şekilde sıralanabilir;

1. Epoksi akrilatlar
2. Poliestер akrilatlar
3. Poliüretan akrilatlar
4. Polieter esaslı akrilatlar
5. Akrilik akrilatlar

Akrillenmiş oligomerlerin, polimerizasyonu sonucu elde edilen istenen karakteristik özellikleri önemlidir. Şöyleki, reaktif oligomer olarak akrillenmiş epoksit kullanıldığında mekanik ve kimyasal direnci yüksek, ancak darbe dayanımı düşük malzemeler elde edilirken, akrillenmiş poliüretan kullanıldığında ortam şartlarında üstün fiziksel özelliklere sahip ve aşınmaya karşı dirençli ürünler elde edilebilir [31,35,36,43,44].

1.5.4.2.Reaktif Çözücüler

UV ışınları ile sertleşebilen sistemlerde elde edilecek ürünlerin özelliklerini etkileyen bir diğer önemli bileşen reaktif çözücülerdir. Reaktif çözücüler, yüksek viskoziteleri nedeniyle oligomerlerin kolay uygulanabilirlik konusundaki dezavantajını ortadan kaldırarak, formülasyonun viskozitesini düşürür. Geleneksel polimerizasyon sistemlerinde kullanılan çözücülerden farklı olarak, reaktif çözücüler polimerizasyon sırasında, polimer matriksine katılarak, malzemenin özelliklerini etkiler. Reaktif çözücülerin kullanılmasındaki bir diğer amaç, reaktif oligomerlerin tek başına polimerize edildiğinde mekanik özelliklerinin yeterince iyi olmamasıdır. Reaktif oligomerler çapraz bağ yaparak, ürünün mekanik özelliklerini iyileştirir [31,32,41,43,45].

1.5.4.3.Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile sertleşebilen sistemde kullanılan fotobaşlatıcılar, reaksiyonun serbest radikalik ve ya katyonik olarak yürümesine göre seçilirler. Formülasyonda kullanılacak fotobaşlatıcı, kullanılacak UV ışının dalga boyuna uygun seçilmelidir. Bununla birlikte formülasyonda kullanılan fotobaşlatıcının konsantrasyonu, homojen bir polimerizasyon için uygun olarak ayarlanması gerekmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyonda kullanılan I.tip ve II.tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılan iki tip başlatıcı vardır.

•*I.Tip Fotobaşlatıcılar*

Bu tip fotobaşlatıcılar UV ışınları ile doğrudan etkileşerek, primer radikal oluşturan moleküllerdir. I.tip başlatıcılar benzoin türevleri, asetofenon türevleri ve açıl oksim ester türevleridir [46]. Bu moleküller UV ışını ile karbonil grubuna komşu olan α bağından ya da β pozisyonundaki bağdan homolitik kırılmaya uğrarlar.

•*II.Tip Fotobaşlatıcılar*

Bu tip fotobaşlatıcılar benzofenon türevleri olup, UV ışınlarının enerjisi ile doğrudan uyarılmayıp, bir hidrojen donöründen, hidrojen abstraksiyonu ile reaksiyonu başlatırlar. Fotobaşlatıcı ile birlikte kullanılan hidrojen donörüne yardımcı başlatıcı(co-initiator) adı verilir.

1.5.5.UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları

1. Formülasyonlar solvent içermediği ve tamamen reaktif bileşenlerden oluştuğu için çevre kirliliği en alt düzeydedir.
2. Sertleşme işlemi çok kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplamaların kalınlığında değişiklik göstermez.
3. Elde edilen filmler, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri yüksektir.
4. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda, sertleşme olayı genellikle radikal mekanizma üzerinden ilerler. Polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük

boyutlarına ulaşır. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleştirilir (Yöntem oranı ~ 2 m/s) [31,32,35,41,43,45,47].

5. Düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır ($T < 50^{\circ}\text{C}$).
6. Düşük enerji tüketimi vardır.
7. Daha küçük alanlarda ve daha az donanım ile çalışılır, donanımın bakımı ve kullanımı kolaydır[31,32,35,41,43,45,47].
8. Uygulamada çözücü açığa çıkmadığından solvent buharlarında olduğu gibi açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması ya da yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu nedenle toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.

BÖLÜM II

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Kullanılan Malzemeler

Sentezler sırasında kullanılan kimyasallar, bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu Yüksek Lisans tez çalışması sırasında kullanılan kimyasalların molekül yapıları, teknik verileri ve kullanım şekilleri aşağıda verilmiştir.

Kimyasal Malzemeler:

Magnezyum

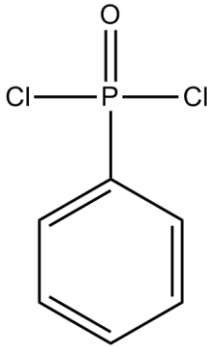
Riedel-de Haën firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 24.31 g/mol

Formülü,: Mg

Safılık(%): 99.5

Erime Noktası: 659°C



Dikloro fenil fosfinoksit

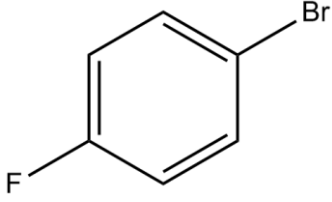
Alfa Aesar firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 194,99g/mol

Formülü: C₆H₅Cl₂OP

Safılık: %98

Yoğunluk: 1,397-1,399 g/ cm³



1-bromo 4-floro benzen

Alfa Aesar firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 175 g/mol

Formülü: C_6H_4BrF

Safılık(%): 99

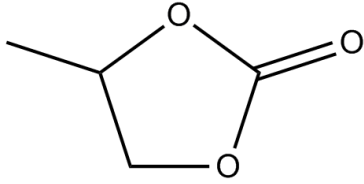
Yoğunluk: 1.593 g/cm^3

Sodyum bikarbonat

Merck firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 84.01 g/mol

Formülü: $NaHCO_3$



Propilen karbonat

Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Formül: $C_4H_6O_3$

Molekül ağırlığı: 102.09 g/mol

Safılık: %99.7

Sodyum karbonat

Merck firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 105.99 g/mol

Safılık(%): 99

Erime Noktası: 85°C

Formülü: Na_2CO_3

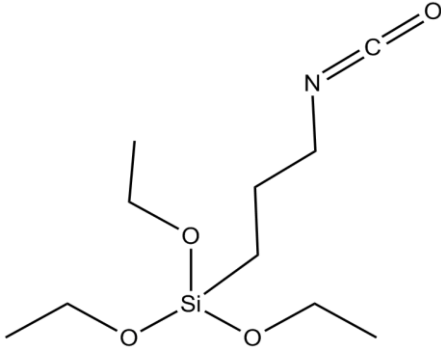
Potasyum Hidroksit

Merck firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 56.11 g/mol

Formül: KOH

Saflık(%): 85



(3-izosiyanatopropil) trietoksisilan

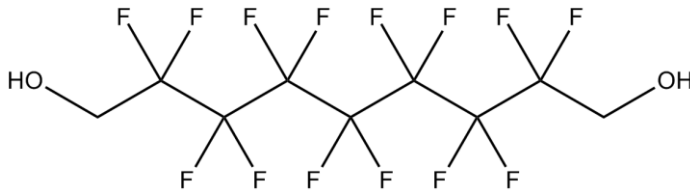
Alfa Aesar firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Formül: C₁₀H₂₁NO₄Si

Saflık: %95

Molekül ağırlığı: 247.37 g/mol

Yoğunluk: 0.99 g/cm³



1H,1H,9H,9H-Perfloro-1,9-nonandiol

Alfa Aesar firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Formül: C₉H₆F₁₄O₂

Erime noktası: 108-112 °C

Molekül ağırlığı: 412.12 g/mol

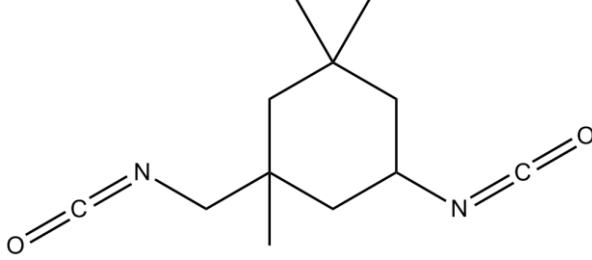
Saflık: %90

Dibutyltindilaurat (DBTDL, T12 Katalizör)

Henkel firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 632 g/mol

Kaynama noktası: 22–24 °C



İzoforon Diizosiyanat (IPDI)

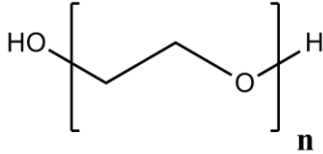
Alfa Aesar firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Formülü: C₁₂H₁₈N₂O₂

Yoğunluk: 1.062 g/cm³

Kaynama noktası: 158 °C

Molekül ağırlığı: 222.3 g/mol

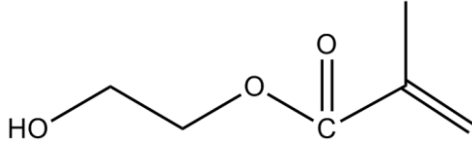


Polietilen glikol 1500 (PEG1500)

Dow Chemicals firmasından temin edildi. Vakum etüvünde 120 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra kullanıldı.

Erime noktası: 47 °C

Molekül ağırlığı: 1500 g/mol



2- Hidroksietil metakrilat (HEMA)

Merck firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 130,15 g/mol

Formülü: C₆H₁₀O₃

Saflık: %98

Yoğunluk : 1.073 g/cm³

Photomer® 4061-F

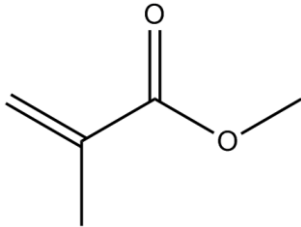
Di akrilat reçine yapısında

Cognis firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Laromer® PE 56-F

Polietilakrilat reçine yapısında

Cognis firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

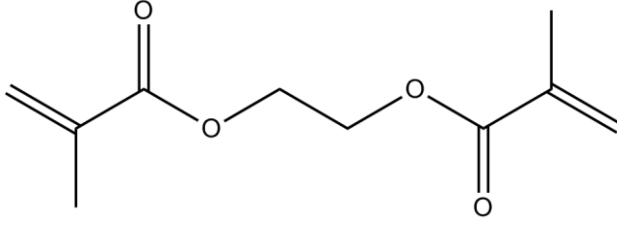


Metil metakrilat

Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Saflık: %99

Molekül ağırlığı 100.12



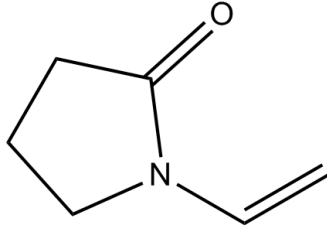
Etilen glikol dimetakrilat

Fluka firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Saflık: %98

Molekül ağırlığı: 198.22 g/mol

Kaynama noktası: 98-100 °C

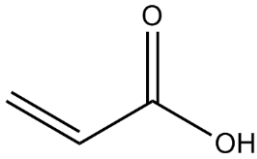


N-vinil pirolidon (NVP)

Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 111.14 g/mol

Saflık: %97



Akrilik Asit

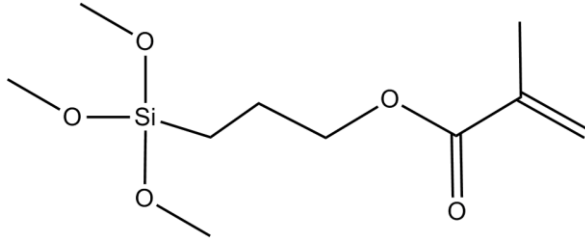
Merck firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Formülü: C₃H₄O₂

Yoğunluk: 1.05 g/cm³

Erime noktası: 14°C

Molekül ağırlığı: 72.06 g/mol



(3-Trimetoksisilil)propil metakrilat

Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Formülü: $C_{10}H_{20}O_5Si$

Yoğunluk: $1,045 \text{ g/cm}^3$

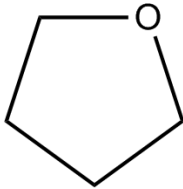
Molekül ağırlığı: $248,35 \text{ g/mol}$

Darocur®1173

Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Çözücüler:

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm çözücüler hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.



Tetrahidrofuran (THF)

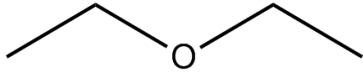
Fluka firmasından temin edildi.

Molekül Ağırlığı: 72.11 g/mol

Formülü: C_4H_8O

Safılık(%): 99

Yoğunluk: 0.88 g/cm^3



Dietil eter

Fluka firmasından temin edildi.

Safılık: %99

Kaynama noktası: 34.6 °C

Yoğunluk: 0.706 g/cm³



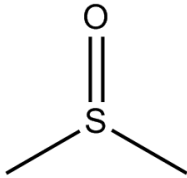
n-Hekzan

Merck firmasından temin edildi.

Safılık: %96

Kaynama noktası: 69 °C

Yoğunluk: 0.66 g/cm³



Dimetilsülfoksit (DMSO)

Merck firmasından temin edildi.

Safılık: %99

Kaynama noktası: 189 °C

Yoğunluk: 1.1 g/cm³

Aseton

Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Formülü: C₃H₆O

Yoğunluk: 0,79 g/cm³

Kaynama noktası: 56 °C

Molekül ağırlığı: 58,08 g/mol

2.2.Kullanılan Cihazlar ve Aletler

FT-IR Spektrofotometre

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

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

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

Çekme-Kopma Cihazı (Tensile Tester)

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

Parlaklık Ölçme Cihazı (Glossmeter)

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

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

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

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

Çapraz Kesme- Yapışma Testi (Cross Cut Tester)

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

Teflon Kalıp

Serbest filmleri hazırlamak için 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında hücreleri bulunan teflon kalıp kullanıldı.

Pleksiglas Plakalar

Kaplama malzemelerinin kaplanması için 70 mm x 70 mm x 1 mm ebatlarında pleksiglas plaka yüzeyleri kullanıldı.

UV Lamba

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

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

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

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Sentezlenen maddelerin moleküler yapılarının aydınlatılması için NMR spektrumları 400 MHz MercuryVX400 BB markalı NMR cihazı kullanıldı.

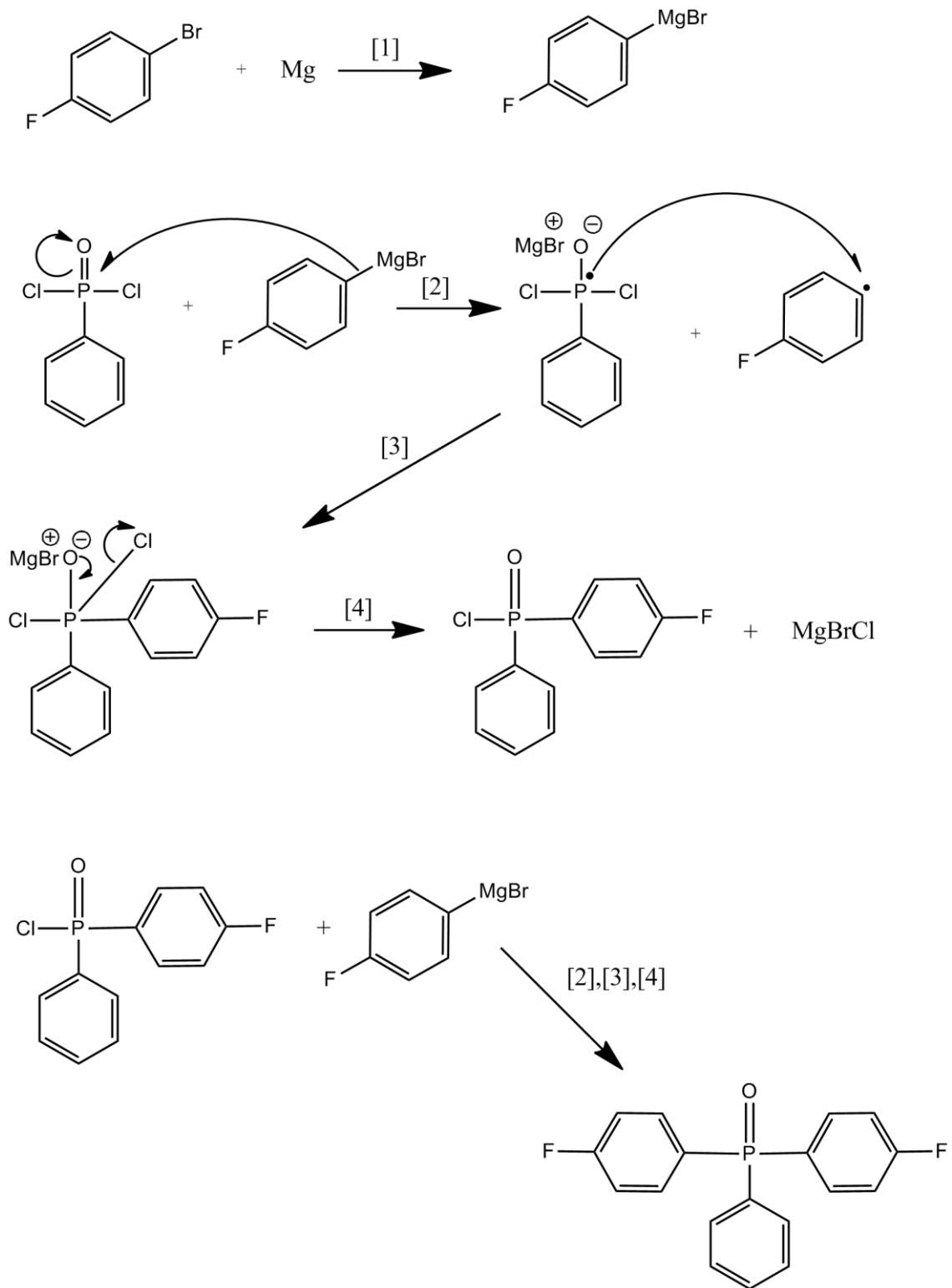
2.3.Deneysel Yöntemler

2.3.1.Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPO) sentezi

3 boyunlu yuvarlak dipli 1 litrelik cam balon gaz girişı, damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donatıldı. Sistemdeki nem, reaksiyonu olumsuz yönde etkilediği için bek alevi yardımı ile uzaklaştırıldı. 0,5 mol (12,155g) Mg rendeleri balonun içine yaklaşık 500 ml susuz THF ile birlikte yüklendi. Sistem 250 rpm devirde azot altında karıştırılırken, damlatma hunisinden 0,5 mol (87,5g) 1-bromo-4-floro benzen 2 saat boyunca ilave edildi. Ortam sıcaklığı yaklaşık 50 °C’de muhafaza edilerek karıştırma işlemine 2 saat boyunca devam edildi.

