



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**SİLAN SONLU HİBRİT POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEM KARACAN

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET ARİF KAYA

**YALOVA
EKİM 2025**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

SILAN SONLU HİBRİT POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEM KARACAN
228115003

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET ARİF KAYA

YALOVA
EKİM 2025

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün **228115003** numaralı Yüksek Lisans öğrencisi **CEM KARACAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SİLAN SONLU HİBRİT POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

İmza / **Kanaati**
(Kabul/Red)

Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA
Danışman, Yalova Üniversitesi

..... /

Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Jüri Üyesi, Yalova Üniversitesi

..... /

Prof. Dr. Fatih ÇAKAR
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi

..... /

Tez Savunma Tarihi: 30.10.2025

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Silan Sonlu Hibrit Poliüretan Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Cem KARACAN





ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi birikimi, tecrübesi ve değerli katkılarıyla bana rehberlik eden, yönlendirmeleri ve sabrıyla çalışmamın şekillenmesine büyük katkı sağlayan danışmanım Doç. Dr. Mehmet Arif Kaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde ihtiyaç duyduğum kimyasal ve teknik destekleri sağlayarak çalışmamın gerçekleşmesine olanak tanıyan Polin Kimya San. Tic. AŞ'ye değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen aileme ve bu sürecin her anında sabrı, anlayışı ve motivasyonu bana güç veren sevgili eşim Emine Karacan'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu süreçte katkı sunan tüm akademisyenlere, çalışma arkadaşlarıma ve laboratuvar desteği sağlayan tüm paydaşlara da ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2024/YL/0003) finansal destekleri için teşekkür ederim.

Ekim – 2025

Cem KARACAN



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR	viii
TABLolar LİSTESİ	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1.Poliüretanlar.....	1
1.2.Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasal Bileşenler	2
1.2.1.Polioller.....	2
1.2.1.1.Polieter poliol.....	2
1.2.1.2.Polyester poliol	3
1.2.2.İzosiyanatlar.....	4
1.2.3.Zincir uzatıcılar.....	4
1.2.4.Poliüretan esaslı ürünlerin pazar payı dağılımı.....	6
1.3.Silanlar.....	7
1.3.1.Tarihçe ve gelişim.....	7
1.3.2.Kimyasal yapı ve sınıflandırma	7
1.3.3.Silanların temel kimyasal özellikleri	8
2. TEORİ	11
2.1.Silan Sonlandırılmış Poliüretanlar	11
2.2.Silan Sonlandırılmış Poliüretan Sentezinin Basamakları	13
2.2.1.Poliüretan oluşumu	13
2.2.2.Uçlandırma (End-Capping).....	14
2.3.Silan Uç Gruplu Poliüretanların (STPU) Avantajları.....	19
2.4.Silan Uç Gruplu Poliüretanların (STPU) Kullanım Alanları.....	20
2.5.Silan Uç Gruplu Poliüretanların (STPU) Pazar Eğilimleri.....	21
2.6.Gelecek Perspektifi ve Araştırma Eğilimleri.....	21
2.7.Çevresel ve Sağlık Açısından Değerlendirme	22
3. DENEYSEL	25
3.1.Kullanılan Kimyasal ve Özellikleri	25
3.2.Polimer Sentezi.....	27

3.2.1.Prepolimer sentezi.....	27
3.2.2.Silan uçlu poliüretanların sentezi.....	29
3.2.3.Sentezlenen STPU’lardan nihai ürün hazırlanması	32
3.3.Karakterizasyon Yöntemleri.....	33
3.3.1.Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	33
3.3.2.NCO yüzdesi tayini.....	33
3.3.3.Su tayini	34
3.3.4.Çekme kopma mekanik test cihazı	35
3.3.5.Pull off cihazı.....	37
3.3.6.Viskozimetre	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	41
4.1.Prepolimerlerin Karakterizasyonu	41
4.2.Silan Uçlu Poliüretanların Karakterizasyonu	45
4.3.Yapısal Karakterizasyon.....	49
4.4.Ürünlerin Performans Karakterizasyonları.....	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	63



KISALTMALAR

APTES	: 3-aminopropiltrioksisilan
APTMS	: 3 aminopropiltrimetoksisilan
BAPTMS	: N-(n-Bütil)-3-aminopropiltrimetoksisilan
DAMO	: N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin
DBTDL	: Dibütildin dilaurat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
IPDI	: İzopren diizosiyanat
MDI	: Difenilmetan diizosiyanat
Mw	: Moleküler ağırlık
NCO	: İzosiyanat grubu
OH	: Hidroksil grubu
PC	: Propilen karbonat
PEG	: Polietilen glikol
PPG	: Polipropilen glikol
PU	: Poliüretan
SPUR	: Silyl uçlu poliüretan reçine
STPU	: Silan uç gruplu poliüretan
TDI	: Toluen diizosiyanat
VOC	:Uçucu organik bileşenler



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1. Poliüretan Türkiye pazar hacmi (EMEA 2024)	6
Tablo 2.1. STPU / MS-hibrit yapıştırıcı & mastik pazarı – yıllara göre büyüklük	21
Tablo 3.1. Kullanılan hammadde özellikleri	25
Tablo 3.2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal yapısı	26
Tablo 3.3. Farklı NCO:OH oranlarında sentezlenen prepolimerler	28
Tablo 3.4. PP15 bazlı STPU ürünlerinin sentezinde görev alan çeşitli aminosilan tipleri ve kullanım miktarları.	30
Tablo 3.5. BAPTMS bazlı STPU ürünlerinin sentezinde görev alan çeşitli poliüretan prepolimerleri ve kullanım miktarları.	30
Tablo 3.6. STPU esaslı nihai ürün bileşimleri.	32
Tablo 4.1. Sentezlenen prepolimerlerin tespit edilen %NCO ve viskozite değerleri	44
Tablo 4.2. Sentezlenen silan uçlu poliüretan örneklerinin viskozite, görünüm ve Shore A sertlik değerleri	46
Tablo 4.3. Numunelerin yapışma dayanımının ticari ürünle karşılaştırılması	54
Tablo 4.4. Numunelerin % uzama ve kopma mukavemeti değerleri	55
Tablo 5.1. Aminosilan bileşiklerinin özellikleri ve modifikasyon verimleri	58



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Poliüretan sentezi (basamak polimerizasyonu).....	1
Şekil 1.2. Polieter poliol sentezi.....	3
Şekil 1.3. Polyester poliol sentezi.....	3
Şekil 1.4. Çeşitli diizosiyanatların kimyasal yapıları.....	4
Şekil 1.5. Çeşitli zincir uzatıcıların kimyasal yapıları.....	5
Şekil 1.6. Asidik bir ortamda silan hidroliz mekanizması (OR bir alkoksi grubudur ve Y, organofonksiyonel bir gruptur).	9
Şekil 2.1. Bir silan bağlayıcı ajanının yapısal formülü	11
Şekil 2.2. Silyl-sonlandırılmış poliüretanların sentez mekanizması	12
Şekil 2.3. STPU'ların sentezi	13
Şekil 2.4. İzosiyanat yan reaksiyonları	14
Şekil 2.5. Poliüretan bağlanma reaksiyonu	15
Şekil 2.6. Neme duyarlı kürlenebilen silillenmiş poliüretan	16
Şekil 2.7. İzosiyanat uçlu poliüretan prepolimerin, primer amino silan ve aktif hidrojen içeren bir bileşik ile reaksiyonu	17
Şekil 2.8. İzosiyanat silanlar kullanılarak SPUR sentezi	19
Şekil 3.1. Poliüretan prepolimerinin silan uç gruplarla kapatılması.	31
Şekil 3.2. FTIR-ATR spektrofotometresi.....	33
Şekil 3.3. Titroline 7000 NCO titratör cihazı.....	34
Şekil 3.4. Titroline® 7500 KF su tayini cihazı	35
Şekil 3.5. Çekme kopma mekanik test cihazı.....	37
Şekil 3.6. Pull off cihazı.....	38
Şekil 3.7. Viskozimetre	39
Şekil 4.1. Propilen karbonat içeren sentezlerden alınan örneklerin %NCO sayılarındaki zamana bağlı değişim.	42
Şekil 4.2. Propilen karbonat içermeyen sentezlerden alınan örneklerin %NCO sayılarındaki zamana bağlı değişim.....	42
Şekil 4.3. Farklı aminosilanlar kullanılan sentezlerden alınan örneklerin %NCO sayılarındaki zamana bağlı değişim.....	45
Şekil 4.4. BAPTMS, PP15PC ve STPU1 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.	49
Şekil 4.5. BAPTMS, PP13PC ve STPU5 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.	50
Şekil 4.6. BAPTMS, PP18PC ve STPU6 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.	50
Şekil 4.7. BAPTMS, PP20PC ve STPU7 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.	51
Şekil 4.8. BAPTMS, PP22PC ve STPU8 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.	51
Şekil 4.9. BAPTMS, PP25PC ve STPU9 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.	52
Şekil 4.10. PP15PC, BAPTMS ve STPU1 örneklerinin FT IR spektrumları üzerinden karakteristik pik karşılaştırması.....	53



SILAN SONLU HİBRİT POLİÜRETAN KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında, uç grupları silan ile sonlandırılmış hibrit poliüretan kaplamaların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, farklı yapısal özelliklere sahip silan türlerinin poliüretan prepolimerleri ve nihai ürün üzerindeki etkisini incelemek ve elde edilen kaplama malzemelerinin reolojik, kimyasal ve mekanik performansını optimize etmektir.

Çalışmada ilk olarak, IPDI bazlı bir izosiyanat ile poliölün reaksiyona girmesiyle prepolimer sentezi gerçekleştirilmiş, ardından çeşitli aminofonksiyonel silanlar kullanılarak uç gruplar modifiye edilmiştir. Reaksiyonlar sırasında %NCO değerleri titrimetrik analiz ile takip edilmiş, silan eklemesi sonrasında NCO gruplarının tamamen kapanması hedeflenmiştir.

Prepolimerlerin ve silan-sonlu ürünlerin karakterizasyonunda FT-IR spektroskopisi kullanılarak NCO ve Si-O-Si bağlarının varlığı incelenmiştir. Ayrıca viskozite ölçümleri, silan yapısının ürün reolojisi üzerindeki belirleyici etkisini ortaya koymuştur. NCO içeriği ile viskozite arasında ters orantılı bir ilişki gözlenmiş, optimum %NCO seviyesinin %1–2 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu aralıkta ürün hem işlenebilirliğini korumuş hem de mekanik özelliklerini kaybetmemiştir.

Çeşitli silan türleri kıyaslandığında, N-(n-bütil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (BAPTMS) ile modifiye edilen sistemler, düşük çapraz bağlanma, uygun viskozite ve yüksek reaksiyon verimi sayesinde en iyi performansı göstermiştir. Diğer silan türlerinde ise aşırı çapraz bağlanma ve jelleşme eğilimi nedeniyle yüksek viskozite ve işlenebilirlik sorunları ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma, silan-sonlu hibrit poliüretan kaplamaların sentezinde uygun silan tipi ve reaksiyon koşullarının belirlenmesinin, nihai ürün özelliklerinin kontrolünde kritik rol oynadığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, poliüretan bazlı kaplamaların performansının geliştirilmesine yönelik endüstriyel uygulamalara doğrudan katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Silan, Poliüretan, Prepolimer, Hibrit, Kaplama



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILANE-TERMINATED HYBRID POLYURETHANE COATINGS

ABSTRACT

In this thesis study, the synthesis and characterization of hybrid polyurethane coatings terminated with silane-functionalized end groups were carried out. The main objective of the study was to investigate the effect of silane types with different structural properties on polyurethane prepolymers and final product to optimize the rheological, chemical, and mechanical performance of the resulting coating materials.

First, the prepolymer was synthesized by reacting an IPDI-based isocyanate with a polyol, followed by modification of the end groups using various amino-functional silanes. During the reactions, the %NCO values were monitored by titrimetric analysis, aiming for complete closure of the NCO groups after silane addition.

FT-IR spectroscopy was used to characterize the prepolymers and silane-terminated products, investigating the presence of NCO and Si-O-Si bonds. Furthermore, viscosity measurements revealed the decisive effect of the silane structure on the product rheology. An inverse relationship was observed between NCO content and viscosity, determining the optimum %NCO level to be in the range of 1–2%. Within this range, the product retained its processability and did not lose its mechanical properties.

When comparing various silane types, systems modified with N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (BAPTMS) have demonstrated the best performance due to low crosslinking, suitable viscosity, and high reaction yield. Other silane types, however, exhibited high viscosity and processability issues due to excessive cross-linking and gelation tendencies.

In conclusion, this study demonstrates that determining the appropriate silane type and reaction conditions in the synthesis of silane-terminated hybrid polyurethane coatings plays a critical role in controlling the final product properties. The results obtained directly contribute to industrial applications aimed at improving the performance of polyurethane-based coatings.

Keywords: Silane, Polyurethane, Prepolymer, Hybrid, Coating



özellikle yapı ve yalıtım uygulamalarında -30 °C ila +90 °C sıcaklık aralığında uzun süreli stabilite sunmaktadır.

Poliüretan köpüklerin mekanik özellikleri, yapının hücresel morfolojisine, hücrelerin boyut ve şekline, kullanılan polimerin kimyasal yapısına ve doldurma yoğunluğuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Poliüretan malzemenin mekanik performansı, uygulanan gerilimin dağılımı, temas basıncı ve gerinim hızına duyarlıdır. Özellikle hızlı ve dinamik yüklemeler altında, hücresel yapının iç sürtünmesi ve hücre içindeki hava basıncının etkisiyle mekanik davranış belirgin şekilde değişebilir [1,2,3].

1.2.Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasal Bileşenler

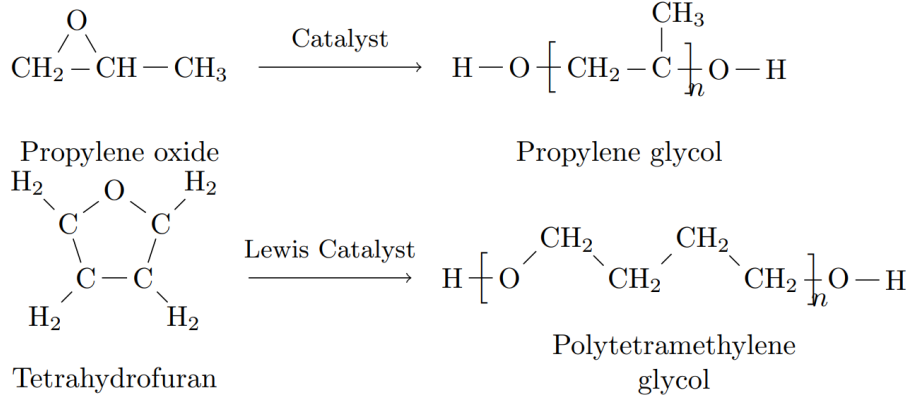
Poliüretan sentezi, başlıca iki reaktif bileşen olan polioller ve diizosiyanatlar ile gerçekleştirilir. Bu iki bileşenin yanı sıra zincir uzatıcılar, katalizörler ve katkı maddeleri de nihai ürünün özelliklerinin kontrolü açısından kritik öneme sahiptir [4].

1.2.1.Polioller

Polioller, poliüretan yapısının yumuşak segmentlerini oluşturan temel bileşenlerdir. Bu yapı taşları, moleküler ağırlığı genellikle 300–10.000 g/mol arasında olan, birden fazla hidroksil grubuna sahip polieter veya poliester bazlı polimerlerdir. Seçilen polioller tipi, nihai ürünün elastikiyetini, hidrofilik/hidrofobik dengesini, mekanik dayanımını ve çevresel stabilitesini doğrudan etkiler [4].

1.2.1.1.Polieter polioller

Polieter polioller, genellikle alkilen oksitlerin (örneğin propilen oksit, etilen oksit) başlatıcı moleküllerle reaksiyonu sonucunda elde edilir. Bu grup polioller, düşük viskoziteye ve yüksek reaktiviteye sahiptir. Polieter poliollerle üretilen poliüretanlar, iyi hidroliz dayanımı, yüksek esneklik ve düşük sıcaklıklarda dahi fonksiyonel performans gösterme özelliklerine sahiptir. Bu nedenle, esnek köpükler, elastomerler, yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri gibi çok çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar [4].

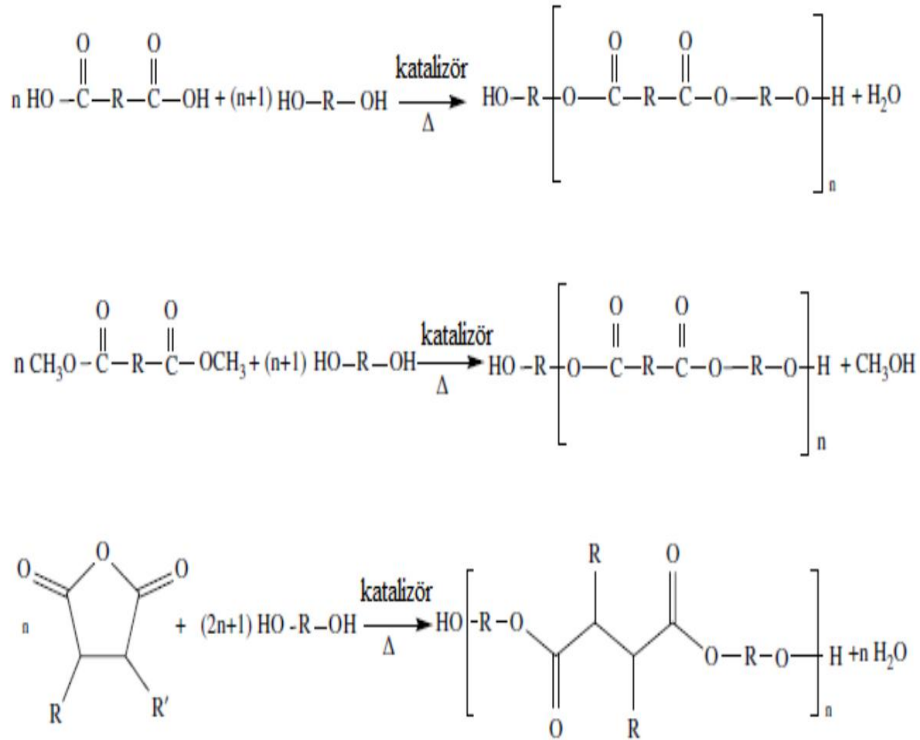


Şekil 1. 2. Polieter poliöl sentezi [17,21].

1.2.1.2. Polyester poliöl

Polyester polioller, genellikle dibazik karboksilik asitlerin veya asit anhidritlerin, polihidroksil bileşikleriyle gerçekleştirildiği esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilir. Bu polioller, poliüretan sistemlerinde rijit, yarı esnek ve esnek yapılar oluşturmak üzere kullanılabilirler. Ayrıca boya, kaplama ve yapıştırıcı endüstrilerinde de yaygın kullanım alanına sahiptirler.

Polyester polioller, yüksek mekanik dayanım, ısıya karşı direnç ve hidroliz direnci gibi özellikleriyle ön plana çıkar. Bu özellikler, özellikle dış ortam koşullarına dayanıklı ve yapısal yük taşıyan poliüretan sistemleri için oldukça önemlidir [4].

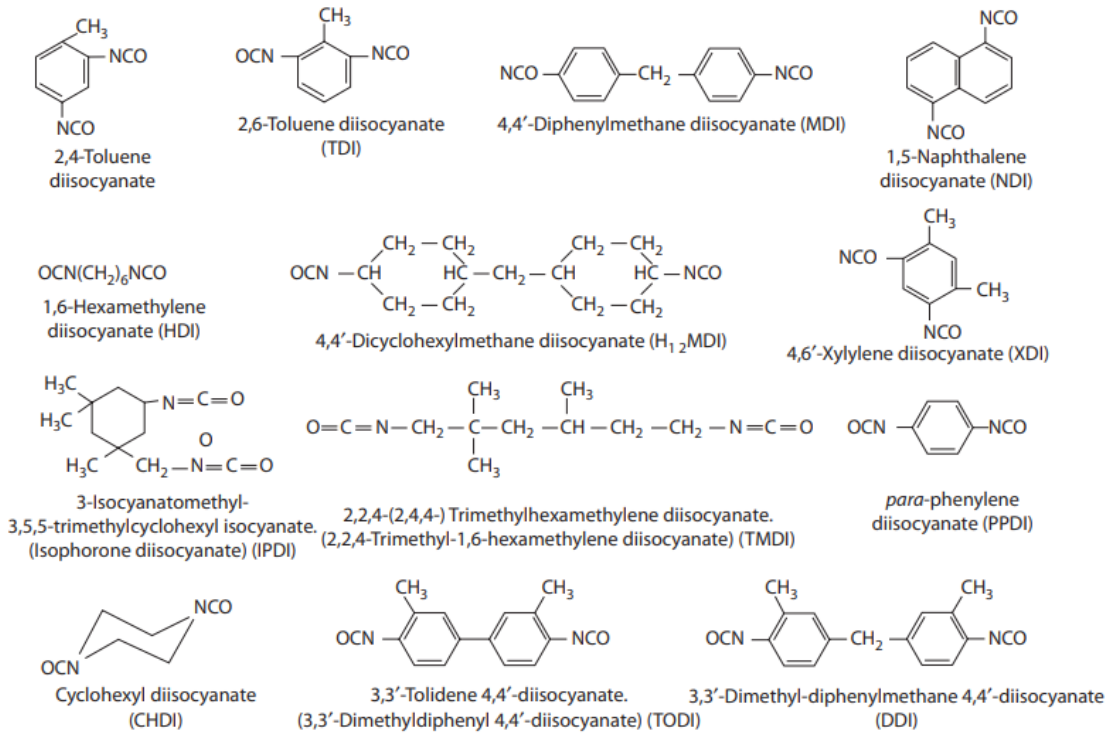


Şekil 1. 3. Polyester poliöl sentezi [10].

