

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**UV İLE KÜRLENEBİLEN LİNEER VE DALLANMIŞ ÜRETAN AKRİLAT
REÇİNELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESRA DEMİR KARAÇOBAN

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2023

10524907

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**UV İLE KÜRLENEBİLEN LİNEER VE DALLANMIŞ ÜRETAN AKRİLAT
REÇİNELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESRA DEMİR KARAÇOBAN

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2023

10524907

BEYAN

“UV ile Kürlenebilen Lineer ve Dallanmış Üretan Akrilat Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		☒	DESTEK ALINMAMIŞTIR
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum; TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU (TÜBİTAK)			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)		BİDEB 2210/D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı	
2- TÜBİTAK ✓			
Diğer;			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Esra DEMİR KARAÇOBAN

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmamın hazırlanması sürecinde de yanımda olan, özveri, fedakarlık ve sevgilerine minnet duyduğum babam Cafer DEMİR ve annem Gülcan DEMİR'e, hayatımda çok özel bir yere sahip olan ve her şeyin en iyisini hak eden sevgili kardeşlerim Aziz DEMİR, Bayram Arif DEMİR ve Yiğit DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Yanımda olduğunu hissettirerek hayatımdaki tüm olumsuzlukları bir çırpıda silen, en büyük ilham kaynağım, canım eşim Murat KARAÇOBAN'a dünyamı güzelleştirdiği ve sevgisi ile ömrüme ömür kattığı için teşekkürlerimi sunarım.

Bilim ve teknolojinin sınır tanımadan ilerlediği günümüzde yaşam boyu öğrenme felfesesi içselleştirmeme yardımcı olan, bugüne kadar yetişmemde emeği geçen tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tez çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendirmeme yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Bilge EREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim kıymetli dostlarım Tuğba BÜRHAN, Aybike GÖKÇE ve Büşra ÖZBEK'e teşekkürlerimi sunarım.

2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı 2021/1 kapsamında bursiyer olarak maddi destek aldığım TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesine katkı sağlayan başta Dr. Beyhan ERDOĞAN olmak üzere DYO Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş. İzmir Ar-Ge Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Esra DEMİR KARAÇOBAN

2023

ÖZET

UV İLE KÜRLENEBİLEN LİNEER VE DALLANMIŞ ÜRETAN AKRİLAT REÇİNELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında farklı izosiyanat ve diol/triol yapıları kullanılarak bir seri lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerler sentez edilmiştir. Poliüretan ön polimerlerin sentezinde yumuşak segment olarak lineerler için PEG400 ve PEG1000, dallanmış yapılar için trimetilol propan (TMP) kullanılmıştır. Poliüretan ön polimerlerin sert segmenti ise hekzametilen diizosiyanat (HDI) veya toluen diizosiyanat (TDI) ile oluşturulmuştur. Bir sonraki aşamada poliüretan ön polimerlerin aktif izosiyanat uçları Setalux ve/veya 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile kapatılarak poliüretan akrilat oligomerler elde edilmiştir. HEMA/Setalux molar oranları değiştirilerek lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin kimyasal yapısı, termal davranışı, mikrofaz davranışı, mikroyapı, yüzey ve film özelliklerinde meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Poliüretan akrilat oligomerlerin mikrofaz ayrılma özellikleri, Origin yazılımı tarafından dekonvolüsyon yöntemi kullanılarak karbonil gerilme titreşiminin FT-IR analizi ile incelenmiştir. Tez çalışmasının sonraki aşamasında lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerden bazıları kullanılarak reaktif seyreltici ilavesiyle UV kütleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaktif seyreltici olarak ağırlıkça farklı miktarlarda HEMA kullanılarak kürlenmeye etkisi araştırılmıştır. Elde edilen poliüretan akrilat oligomerler ve UV kürlenmiş filmlerin bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerinin araştırılmasında FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC, SEM analiz teknikleri ile parlaklık ve temas açısı ölçümleri kullanılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında UV kürlenebilen akrilat oligomerlerin ve kürlenmiş filmlerinin özelliklerine sert segment yapısı, yumuşak segment yapısı ve reaktif seyreltici miktarlarının etkisi bir arada sistematik olarak incelenmiş olup literatüre ve ilgili uygulama alanlarına önemli katkılar sağlanması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dallanmış Poliüretan, Oligomer, Poliüretan Akrilat, Reçine, UV ile Kürlenebilen.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV-CURABLE LINEAR AND BRANCHED URETHANE ACRYLATE RESINS