Elde edilen Grignard reaktifinin bulunduğu sisteme 0,25 mol (48,75g) diklorofenil fosfinoksit, yaklaşık 3 saat sürede eklenerek 1 gün boyunca karıştırma işlemine oda sıcaklığında ve azot altında devam edildi. Oluşan ürün %10’luk H₂SO₄ ile hidroliz edildi.

Sistemde oluşan sarı renkli sıvı destile su ve hazırlanan %7’lik NaHCO₃ ile yıkandı. Ürün dietil eter ile ekstrakte edilerek organik faz ayrıldı. THF ve eter evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen açık kahverengi viskoz madde 40/60 (THF/Hekzan) çözeltisinden krstallendirildi. Elde edilen beyaz kristaller süzülerek vakum etüvde kurutuldu. Reaksiyon yaklaşık %60 verimle gerçekleştirildi. Sentezdeki reaksiyonlar *Şekil 2.1*’de gösterilmiştir.

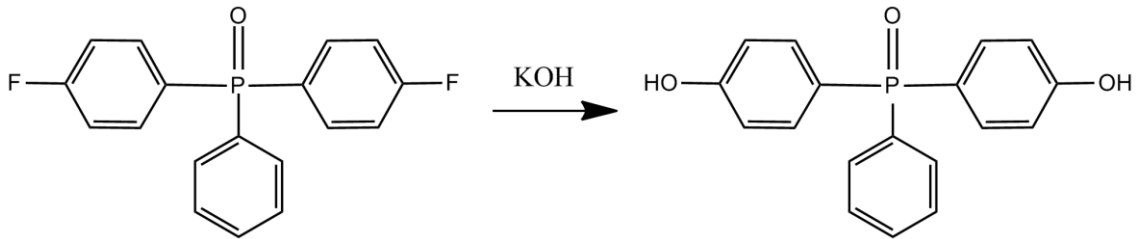


Şekil 2.1. BFPPPO Sentezi

2.3.2.Bis(4-hidroksifenil) fenil fosfin oksit (BHPPO) sentezi

3 boyunlu yuvarlak dipli 1 litrelik cam balon, gaz girişi, soğutucu ve termometre ile donatılarak sistem hazırlandı. Azot gazı altında, sisteme 0,125 mol (39,3 g), Bis(4-floro fenil) fenil fosfin oksit, 41,6 ml 15 N KOH çözeltisi ve 160 ml DMSO ilave edilerek, 135 °C’de 8 saat boyunca reflux edildi. Sistem soğuduktan sonra oda sıcaklığında %10’luk HCl ile hidrolize edildi ve elde edilen yüksek viskoz madde çözeltiden ayrıldı.

Ürün, 1:5 metanol:su karışımında kristallendirildi. Beyaz renkli kristaller süzülerek, vakum etüvde kurutuldu. Reaksiyon yaklaşık %65 verimle gerçekleşti. Sentez reaksiyonu Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

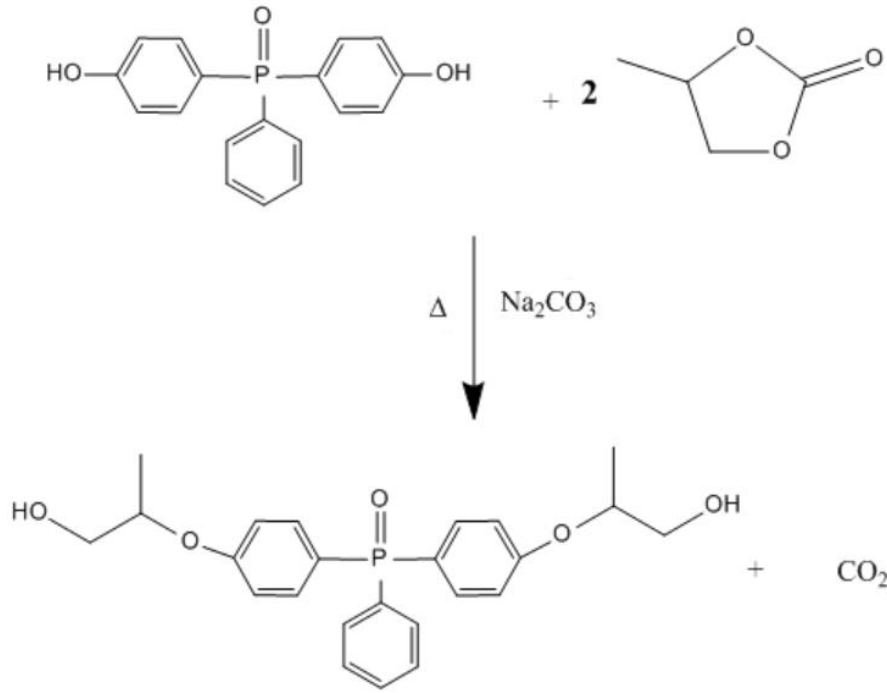


Şekil 2.2.BHPPO Sentezi

2.3.3.Bis[4-(β-hidroksi propoksi)fenil] fenil fosfin oksit (BHPPPO) sentezi

3 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, soğutucu, termometre ve gaz girişi ile donatılarak hazırlanan sisteme, inert ortamda; 0,0161 mol (5g) BHPPO, 0,0322 mol (3,28 g) propilen karbonat ve katalizör olarak 0,02 g Na₂CO₃ eklenerek, 185 C^o’da 4 saat boyunca karıştırıldı.

Elde edilen viskoz kahverengi sıvı reaksiyona girmeyen propilen karbonatı uzaklaştırmak için su ile yıkandı ve süzöldü. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon %95 verimle gerçekleşti. Sentez reaksiyonu Şekil 2.3’te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. BHPPPO sentezi

2.3.4.Üretan Akrilat Esaslı Oligomerlerin Sentezi

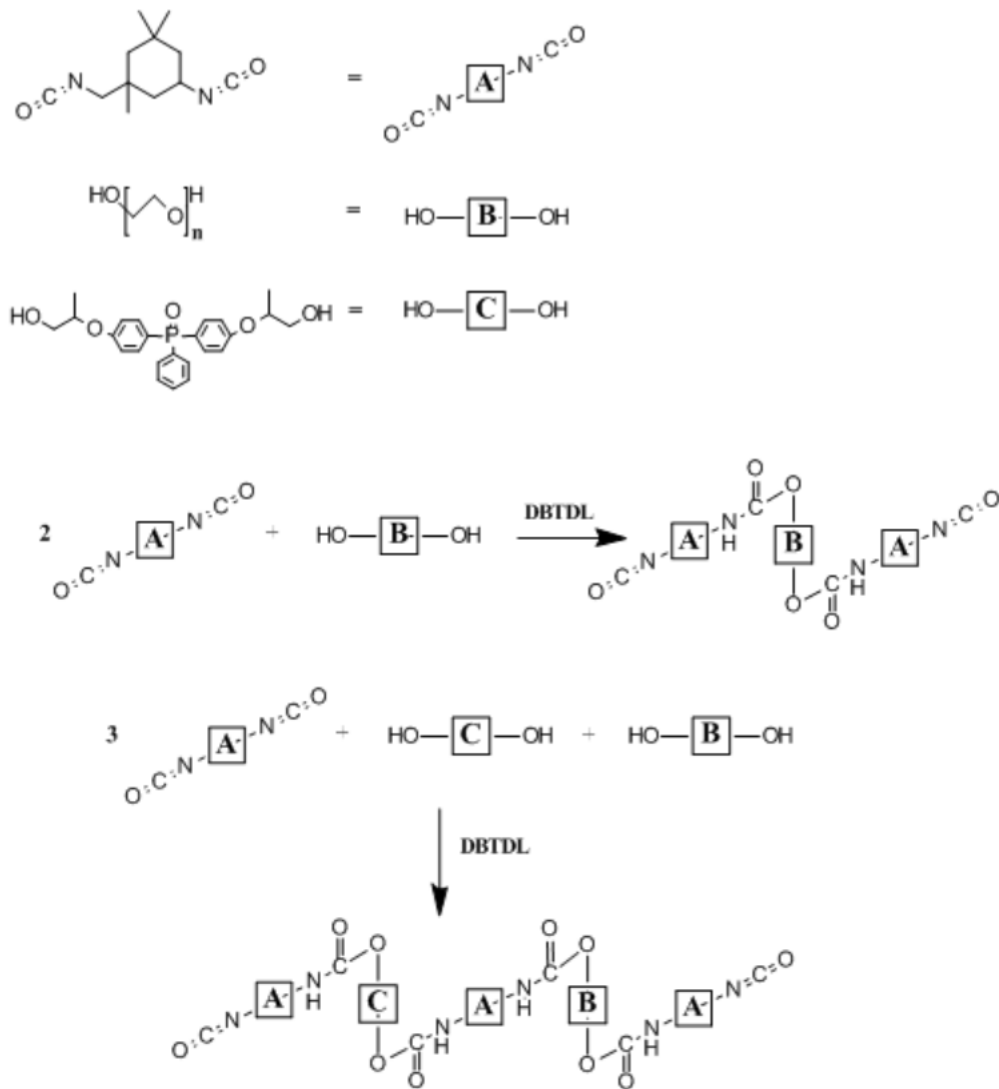
Reaksiyon izosiyanat ve akrilat ilavesi olarak iki aşamada gerçekleştirildi. Çalışmada farklı konsantrasyonlarda BHPPPO içeren 4 oligomer (PUA1, PUA2, PUA3, PUA4) elde edildi. *Tablo 2.1*'de sentezlenen üretan akrilat oligomer kompozisyonları verilmiştir.

Reaktant Formül	PEG1500	BHPPPO	IPDI	HEMA	BHPPPO (%)
PUA1	0,02 mol (30 g)	-	0,04 mol (8,892 g)	0,04 mol (5,2 g)	0
PUA2	0,016 mol (24 g)	0,004 mol (1,656 g)	0,04 mol (8,892 g)	0,04 mol (5,2 g)	20
PUA3	0,012 mol (18 g)	0,008 mol (3,312 g)	0,04 mol (8,892 g)	0,04 mol (5,2 g)	40
PUA4	0,008 mol (12 g)	0,012 mol (4,968 g)	0,04 mol (8,892 g)	0,04 mol (5,2 g)	60

Tablo 2.1. Üretan Akrilat esaslı oligomerlerin içeriği

- *İzosiyanat İlavesi*

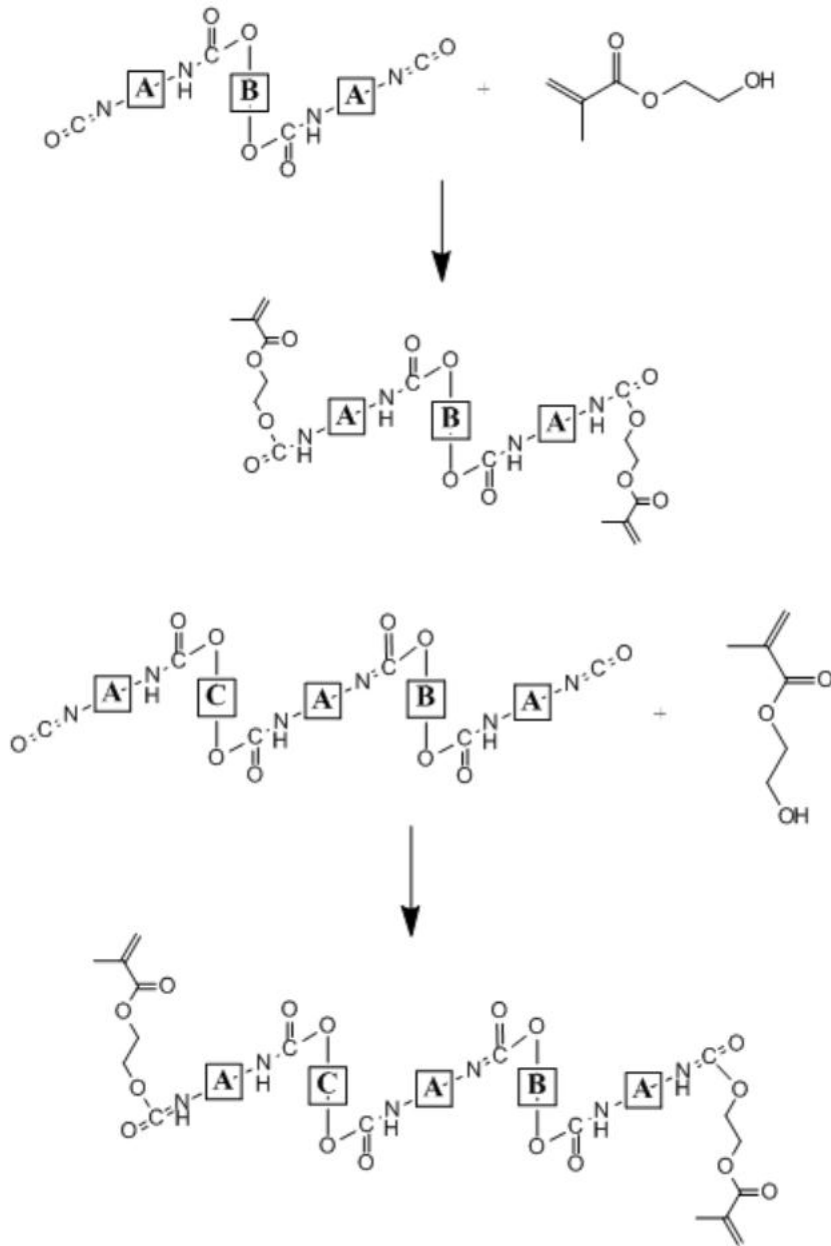
3 boyunlu yuvarlak dipli cam balon damlatma hunisi ve soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon nemden etkilendiği için bek alevi ile sistemden uzaklaştırıldı. PEG 1500 ve Bis[4-(β-hidroksi propoksi)fenil] fenil fosfin oksit (BHPPPO), 5 ml asetonunda çözülerek sisteme yüklendi. 55 °C’de karıştırılan sisteme katalizör olarak DBTDL ilave edildi. 5 ml asetonunda çözülen IPDI, damlatma hunisinden damlatılarak reaksiyon 5 saat boyunca sürdürüldü ve viskoz üretan oligomerleri elde edildi. Sentez reaksiyonları *Şekil 2.4*’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Üretan Akrilat esaslı oligomerlerin IPDI reaksiyonu