1.2.2.İzosiyanatlar

Poliüretan sentezinde kullanılan temel bileşenlerden biri olan diizosiyanatlar, en az iki adet –N=C=O (izosiyanat) fonksiyonel grubuna sahip bileşiklerdir. Bu reaktif gruplar, hidroksil gruplarıyla (–OH) gerçekleştirilen basamak reaksiyonlarıyla poliüretan zincirlerini oluşturur. Ticari olarak en yaygın kullanılan izosiyanatlar arasında toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) yer almaktadır. Bu izosiyanatlar aromatik yapılı olmaları nedeniyle yüksek reaktivite gösterirler

Bunun yanında heksametilen diizosiyanat (HDI) gibi alifatik izosiyanatlar da özellikle UV dayanımı gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Aromatik izosiyanatlar daha hızlı reaksiyon verirken, alifatik türler daha yavaş kürleşir fakat sararmaya karşı dirençlidir. Reaktivite düzeyi ve son ürünün özellikleri, kullanılan izosiyanat türünün kimyasal yapısına doğrudan bağlıdır. Bu nedenle uygulamaya uygun izosiyanat seçimi, istenen mekanik, termal ve optik özelliklerin elde edilmesinde kritik rol oynar. [1,2,3].



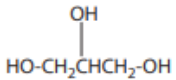
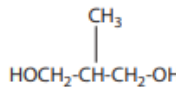
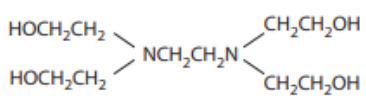
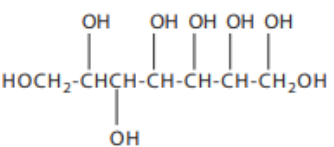
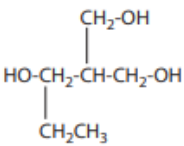
Şekil 1. 4. Çeşitli diizosiyanatların kimyasal yapıları [15].

1.2.3.Zincir uzatıcılar

Zincir uzatıcılar, genellikle düşük moleküler ağırlıklı ve birden fazla fonksiyonel gruba sahip bileşiklerdir. Poliüretan sentezinde bu bileşikler, izosiyanat grupları ile reaksiyona girerek polimer zincirlerinin uzamasını ve gerekli mekanik dayanımın elde edilmesini sağlar.

Kullanılan zincir uzatıcıların tipi ve miktarı, poliüretanın sertlik, elastikiyet, mukavemet ve termal dayanım gibi yapısal ve mekanik özelliklerini doğrudan etkiler.

Poliüretan ağ yapısındaki çapraz bağlanma derecesi, zincir uzatıcıların reaktifliği ve işlevselliği ile belirlenir. Yapıdaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği mukavemet artar; ancak bu durum genellikle uzama oranında bir azalmaya neden olur. Yani daha yoğun çapraz bağlanmış yapılar daha rijit ve daha az esnek olurken, daha az çapraz bağ içeren yapılar elastikiyeti daha yüksek ancak mukavemeti nispeten daha düşük olabilir. Bu nedenle, uygulama alanına uygun performans özelliklerinin elde edilebilmesi için zincir uzatıcıların seçimi ve oranları dikkatle belirlenmelidir [1,2,3].

Trivial Name	Chemical Name	Structure
1,4 BD	1,4-Butanediol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
CHDM	1,4-Cyclohexanedimethanol	
Glycerine	1,2,3-Propanetriol	
1,6 HD	1,6-Hexanediol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$
HQEE	Hydroquinone di (B hydroxyethyl ether)	
MPD	2-methyl-1, 3 propanediol	
Quadrol	<i>N,N,N',N'</i> tetrakis (2-hydroxyethyl) ethyl diamine	
Sorbitol	D-glucitol	
TMP	Trimethylolpropane	

Şekil 1. 5. Çeşitli zincir uzatıcıların kimyasal yapıları [17].

1.2.4.Poliüretan esaslı ürünlerin pazar payı dağılımı

2024 yılı verilerine göre, poliüretan bazlı ürünler arasında kaplamalar, 4,42 milyar USD’lik pazar büyüklüğü ve %5,5’lik yıllık bileşik büyüme oranı (CAGR) ile dikkat çekici bir potansiyele sahiptir. Bu durum, poliüretan kaplama teknolojilerinin endüstride artan bir taleple karşılandığını ve performans iyileştirmeleri ile rekabet avantajı sağlanabileceğini göstermektedir [1,2,3].

Özellikle kaplama segmentindeki büyüme hızı, bu alanda yapılan yenilikçi çalışmaların önemini artırmaktadır. Bu bağlamda, tez kapsamında geliştirilen silan sonlu hibrit poliüretan kaplamalar, yüksek işlenebilirlik, reolojik stabilite ve mekanik dayanım gibi özellikleriyle pazarın teknik gereksinimlerine yanıt verme potansiyeline sahiptir [1,2,3].

Ayrıca, yüksek viskoziteye neden olan silan türlerinin seçici kullanımı ve uygun prepolimer tasarımı sayesinde, kaplama uygulamaları için kritik olan uygulama kolaylığı ve uzun raf ömrü gibi ticari kriterler karşılanabilmektedir [1,2,3].

Tablo 1. 1. Poliüretan Türkiye pazar hacmi (EMEA 2024) [1,2,3].

Ürün Segmenti	2024 Pazar Büyüklüğü (USD Milyar)	2024 Tahmini Üretim (Kiloton)	Bileşik Yıllık Büyüme Oranı (CAGR)
Sert Köpük (Rigid Foam)	7,19	2.277	%4,0
Esnek Köpük (Flexible Foam)	5,46	1.730	%4,0
Kaplamalar (Coatings)	4,42	874	%5,5
Yapıştırıcılar (Adhesives)	4,01	421	%6,15
Elastomerler (Elastomers)	1,82	580	%4,0
Toplam	23,0	5.882	%4,3

1.3.Silanlar

Organosilikon kimyasının temel taşı olan silanlar, merkezde bir silisyum (Si) atomu bulunan ve bu atoma çeşitli organik veya inorganik grupların bağlı olduğu bir bileşik ailesidir. En basit silan, SiH_4 (silan) olup, organik kimyadaki metanın (CH_4) inorganik bir analogudur. Ancak "silan" terimi, akademik ve endüstriyel literatürde çok daha geniş bir sınıfı, özellikle organosilanları tanımlamak için kullanılır [5,16].

1.3.1.Tarihçe ve gelişim

Silan kimyasının kökenleri 19. yüzyıla dayanmaktadır. 1863 yılında Charles Friedel ve James Crafts, SiCl_4 (silisyum tetraklorür) ile dietil çinkoyu reaksiyona sokarak ilk organosilan bileşiği olan tetraetilsilanı ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) sentezleyerek organosilikon kimyasını başlatmışlardır.

1900'lerin başında organosilikon kimyasının babası olarak kabul edilen İngiliz kimyager Frederic Kipping, Grignard reaktiflerini kullanarak çok sayıda organosilan bileşiği sentezlemiş ve bunların reaksiyonlarını detaylıca incelemiştir. Kipping, bu bileşiklerin hidrolizi sonucu oluşan reçinemi ürünleri tanımlamış ancak potansiyel uygulamalarını öngörememiştir.

1940'larda Eugene G. Rochow (ABD) ve Richard Müller'in (Almanya) birbirinden bağımsız olarak "Doğrudan Sentez" (Direct Process) yöntemini geliştirmesiyle yaşanmıştır. Bu yöntem, silikonların (polisiloksanlar) ticari üretimi için kritik öneme sahip olan organoklorosilanların (özellikle dimetildiklorosilan) düşük maliyetli ve büyük ölçekli sentezine olanak tanımıştır. Bu gelişme, silanları laboratuvar merakından endüstriyel bir gerekliliğe taşımıştır [5,16].

1.3.2.Kimyasal yapı ve sınıflandırma

Bir organosilanın genel kimyasal yapısı $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ formülü ile ifade edilir.

Bu yapıda:

Si: Dört bağ yapabilen (tetravalent) merkezî silisyum atomudur,

R (Organik Grup): Silisyum atomuna doğrudan bir Si-C bağı ile bağlı, hidrolize olmayan stabil bir organik gruptur. Bu grup, metil (CH_3), etil (C_2H_5) gibi basit alkil grupları veya fenil gibi aril grupları olabilir.

X (Fonksiyonel Grup): Silisyum atomuna bağlı, hidrolize olabilen (su ile reaksiyona girebilen) reaktif bir gruptur. Bu gruplar silanın reaktivitesini belirler.

En yaygın "X" grupları:

Halojenler: Genellikle Klor (-Cl). (örn. Klorosilanlar)

Alkoksi Grupları: Metoksi (-OCH₃) veya Etoksi (-OC₂H₅). (örn. Alkoksisisilanlar)

Asetoksi Grupları: (-O(C=O)CH₃).

Amin Grupları: (-NR₂)

n: Organik grup sayısını (R) belirtir (genellikle 1, 2 veya 3).

Bu yapıya göre silanlar, reaktivitelerine ve fonksiyonelliklerine göre sınıflandırılabilir:

Halosilanlar (örn. R₂SiCl₂, R₃SiCl): Sentezde ara ürün olarak çok önemlidirler. Aşırı reaktiftirler ve nemle şiddetli reaksiyona girerek hidroklorik asit (HCl) açığa çıkarırlar.

Alkoksisisilanlar (örn. RSi(OR')₃): Endüstriyel uygulamalarda en yaygın kullanılan silanlardır. Halosilanlara göre daha yavaş ve kontrollü hidroliz olurlar, yan ürün olarak alkol (örn. metanol, etanol) açığa çıkarırlar [10,24].

Organofonksiyonel Silanlar: "R" grubunun üzerinde ek bir kimyasal fonksiyon (örn. amino, epoksi, metakrilat, vinil) taşıyan silanlardır. Bu çift fonksiyonluluk (hem hidrolize olabilen "X" grubu hem de reaktif "R" grubu), onların moleküler köprü olarak kullanılmalarına olanak tanır.

Hidrosilanlar (Si-H): Yapılarında hidrolize olabilen bir grup yerine veya ona ek olarak Si-H (silisyum-hidrür) bağı içeren silanlardır. Bu bağ, özellikle hidrosililasyon reaksiyonlarında kullanılır [5,16].

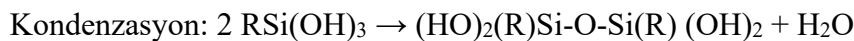
1.3.3.Silanların temel kimyasal özellikleri

Silanların kimyası, büyük ölçüde yapılarındaki polar bağların reaktivitesi ile tanımlanır:

Hidroliz ve Kondenzasyon: Silanların en karakteristik reaksiyonudur. "X" (alkoksi, klor) grubu su varlığında hidrolize uğrayarak silanol (Si-OH) gruplarını oluşturur [10,24].



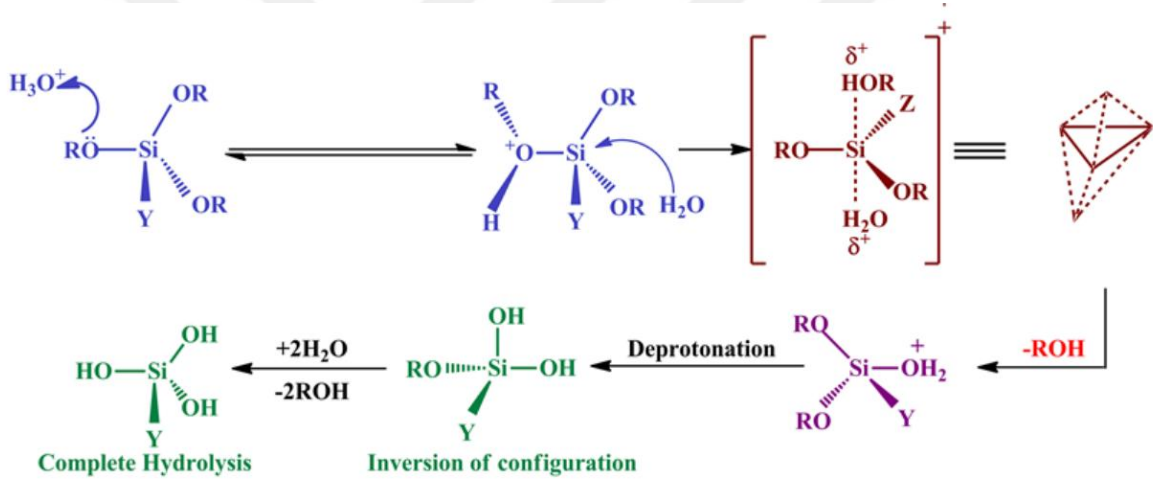
Oluşan bu silanol grupları oldukça reaktiftir ve birbirleriyle veya başka yüzeylerdeki (örn. inorganik malzemeler) hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek (kondenzasyon) çok stabil olan siloksan (Si-O-Si) bağlarını oluştururlar [10,24].



Siloksan bağı (Si-O-Si), yaklaşık 444 kJ/mol'lük enerjisiyle C-O bağından (yakl. 358 kJ/mol) çok daha güçlüdür. Bu yüksek bağ enerjisi, silikon polimerlerinin (polisiloksanlar) mükemmel

termal stabilitesinin ve kimyasal inertliğinin temel nedenidir. Si-C bağ yaklaşık 318 kJ/mol ile C-C bağından (yakl. 347 kJ/mol) biraz daha zayıf olmasına rağmen, termal olarak oldukça stabildir. Silisyum, karbondan daha az elektronegatifdir (Si: 1.90, C: 2.55). Bu durum, Si-Cl, Si-O ve hatta Si-C bağlarını karbondaki analoglarına göre daha polar hale getirir ve bu da reaktivitelerini (özellikle nükleofilik ataklara karşı) artırır.

Organosilanlar, yeryüzünde en bol bulunan malzemelerden biri olan silika (SiO_2) kullanılarak bir dizi reaksiyonla sentezlenir. Silika, triklorosilan verecek şekilde hidrojen klorürle reaksiyona giren silikona indirgenir. Daha sonra triklorosilan, alken ile reaksiyona girer ve son olarak alkol ile reaksiyona girerek fonksiyonel silanları oluşturur. Trialalkoksisilan olan bir silan birleştirme maddesi, moleküler omurgasının uçlarında iki fonksiyonel grup içerir ve polimerize edilmemiş bir reçine matrisi ile inorganik bir substratı birbirine bağlar. Buradaki organofonksiyonel gruplar metakrilat, akrilat, izosiyanat, epoksi vb. gruplardır [5,16].



Şekil 1. 6. Asidik bir ortamda silan hidroliz mekanizması (OR bir alkoksi grubudur ve Y, organofonksiyonel bir gruptur) [16].

İnorganik silanlar organosilanların üretiminde, indirgeyici madde olarak, elektronik ve güneş enerjisi sınıfı silikonların üretiminde ve entegre devre cihazları ve ara bağlantıları için elektrik izolasyonu üretmek için kullanılır.

Amino silanlar çeşitli yüzeylere yapışmayı destekler, birleştirme maddesi olarak hizmet eder ve reçine katkı maddesi olarak kullanılır. Kükürt ve peroksitle kürlenmiş kauçuk, polyester, poliolefinler, stirenikler ve akriliklerle kullanılır. Plastik gibi mineral dolgular için yüzey değiştirici olarak kullanılır .

Epoksi silanlar yapışma arttırıcı, dolgular ve takviye dolguları için yüzey işleminde kullanılır.

Metakril silanlar serbest radikal, çapraz bağlı polyester, kauçuk, poli(olefinler), stirenikler ve akrilikler için kullanılır yapışmayı destekler ve akriliklerin nemle çapraz bağlanması da dahil olmak üzere birleştirme maddesi olarak görev yapar ve dolgu maddeleri ve cam elyafı ile reçineler arasında birleştirme maddesi olarak kullanılır.

Alkil silanlar silikon sentezi, hidrofobik yüzey işlemlerinde kullanılır.

Fenil silanlar hem yüzeylerin hem de silan birleştirme maddelerinin termal stabilitesini artırır hem yüzeylerin hem de silan birleştirme maddelerinin hidrofobik işlemi ve silanların ve siloksanların sentezinde kullanılır .

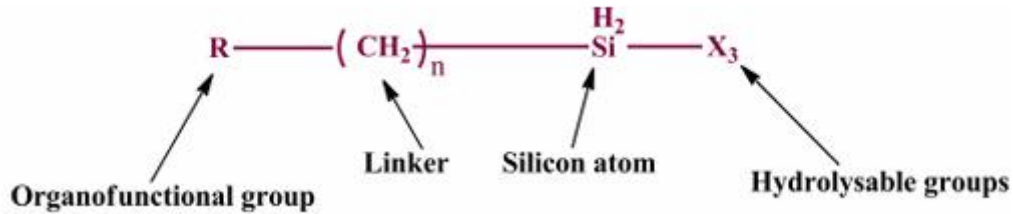
Organoklorosilanlar farmasötik sentezlerdeki ara maddeler için koruyucu maddeler (metil klorosilanlar) silanların ve siloksanların sentezinde kullanılır [5,16].

2. TEORİ

2.1.Silan Sonlandırılmış Poliüretanlar

O'Connor ve arkadaşları, yapı malzemeleri uygulamaları için silil-sonlandırılmış poliüretanların sentez yöntemleri ve gelişimi üzerine kapsamlı bir derleme yapan ilk araştırmacılar olmuştur. Poliüretanlarda çapraz bağlayıcı birim olarak organofonksiyonel silanların kullanımı ilk kez 1970'li yılların başında 3M firmasına ait bir patentte rapor edilmiştir. Kısa bir süre sonra Brode ve Conte, farklı alifatik ve merkaptosilanlar kullanarak SPUR (Silyl-terminated Polyurethane Resin) tipi prepolimerler sentezlemiştir.

1980'li yılların başında Berger ve arkadaşları, ikincil amino-bis-silanlar kullanarak bu yeni teknolojiyi geliştirmiş ve bu sayede yapıştırıcı, sızdırmazlık malzemesi ve kaplamaların esneklik ve kurlenme süreleri açısından özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bu süreçte ilk adım olarak, bir poliol ile fazla miktarda diizosiyanatın reaksiyonu sonucu konvansiyonel bir poliüretan prepolimer elde edilir. Ardından, oluşan serbest izosiyanat grupları, reaktif alkoksisisilan grupları içeren bileşiklerle uçlandırılır. Uygulama sonrasında bu alkoksisisilan uç grupları, ortam nemi varlığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına girerek istenilen yapıda kurlenmiş prepolimerleri oluşturur [16].



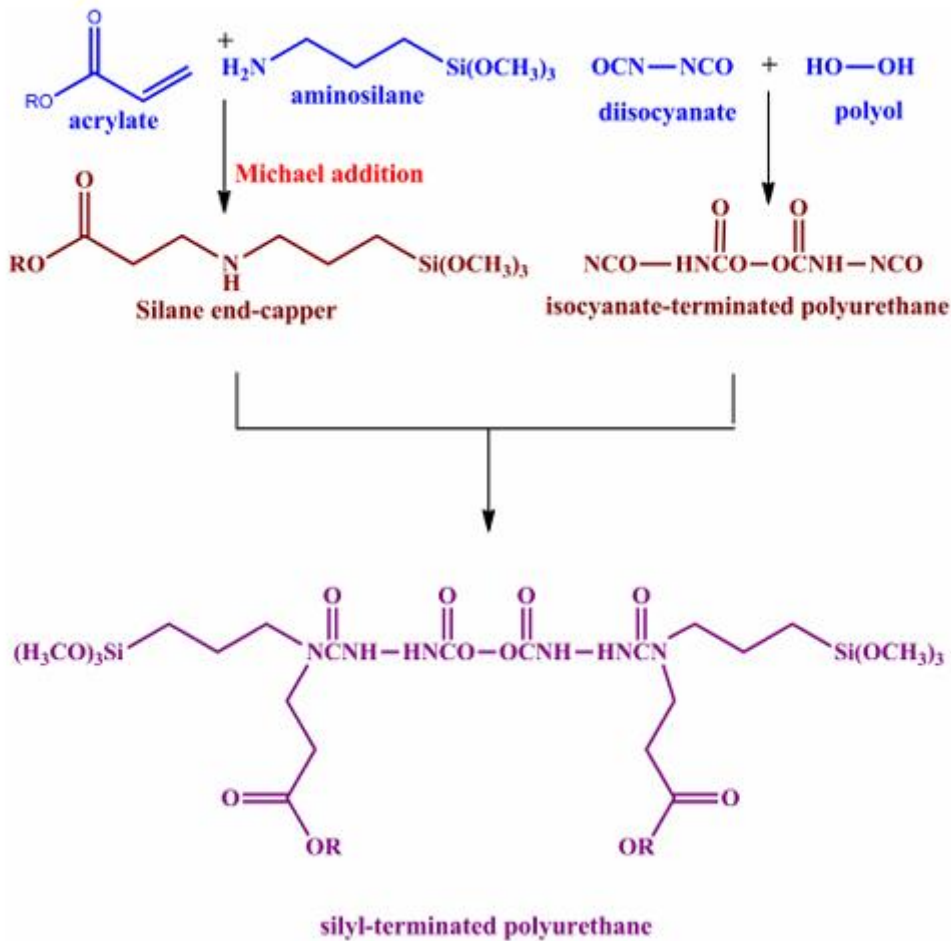
Şekil 2. 1. Bir silan bağlayıcı ajanının yapısal formülü [16].