In this thesis, a series of linear and branched polyurethane acrylate oligomers were synthesized using different isocyanates and diol/triol structures. In the synthesis of polyurethane prepolymers, PEG400 and PEG1000 for linears and trimethylol propane (TMP) for branched structures were used as soft segments. The hard segment of polyurethane prepolymers is formed with hexamethylene diisocyanate (HDI) or toluene diisocyanate (TDI). In the next step, polyurethane acrylate oligomers were obtained by capping the active isocyanate terminals of the polyurethane prepolymers with Setalux and/or 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Changes in the chemical structure, thermal behavior, microphase behavior, microstructure, surface and film properties of the linear and branched polyurethane acrylate oligomers were determined by changing the HEMA/Setalux molar ratios. The microphase separation properties of polyurethane acrylate oligomers have been investigated by FT-IR band analysis of the C=O stretching vibration using a deconvolution method by Origin software. In the next step of the thesis, UV curing studies were carried out with the addition of reactive diluent using some of the linear and branched polyurethane acrylate oligomers. The effect on curing was investigated by using different amounts of HEMA by weight as the reactive diluent. FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC, SEM analysis techniques and gloss and contact angle measurements were used to investigate some chemical and physical properties of the obtained polyurethane acrylate oligomers and UV cured films. Within the scope of this thesis, the effects of hard segment structure, soft segment structure and reactive diluent amounts on the properties of UV curable acrylate oligomers and their cured films were systematically examined and it was aimed to make significant contributions to the literature and related application areas.

Keywords: Branched Polyurethane, Oligomer, Resin, Polyurethane Acrylate, UV-Curable.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİÜRETANLAR	5
2.1. Poliüretanların Tarihçesi	5
2.2. Poliüretanların Uygulama Alanları	6
2.3. Poliüretanların Sentezi ve Bileşenleri	7
2.3.1. İzosiyanatlar	10
2.3.2. Polioller	16
2.3.3. Katalizörler	22
2.3.4. Zincir Uzaticılar	22
2.4. Poliüretanların Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	23
3. AKRİLATLAR	27
3.1. Epoksi Akrilatlar	27
3.1.1. Bisfenol A Epoksi Akrilat	28
3.1.2. Epoksi Novalak Akrilatlar	28
3.1.3. Epoksitlenmiş Yağlar	29
3.2. Poliüretan Akrilatlar	29
3.3. Poliester Akrilatlar	32
3.4. Polieter Akrilatlar	33
4. UV KÜRLEME	34

4.1. UV Işınları ile Serbest Radikal Polimerizasyon	35
4.1.1. Başlama	36
4.1.2. Büyüme	37
4.1.3. Sonlanma.....	37
4.2. UV Kırılma Prosesinin Temel Bileşenleri	39
4.2.1. Reaktif Oligomerler	39
4.2.2. Reaktif Seyrelticiler	40
4.2.3. Fotobaşlatıcılar	41
5. MATERYAL VE METHOD.....	43
5.1. Materyal	43
5.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	43
5.1.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	44
5.2. Metod.....	48
5.2.1. Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Sentezi	48
5.2.2. UV Kırılma Çalışmaları	52
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
6.1. Spektroskopik Bulguların Değerlendirilmesi.....	55
6.1.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Spektroskopik Bulgularının Değerlendirilmesi.....	55
6.1.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Spektroskopik Bulgularının Değerlendirilmesi.....	62
6.2. Morfolojik Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	68
6.2.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi	69
6.2.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerler ve UV ile Kırılanmış Filmlerin SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	70
6.3. Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi	71

6.3.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi	72
6.3.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi	77
6.3.3. UV ile Kürlenmiş Filmlerin Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	81
6.4. DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	84
6.4.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	85
6.4.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	89
6.4.3. UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	92
6.5. Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi	94
6.5.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi.....	94
6.5.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi	96
6.5.3. UV ile Kürlenmiş Filmlerin Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi.....	97
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
KAYNAKÇA	103
EKLER	112