- **Akrilat İlavesi**

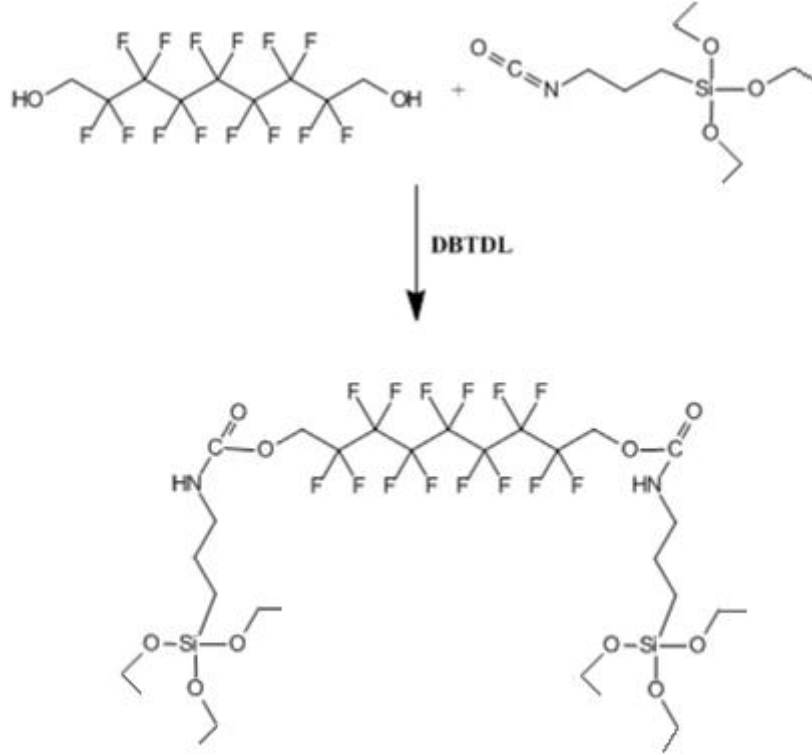
Üretan oligomerlerinin elde edildiği sisteme, 40°C’de 5 ml asetonda çözülmüş HEMA, elde edilen ürünlerin FT-IR piklerinde 2260 cm⁻¹ karakteristik -NCO piki kayboluncaya kadar damlatma hunisinden damlatıldı. Reaksiyon yaklaşık 3,5 saatte tamamlandı. Elde edilen üretan akrilat oligomerleri ısı ve ışıktan etkilenmemesi için alüminyum folyo ile sarılarak 4 °C’de muhafaza edildi. Sentez reaksiyonları *Şekil 2.5*’te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Üretan Akrilat esaslı oligomerlerin HEMA reaksiyonu

2.3.5.Silan Modifiye Perfloro Bileşiğinin (Si-PF) Sentezi

3 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, damlatma hunisi ve soğutucu ile donatıldı. Bek alevi yardımı ile nem sistemden uzaklaştırıldı. 6,813 g (0,015 mol) 1H,1H,9H,9H-perfloro nonandiol 5 ml asetonda çözülerek sisteme yüklendi. 55 °C’de karıştırılan sisteme katalizör olarak DBTDL damlatıldı. 5 ml asetonda çözülmüş 7,42 g (0,03 mol) (3-izosiyanatopropil) trimetoksisilan damlatma hunisinden damlatılarak, reaksiyon 5 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen Si-PF bileşiği nem ve ısıdan etkilenmemesi için 4 °C’de ağzı parafilm ile kapatılan koyu renkli cam şişede muhafaza edildi. Sentez reaksiyonları Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Si-PF sentezi

2.3.6.Sol-Jel Karışımının Hazırlanması

Sentezlenen Si-PF bileşiğinden 6,959 g (0,01 mol), 0,9934 g (0,004 mol) 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat, 0,504 g su (0,028 mol) ve 1,5 g THF kahverengi cam şişenin içine tartıldı ve manyetik karıştırıcı yardımı ile homojenize edilerek pH:2-3 aralığına kadar akrilik asit ilavesi yapıldı. Karıştırma işlemi 5 saat boyunca sürdürülerek

kısmi hidroliz işlemi tamamlandı. Elde edilen karışım, ısı, ışık ve nemden etkilenmeyecek şekilde alüminyum folyo ve parafilm ile sarılarak 4 °C’de muhafaza edildi.

2.3.7.UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Üretan-Akrilat oligomerlerin (PUA1, PUA2, PUA3, PUA4) içinde bulunan aseton vakum etüvünde 40 °C’de uzaklaştırıldı. Üretan akrilat oligomerlerinin içerisine Ph4061F, LR56F, NVP, EGDMA, TMPTA, MMA ve fotobaşlatıcı (DC1173) belirli oranlarda konularak homojen ve şeffaf bir karışım hazırlandı. Formülasyonlarda ağırlıkça %20, %40 ve %60 oranlarında BHPPPO bileşiği bulunmaktadır. Ayrıca her bir formülasyona; %10, %20 ve %30 oranlarında sol-jel karışımı katılarak organik-inorganik hibrid karışımlar hazırlanmıştır. Tüm formülasyonlar (F1, F2, F3...F16) sertleştirme işleminden önce homojenize edilerek vakum etüvünde 40 °C’de hava kabarcıkları yok edildi. Hazırlanan formülasyonların içerikleri *Tablo 2.2.1-2.2.4*’de gösterilmiştir.

	PUA1	LR56 F	Ph4061 F	TMPTA	NVP	MMA	EGDMA	Sol-Jel	DC 1173
F1	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%		3%
F2	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	10%	3%
F3	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	20%	3%
F4	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	30%	3%

Tablo 2.2.1 PUA1 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

	PUA2	LR56 F	Ph4061 F	TMPTA	NVP	MMA	EGDMA	Sol-Jel	DC 1173
F5	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%		3%
F6	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	10%	3%
F7	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	20%	3%
F8	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	30%	3%

Tablo 2.2.2 PUA2 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

	PUA3	LR56 F	Ph4061 F	TMPTA	NVP	MMA	EGDMA	Sol-Jel	DC 1173
F9	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%		3%
F10	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	10%	3%
F11	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	20%	3%
F12	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	30%	3%

Tablo 2.2.3 PUA3 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

	PUA4	LR56 F	Ph4061 F	TMPTA	NVP	MMA	EGDMA	Sol-Jel	DC 1173
F13	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%		3%
F14	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	10%	3%
F15	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	20%	3%
F16	55%	6%	6%	12%	5%	3%	10%	30%	3%

Tablo 2.2.4 PUA4 ile hazırlanan formülasyonların kompozisyonları

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler

2.4.1.Serbest Filmlerin Hazırlanması

Farklı kombinasyonlarda hazırlanan ve homojenize edilen formülasyonlar, 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında 5 şerit içeren teflon kalıba döküldü ve Osram firmasına ait Ultrawit 300 model, 300Watt gücünde UV lambası altında 3 dakika boyunca bekletilerek polimerleştirildi.

2.4.2.Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan organik-inorganik serbest filmlerin termo-oksidatif kararlılıkları, hava atmosferi altında 30 °C'den 750 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla ısıtılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ve yorumlar Bölüm III'te verilmiştir.

2.4.3.Germe Şekil Değiştirme Testi

Germe-Şekil değiştirme testi, malzemenin uzama ve direnç özellikleri hakkında bilgi veren bir testtir. Bu testte boyutları kesin olarak bilinen serbest filmler kullanılır. Cihaza kısıkaçları ile sabitlenen serbest filmler, yüzey alanına dik olacak şekilde bir kuvvete maruz bırakılır.

Uygulanan germe geriliminin hesabı, germe kuvveti ve malzemenin yüzey alanı ile aşağıdaki bağıntı yardımı ile hesaplanır.

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

Burada;

σ : Germe gerilimi

F : Germe kuvveti

A_0 : Orjinal alan

olarak ifade edilir.

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

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

Burada L değerleri malzemenin ilk ve son uzunları olup, malzemenin koptuğu andaki uzunluk L_1 olarak kabul edilir. Sonuçlar genelde % cinsi üstünden hesaplanır.

Germe-şekil değiştirme (stres-strain) bilgileri verilirken uygulanan gerilimin hızının belirtilmesi gerekir. Çünkü filmin uzaması gerilme hızı ile ters, dayanıklılığı ise doğru orantılıdır. Hooke kuralına göre, ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup bu sabit orana "Young modülü" denir [48]. Polimerik malzemelerde, Young modülü, gerilme, şekil değiştirme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir. [49]

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

Burada;

$\sigma = L$ noktasındaki gerilmeyi,

$\varepsilon = L$ noktasındaki uzamayı, gösterir

Bu çalışmada yapılan tüm Germe-Şekil Değiştirme testleri oda sıcaklığında, 3 mm/dk uzama hızı, 5 N önyük ve kıskaçlar arası başlangıç boyu 20 mm olarak

yapılmıştır. Bu testin sonuçları ve yorumları Bölüm III’te verilmiştir. Her bir ölçüm 4 örnek üzerinden yapılmış olup ortalama değerleri alınmıştır.

2.4.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan hibrid serbest filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatıldı. Örnekler sıvı azot altında kırıldı ve kırık yüzler platin kaplanarak cihazda incelendi. Bu test sonucunda elde edilen görüntüler ve yorumları Bölüm III’te verilmiştir.

2.4.5.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Özel bir ekstraksiyon yöntemi olan Soxhlet Ekstraksiyonu, kontaminasyon miktarı, aktif karbon analizi, jel tayini gibi daha bir çok amaç için kullanılır. Bu çalışmada Soxhlet Ekstraksiyonu, hazırlanan organik-inorganik hibrid malzemelerdeki jel miktarını ölçmek için kullanıldı. Soxhlet aparatı içine tartılarak koyulan örnekler 3 saat boyunca aseton altında reflux edildi ve 45 °C’ de 1 gün boyunca kurutulan örnekler tartılarak, verim hesabı aşağıdaki bağıntı ile yapıldı.

$$\text{Verim} = m_1 / m_0$$

Elde edilen sonuçlar Bölüm III’te verilmiştir.

2.4.6.Şişme Testi

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

2.4.7. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Sınırlayıcı oksijen indeksi, bir malzemenin alev alması için ortamdaki minimum oksijen konsantrasyonunun ölçümüdür. Malzemeler atmosferdeki azot ve oksijen

konsantrasyonları ayarlanan cam bir fanus içinde sabitlenerek maksimum 180 saniye yananak şekilde, malzemenin yanması için gereken minimum oksijen miktarları belirlendi. Sonuölar Bölüm III'te verilmiştir.

2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler

2.5.1.Yüzey Kaplamaların Hazırlanması

Pleksiglaslar düzgün bir yüzeyin üzerine koyularak, Tablo 2.2'de gösterildiği şekilde hazırlanan formülasyonlar 1,5-2 g olarak yüzeylere döküldü. 30µ'luk aplikatör sabit bir hızla pleksiglas yüzeylerin bir ucundan diğer ucuna hareket ettirilerek yüzeyin yağ film ile kaplanması sağlandı.

Hazırlanan plakalar ışık almayacak bir şekilde etüvde 2 saat boyunca 40 °C'de bekletilerek, UV makinesinden 8 kez geçirilerek sertleştirildi

2.5.2. Parlaklık Testi

BYK Gardner Gloss Kit yardımı ile hazırlanan kaplamalar temiz bir yüzey üzerine koyularak, yüzeylerin farklı yerlerinden 20⁰, 60⁰ ve 85⁰ 'lık ölçümler alındı.

2.5.3. Yapışma Testi

Gardco Paint Adhesion Test Kit yardımı ile kaplamaların üzerine birbirlerini 1 mm aralıklarla kesecek çizgiler çekildi. Hazırlanan bu kareler test kitinde bulunan fırça yardımı ile çapraz olarak 2 kez tarandı. Kaplamanın yüzeyden ayrılan kısımları bir büyüteç yardımı ile incelendi. Test sonuçları Bölüm III'te incelenmiştir. Bu test için yapışma dereceleri aşağıda belirtilmiştir.

0=köşelerden sökölme yok

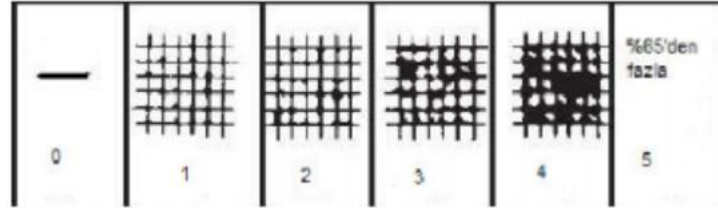
1=köşelerden %5 oranında sökölme var

2=köşelerden%5-%15 oranında sökölme var

3=köşelerden%15-%35 oranında sökölme var

4=sökölme%35-%65 oranında

5=sökölme %65 'den fazla



Şekil 2.7 Çapraz Kesme-Yapışma Testi değerlendirme ölçeği

2.5.4. Temas Açısı

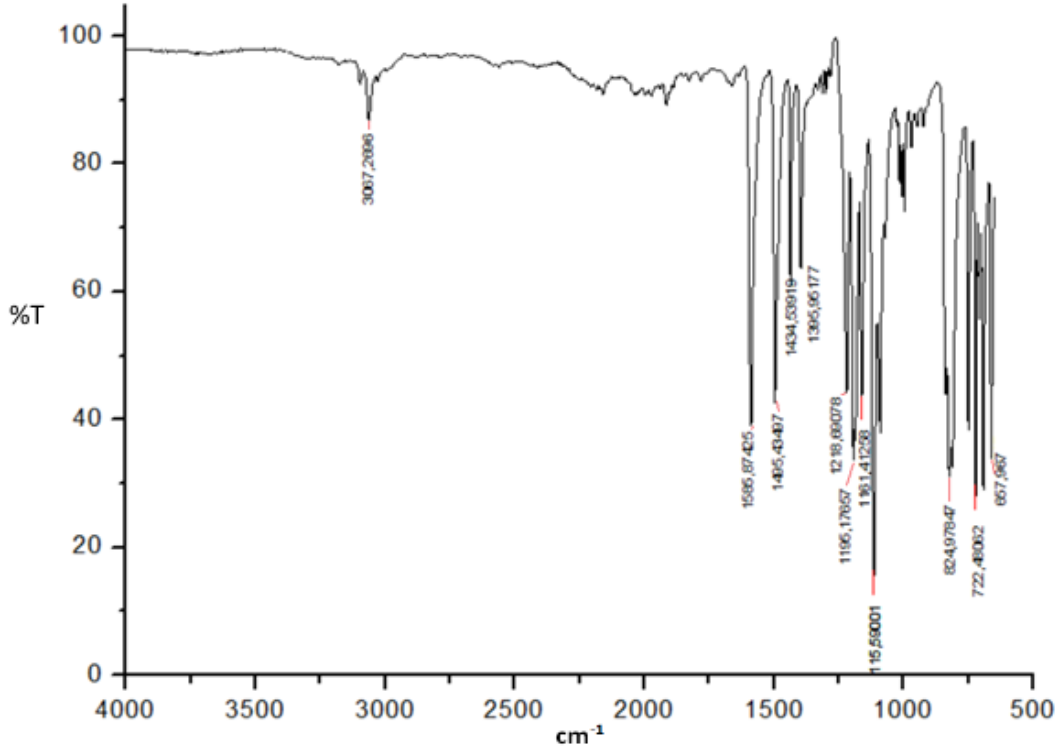
Hibrid kaplamala malzemelerinin yüzey aktif enerjisi hakkında bilgi edinmek için deiyonize su ve etilen glikol ile ayrı ayrı temas açısı ölçümü yapıldı. Kaplamaların temas açıları ve görüntüleri Bölüm III'te verilmiştir.

BÖLÜM III

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1.BFPPO Yapı Aydınlatması

Dikloro fenilfosfinoksit ve 1-bromo-4-floro benzen bileşiklerinin Grignard reaksiyonu sonucu elde edilen Bis(4-florofenil)fenil fosfinoksit bileşiğinin yapı aydınlatması, FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. BFPPO bileşiğine ait spektrum Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Spekturum incelendiğinde; 1162 cm^{-1} ’de (P=O), 1436 cm^{-1} ’de (P-C), 1218 cm^{-1} ’de (C-F), 3067 cm^{-1} ’de aromatik (-CH) ve 1495 ve 1586 cm^{-1} ’de aromatik (C=C) gerilme pikleri sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlamıştır.