Xu ve çalışma arkadaşları, Si-O-Si çapraz bağları içeren hibrit poliüretanların sentezini ve şekil hafıza etkilerini rapor etmişlerdir. Bu yöntemde üç ana basamak bulunmaktadır, ilk adımda, aminosilan ile akrilatın Michael katılma reaksiyonu sonucunda bir silan uçlandırıcı (end-capper) bileşiği sentezlenir. İkinci adımda, diizosiyanat ve poliol bileşikleri reaksiyona sokularak, serbest izosiyanat grupları içeren poliüretan ana zinciri elde edilir. Üçüncü adımda ise, izosiyanat uçlu poliüretan, birinci adımda elde edilen silan uçlandırıcı ile reaksiyona girerek inorganik-organik hibrit yapıdaki malzemenin oluşmasını sağlar.

Benzer bir sentez stratejisi, 2007 yılında Nomura ve arkadaşları tarafından da uygulanmış olup, bu sentez yolu Şekil 5'te gösterilmiştir.

Subramani ve çalışma arkadaşları ise istenen SPUR (silyl-sonlandırılmış poliüretan reçine) yapısını elde etmek için biraz farklı bir sentez rotası izlemişlerdir. Bu yöntemde ilk adımda bir poliöl, dimetilol propiyonik asit (DMPA) ve diizosiyanat bileşikler ile reaksiyona sokulur. Elde edilen poliüretanın serbest izosiyanat grupları daha sonra amino alkoksisilan bileşikler ile uçlandırılır. Ayrıca, polimerin viskozitesini düşürmek amacıyla asetonu çözücü olarak ve karboksil gruplarını nötralize etmek için trietilamin eklenir.

Sardon ve arkadaşları da benzer bir sentez yöntemi kullanmış, reaksiyon ortamında asetonu çözücü olarak değerlendirmiştir. Poliüretanın amino alkoksilan ile fonksiyonelleştirilmesinin ardından, su ilavesiyle emülsifikasyon işlemi başlatılmış, daha sonra asetonu uzaklaştırmak için damıtma (distilasyon) uygulanmıştır. Bu sentez rotasına ait reaksiyon şeması Şekil 2.2'da sunulmuştur [16].



Şekil 2. 2. Silyl-sonlandırılmış poliüretanların sentez mekanizması [16].

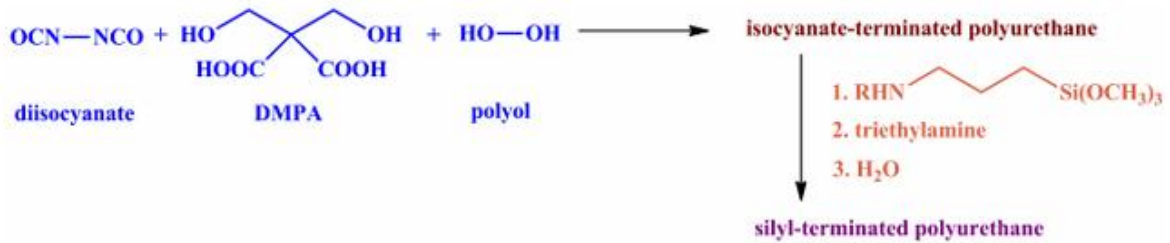
Akram ve çalışma arkadaşları, inorganik ve organik öncüller olarak trietoksisilan ve keten tohumu yağı bazlı polioli (linseed polyol) kullanmışlardır. Elde edilen bu Si/linseed polyol olarak adlandırılan yapı, daha sonra bir diizosiyanat ile reaksiyona sokularak organik–inorganik hibrit poliüretan kompozitleri oluşturulmuştur.

Vega-Baudrit ve çalışma arkadaşları, poliüretan matrisi içerisinde nano-silika parçacıklarının aglomerasyonu yoluyla termoplastik poliüretanların özelliklerini incelemişlerdir. Termoplastik poliüretan, standart prepolimer yöntemi ile hazırlanmış ve 2-bütanon içerisinde nano-silika ile karıştırılmıştır [16].

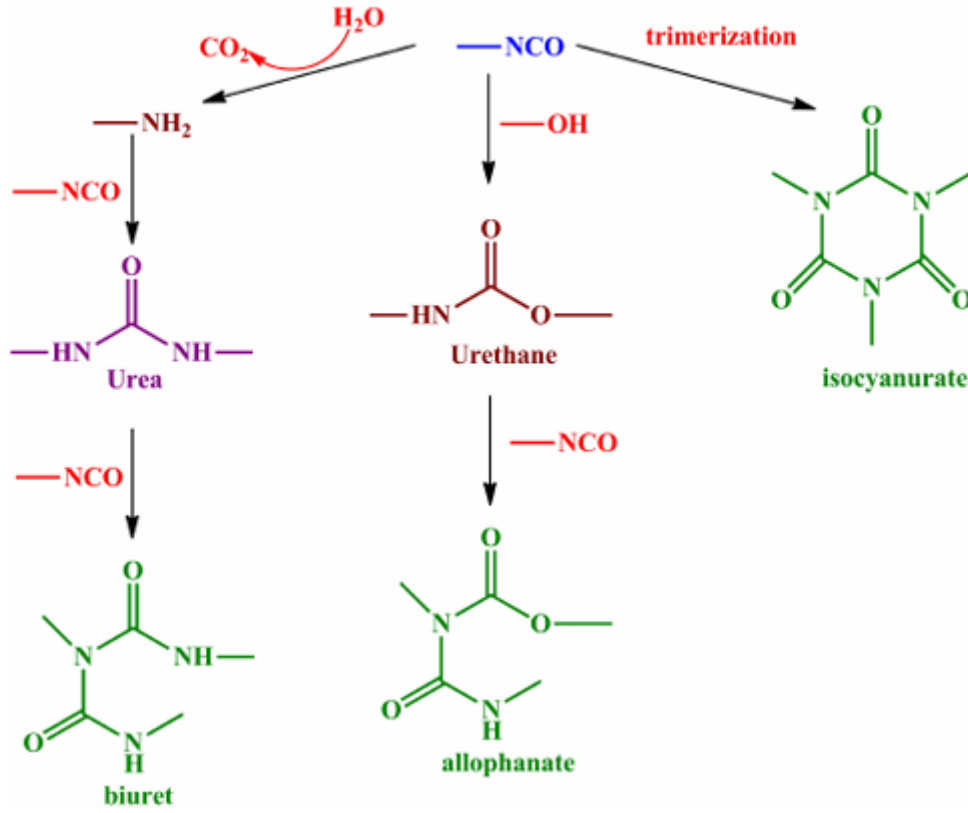
2.2.Silan Sonlandırılmış Poliüretan Sentezinin Basamakları

2.2.1.Poliüretan oluşumu

Dusek ve çalışma arkadaşları, 1990 yılında dibütildin dilaurat (DBTDL) ile katalizlenen diol–diizosiyanat sistemlerinde ağ (network) oluşum sürecini incelemişlerdir. Gerçekleşen en önemli reaksiyonlar Şekil 2.4’de özetlenmiştir. Araştırmacılar, bu sistemlerdeki mol oranının hidroksil (OH)/izosiyanat (NCO) oranının, yan reaksiyonların önem derecesi üzerinde etkili olduğunu belirtmişlerdir. İzosiyanatın fazla olması durumunda yan reaksiyonlar engellenemez. Ancak, daha düşük sıcaklıklarda ($\leq 60^{\circ}\text{C}$) biüret ve allofanat oluşumu oldukça yavaş gerçekleşmektedir [16].



Şekil 2. 3. STPU’ların sentezi [16].

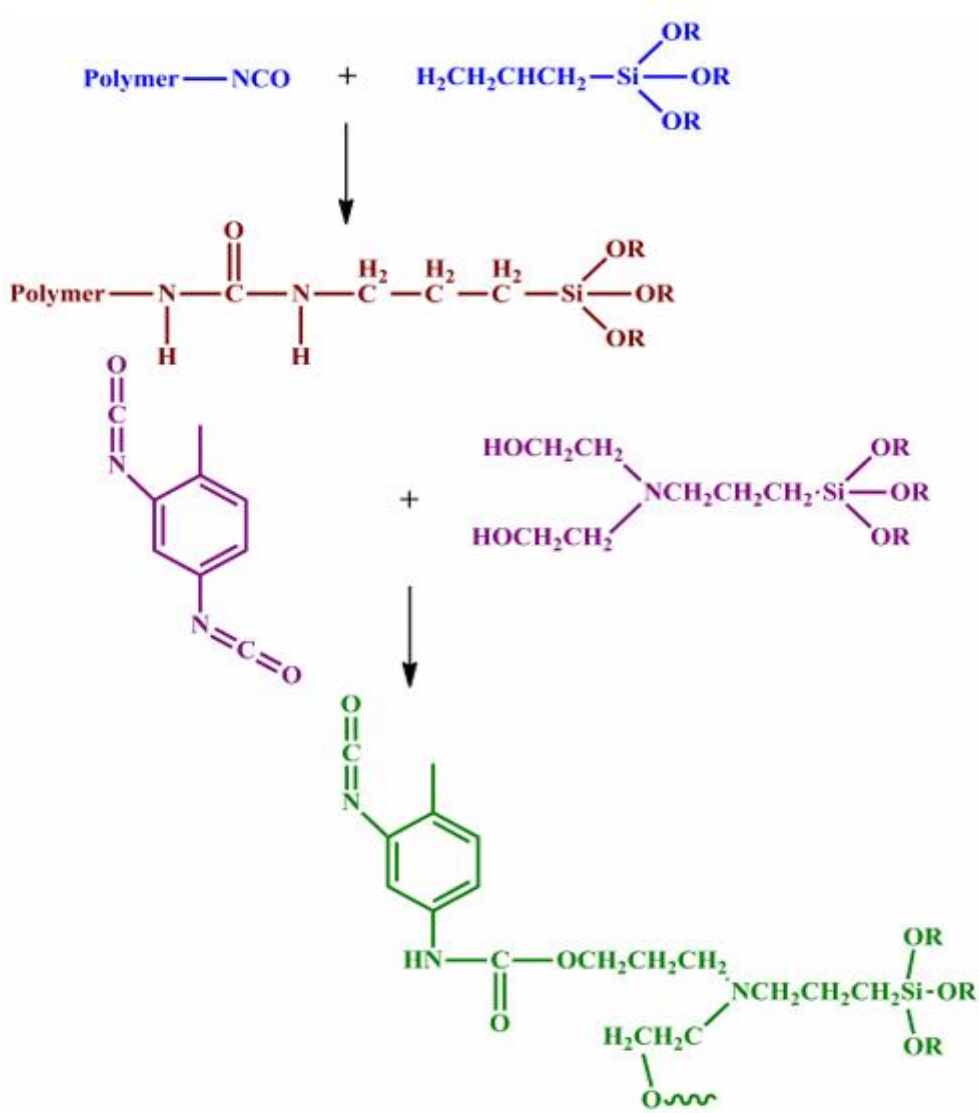


Şekil 2. 4. İzosiyanat yan reaksiyonları [16].

2.2.2.Uçlandırma (End-Capping)

Uçlandırma reaksiyonu, di- veya tri-fonksiyonel amino silanlar kullanılarak gerçekleştirilir. Amino grupları, serbest izosiyanatlarla reaksiyona girerek stabil üre gruplarının oluşumunu sağlar. Üç metoksi veya etoksi grubu içeren tri-fonksiyonel silanlar, daha yüksek çapraz bağlanma derecesi ve daha hızlı kürlenme sağlar. Ayrıca, uçlandırıcı olarak kullanılan metoksi silanlar, etoksi silanlara kıyasla daha hızlı kürlenme hızlarına yol açmaktadır [10].

İzosiyanat fonksiyonel silanlar, poliollerle reaksiyona girerek bağ oluşturur. Alkanolamin fonksiyonel silanlar, izosiyanatlarla reaksiyona girerek üretan bağları, aminosilanlar ise izosiyanatlarla reaksiyona girerek üre bağları oluşturur. Bu reaksiyon şeması Şekil 2.5’de gösterilmiştir .

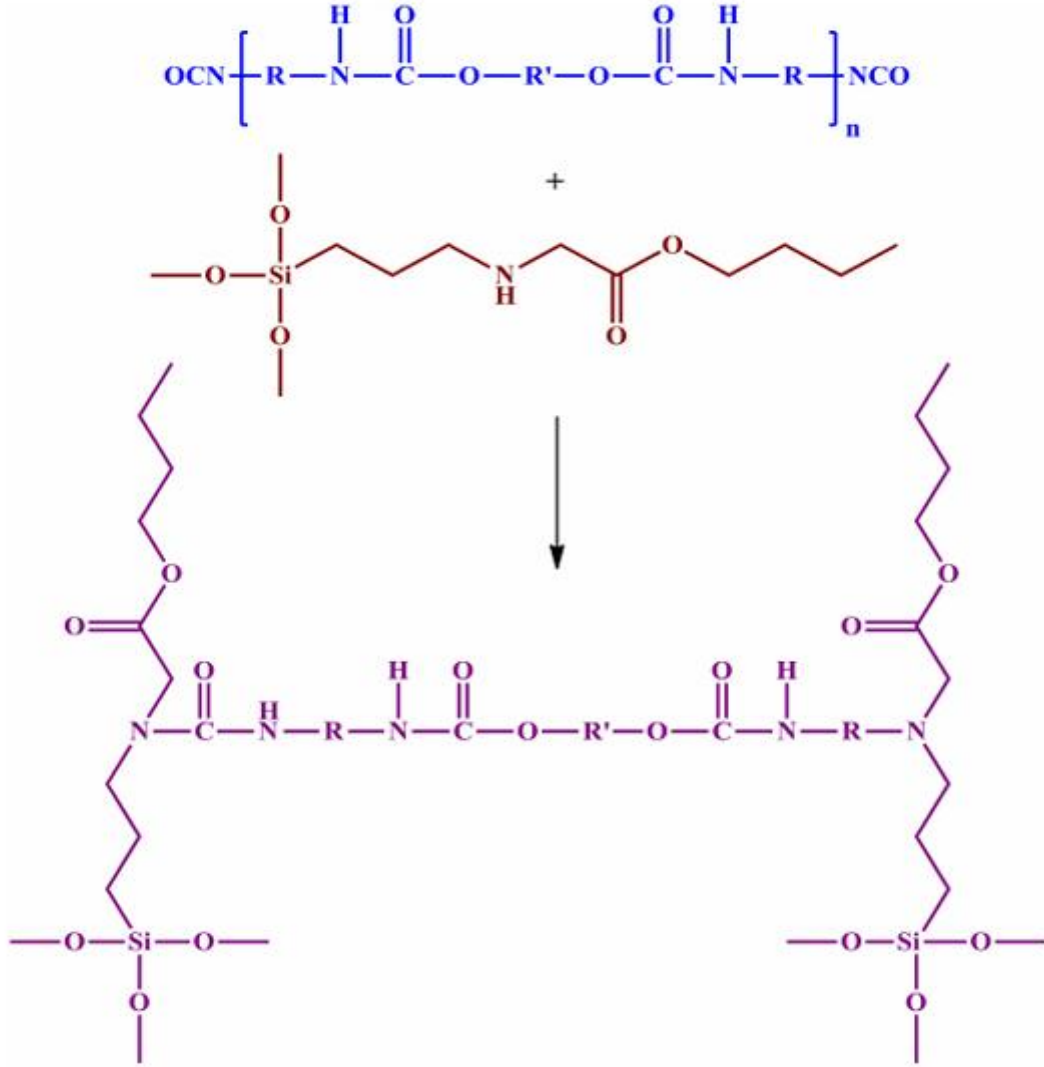


Şekil 2. 5. Poliüretan bağlanma reaksiyonu [16].

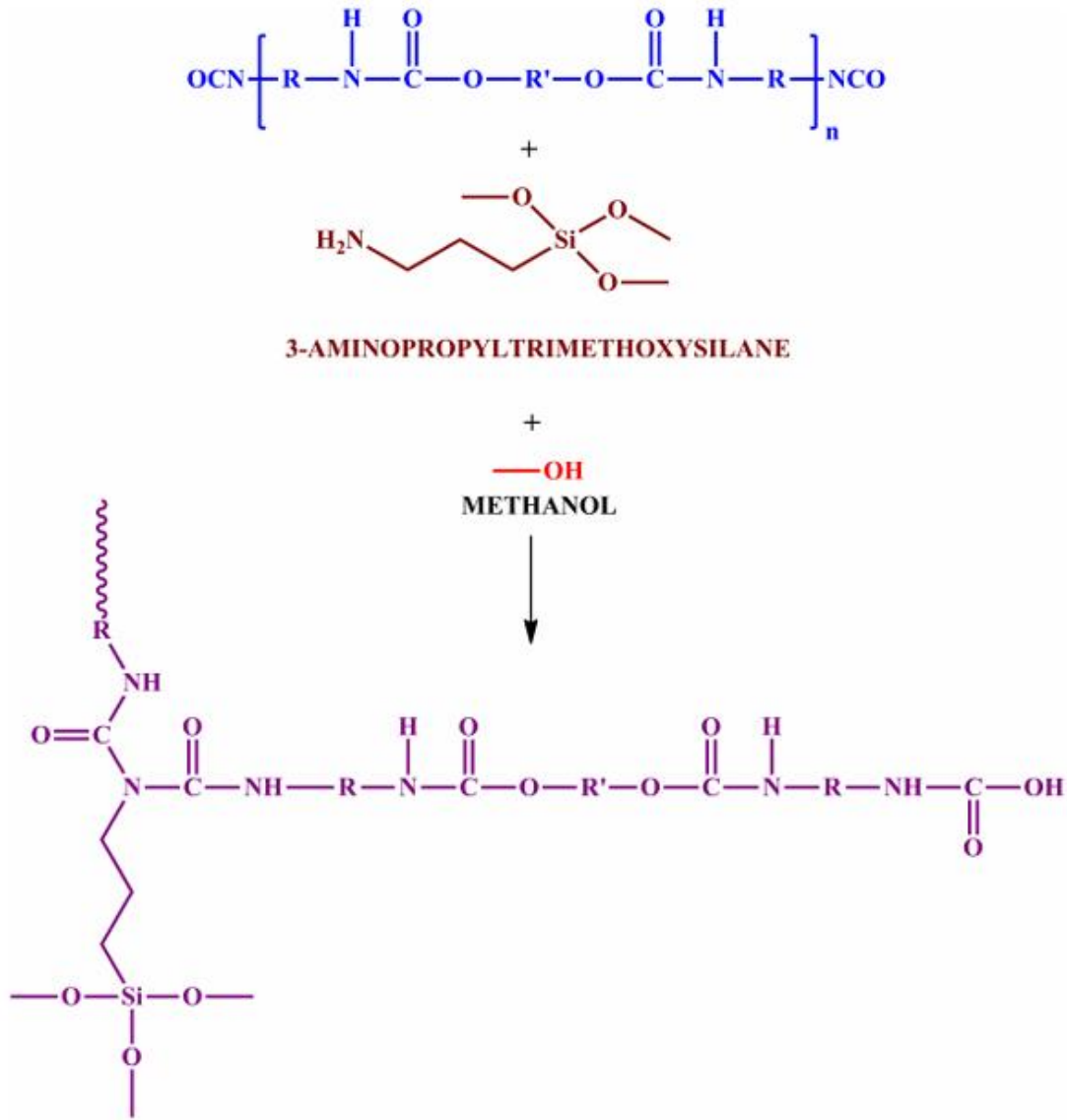
İkincil amino silanlar, izosiyanat fonksiyonel üretan prepolimerlerini, su ve kalay katalizörü varlığında çapraz bağlanabilen sistemlere dönüştürme yeteneğine sahiptir (Şekil 2.6). Tercih edilen amino silanlar, azot atomu üzerinde metil, etil veya bütıl grupları içeren ikincil tipteki silanlardır [10].

Endüstriyel açıdan bakıldığında, izosiyanat uçlu poliüretanlar temelinde geliştirilen tek bileşenli, çözücüsüz poliüretan elastik yapıştırıcılara büyük ilgi gösterilmiştir. Ancak bu izosiyanat uçlu poliüretanlar bazı dezavantajlara sahiptir: yavaş kurlenme hızı, izosiyanat gruplarının su ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan karbondioksit gazının neden olduğu köpürme sonucu düşük bağ dayanımı ve izosiyanat gruplarının toksisitesi bunların başlıcalarıdır.