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Poliüretan Bileşenleri ve Kullanılma Sebepleri.....	8
Tablo 2.2. Poliüretan Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Diizosiyanatlar.....	9
Tablo 2.3. Poliüretan Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Yumuşak Segmentli Oligomerler	10
Tablo 2.4. Aromatik İzosiyanatların Farklı Aktif Hidrojen Bileşikleri ile Relatif Reaktivlikleri	12
Tablo 2.5. Poliüretan Sentezi için Kullanılan Başlıca Oligopoliol Türleri	19
Tablo 2.6. Poliakrilat Polioller için Monomerik Bazlı Ürünler	19
Tablo 2.7. Poliester Polioller için Yapı Taşları	20
Tablo 2.8. Poliüretan Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Zincir Uzaticıların Kimyasal Yapıları	23
Tablo 2.9. Çeşitli Sert ve Yumuşak Segmentler için δ Değerleri.....	25
Tablo 3.1. UV Kürlemeli Poliüretan Akrlat Sistemlerinin Temel Bileşenleri	30
Tablo 4.1. Radyasyonla Kürlemenin Geleneksel Kaplama Teknolojilerine Göre Temel Avantaj ve Dezavantajları.....	35
Tablo 4.2. UV Kürleme Sistemleri için Reaktif Seyreltici Türleri.....	41
Tablo 5.1. Sentezlenen Lineer Poliüretan Akrlat Oligomerler.....	48
Tablo 5.2. Sentezlenen Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerler.....	51
Tablo 5.3. UV ile Kürlenmiş Poliüretan Akrlat Reçineler.....	53
Tablo 6.1. Poliüretan Fonksiyonel Gruplarının IR Soğurmaları	55
Tablo 6.2. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrlat Oligomerlerin FT-IR Titreşim Frekansları.....	57
Tablo 6.3. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrlat Oligomerlerin FT-IR Titreşim Frekansları.....	59
Tablo 6.4. Lineer Poliüretan Akrlat Oligomerlerin HBI ve DPS Değerleri	60
Tablo 6.5. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin FT-IR Titreşim Frekansları.....	64
Tablo 6.6. TMP, PU, PUA _{HT-3/0} ve UV ₄₀ PUA _{HT-3/0} 'ın FT-IR Titreşim Frekansları.....	66
Tablo 6.7. Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin HBI ve DPS Değerleri.....	66
Tablo 6.8. Lineer Poliüretan Akrlat Oligomerlerin Termal Bozunma Basamakları	72
Tablo 6.9. Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin Termal Bozunma Basamakları	78

Tablo 6.10. UV ile Kürülenmiş Filmlerin Termal Bozunma Basamakları.....	81
Tablo 6.11. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Verileri.....	85
Tablo 6.12. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Verileri	89
Tablo 6.13. UV ile Kürülenmiş Filmlerin DSC Verileri	92
Tablo 6.14. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri.....	95
Tablo 6.15. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri ..	96
Tablo 6.16. UV ile Kürülenmiş Filmlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri	98



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Poliüretanların Genel Kimyasal Yapısı	5
Şekil 2.2. İzosiyanat ve Alkolden Üretan Sentez Reaksiyonu.....	5
Şekil 2.3. Diizosiyanat ve Poliester Diolden Poliüretan Sentez Reaksiyonu	5
Şekil 2.4. Polüretanların Ana Uygulama Alanları	7
Şekil 2.5. Diizosiyanat ve Poliolden Poliüretan Oluşum Reaksiyonu	8
Şekil 2.6. Poliüretan Zincirindeki Yumuşak ve Sert Segmentlerin Şematik Gösterimi	9
Şekil 2.7. Amin ve Fosgenden İzosiyanat Oluşum Reaksiyonu	10
Şekil 2.8. İzosiyanat Sentezindeki Yan Reaksiyonlar.....	11
Şekil 2.9. Nitrobenzenden İzosiyanat Oluşum Reaksiyonu	11
Şekil 2.10. Alifatik ve Aromatik İzosiyanat Grubunun Elektronik Yapısı ile Rezonans Olasılıkları.....	12
Şekil 2.11. Aromatik İzosiyanatların Farklı Aktif Hidrojen Bileşikleri ile Relatif Reaktivlikleri	13
Şekil 2.12. 2,4-TDI ve 2,6-TDI'nın Kimyasal Yapısı.....	14
Şekil 2.13. 4,4'-MDI ve 2,4'-MDI'nın Kimyasal Yapısı	15
Şekil 2.14. HDI'nın Kimyasal Yapısı	15
Şekil 2.15. IPDI'nın Kimyasal Yapısı.....	15
Şekil 2.16. H ₁₂ MDI'nın Kimyasal Yapısı	16
Şekil 2.17. TMXDI'nın Kimyasal Yapısı.....	16
Şekil 2.18. Farklı Sayılarda Hidroksil Grubu İçeren Oligopoliollerin Genel Yapıları	17
Şekil 2.19. Polieter Akrilat Oluşum Reaksiyonu	21
Şekil 2.20. Polikarbonat Poliölün Kimyasal Yapısı.....	21
Şekil 2.21. Polikaprolakton Poliölün Kimyasal Yapısı	22
Şekil 2.22. DBTL ve DAPCO'nun Kimyasal Yapısı.....	22
Şekil 2.23. Poliüretanlarda Yapı-Morfoloji-Özellik İlişkisinin Şematik Gösterimi	24
Şekil 2.24. Poliüretan Akrilat Oligomerlerde Mikrofaz Ayrılmasına Yol Açan Hidrojen Bağı (a), Mikrofaz Karışmasına Yol Açan Hidrojen Bağı (b)	26
Şekil 3.1. UV Kürlemeli Kaplamalarda Kullanılan Akrilat Reçine Türlerinin Kimyasal	27
Şekil 3.2. Epoksi Akrilat Radikalleri	27
Şekil 3.3. Çift Fonksiyonelli Bisfenol A Epoksi Akrilat Oligomerleri.....	28
Şekil 3.4. Epoksi Novalağın Kimyasal Yapısı.....	28