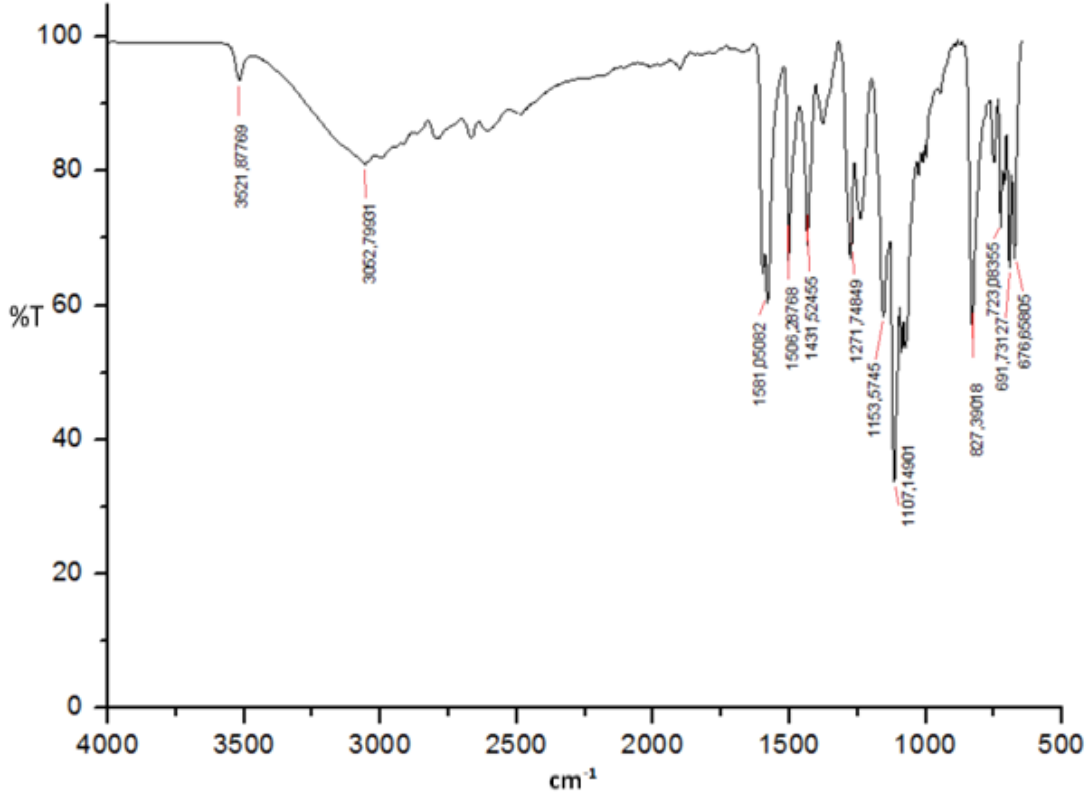


Şekil 3.1 BFPPO bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.2.BHPPO Yapı Aydınlatması

BFPPO’nun yer değişirme reaksiyonu sonucu elde edilen Bis(4-hidroksifenil)fenil fosfinoksit bileşiğinin yapısı FT-IR spektroskopisi ile aydınlatıldı. BHPPO bileşiğine ait spektrum Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 3521 cm^{-1} ’de

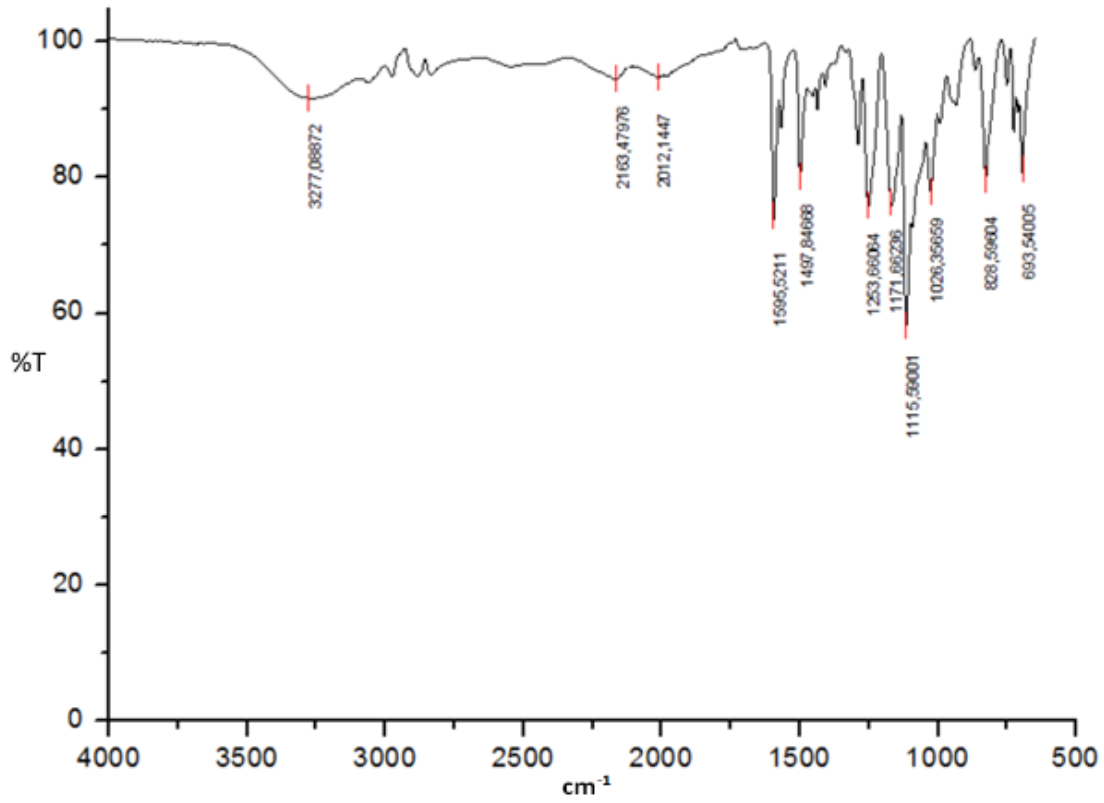
karakteristik (Ar-OH) piki görülmektedir. Bu da BFPPPO yapısının hidroliz olduğunu göstermektedir. Diğer karakteristik pikler ise 3062 cm^{-1} 'de aromatik (C-H), 1153 cm^{-1} 'de (P=O), 1581 cm^{-1} 'de aromatik (C=C) ve 1431 cm^{-1} 'de (P-C) gerilme pikleridir.



Şekil 3.2 BHPPO bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.3.BHPPPO Yapı Aydınlatması

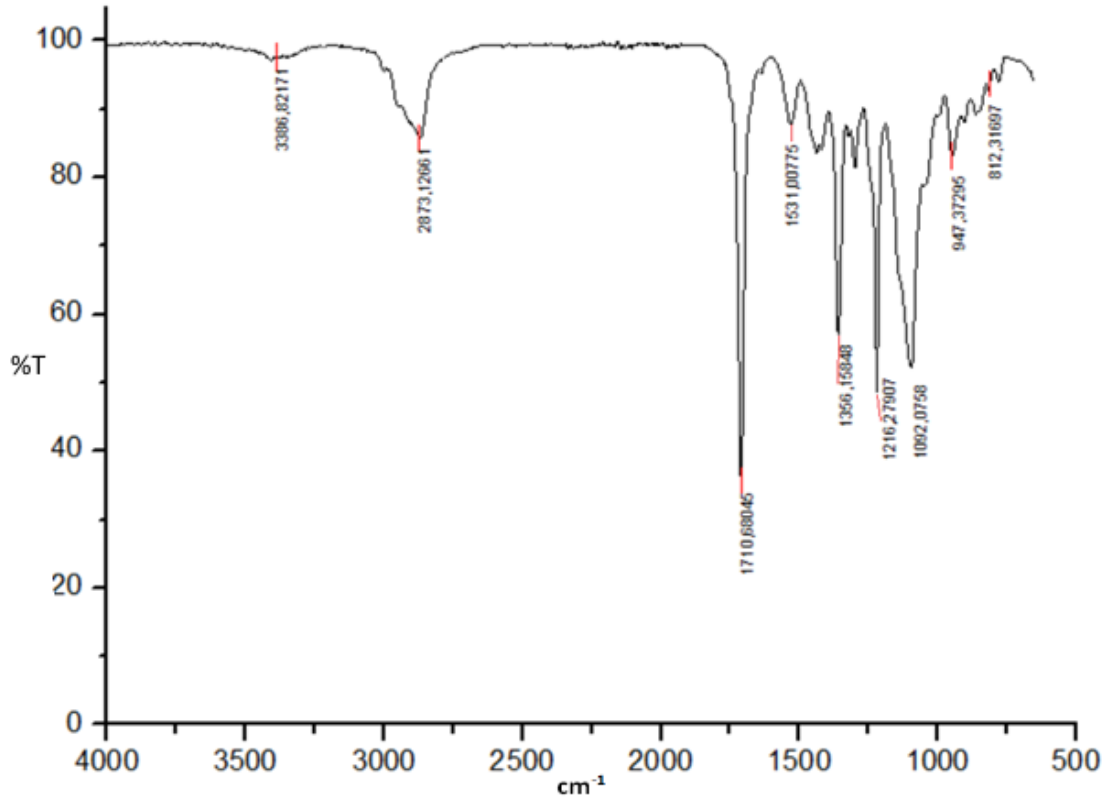
BHPPO ve propilen karbonatın reaksiyonu sonucunda elde edilen Bis(4-β-hidroksi propoksi fenil) fenil fosfinoksit bileşiğinin yapı aydınlatması FT-IR spektroskopisi ile yapıldı. BHPPPO bileşiğine ait spektrum Şekil 3.3'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde propilen karbonatın 1790 cm^{-1} 'de gözlenen (C=O) pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 3277 cm^{-1} 'de (C-OH), 1595 cm^{-1} 'de aromatik (C=C), 1497 cm^{-1} 'de aromatik (P-C) ve 1171 cm^{-1} 'de (P=O) gerilim piklerinin görülmesi sentezlenen bileşiğin yapısı ile uyum içindedir.



Şekil 3.3 BHPPPO bileşiğinin FT-IR spektrumu

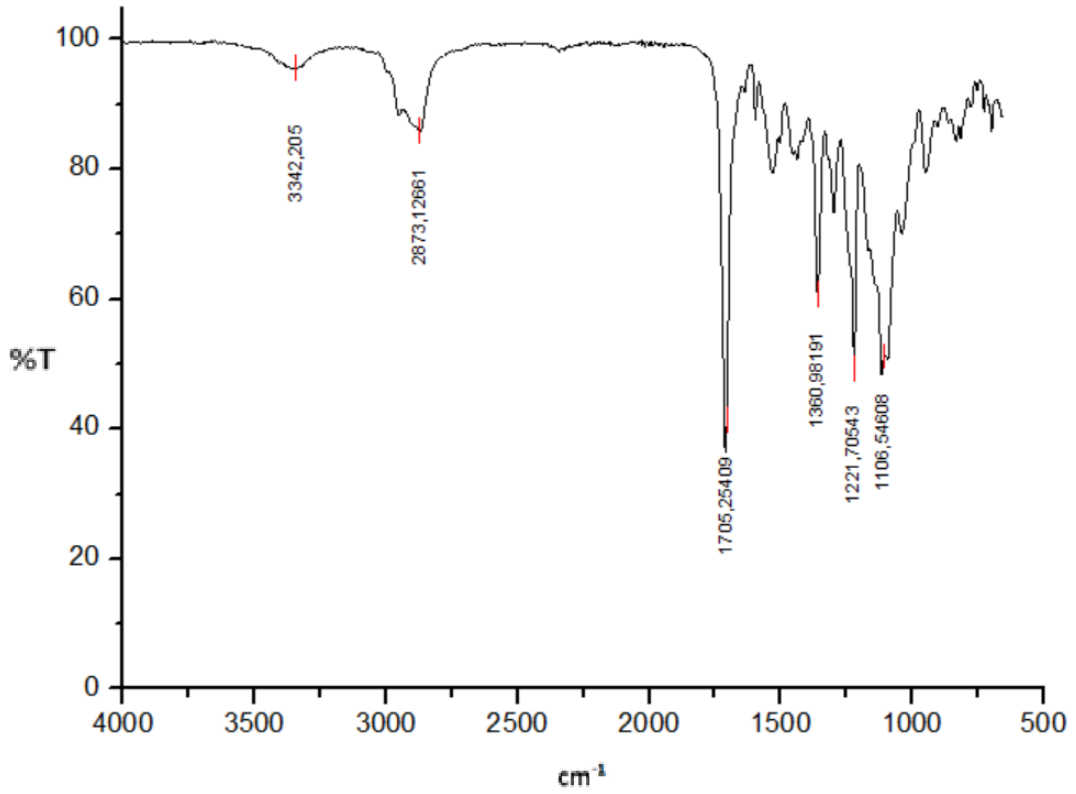
3.4.Üretan Akrilat Esaslı Oligomerlerin Yapı Aydınlatması

Bölüm 2.3.4'te belirtilen yöntemle hazırlanan, belirli oranlarda BHPPPO içeren üretan akrilat esaslı oligomerlerin sentezinde ilk aşamada poliole (PEG1500 ve BHPPPO) IPDI ilavesi ve ikinci aşamada HEMA ilavesiyapılmıştır. Elde edilen üretan akrilat oligomerlerinin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.4'te PUA1'e ve Şekil 3.5'te PUA2'ye ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 3.4'de verilen spektrum incelendiğinde 2269 cm^{-1} 'de gözlenen (-NCO) grubuna ait asimetric titreşim bandının kaybolduğu ve 3386 cm^{-1} 'de üretanlar için karakteristik olan (-NH) piki gözlenmiştir. Bunlarla birlikte, 2873 cm^{-1} 'de alifatik (C-H), 1710 cm^{-1} 'de amide ait (C=O) gerilim pikleri ve 1531 cm^{-1} 'de amid II bandı, 812 cm^{-1} 'de akrilata ait (C=C) pikleri gözlemlenmiştir.



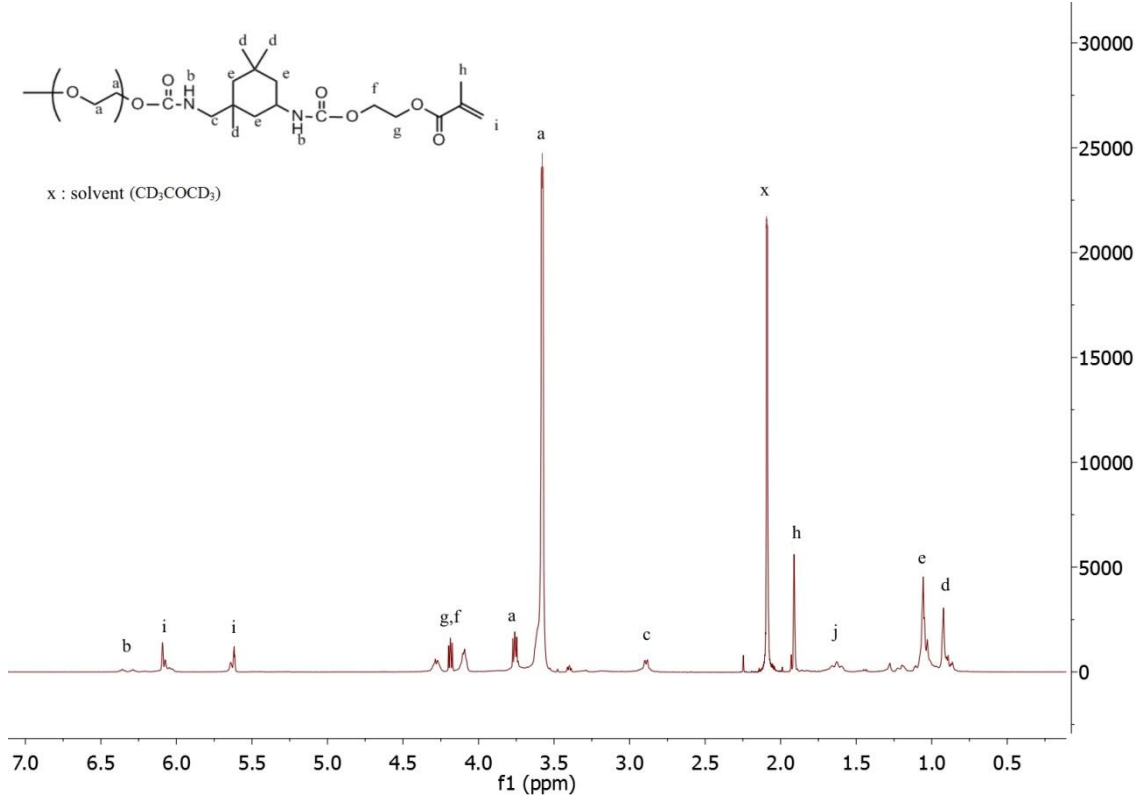
Şekil 3.4 PUA1 oligomerinin FT-IR spektrumu

BHPPPO bileşiğinin içeren üretan akrilat oligomerinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), 3342 cm^{-1} 'de (-NH), 2873 cm^{-1} 'de alifatik (-CH), 1705 cm^{-1} 'de amide ait (C=O), 1615 cm^{-1} 'de aromatik (C=C) gerilme pikleri ve 1535 cm^{-1} 'de amid II bandı, 810 cm^{-1} 'de akrilata ait (C=C) pikleri gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumları sentezlenen üretan reçinelerinin yapıları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.