Bu eksiklikler, poliüretanların izosiyanat gruplarını modifiye etmek amacıyla uçlandırıcı ajan olarak kullanılabilecek, amino grupları içeren alkoksi silyl bileşiklerinin geliştirilmesine yol açmıştır (Şekil 2.7) [16].



Şekil 2. 6. Neme duyarlı kürlenebilen silillenmiş poliüretan [16].



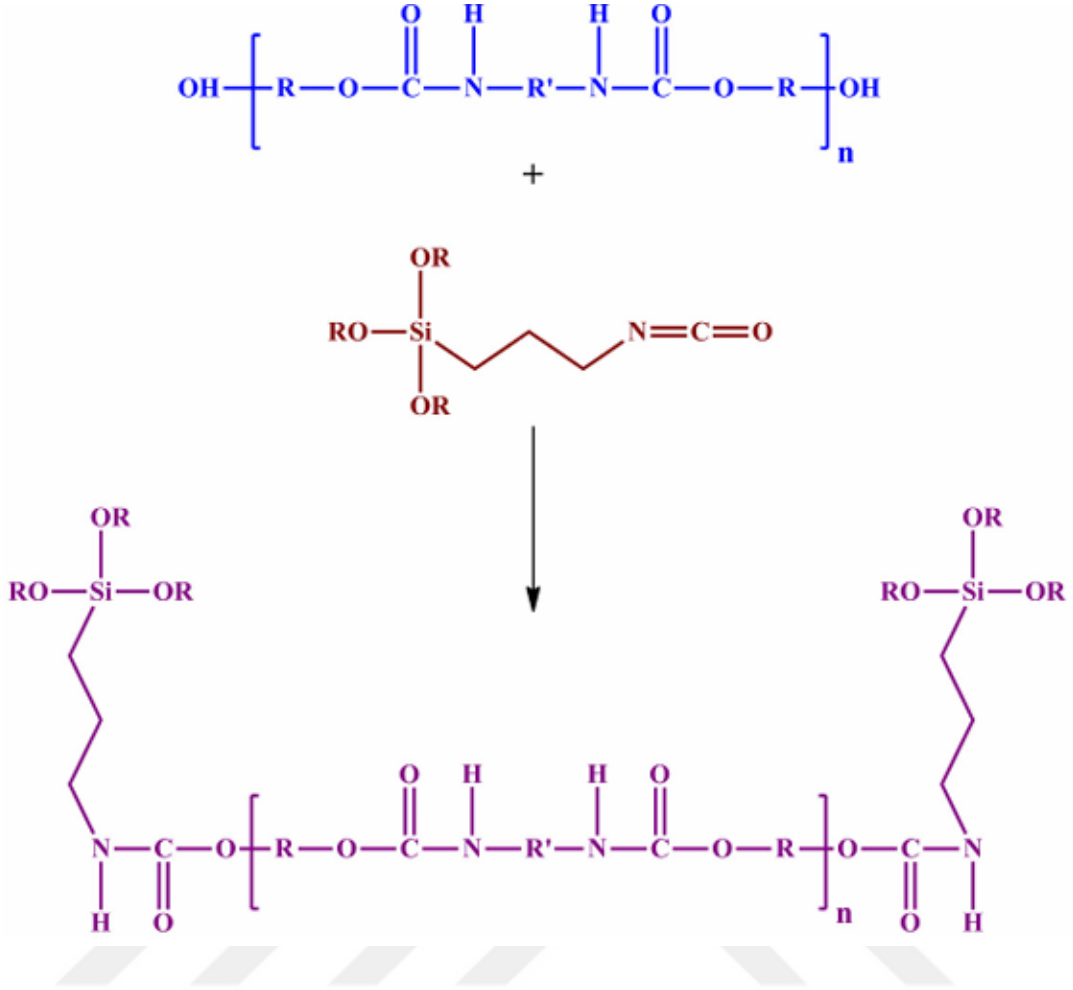
Şekil 2. 7. İzosiyanat uçlu poliüretan prepolimerin, primer amino silan ve aktif hidrojen içeren bir bileşik ile reaksiyonu [16].

Michael katılma reaksiyonu, bir amino grubunun, hafif koşullar altında α,β -doymamış bir karbonil grubu ile kantitatif olarak reaksiyona girdiği bir süreç olarak bilinmektedir. Bu Michael katılma teknolojisi, ticari bir primer amino silan (3-aminopropil trimetoksisilan) ile çeşitli akrilatların reaksiyonu yoluyla yeni silan uçlandırıcı bileşiklerin sentezinde uygulanmıştır. Elde edilen, esas olarak sekonder amin grupları içeren trialkoksisilan bileşiği, konvansiyonel poliüretanların uç kısımlarındaki izosiyanat gruplarını uçlandırmak (end-capping) amacıyla başarıyla kullanılmıştır.

Bu sistemlerde fiziksel özellikler, kürlenme hızı, çekme-makaslama bağ dayanımı ve yapışma özelliklerinin, silan uçlandırıcının yapısına, poliüretan ana zincirinin karakterine ve besleme oranındaki silan uçlandırıcı ile izosiyanat uçlu poliüretan bileşiminin oranına bağlı olarak kontrol edilebildiği belirlenmiştir.

Silan uçlandırıcı ajanların maliyetli olması nedeniyle, Wang ve çalışma arkadaşları, γ -aminopropil trimetoksisilan (APTMS) ile uçlandırma yöntemi kullanarak iki farklı silan sonlandırılmış poliüretan prepolimer sentezlemişlerdir. İlk silillenmiş prepolimer kısmen APTMS ile uçlandırılmış olup, yapısında serbest NCO grupları bulunmaya devam etmektedir. İkinci silillenmiş prepolimer ise kısmen APTMS ile, kısmen de metanol gibi inert grup içeren aktif hidrojenli bileşiklerle uçlandırılmıştır. Her iki prepolimer aynı formülasyonlarla hazırlanmış, ancak ikinci silillenmiş poliüretan prepolimerin daha iyi mekanik özellikler sergilediği rapor edilmiştir .

Ralf Baetzgen ve çalışma arkadaşlarının elde ettiği silillenmiş poliüretanlar, Şekil 2.8’de gösterilen adımları içermektedir. Bu silillenmiş poliüretanlar, yapıştırıcı, sızdırmazlık malzemesi ve kaplama ajanı olarak kullanılmaya uygundur. Modifiye silan yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri, polieter ana zincirine sahip olup uç kısımlarında reaktif ve çapraz bağlanabilir alkoksi grupları bulundurulur. Bu hibrit poliüretanlar, uç kısımlarında serbest izosiyanat grubu içermemeleri nedeniyle önemli avantajlar sunmaktadır [16].



Şekil 2. 8. İzosiyanat silanlar kullanılarak SPUR sentezi [16].

2.3.Silan Uç Gruplu Poliüretanların (STPU) Avantajları

Geleneksel poliüretan sistemler, yüksek yapışma mukavemeti ve mekanik dayanım gibi önemli avantajlar sunsa da nem ve UV gibi çevresel faktörlere karşı hassasiyetleri ciddi bir sınırlama oluşturmuştur. Özellikle izosiyanat gruplarının su buharı ile reaksiyona girerek köpürme veya sararma gibi istenmeyen sonuçlara yol açması, uygulama sırasında dikkat ve koruma gereksinimini artırmıştır. Ayrıca, izosiyanatların toksik yapısı ve iş sağlığı açısından oluşturduğu riskler, alternatif malzeme arayışını hızlandırmıştır.

Silisyum bazlı sistemler (örneğin silikon mastikler), elastikiyet ve UV dayanımı açısından üstün performans sunsa da çok zayıf yüzey yapışma özellikleri ve boyana birliklik gibi dezavantajlara sahiptir. Bu durum, özellikle inşaat, otomotiv ve elektronik sektörlerinde hem güçlü yapışma hem de çevresel dayanım gerektiren uygulamalar için hibrit bir çözüme olan ihtiyacı doğurmuştur.

Bu noktada STPU'lar; hem poliüretanın mekanik özelliklerini ve yapışma gücünü, hem de silanın atmosferik kürlenme ve UV dayanımı gibi üstünlüklerini bir araya getirerek benzersiz avantajlar sağlamıştır. Özellikle tek bileşenli, nemle kürlen, düşük VOC içeren sistemlerin gerekliliği arttıkça STPU teknolojileri öne çıkmıştır. Ayrıca STPU'lar, solvent içermeyen yapısıyla çevre dostu çözümler sunmakta, çeşitli yüzeylere mükemmel yapışma sağlamaktadır (metal, cam, beton, plastik vs.).

Böylece STPU sistemleri;

- İzosiyanat bazlı reaksiyonların yerine daha güvenli kürleme mekanizmaları sunması,
- Çok çeşitli yüzeylere doğrudan uygulanabilir olması,
- Elastikiyet, UV direnci ve suya karşı dayanıklılık gibi performans gereksinimlerini bir arada sunması nedeniyle sektörlerde önemli bir yer edinmiştir

Silan sonlandırılmalı poliüretanlar (STPU), geleneksel poliüretan sistemlerine göre birçok önemli avantaja sahiptir. Bunların başında izosiyanat içeriğinin azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması yer almakta olup, bu durum çevresel ve toksikolojik açıdan önemli bir iyileşme sağlamaktadır. STPU sistemleri, ortam nemi ile kürlenebilme özellikleri sayesinde düşük enerji tüketimi ile uygulama yapılmasına olanak tanır. Ayrıca siloksan bağlarının (Si–O–Si) oluşumu ile elde edilen çapraz bağ yapısı, malzemeye yüksek kimyasal ve termal dayanım kazandırır. Yüzeye iyi yapışma, UV direnci, elastikiyet, su geçirmezlik ve uzun ömürlülük, bu sistemlerin başlıca üstünlükleri arasında sayılabilir [5,16].

2.4.Silan Uç Gruplu Poliüretanların (STPU) Kullanım Alanları

STPU sistemleri, sahip oldukları üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sayesinde çok çeşitli endüstriyel alanda uygulama bulmaktadır. İnşaat sektöründe sızdırmazlık malzemeleri, dolgu ve yapıştırıcı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Otomotiv endüstrisinde titreşim sönümleyici contalar ve yapısal yapıştırıcılar olarak tercih edilirken, elektronik sektöründe nem bariyeri ve koruyucu kaplama olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca cam, metal, plastik ve ahşap yüzeylere mükemmel yapışma kabiliyetleri sayesinde çok yönlü bir kullanım potansiyeli sunmaktadır. STPU sistemleri, VOC içermemeleri ve düşük toksisiteleriyle sürdürülebilirlik hedeflerine de katkı sağlar [5,16].

2.5.Silan Uç Gruplu Poliüretanların (STPU) Pazar Eğilimleri

2019 → 2020: İlk modern STPU formülasyonlarının inşaat ve otomotivde hızla benimsenmesiyle pazar %7,6 civarında büyüdü.

2020–2024 döneminde, pandemi sonrası ekonomik toparlanmanın etkisiyle birlikte, solvent ve izosiyanat kullanımına yönelik düzenlemelerin küresel ölçekte sıkılaştırılması, STPU sistemlerine olan talebi artırmış ve pazar büyüklüğünün yaklaşık 8,8 milyar USD seviyesine ulaşmasına zemin hazırlamıştır.

2025 yılı projeksiyonlarına göre, çevresel sürdürülebilirlik hedefleri doğrultusunda solventsiz ve izosiyanatsız sistemlere olan yönelim, STPU bazlı çözümlerin daha fazla benimsenmesini sağlamış ve pazar büyüklüğünün yaklaşık 13 milyar USD düzeyine ulaşacağı öngörülmektedir bu ise 2020 ye göre yaklaşık %49 artış beklenmektedir.

Uzun vadeli tahminler doğrultusunda ise, STPU sistemlerinin artan uygulama alanları (özellikle inşaat, otomotiv ve ahşap endüstrisi) sayesinde 2033 yılına kadar pazar büyüklüğünün 19 milyar USD seviyesine ulaşması beklenmektedir [18,19,20].

Tablo 2. 1. STPU / MS-hibrit yapıştırıcı & mastik pazarı – yıllara göre büyüklük [18,19,20].

Yıl	2019	2020	2024 (tahmini)	2025 (tahmini)	2033 (tahmini)
Pazar büyüklüğü (milyar USD)	8,02	8,63	8,77	12,87	19,21

2.6.Gelecek Perspektifi ve Araştırma Eğilimleri

Silan uç gruplu poliüretan (STPU) sistemleri, çevresel sürdürülebilirlik, fonksiyonel çeşitlilik ve yüksek performans beklentilerine yanıt verebilen gelişmiş polimer yapıları olarak dikkat çekmektedir.

Petrol türevli polioller yerine biyo-esaslı polioller (örneğin, kastor yağı türevleri, lignin esaslı polioller) kullanılarak daha çevre dostu STPU sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu sistemler, hem düşük karbon ayak izine sahiptir hem de yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri nedeniyle sürdürülebilir üretimi destekler.

STPU sistemleri, epoksi, akrilat veya silikon bazlı diğer sistemlerle hibritleştirilerek çok işlevli malzemeler elde edilebilir. Bu hibrit sistemler, üstün yapışma, kimyasal direnç ve

esneklik özelliklerini aynı anda sunabilir. Özellikle otomotiv, elektronik ve inşaat sektörlerinde bu tür çok yönlü sistemlere olan ihtiyaç artmaktadır.

Yeni nesil STPU sistemlerinde sıcaklık, ışık, pH gibi dış uyaranlara duyarlı "akıllı" polimer tasarımlarına yönelim artmaktadır. Bu malzemeler, belirli koşullar altında kendini onarabilen (self-healing), şekil hafızalı veya renk değiştiren özellikler kazanabilir.

İnsan sağlığı ve çevre açısından daha güvenli sistemlere geçiş, araştırmacıları NCO içermeyen poliüretan sistemlerine yönlendirmektedir. STPU sistemleri, uygun modifikasyonlarla NCO içermeyen şekilde tasarlanabilir ve bu sayede hem REACH hem de yerel çevre düzenlemeleriyle uyumlu hale gelir.

Gelecekte, kürlenme sürelerinin azaltılması ve ortam şartlarına (nem, sıcaklık) daha az bağımlı hale getirilmesi için yeni katalizör sistemleri ve kürlenme teknolojilerinin geliştirilmesi beklenmektedir. Özellikle UV ile kürlenebilen STPU sistemleri üzerine çalışmalar hız kazanmaktadır [5,16].

2.7.Çevresel ve Sağlık Açısından Değerlendirme

Silan uç gruplu poliüretan (STPU) sistemleri, geleneksel poliüretan sistemlere kıyasla daha çevreci ve insan sağlığı açısından daha güvenli alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Bu sistemlerin çevresel avantajları ve sağlık riskleri üzerindeki etkileri, sürdürülebilir yapı kimyasalları alanındaki çalışmaların odak noktalarından biridir.

Geleneksel poliüretan sistemlerde yoğun olarak kullanılan diizosiyanatlar, uçucu olmaları ve insan sağlığı üzerinde toksik etkiler (örn. solunum yolu tahrişi, astım tetikleyici etkiler) göstermeleri nedeniyle ciddi sağlık riskleri taşır. STPU sistemlerinde ise, uç grup olarak reaktif silanların kullanılması sayesinde izosiyanat miktarı azaltılabilir veya tamamen ortadan kaldırılabilir. Bu da NCO-free olarak adlandırılan sistemlerin gelişimine olanak tanır.

STPU sistemleri solventsiz formülasyonlarla geliştirilebildikleri için, uygulama sırasında ortam havasına yayılan VOC miktarı oldukça düşüktür. Bu, hem uygulayıcı sağlığı açısından güvenlik sağlar hem de LEED, BREEAM gibi çevresel sertifikasyon sistemlerine uygunluk açısından avantaj sunar.

STPU sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kontrollü şartlar altında geri dönüştürülmeye uygun hale getirilebilir. Ayrıca, solvent içermeyen, düşük sıcaklıkta kürlen en yapıları sayesinde üretim süreçlerinde enerji tüketimi azalır ve karbon ayak izi küçülür. Bu yönleriyle döngüsel ekonomi ilkelerine katkı sağlar.

Kürlenme sırasında silanların nemle reaksiyonu sonucu açığa çıkan ürünler (genellikle alkol türevleri) izosiyanatlara göre çok daha düşük toksisiteye sahiptir. Bu da hem endüstriyel ortamda çalışanlar hem de nihai kullanıcılar için daha güvenli malzeme uygulamaları anlamına gelir [5,16].





3. DENEYSEL

3.1.Kullanılan Kimyasal ve Özellikleri

Silan uçlu hibrit poliüretan kaplamaların sentezinde poliol olarak kullanılan polipropilen glikol (M_n : 2000 g/mol) (PPG 2000), izosiyanat olarak kullanılan izoforon diizosiyanat (IPDI), silan bileşikleri olarak 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), 3 aminopropiltrimetoksisilan (APTMS), N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin (DAMO) ve N-(n-Bütil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (BAPTMS), viskozite düzenleyici olarak propilen karbonat (PC) ve katalizör olarak dibütil tin dilaurat (DBTDL), kalsit ve kalsiyum oksit Polin Kimya'dan temin edilmiştir. Tüm kimyasallar reaktif saflıkta olup, ek bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

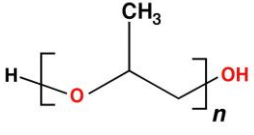
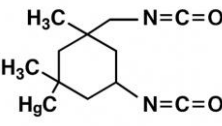
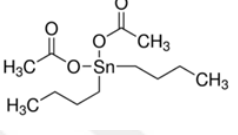
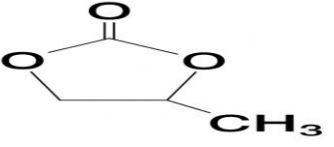
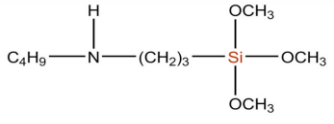
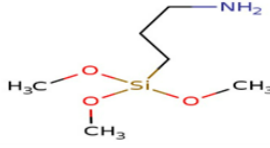
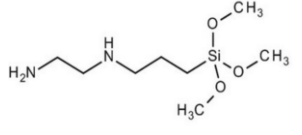
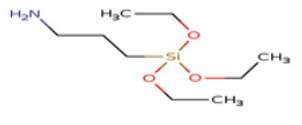
Karşılaştırma amacıyla, Covestro firmasına ait Desmoseal S 2749 kodlu bir STPU örneği de temin edilerek kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların özellikleri Tablo 3.1 de, kimyasalların yapıları ise Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Kullanılan hammadde özellikleri

	Poliol	İzosiyanat	Propilen Karbonat
Viskozite (mPas.s)	370	10	2,8
Yoğunluk (g/mL)	1,003	1,06	1,2
NCO Sayısı (%)	-	37,5	-
Asit İçeriği (%)	0,03	-	-
Molekül Ağırlığı (g/mol)	2000	222,3	102,09
Su İçeriği (%w)	$\leq 0,03$	0	$\leq 0,1$

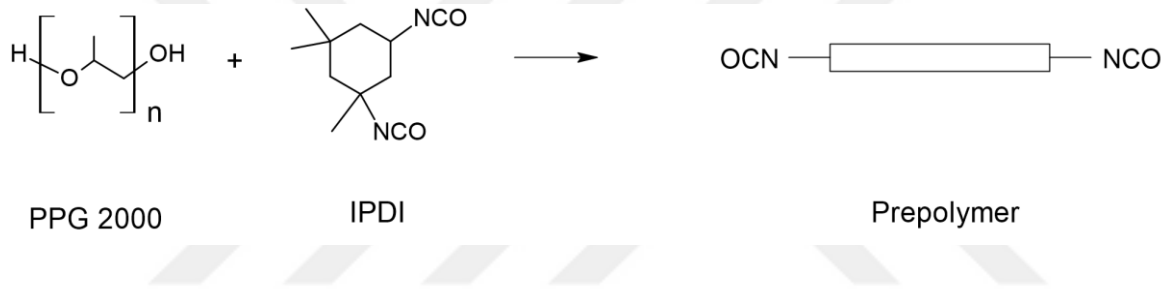
Tablo 3. 2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal yapısı

Ürün Kodu	Kimyasal / Ticari İsmi	Kimyasal Yapısı
PPG 2000	Polipropilenglikol	
IPDI	İzoforon diizosiyanat	
T12	Dibutil tin dilaurat	
Pc	Propilen Karbonat	
BAPTMS	N-(n-Bütil)-3-aminopropiltrimetoksisilan	
APTMS	3-Aminopropiltrimetoksisilane	
DAMO	N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan	
APTES	(3-Aminopropil) trietoksisilane	

3.2. Polimer Sentezi

3.2.1. Prepolimer sentezi

Hedeflenen NCO değerine sahip prepolimerlerin sentezi için 10 L hacminde karıştırıcı, ısıtıcı ve vakum sistemine sahip paslanmaz krom reaktöre IPDI ve istenilen reçetelerde PC konuldu. 50 °C’de, 250 rpm karıştırma hızı ve vakum altında, ortama önceden hazırlanmış DBTDL katalizör ve PPG2000 yavaşça ilave edilerek eklenmeye başlandı. Ekleme süresi 15 dakika sürdü. Son ilavenin ardından, 15 dakikalık aralıklarla ortamdan numune alınarak NCO miktarı tayin edildi. NCO miktarının arka arkaya 3 ölçümde değişmemesi gözlemlendiğinde reaksiyon (Şekil 3.8.) sonlandırıldı.