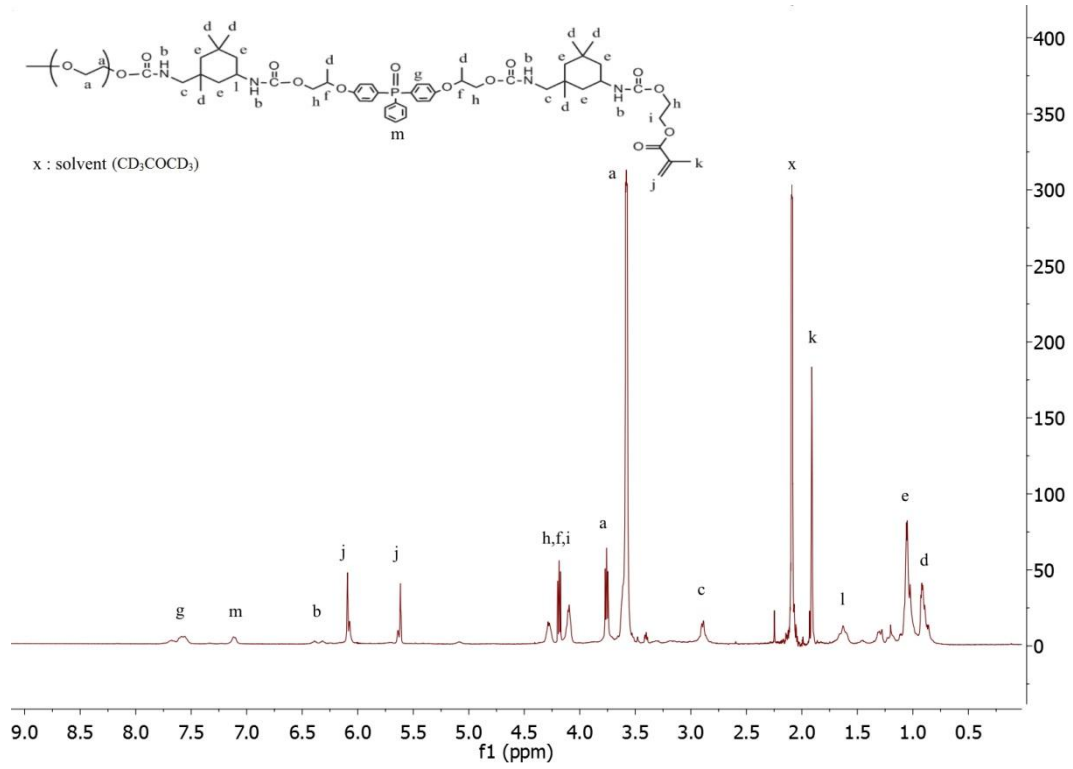
Şekil 3.5 PUA2 oligomerinin FT-IR spektrumu

Sentezlenen üretan akrilat esaslı bu reçineler için ayrıca ^1H NMR ve ^{31}P NMR analizleri yapılmıştır (Şekil 3.6, Şekil 3.7.1 ve Şekil 3.7.2). Şekil 3.6’da verilen PUA1 reçinesinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; ^1H NMR (CD_3COCD_3) δ (ppm): 6.36-6,28 (O-CO-NH); 6,09 ($\text{CH}_2=\text{C}$); 5,62 ($\text{CH}_2=\text{C}$); 4,27 ve 4,10 (O-CO- CH_2CH_2 -O-CO); 3,77-3,57 (CH_2CH_2); 2,89 (CH_2NH); 1,91 ($-\text{CH}_3$); 1,63-0,92 ($-\text{CH}_2-$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $-\text{CH}$, $-\text{CCH}_3$) ait sinyaller görülmüş olup elde edilen reçinenin yapısını doğrulamaktadır.

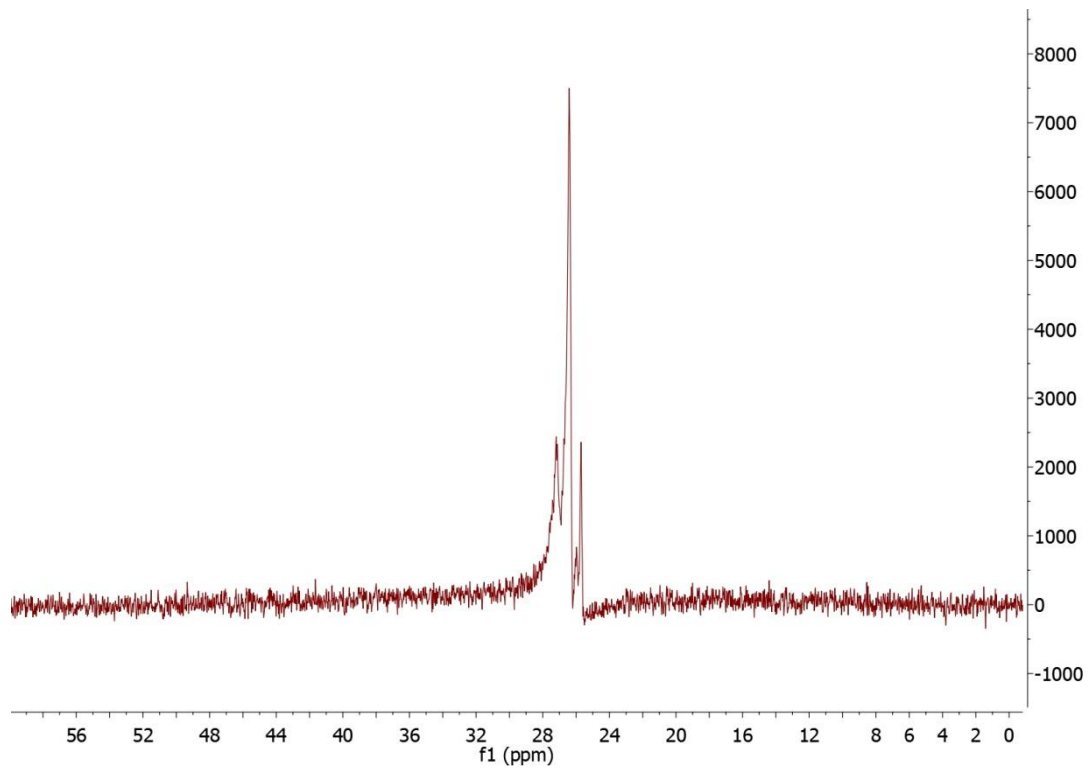


Şekil 3.6 PUA1 oligomerinin ¹H NMR spektrumu

Şekil 3.7.1’de %20 BHPPPO içeren PUA2 reçinesinin ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, reçineye ait sinyaller şöyledir; ¹H NMR (CD₃COCD₃) δ (ppm): 7,73-7,57 (C₆H₅-P=O); 7,11 (-O-C₆H₄-P=O); 6,40-6,33 (O-CO-N_H); 6,08-5,64 (CH₂=C); 4,27-4,10 (-COO-CH₂CH₂-O- , -CH₂-CH-O); 2,80 (-CH₂-NH); 1,91 (-CH₃); 1,63-0,89 (-CH₂- , -(CH₃)₂ , -CH- , -CCH₃ izoforona ait). Bunlarla birlikte, Şekil 3.7.2’de PUA2’ye ait ³¹P NMR spektrumu görülmektedir. 27 ppm’de O=PPh₃’e ait karakteristik pik gözlenmektedir. PUA2’ye ait ¹H NMR ve ³¹P NMR spektrumları reçinenin yapısını desteklemektedir.



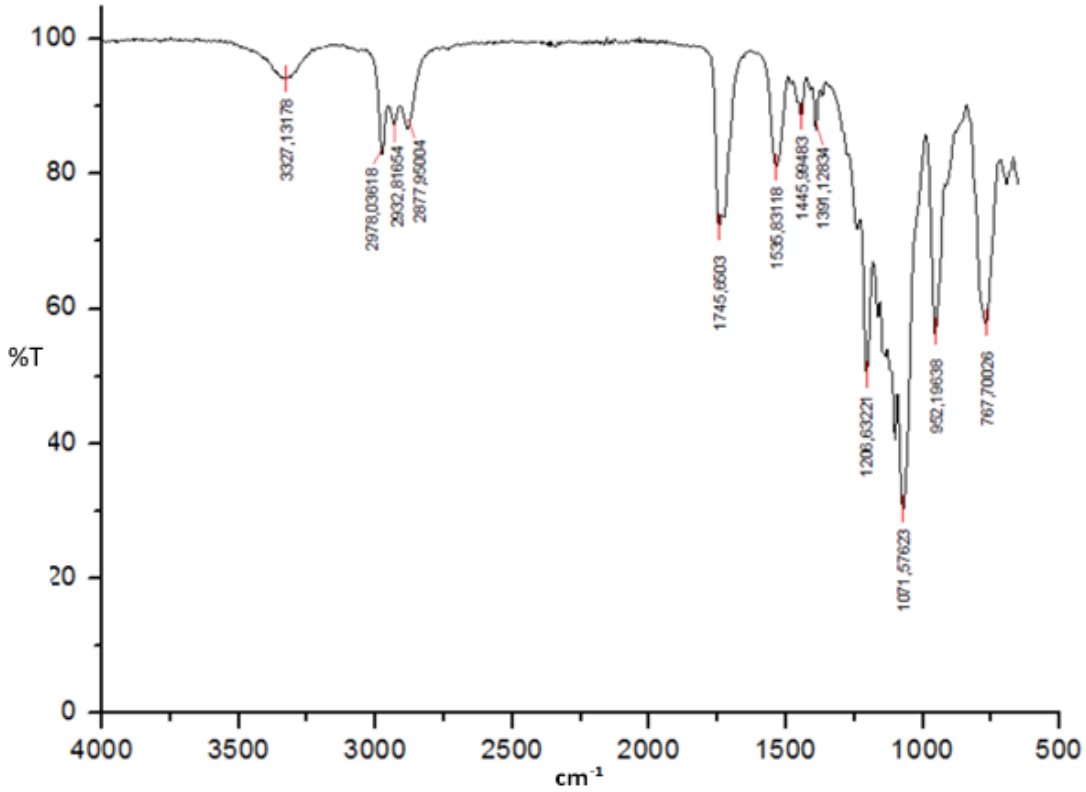
Şekil 3.7.2 PUA2 oligomerinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.7.2 PUA2 oligomerinin ^{31}P NMR spektrumu

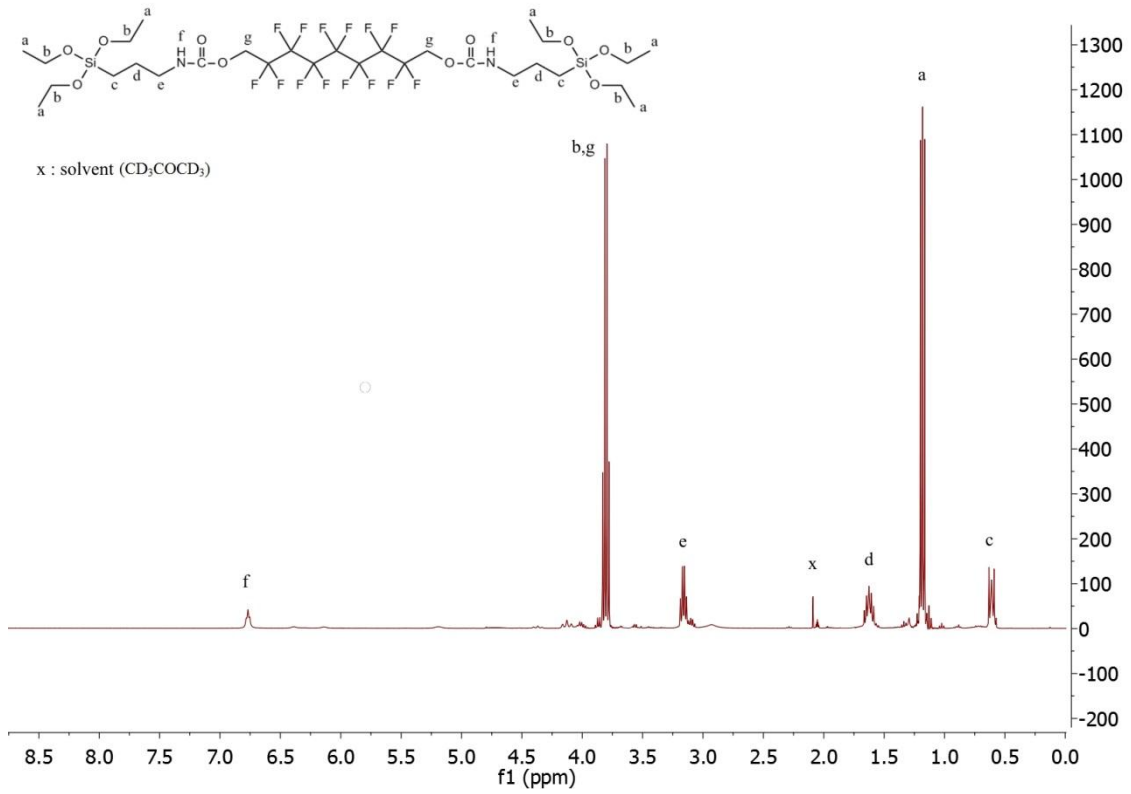
3.5.Silan Modifiye Perfloro (Si-PF) Bileşiğinin Yapı Aydınlatması

1H,1H,9H,9H-perflorononandiol ile (3-izosiyanatopropil) trimetoksisilan bileşiklerinin ürethan bağı oluşturarak bir araya gelmesi sonucu oluşan Si-PF bileşiğinin yapı aydınlatması FT-IR ve ¹H NMR ile yapılmıştır (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9). FT-IR spektrumları incelendiğinde 2270 cm⁻¹'de gözlenen (-NCO) fonksiyonel grubundan ileri gelen asimetrik titreşim bandının tamamen kaybolduğu ve 3327 cm⁻¹'de ürethan için karakteristik olan -NH piki gözlenmiştir. Ayrıca, 2978 cm⁻¹'de alifatik (-CH), 2932 cm⁻¹'de alifatik (Si-CH₂) 1745 cm⁻¹'de ürethana ait (C=O), 1536 cm⁻¹'de amide II band ve 1071 cm⁻¹'de (Si-O-CH₂CH₃) gerilim pikleri görülmektedir.



Şekil 3.8 Si-PF bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.9'da Si-PF bileşiğinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; (CD₃COCD₃) δ (ppm): 3,8 (Si-O-CH₂, COO-CH₂-CF₂); 0,6 (Si-CH₂-); 1,19 (Si-O-CH₂CH₃); 1,62 (-CH₂-); 3,15 (CH₂-NH-COO); 6,7 (NH-COO) sinyalleri görülmüş olup elde edilen bileşiğin yapısını desteklemektedir.