Şekil 3.8. Poliüretan prepolimerinin sentezi

Tablo 3.3’te, farklı NCO:OH oranlarında sentezlenen prepolimerlerin bileşim oranları verilmiştir. Tüm formülasyonlarda poliöl olarak PPG2000 (1 mol) kullanılmış, değişken olarak ise izosiyanat miktarı (IPDI) artırılarak farklı NCO:OH oranları elde edilmiştir.

Tablo 3. 3. Farklı NCO:OH oranlarında sentezlenen prepolimerler

KOD	PPG2000 (mol)	IPDI (mol)	PC (g)	Hedef %NCO	NCO:OH
PP13X	1	1,34	X	1,3	1,34
PP15X	1	1,40	X	1,5	1,40
PP18X	1	1,49	X	1,8	1,49
PP20X	1	1,56	X	2,0	1,56
PP22X	1	1,62	X	2,2	1,62
PP25X	1	1,70	X	2,5	1,70
PP13PC	1	1,45	300	1,32	1,45
PP15PC	1	1,54	300	1,5	1,54
PP18PC	1	1,64	300	1,82	1,64
PP20PC	1	1,67	300	2,0	1,67
PP22PC	1	1,8	300	2,2	1,8
PP25PC	1	1,89	300	2,5	1,89

Kodunun sonunda “X” içeren örneklerde yalnızca IPDI miktarı değiştirilmiş, kodunun sonunda “PC” içeren örneklerde ise aynı NCO:OH oranları korunarak reçeteye plastikleştirici özelliğine sahip propilen karbonat (300 g) eklenmiştir.

Propilen karbonat (PC) içermeyen PPG2000–IPDI prepolimer sentezlerinde sistemde yalnızca iki tür fonksiyonel grup bulunmaktadır: IPDI’den gelen izosiyanat (–NCO) grupları ve PPG2000’den gelen hidroksil (–OH) grupları. PC ilavesi yapıldığında ise, PC molekülü yapısında reaksiyona girebilecek bir hidroksil grubu bulundurmadiğundan prepolimer yapısına kimyasal olarak katılmamakta ve sistemde reaktif olmayan bir seyreltici/diluent görevi görmektedir.

NCO tayini ağırlıkça %NCO üzerinden değerlendirildiğinden, hesaplamada izosiyanat gruplarının mol sayısı toplam karışım kütesine oranlanmaktadır. PC ilavesi karışımın toplam kütesini artırmakta ancak sisteme yeni NCO fonksiyonel grubu kazandırmamaktadır. Bu nedenle, IPDI miktarı sabit tutulduğunda karışımın teorik ve deneysel %NCO değerleri düşmektedir.

Hedeflenen %NCO ve NCO:OH oranlarının korunabilmesi için PC’nin neden olduğu bu seyrelme etkisinin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla PC içeren formülasyonlarda IPDI miktarı artırılarak sisteme ek NCO grubu kazandırılmıştır. Böylece hem PPG2000’in hidroksil

grupları ile istenen fonksiyonel grup oranı sağlanmış, hem de PC ilavesiyle artan toplam kütleye rağmen hedeflenen %NCO değerine ulaşılmıştır.

3.2.2.Silan uçlu poliüretanların sentezi

Prepolimer sentezinde hedeflenen NCO ve istenilen viskozite değerine sahip seçilen örnekler ile çeşitli aminosilanlar tepkimeye sokularak silan-sonlu poliüretanlar hazırlandı. Bu amaçla, uygun NCO değerindeki prepolimerler karıştırıcı, sıcaklık kontrollü paslanmaz çelik reaktöre alındı. Yağ banyosu yardımıyla 50 °C'ye getirilen ortama, aminosilan bileşikleri NCO/NH₂ miktarları 1:1 (mol:mol) oranını esas alan hesaplamaya (3.1) uygun miktarlarda, yavaşça ilave edilerek aktarıldı. Tepkime süresince, her 15 dakikada bir FT-IR spektroskopisi yöntemi ile NCO grubunun takibi yapıldı, NCO pikinin kaybolmasıyla reaksiyon sonlandırıldı.

$$\text{Silan Miktarı (g)} = \frac{\left(\frac{\%NCO}{100} \times \text{Prepolimer (g)} \right)}{M_{NCO}} \times M_{Silan} \quad (3.1)$$

- %NCO : Prepolimerin ağırlıkça NCO yüzdesi
- Prepolimer (g) : Kullanılan prepolimerin gram cinsinden miktarı
- M_{NCO} : NCO grubunun molar kütlesi = 42 g/mol
- M_{Silan} : Kullanılan aminosilanın molar kütlesi

Aminosilan bileşiğinin yapısında yer alan amin tipi (primer/sekonder) ve alkoksi grubu sayısı gibi kimyasal yapı özelliklerin sentezlenen STPU için zincir sonlandırma verimi, NCO tüketim hızı ve nihai ürünün reaktivitesi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla seçilmiş (PP15PC bazlı) prepolimerler çeşitli aminosilan bileşikleriyle reaksiyona sokulmuştur. Tablo 3.4'te, PP15PC kodlu prepolimer kullanılarak sentezlenen farklı STPU örneklerinin bileşimi, reaksiyon reçetesinde kullanılan farklı aminosilan tip ve miktarları verilmektedir.

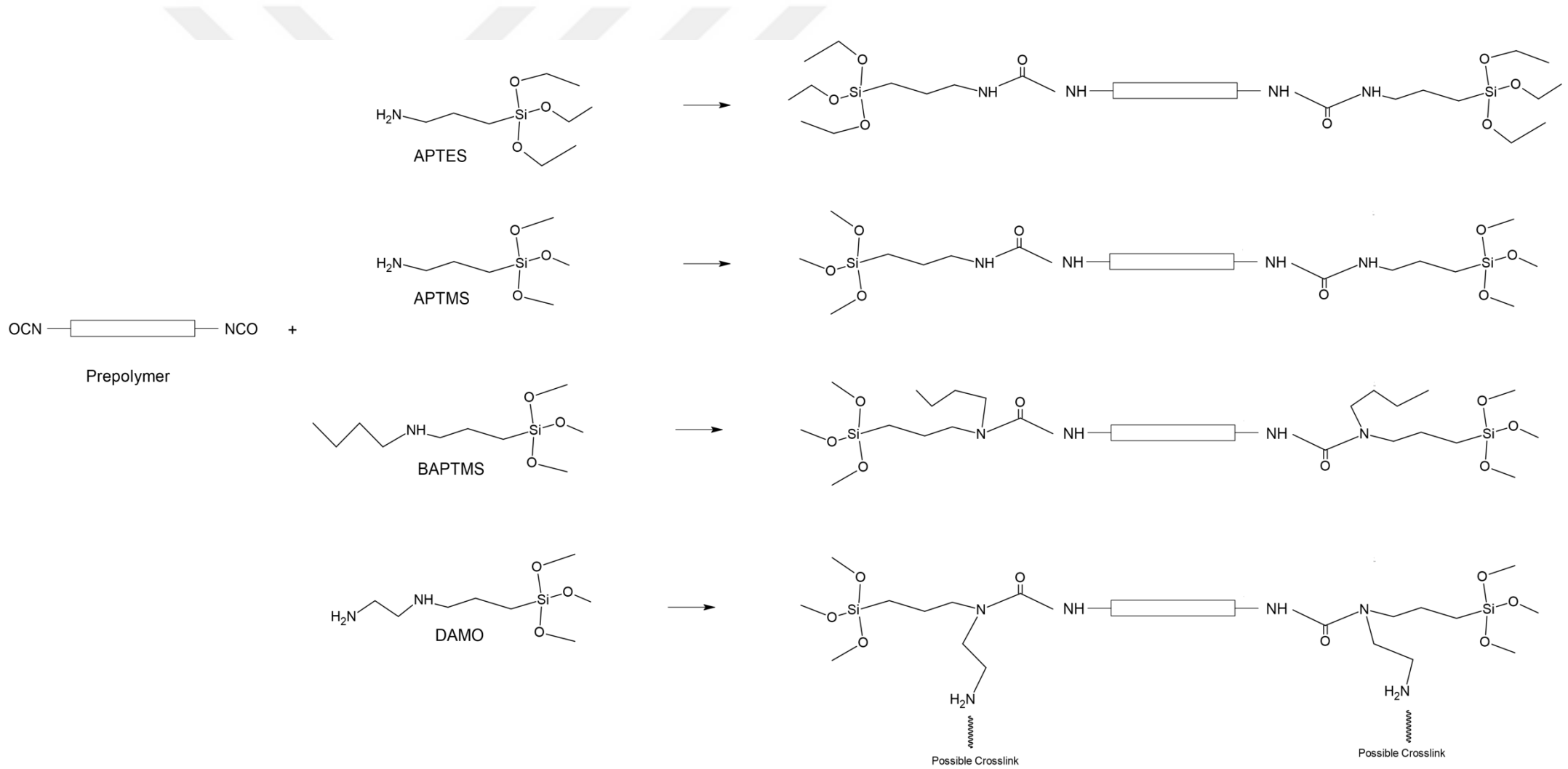
Tablo 3. 4. PP15 bazlı STPU ürünlerinin sentezinde görev alan çeşitli aminosilan tipleri ve kullanım miktarları.

KOD	STPU1 (mol)	STPU2 (mol)	STPU3 (mol)	STPU4 (mol)
PP15PC	0,371	0,371	0,371	0,371
BAPTMS	0,371	-	-	-
APTMS	-	0,371	-	-
APTES	-	-	0,371	-
DAMO	-	-	-	0,186

Çalışmanın sonraki aşamasında seçilmiş bir aminosilan bileşiği (BAPTMS) ve farklı NCO:OH oranlarına sahip uygun prepolimerler kullanılarak NCO içeriğinin, silanlanma verimi, viskozite değişimi, yapışma, mekanik özellikler ve sertlik üzerine etkisini incelenmiştir. Tablo 3.5’te, BAPTMS kodlu aminosilan kullanılarak sentezlenen farklı STPU örneklerinin bileşimi, reaksiyon reçetesinde kullanılan farklı NCO:OH oranlarına sahip poliüretan prepolimerleri ve kullanılan miktarlar verilmektedir.

Tablo 3. 5. BAPTMS bazlı STPU ürünlerinin sentezinde görev alan çeşitli poliüretan prepolimerleri ve kullanım miktarları.

Kod	STPU5 (mol)	STPU6 (mol)	STPU7 (mol)	STPU8 (mol)	STPU9 (mol)
PP13PC	0,314	-	-	-	-
PP18PC	-	0,419	-	-	-
PP20PC	-	-	0,452	-	-
PP22PC	-	-	-	0,540	-
PP25PC	-	-	-	-	0,588
BAPTMS	0,314	0,419	0,452	0,540	0,588



Şekil 3. 1. Poliüretan prepolimerleri ile çeşitli aminosilan bileşiklerinin reaksiyonları.

3.2.3.Sentezlenen STPU’lardan nihai ürün hazırlanması

Sentezlenen STPU örneklerinin nihai performans testlerinin gerçekleştirilmesi için gerekli çeşitli dolgu ve katalizörlerin ilavesi gerekmektedir. Bu maksatla sentezlenen STPU örneklerine kalsit, kalsiyum oksit ve dibütildin dilaurat eklenmiştir.

Tablo 3.6’da, sentezlenen silan sonlandırılmış poliüretan (STPU) örneklerine eklenen kimyasallar ve miktarları verilmektedir. Her mamul, farklı bir STPU tipi (STPU1–STPU9) ve ticari referans ürün (Desmoseal S 2749) kullanılarak hazırlanmıştır. Formülasyonlarda kalsit (%59,6), kalsiyum oksit (%5) ve dibütildin dilaurat (DBTDL, %0,4) oranları sabit tutulmuştur. Bu şekilde, her formülasyonda yalnızca bağlayıcı türünün değişimine bağlı, ilgili özelliklerin değişimi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Tablo 3. 6. STPU esaslı nihai ürün bileşimleri.

	MAMU L 1 (%w)	MAMU L 2 (%w)	MAMU L 3 (%w)	MAMU L 4 (%w)	MAMU L 5 (%w)	MAMU L 6 (%w)	MAMU L 7 (%w)
STPU1	35	-	-	-	-	-	-
STPU5	-	35	-	-	-	-	-
STPU6	-	-	35	-	-	-	-
STPU7	-	-	-	35	-	-	-
STPU8	-	-	-	-	35	-	-
STPU9	-	-	-	-	-	35	-
DESMOSEAL S 2749	-	-	-	-	-	-	35
KALSİT	59,6	59,6	59,6	59,6	59,6	59,6	59,6
KALSİYUM OKSİT	5	5	5	5	5	5	5
DBTL	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

3.3.Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1.Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Polimerizasyon reaksiyonlarının takibi ve polimerlerin yapısal karakterizasyonu değerlendirilmesi; Bruker marka, ALPHA II model Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan FTIR-ATR Şekil 3.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2. FTIR-ATR spektrofotometresi.

3.3.2.NCO yüzdesi tayini

Prepolimer sentezinde izosiyanat (NCO) içeriğinin belirlenmesi, reaksiyonun ilerlemesini değerlendirmek açısından büyük önem taşımaktadır. Hesaplanan teorik NCO değeri ile ölçülen deneysel NCO değeri karşılaştırıldığında reaksiyonun ilerlemesi takip edilebilmektedir.

Sentezler esnasında ürünlerin % NCO değerleri SI Analytics otomatik NCO titratörü ile ASTM D2572-97 standardına uygun olarak belirlendi.

Kullanılan kimyasallar;

Toluen, İPA (İzopropil Alkol), 0,1N HCl çözeltisi (su içinde), 0,1M N- Dibutilamin çözeltisi (toluen içinde)

Yöntem:

Yaklaşık 2 g. numune 250ml'lik behere alınır. Numune üzerine 25 ml toluen ve 25 ml 0,1M dibütil amin çözeltisi ilave edilerek 10 dk. karıştırılır. 100 ml İPA ilave edilir ve 1 dk.

kariştırılır. Elektrot ve titrant beslemesi behere daldırılarak ‘NCO START’ seçilerek analiz başlatılır. Analiz sona erdiğinde sonucu ekrandan okunur



şekil 3. 3. Titroline 7000 NCO titratör cihazı

3.3.3.Su tayini

Poliüretan sistemlerinde reaksiyona giren bileşenlerin su içeriği, özellikle izosiyanat grupları ile gerçekleşen yan reaksiyonlar açısından kritik öneme sahiptir. Su ile izosiyanatların tepkimesi sonucu karbondioksit (CO_2) oluşur ve bu durum istenmeyen köpürmeye, gözenekliliğe ve dolayısıyla kaplamanın fiziksel-mekanik bütünlüğinde bozulmalara yol açabilir. Bu nedenle, kullanılacak poliollerin içerdiği nem miktarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, poliollerin içerdiği su miktarının belirlenmesi amacıyla SI Analytics marka Karl Fischer cihazı kullanılmıştır. Karl Fischer titrasyonu, özellikle düşük seviyedeki su miktarlarının tespiti için yaygın ve hassas bir yöntem olarak bilinmektedir.

Yapılan analizler sonucunda, yalnızca %0,05’in altında su içeriğine sahip olan polioller deneysel çalışmalarda kullanılmaya uygun bulunmuş ve bu değer, nemin izosiyanat reaktivitesine olumsuz etkisini önlemek amacıyla sınır değer olarak kabul edilmiştir.

Kullanılan Kimyasallar:

Metanol (özücü olarak), Combi Titrant-5 (reaktif/titrant)

Analiz Yöntemi:

Cihazın Hazırlanması: Karl Fischer cihazı açıldıktan sonra, analiz modları içerisinde “su tayini” modu seçilerek cihaz otomatik olarak ölçüme hazır hale getirilir. Cihazın elektrotları ve çözücü haznesi analiz öncesinde metanol ile dengelenmiştir.

Numune Hazırlığı ve İlavesi: Yaklaşık 1 gram poliol örneği, metanol ve elektrot içeren reaksiyon haznesine hassas bir şekilde ilave edilir. Numune ilavesi sırasında dış ortamla minimum temas sağlanarak nem kontaminasyonu önlenmiştir.

Veri Girişi ve Ölçüm: Cihaza, analiz edilen numunenin adı ve kütlesi (gram cinsinden) girilir. Ardından “START” komutu ile analiz başlatılır. Titrasyon işlemi cihaz tarafından otomatik olarak gerçekleştirilir.

Sonuçların Alınması: Titrasyonun tamamlanmasının ardından, cihaz ekranında doğrudan numunenin kütlece su oranı (% w/w) görüntülenir. Her numune için en az üç paralel ölçüm yapılarak ortalama değer raporlanmıştır.



Şekil 3. 4. Titroline® 7500 KF su tayini cihazı

3.3.4.Çekme kopma mekanik test cihazı

Sentezlenen numunelerin mekanik özellikleri, malzemenin uygulama performansını doğrudan etkileyen kritik parametreler arasında yer almaktadır. Bu kapsamda, numunelerin çekme dayanımı, elastikiyet ve kopma uzaması gibi mekanik davranışları, DEVOTANS marka çekme-basma test cihazı kullanılarak detaylı şekilde incelenmiştir. Yapılan testler ASTM D412 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test sürecinde her bir numune dikkatlice cihazın çene sistemine yerleştirilmiş, belirli hız ve kontrollü ortam koşulları altında çekme kuvvetine maruz bırakılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan çekme-basma test cihazı ve test düzeneği, görsel olarak Şekil 3.4’te sunulmuştur.

Cihaz Özellikleri;

-Test hız ayarı : 0.001-500 mm/dk

-Duyarlılık : $\pm \%0,5$

-Hareket duyarlılığı : 0,001 mm

-Max. Kuvvet : 20kN

Analiz parametreleri;

-Test hızı : 500mm/dk.

-İki çene arası mesafe : 50mm

-Numune kalınlığı : 2mm

-Numune genişliği : 6 mm

-Numune toplam uzunluğu : 100 mm

-Çeneye sıkıştırılan kısım : 20 mm



Şekil 3. 5. Çekme kopma mekanik test cihazı

3.3.5.Pull off cihazı

Bu cihaz, Kaplama ya da film tabakasının alt yüzeye (örneğin metal, cam, plastik, beton) ne kadar kuvvetle tutunduğunu belirlemek için kullanılır. ASTM D4541 standardına uygun ölçüm yapılmıştır.

Özellik:

- Ölçüm Aralığı : 0,7–20 MPa (100–3000 psi)
- Doğruluk : $\pm$ %1 tam ölçek
- Dolly Boyutları : 10, 14, 20, 50 mm

Test Ekipmanı

- Pull-Off Tester
- Metal dolly (yüzeye yapıştırılan çekme başlığı)
- Yapıştırıcı (genellikle epoksi esaslı)

Yöntem

- Teste tabi tutulan örnekler m² de 1 kg olacak şekilde çeşitli yüzeylere (Beton, ahşap gibi) uygulandı.
- Uygulama sonrasında ürünler 7 gün (Sıcaklık: 23 ± 2 °C Bağıl nem: $\%50 \pm 5$) bekletilir.
- Kaplama yüzeyine uygun boyutta bir takoz (dolly) epoksi yapıştırıcı ile yapıştırılır. Tam kuruma için 24 saat beklenir.
- Cihazın çekme başlığı takozu (dolly) bağlanır.
- Hidrolik ya da mekanik sistemle dik yönde çekme kuvveti uygulanır.
- Kaplama yüzeyden ayrıldığında test durdurulur.
- Cihaz, bu ayrılma anında uygulanan maksimum kuvveti (MPa veya psi cinsinden) gösterir.
- Test Sonucu genellikle MPa (megapascal) cinsinden raporlanır.



Şekil 3. 6. Pull off cihazı

3.3.6.Viskozimetre

Rotasyonel viskozimetre ölçümleri ASTM D2196 standardına göre yapılmıştır.

- Cihaz Marka/Model: Brookfield AMETEK DV2T
- Ölçüm Aralığı :15-40.000.000 cP
- Hassasiyet: $\pm\%1$ ölçüm doğruluğu, $\pm\%0,2$ tekrar edilebilirlik

Yöntem

- Spindle (kanatçık) seçilir ve test edilecek sıvıya daldırılır.
- Cihaz, spindle'ı belirli bir hızda döndürerek sıvıya uygulanan torka (dirence) göre viskoziteyi hesaplar.
- Direnç ne kadar yüksekse, viskozite o kadar büyüktür.
- Ölçüm sırasında aynı anda:
 - Viskozite (cP veya mPa.s)
 - Tork (%)
 - Dönme hızı (RPM)
 - Zaman takip edilir.



Şekil 3. 7. Viskozimetre



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1.Prepolimerlerin Karakterizasyonu

Poliüretan prepolimer sentezinde %NCO (Serbest İzosiyanat Yüzdesi) tayini, reaksiyonun en kritik kontrol parametresidir. Bu değer, polimer zincirinin ucunda reaksiyona girmemiş halde bekleyen izosiyanat gruplarının ($N=C=O$) ağırlıkça oranını ifade eder.

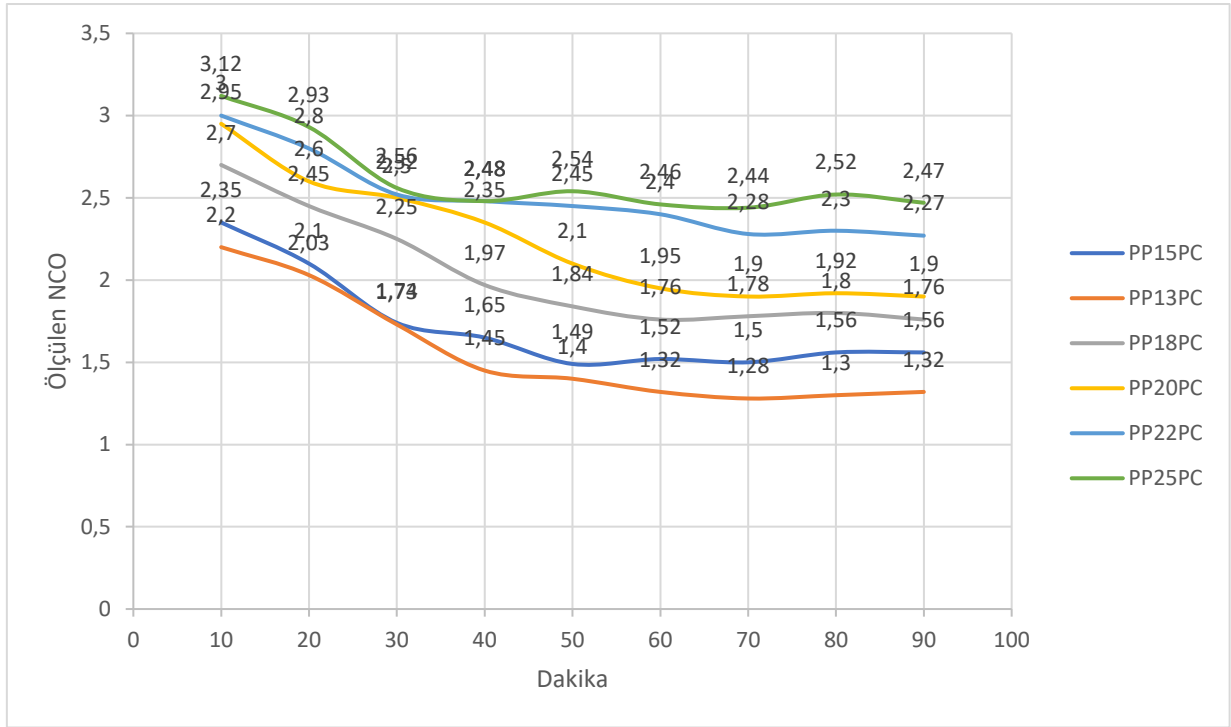
Prepolimer sentezinde, belirli bir miktar izosiyanat ve poliol reaksiyona sokulur. Hedeflenen bir teorik %NCO değeri vardır. Reaksiyon başladığında %NCO değeri maksimumdur. Süre ilerledikçe izosiyanat grupları poliolün hidroksil (-OH) grupları ile reaksiyona girerek üretan bağları oluşturur ve %NCO değeri düşmeye başlar. Numune alıp titrasyon yapıldığında ölçülen değer teorik değere eşitlendiğinde (veya çok yaklaştığında) reaksiyonun tamamlandığı anlaşılır ve böylece süreç sonlandırılır.

%NCO değeri ile viskozite ters orantılıdır. %NCO hedeflenen değer altına düşerse (reaksiyon gereğinden fazla ilerlerse), polimer zincirleri çok uzar, viskozite aşırı yükselir ve ürün jelleşebilir (kullanılamaz hale gelir).

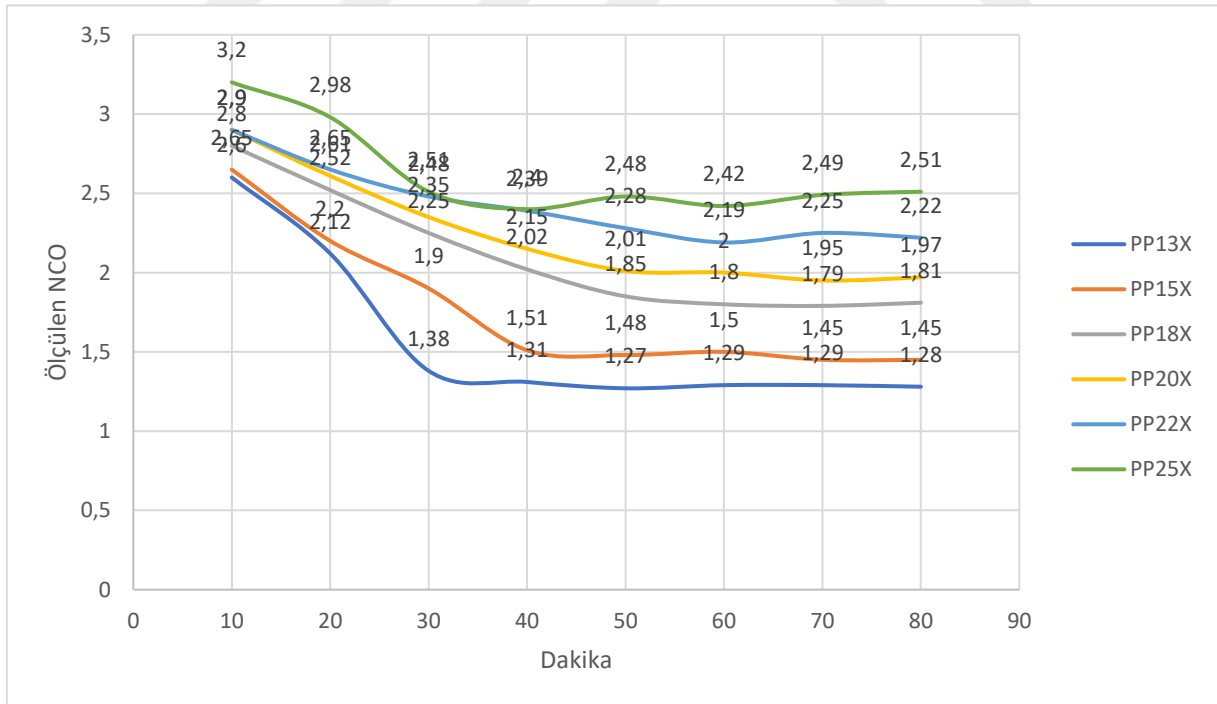
Prepolimer, daha sonra bir zincir uzatıcı ve/veya uç grup modifiye edici ile nihai ürüne dönüştürülecektir. %NCO oranı, son üründe kullanılacak zincir uzatıcı ve/veya uç grup modifiye edici miktarını (stokiyometriyi) doğrudan belirler. Yanlış %NCO değeri; hatalı karışım oranlarına, dolayısıyla da hedeflenen sertlik, esneklik ve mekanik dayanımın elde edilememesine neden olur.

Eğer %NCO değeri beklenenden çok daha hızlı düşüyorsa, ortamda istenmeyen nemin olduğu veya sıcaklığın çok yüksek olduğu anlaşılabilir. Bu durum, üreticinin prosesi düzeltilmesi için erken uyarı sistemidir.

Yukarıda özetlenen hususlarda gerçekleşen reaksiyonun kontrolü amacıyla reaksiyon ortamından belirli zaman aralıkları ile numuneler alınmış ve ilgili numunelerin %NCO sayıları titrimetrik olarak tayin edilmiştir. Propilen karbonat ilave edilen ve edilmeyen reaksiyonlardan elde edilen %NCO sayılarının zamana bağlı olarak değişimleri gösteren grafikleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de verilmektedir.



Şekil 4. 1. Propilen karbonat içeren sentezlerden alınan örneklerin %NCO sayılarındaki zamana bağlı değişim.



Şekil 4. 2. Propilen karbonat içermeyen sentezlerden alınan örneklerin %NCO sayılarındaki zamana bağlı değişim.

Her iki grafikte de tüm sistemlerde NCO değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Bu azalma, izosiyanat gruplarının poliolün hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek tüketildiğini ve poliüretan zincir oluşumunun ilerlediğini göstermektedir.

Propilen karbonat (PC) içeren reaksiyonlarda ilk 40 dakikalık bölümünde, PC içermeyen reaksiyonlarda ise ilk 30 dakikalık periyotta belirgin bir NCO azalımı gözlenmektedir, bu dönem, sistemdeki reaktivitenin en yüksek olduğu bölgeyi temsil etmektedir.

Süreçte PC içeren reaksiyonlardaki örneklerde ilk 40 dakikalık periyottan sonra NCO sayılarının sabitlenmeye başladığı, aynı eğilimin ise PC içermeyen reaksiyonlarda ise ilk 30 dakikalık periyottan sonra NCO sayılarının sabitlenmeye başladığı görüldüğü tespit edilmiştir. Ayrıca PC içeren reaksiyonlardaki örneklerin tamamına ait %NCO değerlerinin 40.dakikadan sonra, PC içermeyen reaksiyonlardaki örneklerin ise tamamına ait %NCO değerlerinin 50.dakikadan sonra deneysel hata kaynaklı küçük değişimler içerdiği, yani pratikte artık değişmeden sabit kaldığı gözlenmiştir.

PC içermeyen örneklerin sabit NCO değerlerine PC içeren örneklere kıyasla daha erken erişmesinin, ortamda seyreltici fonksiyonu gösteren PC nin olmayışı, böylece reaksiyona giren -NCO ve -OH gruplarının çok daha kolay ve hızlı bir şekilde birbirleri ile etkileşime girebilmesinden kaynaklandığı kolaylıkla ifade edilebilmektedir.

Propilen karbonat içeren örneklere ait Şekil 4.1'deki grafikte en yüksek %NCO başlangıç değeri PP25PC örneğinde ($\sim\%3,1$), en düşük %NCO başlangıç değeri ise PP13PC örneğinde ($\sim\%2,2$) gözlenmiştir. Propilen karbonat içermeyen örneklere ait Şekil 4.2'deki grafikte ise benzer şekilde PP25X ve PP22X örneklerinin başlangıç NCO değerleri diğer serilere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, prepolimer sentezinde kullanılan IPDI miktarıyla doğrudan ilişkilidir; IPDI oranı yükseldikçe sistemdeki serbest NCO gruplarının başlangıçta daha fazla olması beklenmektedir.

Her iki grafikte de düşük IPDI içeriğine sahip seriler (PP13-PC/PP13-X ve PP15-PC/PP15-X) hızlı bir NCO tüketimi göstermektedir. Bu durum, izosiyanat gruplarının poliol ile reaksiyona daha kolay ve hızlı girmesi, zincir uzamasının erken aşamada kısmi olarak küçük zincirler oluşturacak şekilde gerçekleşmesiyle açıklanabilmektedir. Reaksiyon ilerledikçe artan moleküler ağırlık ve buna bağlı viskozite, ilerleyen dakikalarda -NCO ve -OH fonksiyonaltelerinin birbirleri ile olana etkileşimini zorlaştırması nedeniyle reaksiyon hızının düşmesine yol açmaktadır. Buna karşın IPDI oranı daha yüksek olan PP22 ve PP25 serilerinde NCO azalımının daha yavaş gerçekleştiği ve 60. dakikadan sonra eğrilerin

neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum, yüksek başlangıç NCO içeriğine sahip sistemlerde reaksiyonun daha yavaş ilerlediğini ve izosiyanat gruplarının daha geç tüketildiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 birlikte değerlendirildiğinde, tüm prepolimer sistemlerinde NCO değerinin zamanla azaldığı ve yaklaşık 40. dakikadan sonra reaksiyon hızının belirgin şekilde düştüğü tespit edilmiştir. Başlangıç NCO miktarının artması, prepolimer bileşimindeki IPDI oranının yükselmesiyle uyumlu biçimde artmaktadır. NCO değerinin üç ardışık ölçümde sabit kalması reaksiyonun sonlandığını, prepolimer yapısının kararlı hâle geldiğini ve hedeflenen NCO içeriğine başarıyla ulaşıldığını doğrulamaktadır. Bu sonuçlar, ön polimerizasyon reaksiyonunun kontrollü ve verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 4. 1.Sentezlenen prepolimerlerin tespit edilen %NCO ve viskozite değerleri

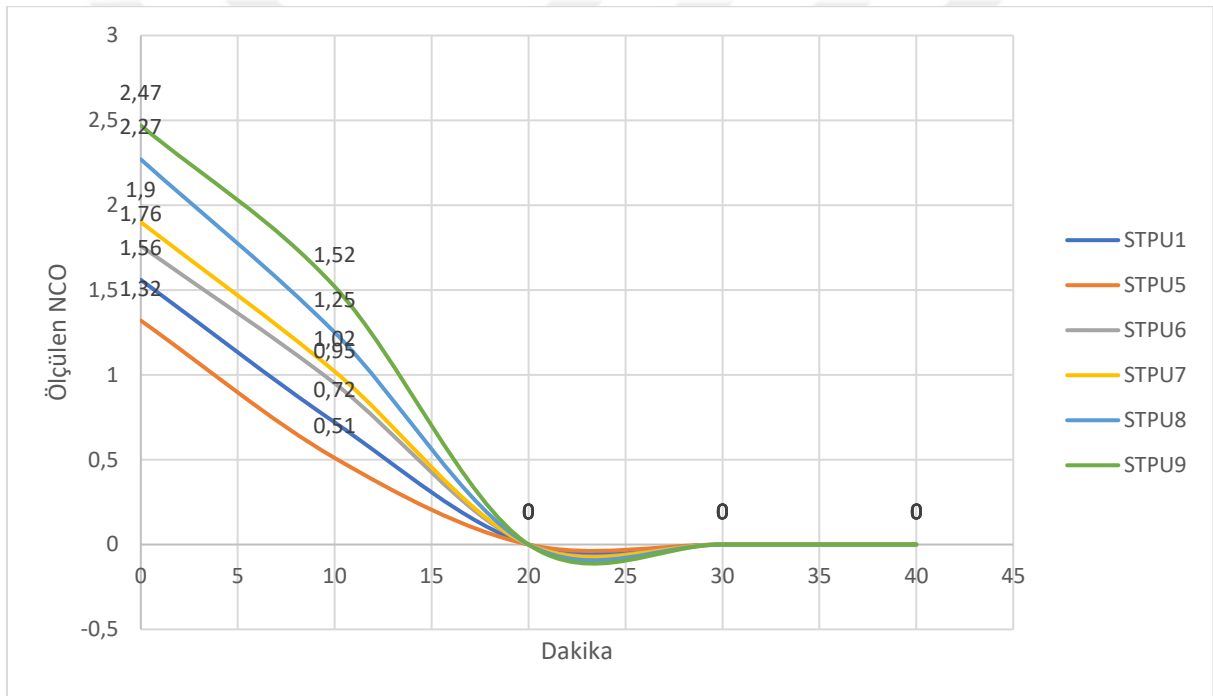
KOD	% NCO	VİSKOZİTE (mPa.s)
PP13X	1,28	357000
PP15X	1,45	270000
PP18X	1,81	166000
PP20X	1,97	127000
PP22X	2,22	112000
PP25X	2,51	60400
PP13PC	1,32	5600
PP15PC	1,56	3520
PP18PC	1,76	3720
PP20PC	1,90	3580
PP22PC	2,27	3050
PP25PC	2,47	2370

Tablo 4.1’de, farklı NCO:OH oranlarında sentezlenen prepolimerlerin ölçülen %NCO ve viskozite değerleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, NCO içeriği arttıkça viskozite değerinin belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, sistemdeki serbest izosiyanat grubu miktarının artmasıyla birlikte zincir uzamasının sınırlanması ve ortalama molekül ağırlığının düşmesiyle ilişkilidir. Düşük NCO oranına sahip prepolimerlerde (örneğin PP13X, %1,28 NCO) uzun zincir oluşumu nedeniyle viskozite yüksek (357.000 mPa.s) iken, yüksek NCO içeriğine sahip prepolimerlerde (PP25X, %2,51 NCO) zincir uzunluğu kısalmış ve viskozite 60.400 mPa.s seviyesine kadar azalmıştır.

Propilen Karbonat (PC) ilavesi yapılan örneklerde (PP13PC–PP25PC), viskozite değerleri X serisine göre oldukça düşüktür. Bu durum, PC’nin zincirler arası etkileşimleri azaltarak sistemin akışkanlığını artırmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda NCO değerlerinin PC ilavesiyle çok fazla değişmemesi, PC’nin kimyasal yapıdan ziyade prepolimerlerin reolojik özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

4.2.Silan Uçlu Poliüretanların Karakterizasyonu

Şekil 4.2’de, farklı STPU numunelerinde aminosilan ilavesi sonrası NCO (izosiyanat) değerlerinin zamana bağlı değişimi görülmektedir. Tüm numunelerde başlangıçta ölçülen NCO değerleri yüksek olup reaksiyon ilerledikçe NCO miktarında belirgin bir düşüş gözlenmektedir.



Şekil 4. 3. Farklı aminosilanlar kullanılan sentezlerden alınan örneklerin %NCO sayılarındaki zamana bağlı değişim.

İlk 10 dakika içerisinde tüm sistemlerde NCO’nun yaklaşık %50–70 arasında azaldığı görülmektedir. Bu hızlı azalma, silanın izosiyanatla yüksek reaktiviteye sahip olduğunu ve reaksiyonun ilk aşamada yoğun bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu süre içerisinde gruplar arasında küçük farklar görülse de tüm örneklerde eğilim benzerdir. 20. dakikadan sonra tüm eğriler 0 değerine yaklaşmakta ve 20–25. dakikalar arasında tamamen tükenmektedir. Bu durum, silan ile NCO arasındaki reaksiyonun yaklaşık 20 dakikada tamamlandığını işaret etmektedir. 20. dakikadan sonra NCO değerlerinin değişmemesi,

sistemde artık reaktif izosiyanat grubunun kalmadığını ve reaksiyonun sona erdiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, aminosilanın izosiyanat gruplarıyla oldukça hızlı bir şekilde reaksiyona girdiği ve NCO içeriğini kısa sürede azalttığı görülmüştür. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında NCO miktarının büyük oranda tüketilmesi, sistemdeki etkileşimin yüksek reaktiviteyle gerçekleştiğini göstermektedir. Yaklaşık 20–25 dakika sonunda ise tüm numunelerde ölçülebilir düzeyde NCO kalmaması, reaksiyonun tamamen sonlandığını ortaya koymaktadır. Bu bulgular, kullanılan silan türünün NCO reaktivitesini etkin biçimde durdurmak için uygun ve yeterli olduğunu açıkça göstermektedir.

Tablo 4.2’de ise, sentezlenen silan uçlu poliüretan örneklerinin viskozite, görünüm ve sertlik değerleri verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, NCO içeriği ve buna bağlı kullanılan aminosilan miktarı arttıkça sistemin sertlik eğilimi belirginleşmiştir. Düşük NCO içeriğine sahip STPU5 örneği daha yumuşak bir yapı sergilerken (41 Shore A), yüksek NCO içeriğine sahip STPU9 örneğinde sertlik değeri 55’e ulaşmıştır.

Tablo 4. 2. Sentezlenen silan uçlu poliüretan örneklerinin viskozite, görünüm ve Shore A sertlik değerleri

KOD	VİSKOZİTE (mPa.s)	GÖRÜNÜM	SERTLİK (Shore A)
STPU1	5500	Şeffaf	43
STPU2	313000	Şeffaf	-
STPU3	201000	Şeffaf	-
STPU4	Jelleşme görüldü	Jelleşme görüldü	-
STPU5	33800	Şeffaf	41
STPU6	6480	Şeffaf	49
STPU7	7020	Şeffaf	50
STPU8	4570	Sarımsı	52
STPU9	4500	Sarımsı	55
DESMOSEAL S XP 2749	5870	Şeffaf	45

STPU serilerinin viskozite değerleri incelendiğinde, Desmoseal S 2749 ticari muadil ürününün viskozite aralığı (4.400–5.800 mPa.s) referans alınmıştır. Elde edilen STPU numunelerinin çoğunda bu aralığa yakın viskozite değerleri ölçülmüş olup, sistemlerin endüstriyel seviyede işlenebilir ve uygun akışkanlıkta oldukları görülmektedir.

Görünüm açısından, sentezlenen ürünlerin büyük çoğunluğunun şeffaf yapıda olduğu belirlenmiştir. Şeffaflık, homojen karışımın ve başarılı silan sonlandırmanın göstergesi olarak

değerlendirilmektedir. Sadece yüksek NCO içeriğine sahip bazı numunelerde hafif sarımsı ton gözlenmiş olup, bu durum muhtemelen artan izosiyanat konsantrasyonuna bağlı yan reaksiyonlardan kaynaklanmıştır.

Diğer taraftan, APTMS ve APTES kullanılan STPU2 ve STPU3 örneklerinde viskozite değerleri sırasıyla 313000 mPa.s ve 201000 mPa.s olarak ölçülmüş, bu değerler ürünün kullanılabilirliğini zorlaştıracak düzeyde yüksek çıkmıştır. DAMO ile hazırlanan STPU4 örneği ise reaksiyon sonrası jelleşme göstermiştir ve bu nedenle teknik değerlendirmeye dahil edilememiştir.