Şekil 3.9 Si-PF bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

3.6.Hazırlanan Hibrit Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu

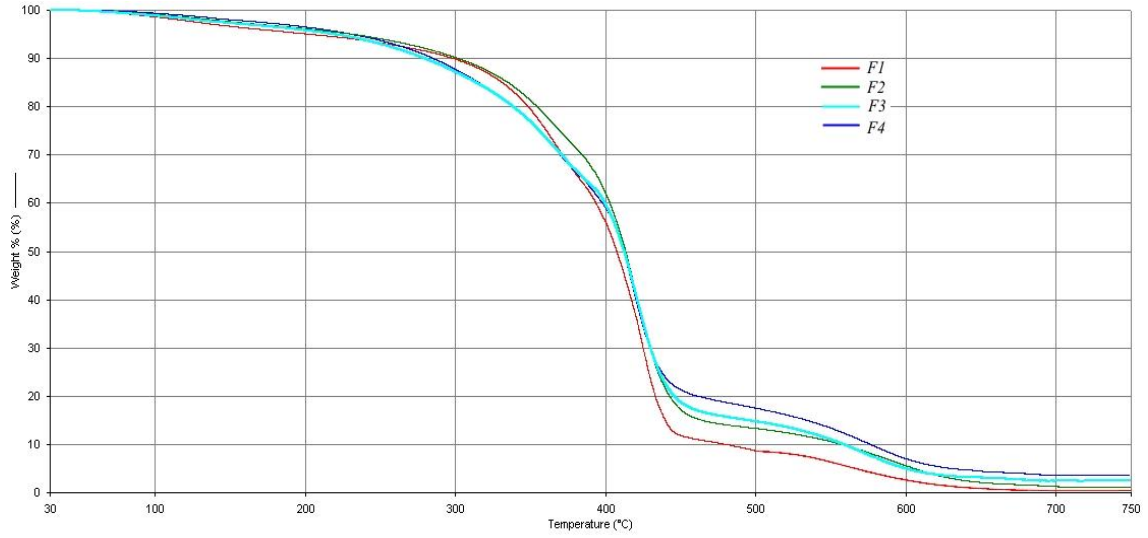
3.6.1.Serbest Filmlerin Karakterizasyonu

3.6.1.1.Termal Gravimetrik Analiz

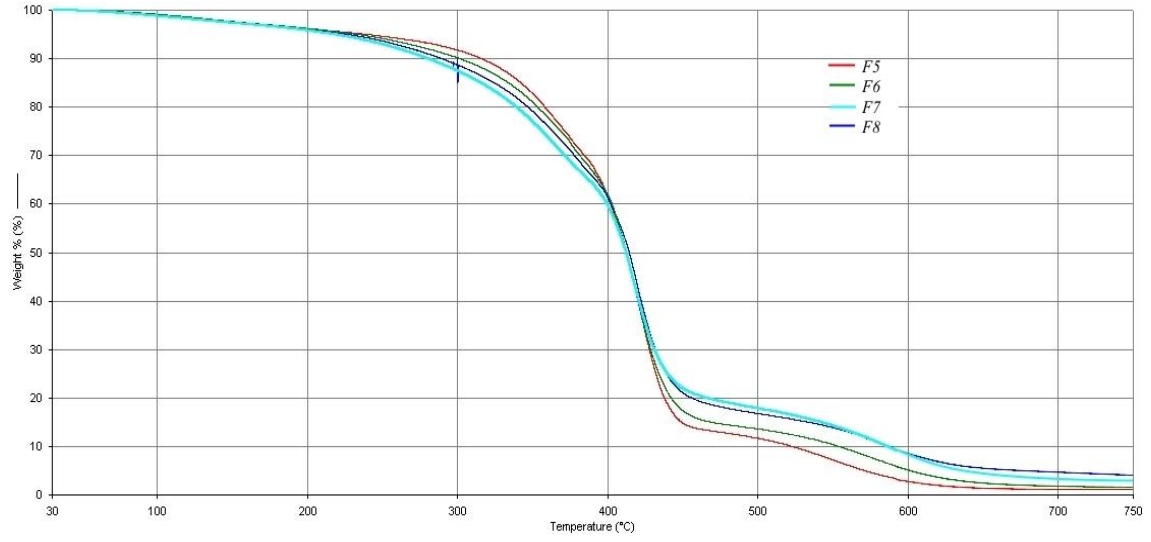
Sertleştirilen hibrit kaplama malzemelerinin termooksidatif kararlılığını ölçmek için yapılan TGA sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, formüller içinde artan BHPPPO ve Si-PF bileşiklerinin miktarlarının kül miktarında artış sağladığı ve malzemelerin termal kararlılıklarını arttırdıkları görülmüştür.

Formülasyon	%5'lik Kütle Kaybı (°C)	İlk Kütle Kaybı (°C)	Son Kütle Kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
F1	208,4	274,34	477,47	0,3
F2	230,4	283,01	486,14	1,4
F3	231,15	287,35	489,04	2,7
F4	235,71	290,24	485,42	3,517
F5	238,2	298,19	479,64	1,17
F6	238,69	287,35	496,27	1,44
F7	217,88	282,29	498,43	2,948
F8	227,8	296,18	496,91	3,94
F9	250,34	303,25	486,87	2,268
F10	233,39	305,42	502,05	2,721
F11	242,88	307,82	501,27	3,27
F12	249,53	311,79	516,35	4,308
F13	277,34	317,58	512,71	3,401
F14	263,9	309,76	504,22	3,628
F15	255,08	320,6	513,61	4,027
F16	248,98	332,89	332,89	5,215

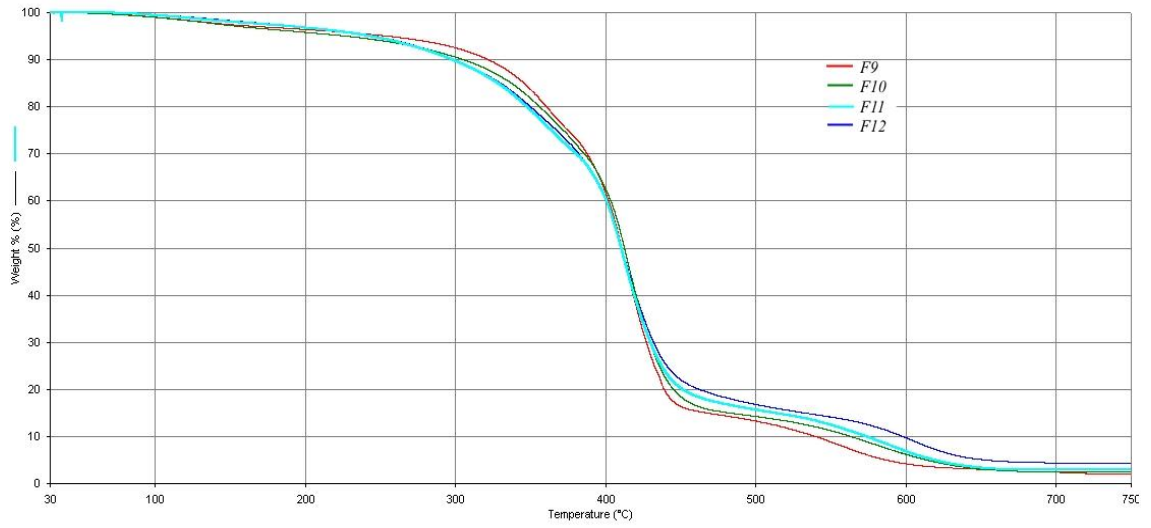
Tablo 3.1 Kaplama malzemelerinin TGA sonuçları



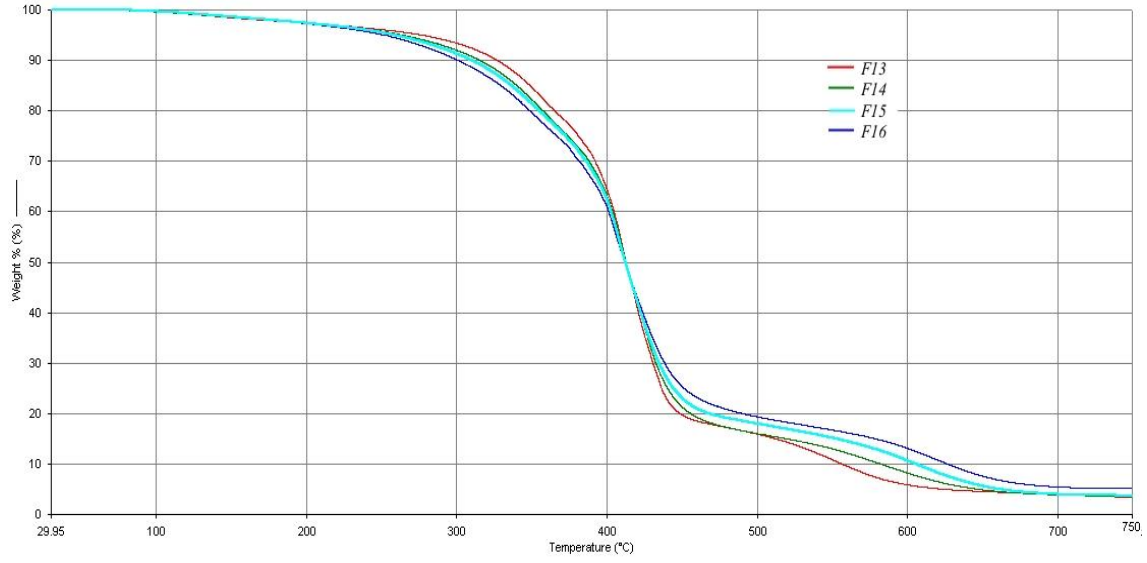
Şekil 3.10 F1-F4 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları



Şekil 3.11 F5-F8 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları



Şekil 3.12 F9-F12 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları



Şekil 3.13 F13-F16 formülasyonları serbest filmlerinin TGA termogramları

3.6.1.2. Germe-Şekil Değiştirme

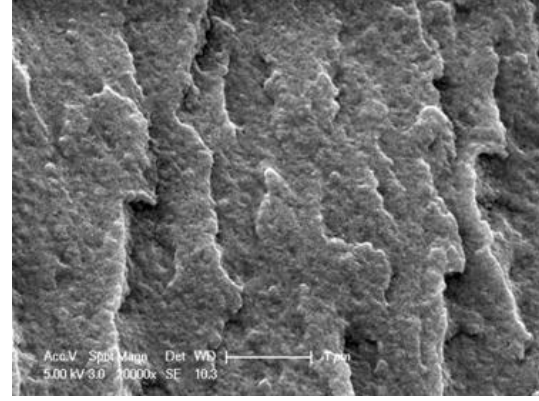
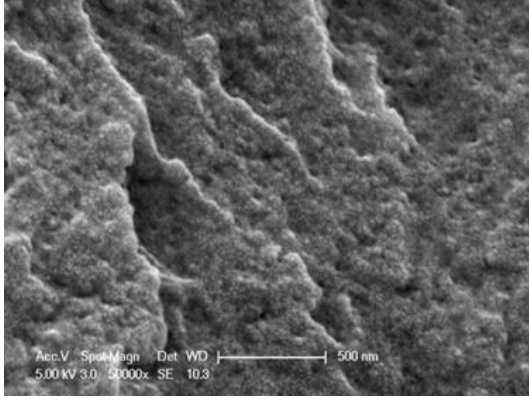
Oda sıcaklığında, 3 mm/dk uzama hızı, 5 N önyük ve kısıkaçlar arası başlangıç boyu 20 mm olarak yapılan Germe-Şekil Değiştirme Testi'nden elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir. Elde edilen verilerde BHPPPO bileşiğinin malzemenin esnekliğini azalttığı ve sağlamlık kazandırdığı görülmüştür. Bunun yanında Si-PF bileşiğinin malzemenin mukavemetini arttırdığı ve esneklik kazandırdığı belirlenmiştir.

Formülasyon	E-Modül	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
F1	204,373	95,0667	9,56
F2	192,643	107,113	11,08
F3	173,26	127,477	12,13
F4	162,79	133,617	12,89
F5	214,967	122,867	7,21
F6	194,637	134,42	8,72
F7	184,517	146,393	10,15
F8	176,333	158,55	10,70
F9	245,253	145,81	4,89
F10	232,04	164,435	6,28
F11	219,493	179,023	8,04
F12	208,927	200,245	8,82
F13	276,047	171,543	3,38
F14	245,667	189,857	4,85
F15	229,307	204,447	6,69
F16	217,393	222,397	7,28

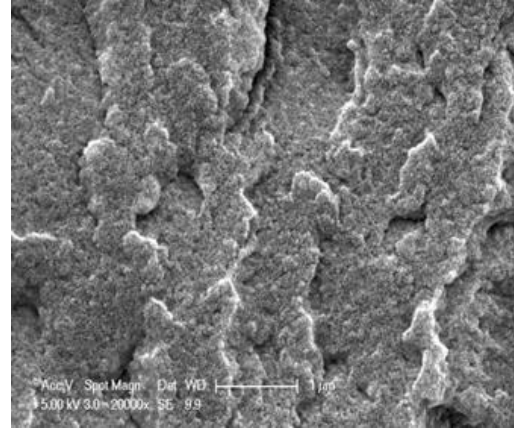
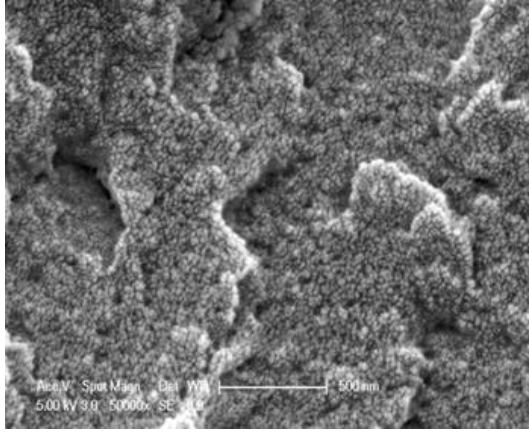
Tablo 3.2 Kaplama malzemelemerinin Germe-Şekil Değişirme test verileri

3.6.1.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

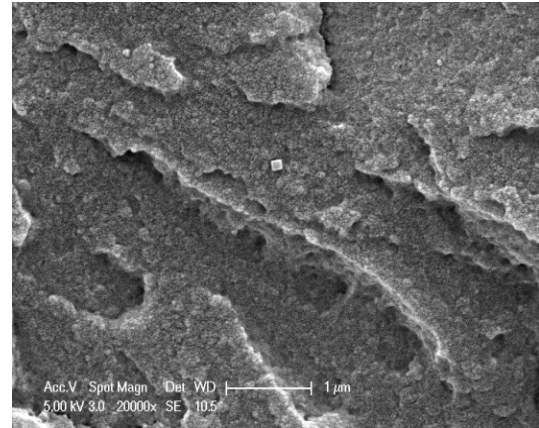
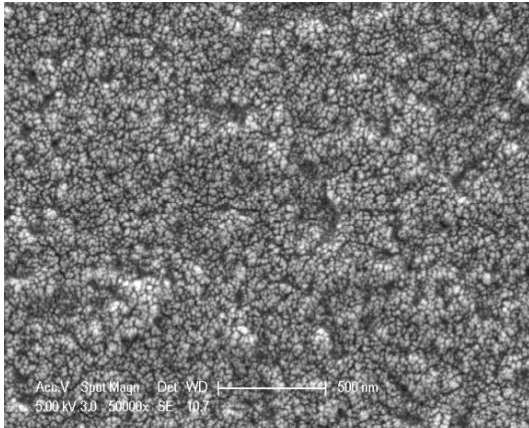
Hazırlanan hibrit malzemelerin morfolojisi, serbest filmlerin kırık yüzeyleri platin kaplanarak SEM ile incelendi. Bunun yanı sıra malzemede bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri EDS yöntemiyle tayin edildi (Şekil 3.14-3.19). Hibrit malzemelerin değişik büyüklüklerde alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde BHPPPO bileşiğinin homojen bir şekilde polimerik reçine içerisinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, hibrit malzemelerin görüntüleri incelendiğinde Si-PF bileşiğinin de polimer matriks içerisine homojen bir şekilde dağıldığı ve Si partiküllerinin nano boyutta olduğu görülmektedir. Hazırlanan hibrit kaplama malzemelerinin SEM görüntüleri mekanik testleri tarafından da desteklenmektedir. Şekil 3.20’de verilen EDS spektrumunu hibrit malzemede bulunan Si, F ve P atomlarının varlığı hakkında bilgi vermektedir. Söz konusu atomların oranları Tablo 3.3’te verilmiştir.