Elde edilen bulgular, kullanılan aminosilan türünün uçlandırma reaksiyonunun ilerleyişi ve nihai ürünün reolojik özellikleri üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, BAPTMS, kontrollü reaktivitesi ve ürün stabilitesi nedeniyle sistemde tercih edilecek aminosilan bileşiği olarak öne çıkmıştır.

Sonuç olarak, NCO içeriği ve aminosilan modifikasyon derecesi hem prepolimerlerin viskozitesi hem de nihai STPU ürünlerinin sertlik ve görünüm özellikleri üzerinde belirleyici olmuştur. Artan NCO oranı sistemin sertliğini artırırken, uygun miktarda Propilen Karbonat ve aminosilan sonlandırma kontrolü, hedeflenen endüstriyel standartlara (viskozite: 4.400–5.800 mPa.s; Shore A: 45; görünüm: şeffaf) uygun yapıştırıcı özelliklerinin elde edilmesini sağlamıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, STPU1 numunesinin ticari referans ürün Desmoseal S XP 2749 ile reolojik ve mekanik özellikler açısından en yüksek uyumu gösterdiği belirlenmiştir. STPU1 numunesinin viskozite değeri (5500 mPa.s), hedef aralık olan 4400–5800 mPa.s değerleriyle uyumlu olup, şeffaf görünüm ve 43 Shore A sertlik değeriyle endüstriyel standartlara oldukça yakındır. Bu bulgu, STPU1 formülasyonunun kontrollü NCO oranı ve uygun aminosilan sonlandırma koşulları sayesinde dengeli bir polimer ağ yapısı oluşturduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, STPU1 kodlu örnek, propilen karbonat katkılı sistemler arasında Desmoseal S XP 2749 ürününe en yakın performansa sahip sentez olarak değerlendirilmiştir.

Bu bulgular, yalnızca kullanılan aminosilan tipinin değil, aynı zamanda miktarının ve NCO seviyesinin birlikte optimize edilmesinin, ürün performansı açısından kritik önemde olduğunu ortaya koymaktadır. Gereğinden fazla reaktif uç grubu, silan aşırı tüketimine, sararmaya ve düşük esnekliğe yol açarken; yetersiz uç reaktivitesi ise viskozite artışı ve yetersiz kürleşme gibi olumsuzluklara neden olabilmektedir. Bu nedenle, her iki parametrenin dengeli tutulduğu

bir sistem, hem üretim açısından sürdürülebilir hem de performans açısından üstün özellikler göstermektedir.

Aynı aminosilan tipi (örneğin BAPTMS) kullanılarak hazırlanan formülasyonlarda, sistem performansının optimize edilmesi amacıyla silan miktarının ayarlanması, prepolimerin %NCO içeriği, nihai ürünün viskozitesi ve mekanik özellikleri birlikte değerlendirilmiştir.

Aminosilan bileşiğindeki amin grubu, sentezlenen prepolimerdeki izosiyanat ($-NCO$) uç grupları ile 1:1 molar oranda reaksiyona girdiğinden, kullanılacak aminosilan miktarı doğrudan prepolimerin %NCO değeri ile ilişkilidir. NCO içeriği arttıkça, aminosilan ihtiyacı da orantılı şekilde artmaktadır. Ancak bu durum, uygulama ve performans açısından bazı olumsuzluklar yaratabilmektedir.

Yüksek NCO içeriğine sahip prepolimerler, daha reaktif olmalarına rağmen kürlenme sonrası sararma eğilimi yüksektir. Bu, özellikle dış cephe ve saydam kaplama uygulamaları için istenmeyen bir durumdur. Mekanik olarak, yüksek NCO oranı elastikiyeti azaltır; çekme dayanımı artsa da kopma uzaması düşer ve ürün daha kırılgan hale gelir. Fazla NCO grubu, daha fazla aminosilanla reaksiyona gireceğinden maliyet artışına yol açar. Ayrıca reaksiyonun hızlı ilerlemesi, viskozite kontrolünü zorlaştırabilir ve uygulama süresini kısaltabilir.

Öte yandan, düşük NCO içeriği, daha az aminosilanla uçlandırma imkânı sunar ve böylece, sararma azalır, renk stabilitesi sağlanır, nihai ürünün esnekliğini artar, reaksiyonun daha kontrollü ilerlemesine olanak verir.

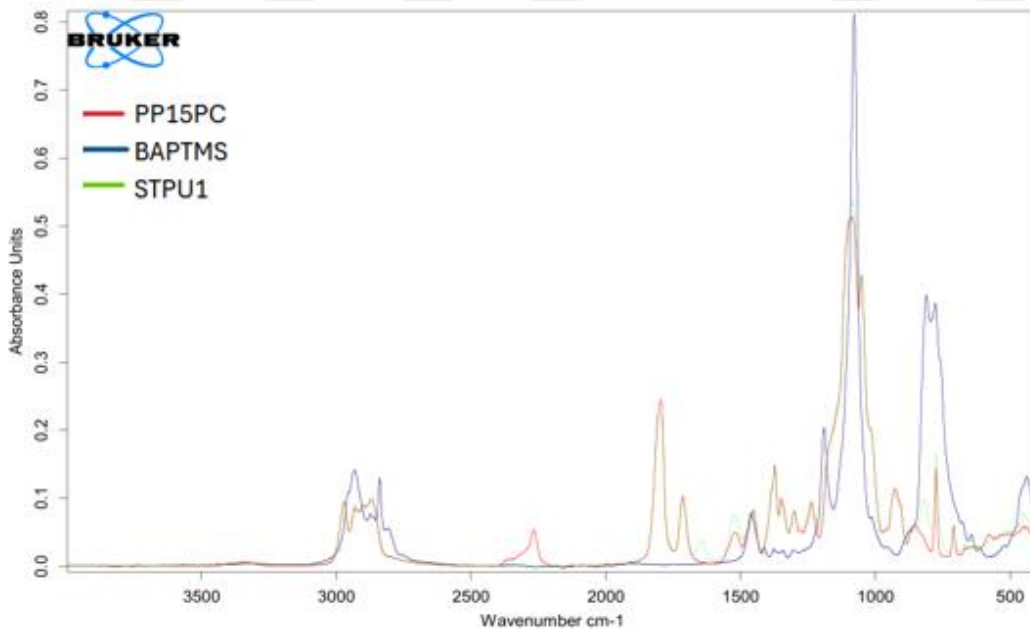
Ancak dikkat edilmesi gereken bir denge vardır. Prepolimerin NCO içeriği çok düşük olduğunda, viskozite belirgin şekilde artar. Çünkü zincir uçlarının reaktivitesi azaldıkça, sistem akışkanlığını kaybetmeye başlar. Uygulamada kullanılan tek bileşenli poliüretan yapıştırıcılarda ise ideal viskozite aralığı genellikle 5000–15000 mPa·s olarak kabul edilir. Bu nedenle hem prepolimerin hem de aminosilanlanmış son ürünün viskozitesi bu aralıkta kalmalıdır.

Bu çalışmada yapılan optimizasyon ile %1,5 civarında NCO içeren, orta reaktivitede bir prepolimer (PP15PC) seçilmiş, PP15PC kodlu örneklerin uç grupları farklı aminosilanlar kullanılarak modifiye edilmiş, bu prepolimerin BAPTMS ile aminosilanlanması sonucunda hazırlanan STPU1 örneği, istenen viskozite aralığında kalmış ve aynı zamanda yüksek şeffaflık, düşük sararma potansiyeli ve uygun mekanik performans (çekme-uzama dengesi) göstermiştir

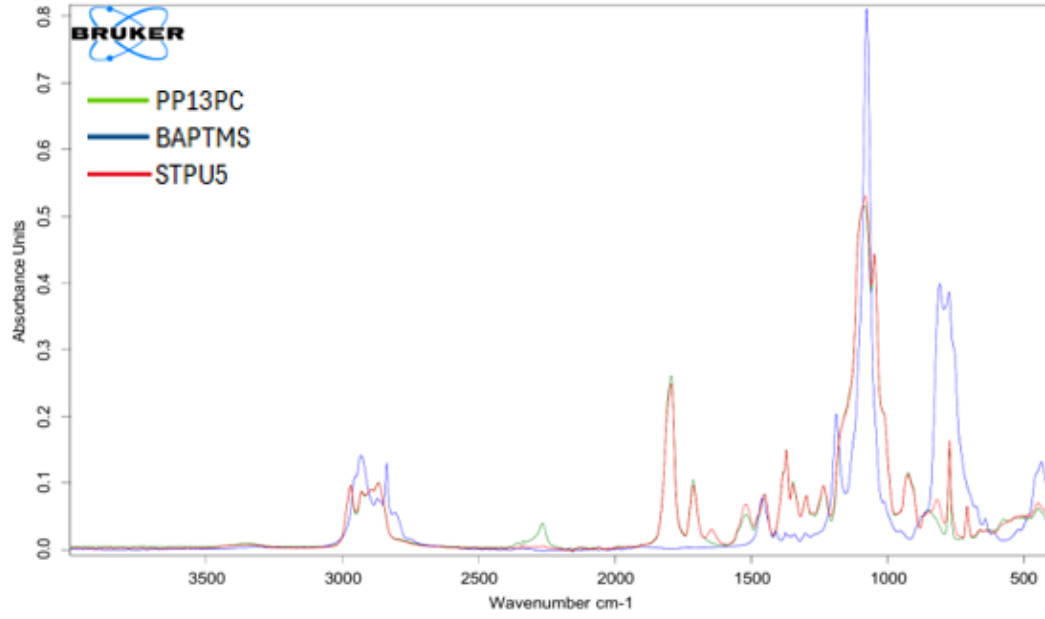
4.3.Yapısal Karakterizasyon

Bu çalışmada farklı NCO oranlarına sahip altı adet prepolimer (PP13PC, PP15PC, PP18PC, PP20PC, PP22PC ve PP25PC) BAPTMS ile reaksiyona sokularak uç gruplarının kapatılması amaçlanmıştır. FT-IR analizleri, prepolimerlerde başlangıçta mevcut olan izosiyanat uç gruplarının reaksiyon sonrasında tamamen tüketilip tüketilmediğinin doğrulanması için kullanılmıştır. Bu amaçla her prepolimerin spektrumu, aynı reaksiyon sonrası elde edilen ilgili STPU örneği ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.4–4.9).

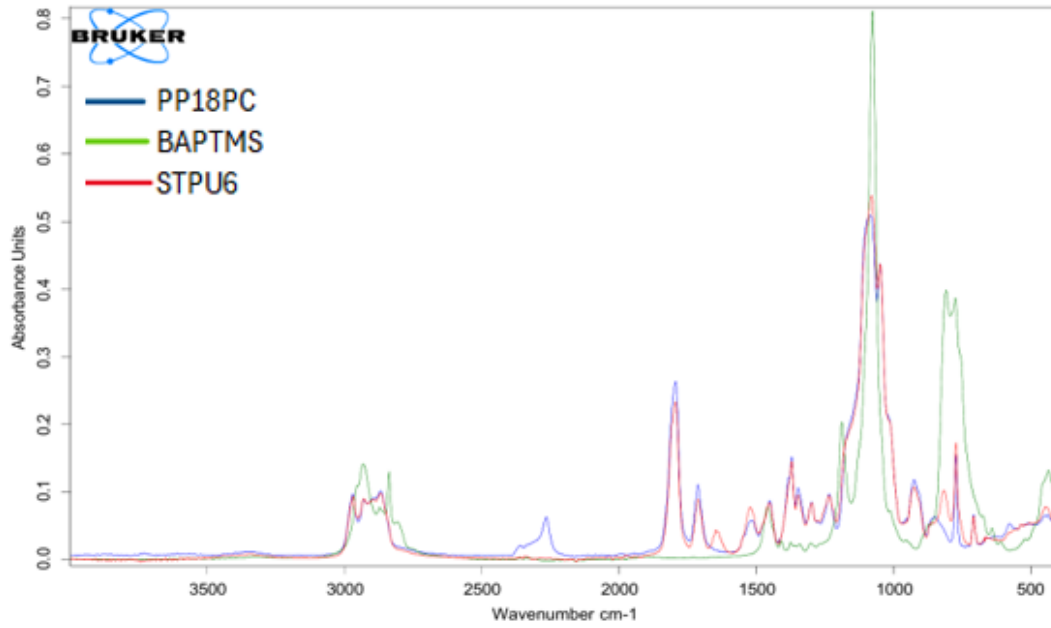
İzosiyanat gruplarına özgü karakteristik pik $2270\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ civarında yer almakta olup, prepolimerlerde bu bandın belirgin olduğu görülmektedir. Ancak altı spektrumun tamamında, BAPTMS ile reaksiyon sonrası elde edilen STPU yapılarında bu bandın tamamen ortadan kalktığı net şekilde gözlenmektedir. NCO bandının kaybolması, prepolimer zincirlerinin uçlarındaki izosiyanat gruplarının BAPTMS'in amin fonksiyonları ile reaksiyona girerek üre bağları (--NH--CO--NH--) oluşturduğunu ve reaksiyon bitiminde serbest NCO grubu kalmadığını açık biçimde göstermektedir.



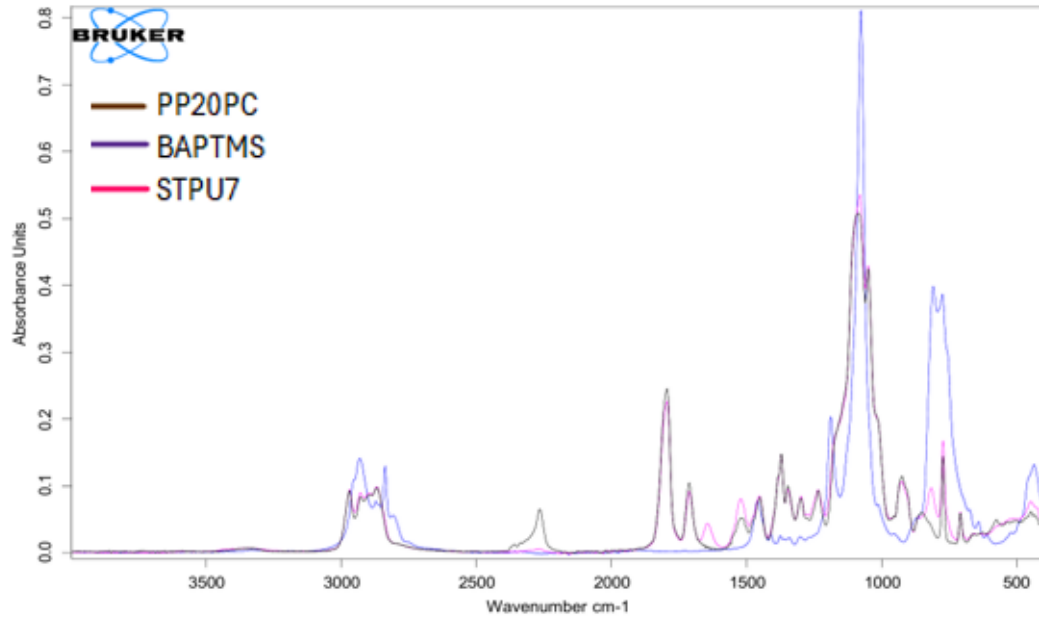
Şekil 4. 4. BAPTMS, PP15PC ve STPU1 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.



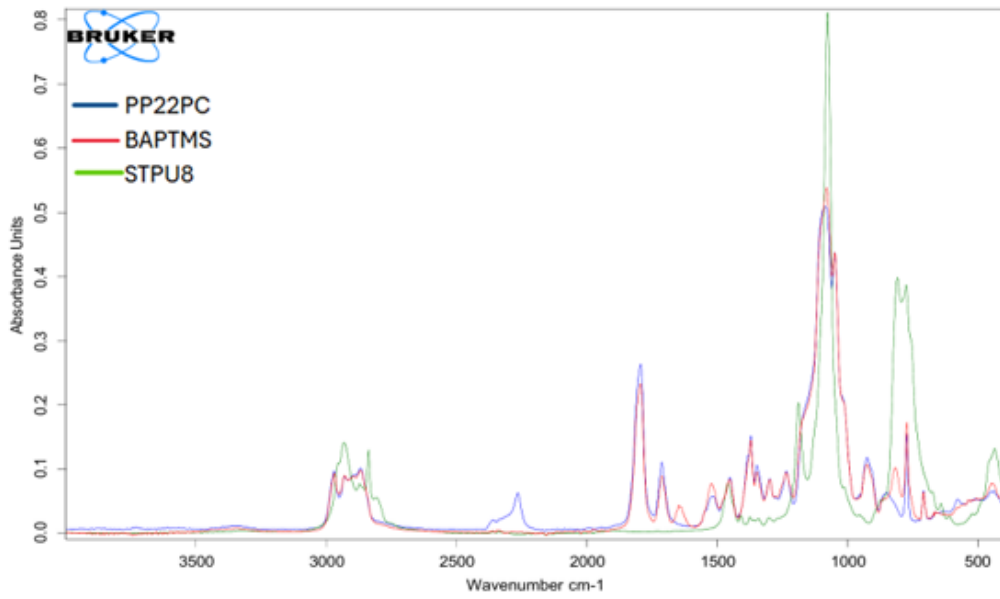
Şekil 4. 5. BAPTMS, PP13PC ve STPU5 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.



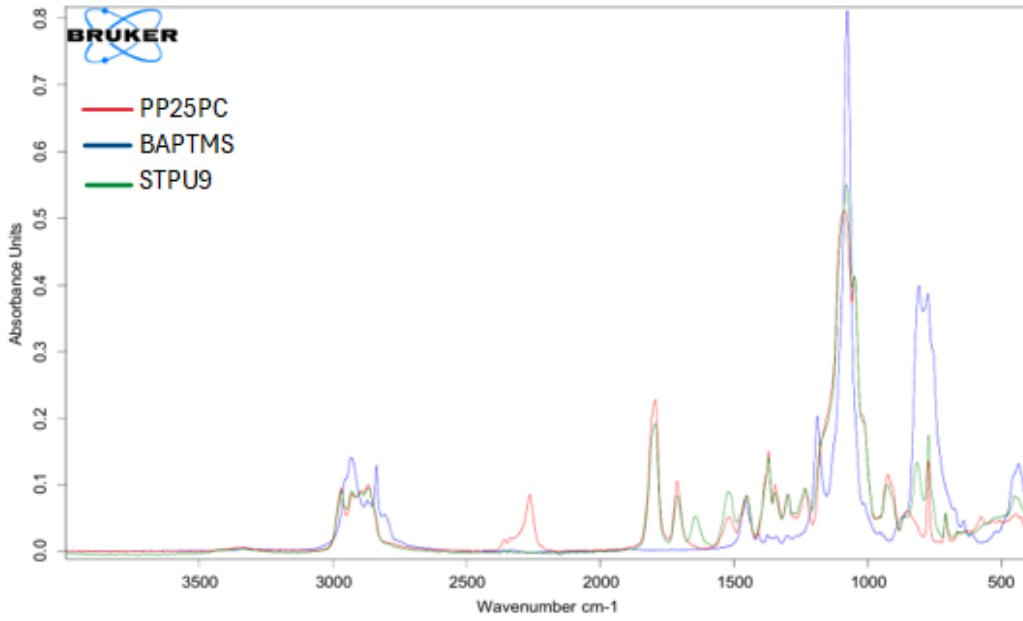
Şekil 4. 6. BAPTMS, PP18PC ve STPU6 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.



Şekil 4. 7. BAPTMS, PP20PC ve STPU7 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.



Şekil 4. 8. BAPTMS, PP22PC ve STPU8 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.

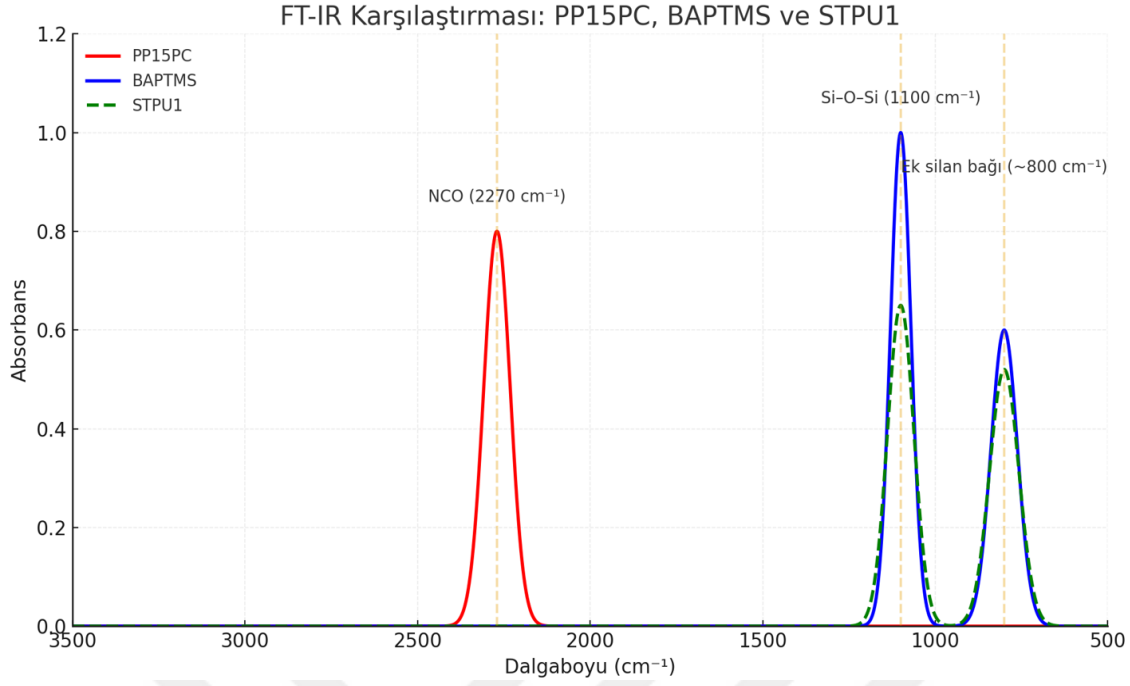


Şekil 4. 9. BAPTMS, PP25PC ve STPU9 kodlu örneklere ait FTIR spektrumu.