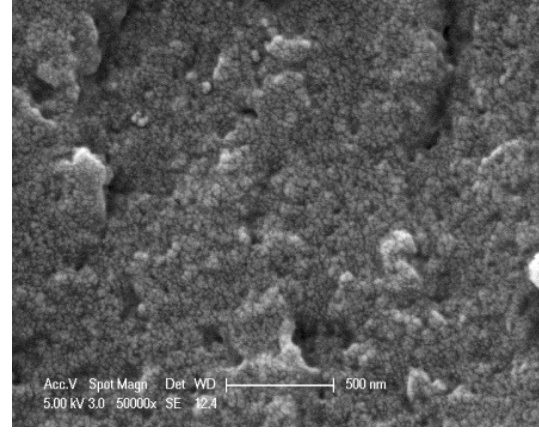
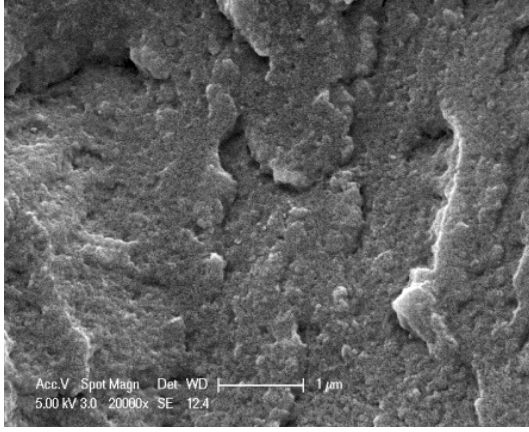
Şekil 3.14 F1 formülasyonuna ait SEM görüntüleri



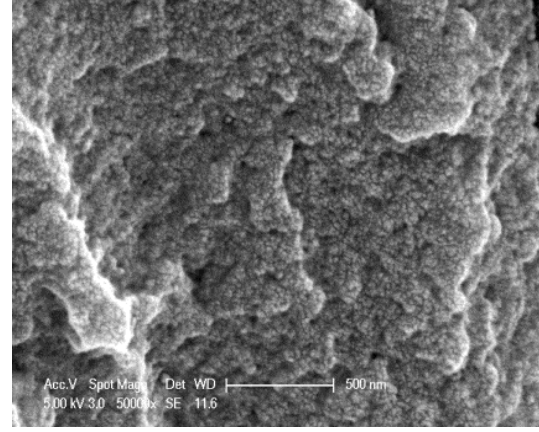
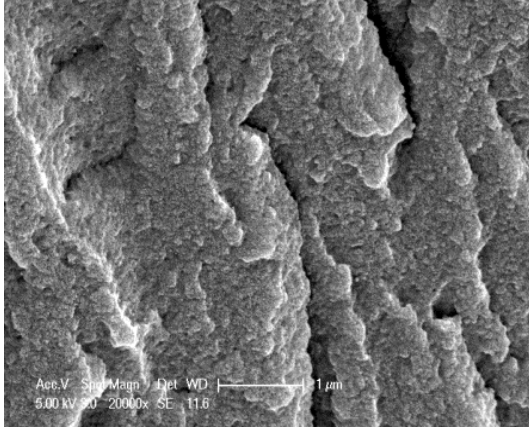
Şekil 3.15 F3 formülasyonuna ait SEM görüntüleri



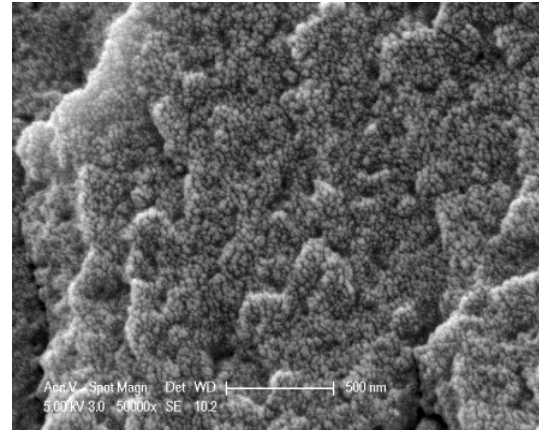
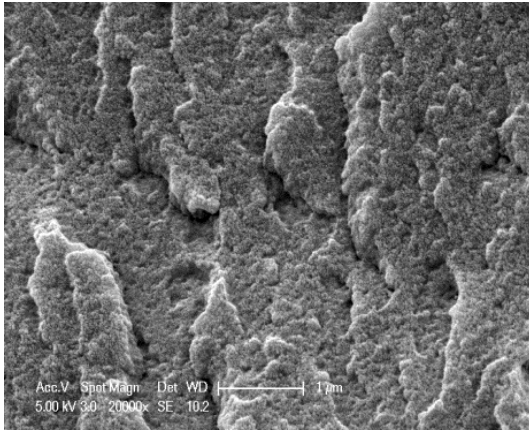
Şekil 3.16 F9 formülasyonuna ait SEM görüntüleri



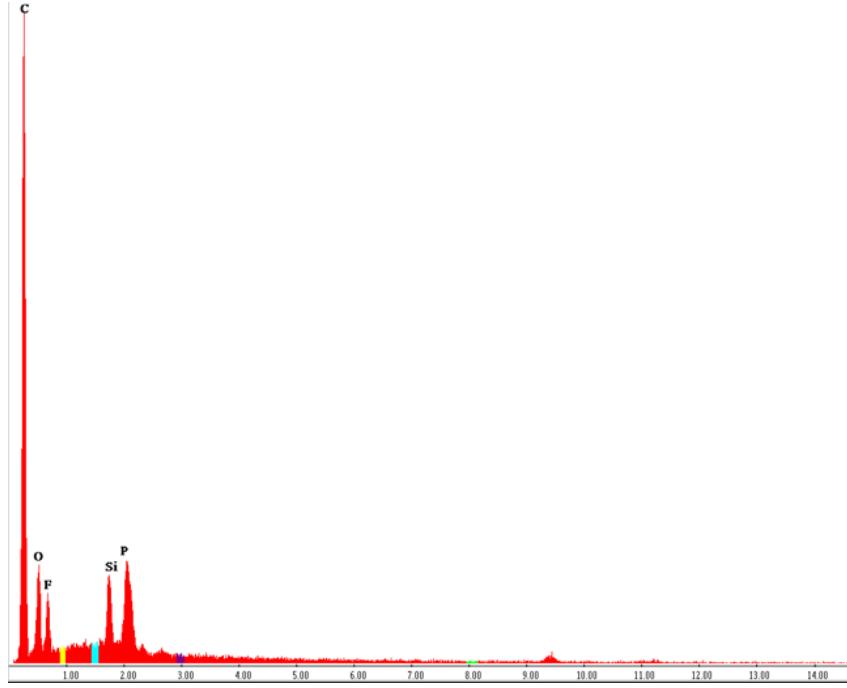
Şekil 3.17 F10 formülasyonuna ait SEM görüntüleri



Şekil 3.18 F11 formülasyonuna ait SEM görüntüleri



Şekil3.19 F12 formülasyonuna ait SEM görüntüsü



Şekil3.20 F12 formülasyonunun EDS spektrumu

Element	%Ağırlık
C	75,45
O	12,26
F	5,09
Si	3,19
P	4,01

Tablo 3.3 F12 formülasyonunun EDS verileri

3.6.1.4.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Malzemelerin çapraz bağ yoğunluğunu ölçmek için her formülasyondan tartılan örnekler, ilk sifondan itibaren 3 saat boyunca aseton ile ekstrakte edilmiştir. Ardından 24 saat boyunca 45 °C’de vakum etüvünde kurutulan örneklerin son tartımı alınarak oranlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.4’te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde malzemelerdeki çapraz bağ yoğunluğunun %93-%99 arasında olduğu görülmüştür.

Formülasyonlar	Jel Miktarı
F1	92,55%
F2	96,37%
F3	93,63%
F4	92,85%
F5	96,27%
F6	95,36%
F7	95,47%
F8	98,11%
F9	94,35%
F10	98,31%
F11	98,17%
F12	96,89%
F13	99,12%
F14	98,77%
F15	95,15%
F16	97,39%

Tablo 3.4 Soxhlet Ekstraksiyonu verileri

3.6.1.5.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Malzemelerin alev alması için gereken minimum oksijen konsantrasyonları LOI yöntemi ile test edilmiştir. Test verileri Tablo 3.5'te gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde BHPPPO ve Si-PF bileşiklerinin malzeme içindeki miktarlarının artması,

LOI değerlerini arttırdığı dolayısıyla malzemenin yanmazlık özelliğine olumlu yönde katkı yaptığı belirlenmiştir.

Formülasyon	LOI
F1	18%
F2	18,40%
F3	18,60%
F4	18,70%
F5	18,30%
F6	18,60%
F7	18,70%
F8	18,80%
F9	18,60%
F10	18,80%
F11	19,10%
F12	19,50%
F13	19,10%
F14	19,40%
F15	19,80%
F16	20,10%

Tablo 3.5 LOI verileri

3.6.1.6.Şişme Testi

Malzemelerin suya karşı olan direncini ölçmek için her formülasyondan tartılan örnekler 24 saat boyunca saf su içinde bekletildi. Yüzeyleri kurularak örnekler tekrardan tartılarak, aradaki fark ilk kütleye oranlandı. Su ile şişme oranları Tablo 3.6’te gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Si-PF bileşiğinin formülasyon içindeki miktarının artması suya karşı direnci arttırmıştır. Aynı zamanda BHPPPO bileşiği oranının artması da malzemenin suya karşı direncini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

Formülasyon	Şişme Miktarı
F1	27,20%
F2	20,00%
F3	17,18%
F4	15,58%
F5	21,54%
F6	16,78%
F7	15,44%
F8	12,14%
F9	18,79%
F10	17,37%
F11	14,68%
F12	10,99%
F13	14,38%
F14	13,36%
F15	10,48%
F16	7,93%

Tablo 3.6 Şişme Test verileri

3.6.2.Kaplanan Yüzeylerin Karakterizasyonu

3.6.2.1.Parlaklık Testi

Pleksiglas üzerine kaplanan hibrit malzemelerin parlaklık değerleri 20°,60° ve 85°’de ölçülmüştür. Test sonuçları Tablo 3.7’da verilmiştir.

Formülasyon	Derece	Ortalama
F1	20°	93,3
	60°	132
	85°	81,233
F2	20°	97,133
	60°	136,66
	85°	90,866
F3	20°	117
	60°	141,333
	85°	94,766
F4	20°	110
	60°	140,66
	85°	92
F5	20°	112
	60°	142
	85°	92,26
F6	20°	122,33
	60°	147
	85°	100,33
F7	20°	123,33
	60°	146,66
	85°	92,56
F8	20°	125,5
	60°	144,66
	85°	100,1
F9	20°	135,33
	60°	145,33
	85°	88,866
F10	20°	136,5
	60°	148
	85°	101,166
F11	20°	135,5
	60°	150
	85°	102
F12	20°	135,66
	60°	154,33
	85°	105
F13	20°	112,33
	60°	137,66
	85°	90,53
F14	20°	146,5
	60°	154
	85°	106,66
F15	20°	122
	60°	146,66
	85°	103,5
F16	20°	135
	60°	152,66
	85°	110,33

Tablo 3.7 Parlaklık Test verileri

3.6.2.2.Yapışma Testi

Gardco Paint Adhesion Test Kit ile yapılan Yapışma Testi (Cross Cut) sonuçları Tablo 3.8’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hazırlanan hibrit malzemelerinin yapışma değerlerinin, kaplama malzemesi olarak kullanılmaya uygun olduğu görülmüştür.

Formülasyon	Yapışma Derecesi
F1	0
F2	0
F3	0
F4	0
F5	0
F6	0
F7	0
F8	0
F9	0
F10	0
F11	0
F12	0
F13	0
F14	0
F15	0
F16	0

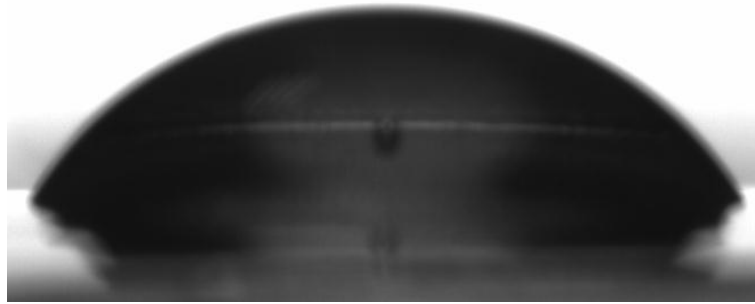
Tablo 3.8 Yapışma Testi verileri

3.6.2.3.Temas Açısı

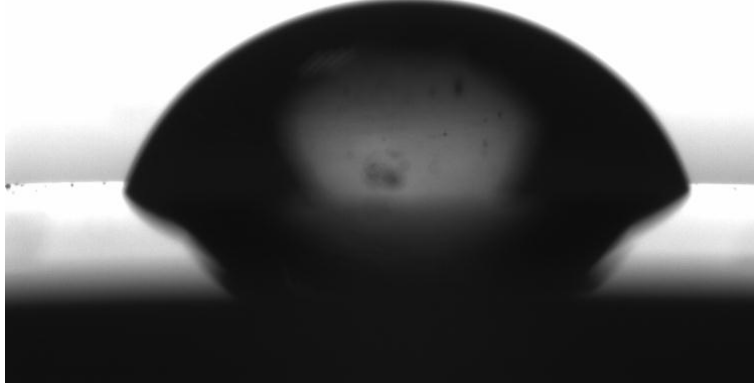
Hibrit kaplama malzemelerinin yüzey aktif enerjilerine bağlı olarak hidrofobik ve olefobik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için deiyonize su ve etilen glikol damlatılan yüzeylerdeki temas açıları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde BHPPPO ve Si-PF bileşiklerinin malzeme içindeki miktarlarının artması ile olefobik ve hidrofobik özelliklerin arttığı görülmüştür.

Formülasyon	Su (°)	Etilen Glikol (°)
F1	59,725	54,025
F2	63,56	60,965
F3	69,225	64,865
F4	69,96	67,22
F5	65,24	61,88
F6	70,83	63,755
F7	73,45	66,53
F8	74,355	68,68
F9	68,635	64,655
F10	76,33	67,34
F11	80,74	69,4
F12	82,91	71,78
F13	73,53	66,37
F14	81,325	68,51
F15	83,885	71,2
F16	86,925	75,23

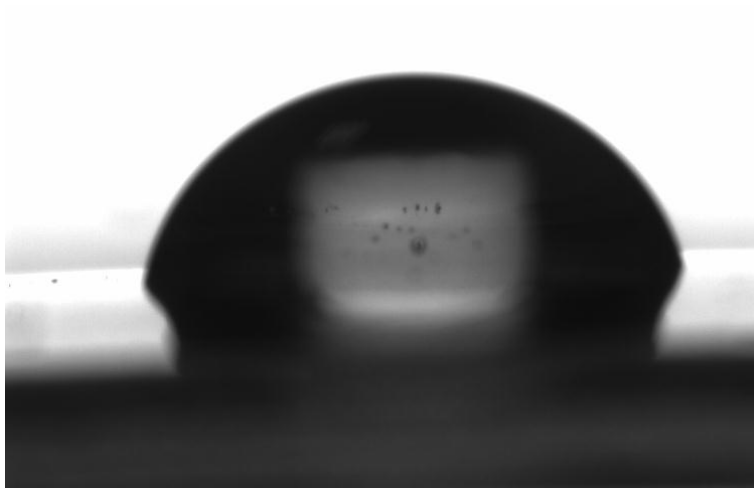
Tablo 3.9 Temas Açısı verileri



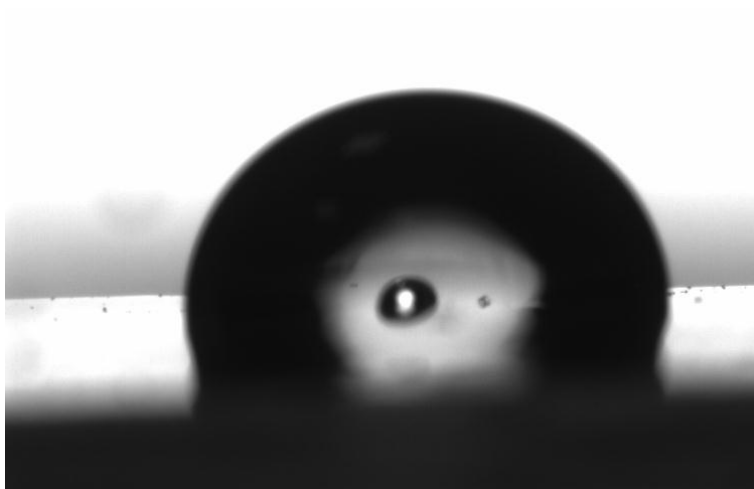
Şekil 3.21 F1 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü



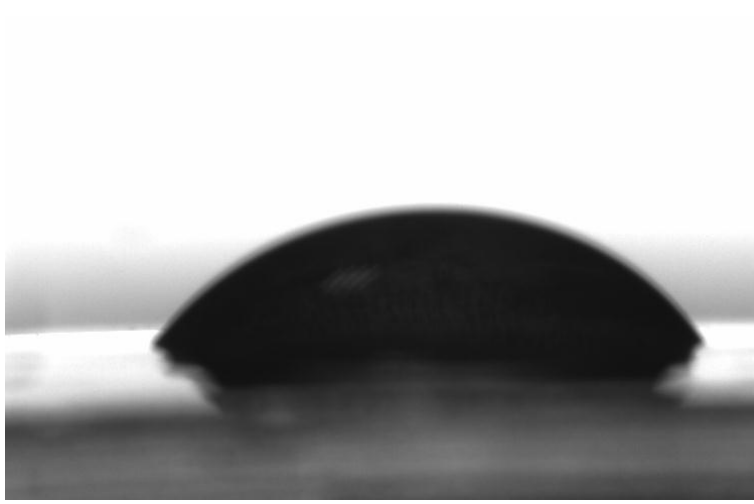
Şekil 3.22 F6 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü



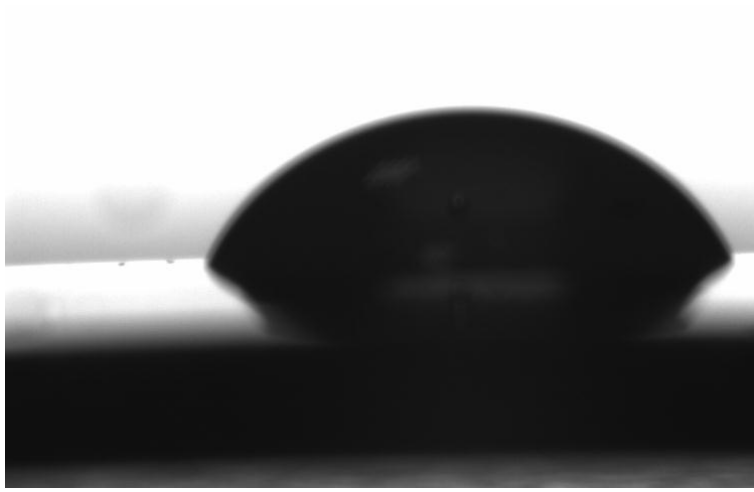
Şekil 3.23 F10 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü



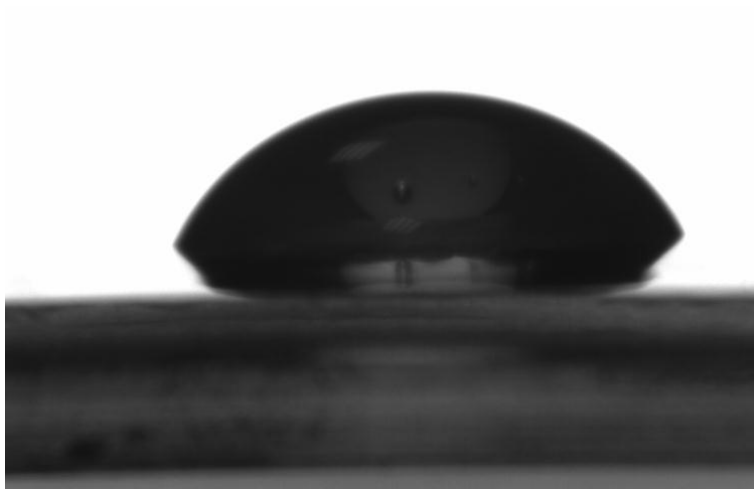
Şekil 3.24 F16 formülasyonuna ait deiyonize su ile temas açısı görüntüsü



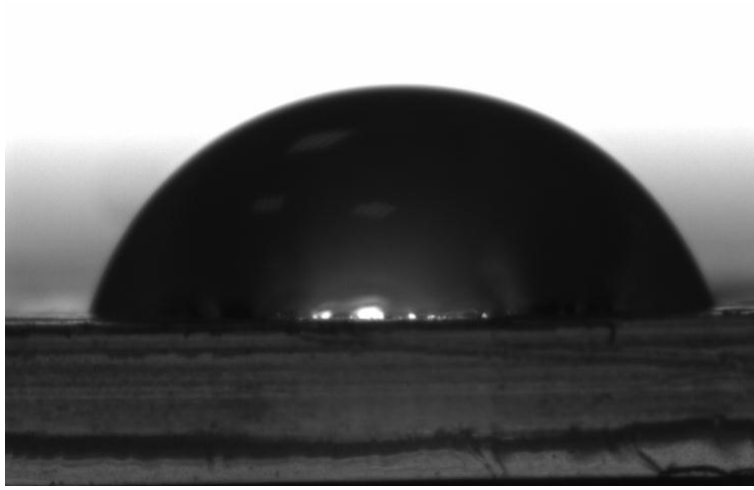
Şekil 3.25 F1 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü



Şekil 3.26 F6 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü



Şekil 3.27 F10 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü



Şekil 3.28 F16 formülasyonuna ait etilen glikol ile temas açısı görüntüsü

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle; ürethan akrilat esaslı, UV ışını ile sertleşebilen hibrit kaplama malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu malzemelerin yanmaya karşı dayanım ve hidrofobik özellikleri geliştirilmiştir. Malzemelerin bu özelliklerini geliştirmek için kullanılan BHPPPO ve Si-PF bileşikler sentezlenmiş ve yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Farklı konsantrasyonda BHPPPO ve Si-PF bileşikler içeren, UV ışınları ile sertleşebilen 16 kompozisyon hazırlanmıştır. Her bir formülasyon pleksiglas paneller üzerine kaplanıp UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Ayrıca her bir kompozisyonun serbest filmi hazırlanmıştır.

BHPPPO bileşiği 3 aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada Grignard reaksiyonu ile BFPPPO bileşiği elde edilmiştir. Bu aşamada reaksiyonun gerçekleştiği FT-IR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Şekil 3.1’de verilen FT-IR spektrumunda. İkinci aşamada sentezlenen BHPPPO bileşiğinin yapısının Şekil 3.2’de verilen FT-IR spekturumu incelendiğinde 1193 cm^{-1} ’de (C-F) piki kaybolmuştur ve yerine 3519 cm^{-1} ’de karakteristik (Ar-OH) piki görülmektedir. Son aşamada ise BHPPPO’nun propilen karbonat ile reaksiyonu sonucu BHPPPO elde edilmiştir. Şekil 3.3’te verilen BHPPPO’ya ait FT-IR spektrumunda propilen karbonattan ileri gelen 1790 cm^{-1} ’de (C=O) pikine rastlanmamıştır ve 1240 cm^{-1} ’de aromatik esterden ileri gelen (Ar-O) piki gözlenmiştir.

Hibrit kaplama formülasyonlarında kullanılan PUA1,PUA2,PUA3 ve PUA4 oligomerleri sentezlenmiş ve yapıları FT-IR ve NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. FT-IR spektrumlarında reaksiyonlarda başlangıç maddesi olarak kullanılan IPDI’da bulunan (-NCO) fonksiyonel grubuna ait olan 2269 cm^{-1} ’de gözlenen pik kaybolmuş ve bunun yerine ürethan grubuna ait karakteristik (-NH) piki 3383 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Oligomerlerin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde 4,7 ppm’de gözlenen triplet sinyali ürethan fonksiyonel grubunda bulunan N atomuna bağlı H atomunu göstermiştir. ^{31}P NMR spektrumunda 25-28 ppm aralığında gözlenen sinyal O=PPh₃ yapısının varlığını kanıtlamıştır.

Sentezlenen Si-PF bileşiğinin yapısı FT-IR ve ^1H NMR analizleri ile aydınlatılmış ve reaksiyonun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Şekil 3.8’de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde (-NCO) fonksiyonel grubuna ait olan 1766 cm^{-1} ’de gözlenen pik kaybolmuş ve bunun yerine üretan grubuna ait karakteristik (-NH) piki 3325 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Şekil 3.9’da verilen ^1H NMR spektrumunda 4,7 ppm’de gözlenen triplet sinyali reaksiyonun gerçekleştiğini göstermiştir.

Hibrit malzemelerin termooksidatif kararlılığı TGA ile incelenmiştir. Tablo 3.1’de gösterilen veriler incelendiğinde, malzemelerin kompozisyonundaki BHPPPO ve Si-PF bileşiklerinin miktarları arttıkça termal dayanıklılığın arttığı anlaşılmıştır.

Germe-Şekil Değiştirme Testi ile BHPPPO ve Si-PF bileşiklerinin hibrit malzemelerin fiziksel dayanıklılığına olan etkisi incelenmiştir. Tablo 3.2’de verilen sonuçlar incelendiğinde BHPPPO bileşiğinin malzemenin esnekliğini azalttığı ve sağlamlık kazandırdığı görülmüştür. Bunun yanında Si-PF bileşiğinin malzemenin mukavemetini arttırdığı ve esneklik kazandırdığı belirlenmiştir.

BHPPPO ve Si-PF bileşiklerinin malzemenin yanma dayanımı üstündeki etkisini incelemek için LOI testi uygulanmıştır. Tablo 3.5’te verilen sonuçlar incelendiğinde iki bileşiğinde kompozisyondaki oranı arttıkça, malzemenin tutuşması için daha çok oksijene ihtiyaç duyduğu görülmüştür.

Hibrit malzemelerin hidrofobik ve olefobik özelliklerini incelemek için deiyonize su ve etilen glikol ile temas açısı ölçümü yapılmıştır. Si-PF bileğinin kompozisyon içindeki oranı arttıkça her iki özelliğinde geliştiği görülmüştür. Bunun yanı sıra BHPPPO bileşiği de az bir miktar bu özellikler üzerinde olumlu gelişim göstermiştir.

Sentezlenen hibrit malzemelerin kaplama uygulamalarında kullanıma uygun olup olmadığını test etmek için Yapışma Testi uygulanmıştır. Hazırlanan tüm formülasyonların yüksek derecede yapışkan, dolayısıyla kaplama malzemesi olarak kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bayer, O., “*Das di- isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane)*”, Angewandte Chemie (1947), 59, 275.
- [2] Zlatanic, A., Cava, C., Zhang, W., Petrovic, Z.S., “*Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils*”, Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics, (2004), 42, 809-819.
- [3] Tsai, Y.M., Yu, T.L., Tseng, Y.H., “*Physical properties of crosslinked polyurethane*”, Polymer International, (1998), 47, 445-450.
- [4] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G., Handbook of Polymer Synthesis, Second Edition, New York (2005).
- [5] Harper, C.A., Handbook of Plastic Technologies, McGraw Hill companies, (2006), New York.
- [6] Gültekin, G., “*Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi*”, Yüksek lisans tezi, (2006), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [7] Tamer, N., “*Termoplastik poliüretan hazırlanması ve polimer harmanlarında kullanımı*”, Doktora tezi, (2007), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8] Howard, G.T., “*Biodegradation of polyurethane*”, International Biodeterioration and Biodegradation, (2002), 49, 245-252.
- [9] Crivello, J.V.; Varlemann, U.; Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry., 33 (1995) 2463.
- [10] Wen J.; Wilkws G.L.: Chem. Mater. 8. (1996) 1667.
- [11] Brennan, A.B.: Nomenclature Note “ Inorganic-Organic Hybrid Materials, Polymer Preprints (1992).

- [12] Brinker C.J.; Scherer, G.W. Sol-gel Science (Academik Press, San Diego ,**1990**).
- [13] Crivello, J.V.; Lai, Y.L.; Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 33 (1993) 653.
- [14] Crivello, J.V.; Bi, D.; Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 31 (1993) 3109.
- [15] Karataş S., Hoşgör Z., Menceloğlu Y., Kayaman-Apohan N., Güngör A.: “*Synthesis and Characterizasyon of Flame Retarding UV Curable Organik- İnorganik Hybrid Coatings*” J. Of Applied Polymer Science 102(2) 1906-1914 (2006).
- [16] Schottner, G., Possetand U.; Rosel K.; Journal Sol-Gel Science Technology 27 (2003) 71.
- [17] Rose K.: Vakuum in Forschung und Praxis 13 (2001) 244.
- [18] Kron, J.: Sehottner G.; Deichmann K.J.: Thin Solid Films 392 (2001) 236.
- [19] Amberg-Schwab, S.; Katschorek, H.; Weber U.; Hoffmann M.; Burger A.; Journal Sol-Gel Science Technology 19 (2000) 125.
- [20] Streppet U.; Dannberg P.; Waechter C.; Braeuer A.; Nicole P.; Froehlich L.; Houbertz R.; Popall M.: Optical Materials (2002) 1499.
- [21] Popall M.; Buestrich R.; Semrau G.; Eichinger G.; Andrei West K.: Electrochimica Acta, 46 (2000) 1499.
- [22] Depre L.; Ingram M.; Poinson C.; Popall M.: Bectrochimica Acta 45 (2000) 1377.
- [23] Hoşgör, Z., “*UV-ışınları ile sertleşebilen fosfin oksit bazlı reçinelerin sentezi, karakterizasyonu ve sol-jel kaplamalarda kullanımı*”, Yüksek lisans tezi, (2004), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24] Pappas S.P.: “*UV Curing Science and Technology* “. Technology Marketing Corporation, Stanford,USA (1978).

- [25] Holman, R.; Oldring, P.; “*UV& EB curing formulation for printing inks*”, Coatings and Paintings, London **(1998)**.
- [26] J. D. J. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, New Jersey **(1988)**.
- [27] Gündüz T.: Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara , Türkiye **(1997)**.
- [28] Seymour R.B. ; Carraher C.E.Jr.; An untrodu Dekker Inc., 2nd.Ed. , New York.
- [29] Akar A., Polimer Kimyasına Giriş, İTÜKF **(1982)**.
- [30] Ledwith A., Sherrington D.C., “*Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*”, Wiley, London **(1974)**.
- [31] Scmidle C.S., “ *Ultraviolet Curable Flexible Coatings* “ Journal of Coated Fabrics, 8, (1978) 10-20.
- [32] Sacks M., “ *UV curing of Coatings, Printing Inks and Adhesives* ” , Process Economics Programme, Menlo Park, California, Report: 152, **(1982)**.
- [33] Levine E., “*Formulating Ultraviolet Curable Coatings*”, 73,8, **(1983)** 26-29.
- [34] Ioan S.; Grigorescu G.; Stanciu A., Polym. Plast. Tech. Eng., 39 **(2000)** 807.
- [35] Vrancken A.: “*Radiation Curing in the Eighties*” J.Oil.Col.Chemical Assoc. No:5 **(1984)** 118-116.
- [36] O’Hara K.: “*Liquid Resin Systems for UV Curing-A Review*”, Journal of Polymer Paint Color, 175,4141, **(1985)** 254-270.
- [37] Bratihwaite M., Davidson R.S., Holman R., Lowe C., Oldring P.K.T., Sailm M.S., Wall C.; “*Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings*”, Inks & paintins, Vol.IV, SITA Technology, England, **(1991)**.
- [38] Ranby B.; Rabek F.J.: “*Photodegradation Photooxidation and Photostablization of Polymer* “ John Wiley and Sons, London, **(1974)**.

- [39] Boer B., Meng H., Prepichka D.F., Zheng J., Frank M.M., Chabal “*Synthesis and Characterization of Their Self Assembled Monolayers*” , Langmuir, 19, **(2003)**, 4272-4284.
- [40] Dufour P., Pincus A., Tanifiata T., Skelhorne G.G., Knight R.E.; “*Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings*”, Inks & paintins, Vol.I, SITA Technology **(1991)**.
- [41] Pelgrims J.: Present Status of Ultraviolet Chem.Assoc., **(1978)** 61,114-118
- [42] Dolez P., Ivfark M., Love B.I.: Journal of Applied Polymer Science, **(2001)**, 0182, 546-554.
- [43] Rybny C.B., Vona J.A.; “*New Developments in UV Curable Coating Techno*” California Chemistry Association., **(1978)**, 61/6,179-188
- [44] Yıldız E., Güngör A., Yıldırım H., Baysal B.,B.M.; “*Synthesis and characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II*”, Die Angrew.Macromal. Chem., **(1994)**, 233,533-45.
- [45] Stowe F.S.: Speciality Reactive Monemers for RC Coatings, Modern Paint and Coating, **(1983)** 72/5, 43-47.
- [46] Haas, K-H.: Advanced Engineering Materials 2 **(2000)** 571.
- [47] Grosset A.M., Su W.F.A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints. Ind.Eng. Chem. Prod. Res.Dev., 24/1, **(1985)**, 113-120.
- [48] Ward I.M.; “*Mechanical Properties of Solid Polymers*”, Wiley-Inerscience Division John Wiley and Sons Ltd., London **(1970)**.
- [49] Nielsen L.E.; “*Mechanical Properties of Polymers*”, Reinhold Publishing Corporation, USA **(1962)**

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul’da dünyaya geldi. 2006 yılında Özel Fatih Fen Lisesi’nden mezun olduktan sonra girdiği T.C.Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2013 yılında mezun oldu.

2013 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya Bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. Tez konusu olan “UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN HİDROFOBİK POLİÜRETAN YÜZEY KAPLAMA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” isimli çalışmasını, 12-16 Temmuz 2015 tarihleri arasında, XIX.ESOC (19.Avrupa Organik Kimya Sempozyumu) kapsamında Portekiz’in başkenti Lizbon’da sundu.