STPU örneklerinde 2270 cm^{-1} civarındaki izosiyanat bandının tamamen kaybolması, NCO uç gruplarının BAPTMS ile reaksiyona girerek tüketildiğini göstermektedir. Buna ek olarak N-H ($3320\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) ve üre C=O ($1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) bantlarının belirginleşmesi, reaksiyonun başarıyla gerçekleştiğini doğrulamaktadır."BAPTMS'in prepolimer zincirlerine başarıyla bağlandığını ve poliüretan yapısının kimyasal bütünlüğünün korunduğunu göstermektedir.

Farklı NCO oranlarına sahip altı prepolimer kullanılmış olmasına rağmen, tüm STPU örneklerinde NCO bandının tamamen kaybolması, BAPTMS'in tüm sistemlerde izosiyanat uçlarını eksiksiz biçimde kapattığını güçlü bir şekilde kanıtlamaktadır. Ayrıca spektrumlar arasında yalnızca beklenen küçük şiddet değişimleri ve pik kaymaları görülmüş olup bunlar da BAPTMS ile oluşan yeni üre segmentlerinin doğal etkileridir.

Sonuç olarak Şekil 4.4–4.9'da verilen tüm FT-IR spektrumları birlikte değerlendirildiğinde, başlangıç prepolimerlerin NCO uç gruplarının BAPTMS ile tamamen reaksiyona girdiği, serbest NCO grubu kalmadığı ve istenen STPU yapılarının başarıyla elde edildiği bilimsel olarak doğrulanmıştır.



Şekil 4. 10. PP15PC, BAPTMS ve STPU1 örneklerinin FT IR spektrumları üzerinden karakteristik pik karşılaştırması.

Sonuç olarak FT-IR spektrumları aminosilan modifikasyonunun başarıyla gerçekleştiğini doğrulamaktadır. NCO pikinin yokluğu ve aminosilan yapısından kaynaklı özgü yeni piklerin ortaya çıkması, polimer zincirinin uçlarının silan ile kapandığını ve yüzey fonksiyonelliğinin kazandırıldığını göstermektedir

4.4.Ürünlerin Performans Karakterizasyonları

STPU serisinden toplam altı prepolimer ile formülasyon hazırlanmıştır. Ürün seçiminde hedeflenen uygulama şartları (şeffaf görünüm ve işlemeye uygun viskozite aralığı) dikkate alınmıştır. Bu kapsamda;

STPU2 (313 000 mPa.s) ve STPU3 (201 000 mPa.s), viskozite değerlerinin çok yüksek olması nedeniyle işlenebilirliği ve dolgu dağılımını olumsuz etkileyebileceği gerekçesiyle çalışma kapsamı dışında bırakılmıştır.

STPU4 ise sentez sonrası jelleşme gözlemlendiğinden (akış göstermemesi ve reaktif stabilitenin yetersizliği) dahil edilmemiştir.

Deneyler, seçilen STPU1 (5500 mPa.s, şeffaf), STPU5 (19 500 mPa.s, şeffaf), STPU6 (6480 mPa.s, şeffaf), STPU7 (7020 mPa.s, şeffaf), STPU8 (4570 mPa.s, sarımsı) ve STPU9 (4500 mPa.s, sarımsı) kodlu sentezlenen ürünler ve muadil ticari ürün kullanılarak yürütülmüştür.

Mamul ürünlerin aderans performansı, Defelsko marka pull-off cihazı ile beton ve ahşap substrat üzerinde ölçülmüştür. Değerlendirme piyasadaki muadil ticari ürün ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir. Böylece formülasyonların saha koşullarına benzer ortamda çekme aderansı bakımından göreceli performansı ortaya konmuştur. Örnekler için belirlenen sonuçlar Tablo 4.3 te verilmiştir.

Tablo 4. 3. Numunelerin yapışma dayanımının ticari ürünle karşılaştırılması

	Betona Yapışma Mukavemeti (MPa)	Ahşaba Yapışma Mukavemeti (MPa)
MAMUL 1	1,58	0,98
MAMUL 2	1,34	1,10
MAMUL 3	1,45	0,80
MAMUL 4	1,45	0,88
MAMUL 5	1,49	0,50
MAMUL 6	1,86	0,72
MAMUL 7 (Tic. Ref.)	1,60	1,10

Numunelerin betona yapışma dayanımları 1,34–1,86 MPa aralığında değişmektedir. En yüksek değer 1,86 MPa ile Mamul 6’da, en düşük değer ise 1,34 MPa ile Mamul 2’de elde edilmiştir. Referans ürün olan Mamul 7’nin betona yapışma dayanımı 1,60 MPa’dır. Bu durum, bazı numunelerin referans ürünle benzer performans gösterdiğini, hatta Mamul 6 örneğinde olduğu gibi daha yüksek dayanım sağlayabildiğini göstermektedir. Genel olarak tüm numunelerde beton yüzeye yapışmanın stabil ve kabul edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir.

Ahşap yüzeye yapışma dayanımları 0,50–1,10 MPa aralığında değişmektedir. En yüksek değer 1,10 MPa ile Mamul 2 ve Mamul 7’de, en düşük değer ise 0,50 MPa ile Mamul 5’te ölçülmüştür. Ahşap yüzeye yapışma değerlerinin beton yüzeye kıyasla daha düşük olması, ahşabın lifli ve emici yapısına bağlı olarak yüzey etkileşiminin zayıflamasından kaynaklanmaktadır. Referans ürün olan Mamul 7’nin ahşaba yapışma değeri 1,10 MPa ile en yüksek değerler arasında yer almış, bu da ticari STPU ürününün ahşap yüzeylerde daha başarılı performans gösterdiğini ortaya koymuştur.

Genel olarak değerlendirildiğinde, numunelerin beton yüzeye yapışma performanslarının ahşap yüzeye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, yüzey enerjisi ve alt tabakanın emicilik özelliklerinin yapışma davranışı üzerindeki belirleyici rolünü ortaya

koymakta olup literatürde belirtilen eğilimlerle uyumludur. Ahşap yüzeylerde bazı numunelerde düşük dayanım değerleri elde edilmiş olup özellikle Mamul 5'in performansı yetersiz bulunmuştur.

Referans ürün olan Mamul 7 (ticari STPU), her iki yüzey türünde de yüksek ve dengeli performans sergilemiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Mamul 1'in beton ve ahşap yüzeylerde gösterdiği yapışma dayanımlarının referans ürün Mamul 7'ye oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Mamul 1'in beton üzerindeki dayanımı (1,58 MPa), referans ürün olan Mamul 7'nin değerine (1,60 MPa) son derece yakın olup; ahşap yüzey üzerindeki dayanımı (0,98 MPa) da Mamul 7'nin performansına (1,10 MPa) benzer seviyededir. Bu bulgu, Mamul 1'in formülasyonunun genel yapışma karakteristiği açısından ticari STPU ürününe en yakın numune olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, numuneler içerisinde özellikle Mamul 1'in, hem beton hem de ahşap yüzeylerde referans ürüne yakın performans göstermesi nedeniyle öne çıktığı söylenebilir. Buna karşın bazı numunelerde özellikle ahşap yüzeylerde belirgin performans düşüşleri gözlenmiş olup, bu durum formülasyon optimizasyonunun özellikle ahşap uygulamaları açısından geliştirilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Bu çalışmada STPU yapılarının her biri, farklı NCO miktarına sahip prepolimerlerden (PP13PC–PP25PC) sentezlenmiş olup STPU'nun kimyasal yapısı, nihai ürünün mekanik performansını doğrudan etkilemiştir. Referans ürün olan Mamul 7 ile ve sentezlenen STPU örneklerine (Mamul 1–6) ait Kopma Mukavemeti ve % Uzama değerleri Tablo 4.4 de verilmektedir. Değerlerin karşılaştırılması, prepolimer NCO içeriği arttıkça nihai ürün özelliklerinde belirgin değişiklikler olduğunu göstermektedir.

Tablo 4. 4. Numunelerin % uzama ve kopma mukavemeti değerleri

	% Uzama	Kopma Mukavemeti (MPa)
MAMUL 1	85	1,17
MAMUL 2	173	1,23
MAMUL 3	72	1,24
MAMUL 4	68	1,25
MAMUL 5	50	1,13
MAMUL 6	41	1,21
MAMUL 7 (Tic. Ref.)	87	1,13

Tüm numunelerde % uzama değerleri %41 ile %173 arasında değişmiştir. En yüksek uzama değerinin Mamul 2’de (%173) elde edilmesi, bu üründe kullanılan STPU5’in (PP13PC kaynaklı) daha düşük NCO içeriğine sahip bir prepolimerden üretildiğini göstermektedir. Düşük NCO içeriği daha uzun zincirli ve daha esnek segmentlerin oluşmasına olanak sağlar; bu nedenle Mamul 2 en yüksek elastikiyet değerine ulaşmıştır.

Buna karşılık, NCO içeriği daha yüksek olan prepolimerlerden (ör. PP22PC → STPU8 ve PP25PC → STPU9) üretilen Mamul 6 ve Mamul 5’te uzama değerlerinin daha düşük çıkması (%41 ve %50) zincir sertliğinin arttığını ve elastik deformasyon kapasitesinin azaldığını düşündürmektedir. Bu durum, NCO oranı arttıkça STPU’nun daha görece sert bir yapı oluşturmasıyla uyumludur.

Genel olarak değerlendirildiğinde, prepolimerdeki NCO içeriği düştükçe uzama artmış, NCO içeriği yükseldikçe uzama azalmıştır. Bu eğilim, segmental hareketlilik ve zincir esnekliği açısından beklenen bir sonuçtur.

Kopma Mukavemeti değerleri tüm mamullerde 1.13–1.25 MPa aralığında birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu durum, kullanılan STPU varyantının elastikiyeti etkilediği hâlde, malzemenin temel dayanım özelliklerine belirgin bir etki etmediğini göstermektedir.

En yüksek Kopma Mukavemeti değerlerinin Mamul 3 (1.24 MPa) ve Mamul 4 (1.25 MPa) tarafından elde edilmesi, bu ürünlerde kullanılan STPU6 (PP18PC) ve STPU7 (PP20PC) yapılarının optimum segmental sertlik–esneklik dengesini sağladığını göstermektedir. Bu iki prepolimer, NCO içeriği çok düşük veya çok yüksek olmayan orta seviyeli yapılar olduğundan, mekanik dayanımı destekleyen daha dengeli bir poliüretan ağı oluşturmaktadır.

Bu sonuçlar, STPU sentezinde kullanılan prepolimerin NCO içeriğinin nihai ürün esnekliği üzerinde belirleyici, dayanım üzerinde ise sınırlı bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda farklı %NCO değerlerine sahip poliüretan prepolimerler IPDI ve PPG2000 monomerleri kullanılarak başarı ile sentezlendi. Seçili sentezlerde reçetede PC seyreltici olarak görev aldı. Prepolimerler reçetelerindeki NCO:OH mol oranlarındaki değişim ile teorik %NCO değerleri kurgulandı ve farklılandırıldı, sentez esnasında ve sonrasında bu değerlere ulaşma periyot ve eğilimleri izlendi, istenilen hedefe ulaşıldıkları doğrulandı. Süreç takibi ve reaksiyon tamamlanması doğrulanması titrimetrik ve spektroskopik (FT-IR) yöntem ile gerçekleştirildi.

Teorik %NCO değerinde başarı ile sentezlenen prepolimerlerin viskozite değerleri ve görünüşleri yönünden değerlendirildi.

PC içeren serinin düşük viskozite değerleri ile öne çıktığı, bu seride ise makul ölçüde uçlandırma reaktifi kullanımına imkan vermesi ile PP15PC kodlu örneğin tercih edilmesinin uygun olacağı tespit edildi.

Silan uçlu poliüretan polimerlerinin (STPU) sentezinde seçilen prepolimer farklı fonksiyonallitelere sahip çeşitli aminosilan bileşikleri ile -NCO grubuna eşdeğer miktarda amin grubu içerecek stokiyometride tepkimeye sokuldu. Tepkime titrimetrik ve spektroskopik (FT-IR) yöntem ile takip edildi, tüm aktif -NCO gruplarının reaksiyona girdiği noktada işlem sonlandırıldı. Elde edilen ürünlerin viskozite ve görünüm yönünden değerlendirilmeleri gerçekleştirildi. Değerlendirilmeler neticesinde BAPTMS kodlu aminosilan bileşiği ile elde edilen örneklerin uygulama kolaylığı sağlayacak akışkanlık değerleri sergilemesi, görünümünün uygun olması yönüyle ön plana çıktığı görüldü.

BAPTMS kodlu bileşiği diğer alternatifler arasında uygulama açısından uygun viskozitesi ile tercih sebebi olmakta diğer iki aminosilan bileşiği olan APTES, APTMS ve DAMO kullanımında ürün viskozitesinde çok yüksek değerler veya kullanımı tamamen engelleyecek nitelikte jelleşme olduğu görülmektedir.

APTES ve APTMS kodlu aminosilan bileşiklerinin sahip olduğu amin gruplarının primer formda çok reaktif özellikte olması, uçlandırma esnasında yapıdaki trimetoksi gruplarının çok yatkın olduğu hidroliz ve/veya çapraz bağlanma süreçlerinin ilgili reaksiyon ile rekabet halinde olmasına ve istenmeyen yüksek viskozite değerlerine ulaşmaya yol açmaktadır.

DAMO kodlu aminosilan bileşiği ise yapısında bulunan biri primer diğeri sekonder formdaki iki adet amin grubu prepolimer zincirlerini birbirine bağlama ve çapraz yapı oluşturma potansiyelini ortaya koyarak ürünün jelleşmesini sağladığı görülmektedir.

BAPTMS kodlu aminosilan bileşiğinin sahip olduğu sekonder amin grupları, primer aminlere göre daha yavaş ama kontrollü şekilde NCO ile reaksiyona girer. Sekonder amin grupları genellikle tek bir noktadan bağlanır, dallanma ve ağ yapısı oluşmaz. Bu yavaşlık, çapraz bağlanmayı ve dallanmayı önler bu da kontrollü viskozite, iyi işlenebilirlik özelliklerini sağlar.

BAPTMS kodlu aminosilan bileşiğindeki trimetoksi grubu nemle hidrolize olur ama sekonder amin grupları sayesinde nedeniyle yapı hemen çapraz bağa gitmez. Ayrıca yapıdaki bütül grubu sayesinde molekül biraz hidrofobiktir bu da nemle etkileşimi sınırlamaktadır. Bütül grubu, zincire biraz esneklik ve hacim kazandırır, moleküller arası sürtünme azalır, bu yapı viskoziteyi baskılayabilir. Bütül grubunun hidrofobik yapısı, poliüretan prepolimer fazıyla daha uyumludur öylece faz ayrımı olmaz, tüm NCO gruplarına rahat ulaşılır, yüksek reaksiyon verimi olur. Tablo 5.1 de aminosilan bileşiklerinin özellik ve modifikasyon verimleri kıyaslamalı olarak verilmektedir.

Tablo 5. 1. Aminosilan bileşiklerinin özellikleri ve modifikasyon verimleri

Özellik	Butyl-APTMS	APTMS	APTES	DAMO
Amin Türü	Sekonder	Primer	Primer	Primer + Sekonder
Alkoksı Grubu	Trimetoksi	Trimetoksi	Trietoksi	Trimetoksi
Reaktivite	Orta (kontrollü)	Yüksek	Yüksek	Çok Yüksek
Çapraz Bağ Etkisi	Düşük / Stabil	Yüksek	Orta	Çok Yüksek (Ağ yapısı oluşturur)
Faz Uyumu	İyi (Bütül grubu sayesinde)	Orta	Orta	Düşük-Orta (Faz ayrımı riski)
Modifikasyon Verimi	Yüksek	Yüksek ama kontrol zor	Orta-Yüksek Kontrollü yapılırsa	Yüksek ama dikkatli dozaj gerek

Sonuç olarak özetle;

APTMS kodlu aminosilan bileşiği, hızlı ve agresif reaksiyon vermesi, oluşan yan ürünler ve ağ yapısı nedeniyle viskoziteyi artırabilmektedir.

APTES kodlu aminosilan bileşiği, görece daha kontrollü, iyi faz uyumuna sahip olsa da dikkatli dozajlama ayarlanmadığında ise jelleşmeye meyilli olması ile NCO uçlarını tam olarak kapatamamaktadır.

DAMO kodlu aminosilan bileşiği ise çok fonksiyonlu, çok reaktif bundan dolayı jelleşme kaçınılmaz olmaktadır.

Aminosilan bileşikleri arasında BAPTMS (Butyl-APTMS) ise en stabil şekilde kontrollü, yan reaksiyon içermeyen sürece olanak vermesi ve uygulama yönünden ideal viskozitede ürünler vermesi nedeniyle STPU sentezinde en uygun alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Ayrıca BAPTMS (Butyl-APTMS) kullanılarak sentezlenen STPU örneklerine dolgu ve katalizör ilavesi yoluyla hazırlanan numunelerinin de mekanik ve yapışma özellikleri açısından sektörel performansları karşılayacak ve ticari muadil ürüne benzer ve/veya daha üstün bir karakteristik sağladığı tespit edildi.



KAYNAKLAR

- [1] Maurya, A. K., de Souza, F. M., & Gupta, R. K. (2023). *Polyurethane and its composites: Synthesis to application*. In *Polyurethanes: Preparation, Properties, and Applications* (Vol. 1: Fundamentals, ss. 1–20). ACS Publications..
- [2] Saunders, J. H., & Frisch, K. C. (1962). *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. Interscience Publishers.
- [3] Sonnenschein, M. F. (2015). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118901274>
- [4] Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology.
- [5] Auner, N., & Weis, J. (Ed.). (1997). *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* (Vol. 3). VCH.
- [6] Öztürk, B. (2015). *Demir İçeren Şekil-Hafıza Özelliğine Sahip Poliüretan Jellerin Hazırlanması* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [7] Grand View Research. (2023). *Europe Polyurethane Market Size Report, 2023–2030*.
- [8] IHS Markit. (2022). *Polyurethane Chemicals and Products Market in EMEA 2022–2026*.
- [9] Mordor Intelligence. (2024). *Europe Polyurethane Adhesives Market – Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2024–2029)*.
- [10] Sonnenschein, M. F. (2014). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. John Wiley & Sons.
- [11] Oertel, G. (Ed.). (1993). *Polyurethane Handbook: Chemistry – Raw Materials – Processing – Application – Properties* (2. baskı). Hanser Publishers.
- [12] Covestro AG. *Desmoseal® S 2749 – Technical Data Sheet*. Covestro, Germany.
- [13] Wypych, G. (2012). *Handbook of Solvents*. ChemTec Publishing.
- [14] Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra: A practical approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ss. 10815–10837). John Wiley & Sons Ltd.
- [15] Hepburn, C. (1992). *Polyurethane Elastomers*. Springer.
- [16] Gadhave, R. V., Gadhave, C. R., & Dhawale, P. V. (2021). Silane terminated prepolymers: An alternative to silicones and polyurethanes. *Open Journal of Polymer Chemistry*. <https://doi.org/10.4236/ojpchem.2021.113003>

- [17] Szycher, M. (2013). *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (2. baskı). CRC Press.
- [18] Reports and Data. (2024). *Modified Silane Polymer Hybrid Adhesives & Sealant Market Size, Share and Trend Analysis Report, 2023–2033*.
- [19] Future Market Insights. (2023). *MS Polymer Market: Global Industry Analysis 2018–2022 and Opportunity Assessment 2023–2033*.
- [20] Transparency Market Research. (2023). *Silylated Polymer Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2024–2034*.
- [21] Ionescu, M. (2016). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes* (2. baskı). Rapra Technology.
- [22] U.S. Patent No. 6,162,938. (2000). *Moisture-curable organosilane-terminated polyurethane prepolymers and methods for their preparation*. U.S. Patent and Trademark Office.
- [23] Issa, A. A., & Luyt, A. S. (2019). *Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: A review*. *Polymers*, 11(3), 537.
<https://doi.org/10.3390/polym11030537>

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2007 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2011 yılında mezun oldu. 2013 yılından beri Polin Kimya San. Tic. A.Ş. firmasında çalışmaktadır. 2023 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

KARACAN Cem, KAYA Mehmet Arif, Preparation And Characterization Of Silane-Terminated Hybrid Polyurethane Coatings, Marmara Congress, June 27–28, 2025, İstanbul