Şekil 3.5. Poliüretan Akrilatların Kimyasal Yapısı.....	29
Şekil 3.6. Poliöl (Örn., Poliester Poliöl), Hidroksialkil Akrilat (R, Örn., C ₂ H ₄ veya C ₃ H ₆) ve İzoforon Diizosiyanattan 1.Yöntem ile Poliüretan Akrilat Sentezi.....	31
Şekil 3.7. Moleküller Arası Hidrojen Bağlarının Gösterilişi	32
Şekil 3.8. İki Polimerize Olabilen Grup (R=H, CH ₃); Zincir: (Siklo) Alifatik, Oligo- veya Polieter, Epoksi Reçine, Poliüretan veya Poliester; X: OH, OCH ₃ , OCOCH=CH ₂ ile Monomer/Oligomer İçeren (Met) Akrilat Sentezi	33
Şekil 4.1. UV Kırılma Prosesi ile Geleneksel Kaplama Arasındaki Farklılıklar	34
Şekil 4.2. Ağ Beslemeli UV Kaplama Ünitesinin Prensipleri	35
Şekil 4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu Mekanizması	36
Şekil 4.4. Primer Radikal Oluşum Mekanizması.....	37
Şekil 4.5. Primer Radikallerin Reaksiyonu Başlatma Basamağı	37
Şekil 4.6. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Zincir Büyüme Basamağı	37
Şekil 4.7. İki Radikal Zincirin Sonlanma Basamağı	38
Şekil 4.8. Radikal Zincir ve Primer Radikalin Sonlanma Basamağı	38
Şekil 4.9. Hidrojen Transferi ile Sonlanma Basamağı	38
Şekil 4.10. Epoksi Oligomerlerin Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonu	39
Şekil 4.11. I. Tip ve II. Tip Fotobaslatıcı Örnekleri.....	42
Şekil 5.1. PEG400 ve PEG1000'in Kimyasal Yapısı.....	43
Şekil 5.2. TMP'nin Kimyasal Yapısı	43
Şekil 5.3. HDI'nın Kimyasal Yapısı	43
Şekil 5.4. TDI'nın Kimyasal Yapısı.....	44
Şekil 5.5. HEMA'nın Kimyasal Yapısı.....	44
Şekil 5.6. Perkin Elmer LR 64912C FT-IR Spektrofotometresi.....	45
Şekil 5.7. Varian Oxford 300 MHz NMR Spektrofotometresi.....	45
Şekil 5.8. EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG Cihazı.....	46
Şekil 5.9. Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı.....	46
Şekil 5.10. Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı	47
Şekil 5.11. Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı.....	47
Şekil 5.12. ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu	47
Şekil 5.13. UV Kabini	48
Şekil 5.14. Sentezlenen Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerler	49
Şekil 5.15. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Sentezi için Genel Reaksiyon Şeması	51

Şekil 5.16. UV ile Kürleme Sonrası Elde Edilen Poliüretan Akrilat Filmler	54
Şekil 6.1. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Spektrumları.....	56
Şekil 6.2. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Spektrumları.....	58
Şekil 6.3. PUA _{T4-1/1} 'in DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu.....	62
Şekil 6.4. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Spektrumları.....	63
Şekil 6.5. TMP, PU, PUA _{HT-3/0} ve UV ₄₀ PUA _{HT-3/0} 'ın FT-IR Spektrumları.....	65
Şekil 6.6. PUA _{TT-1/2} 'in DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR Spektrumu	68
Şekil 6.7. PUA _{T4-0/2} ve PUA _{T10-0/2} 'nın SEM Görüntüleri; PUA _{T4-0/2} Kesitinin SEM Görüntüleri (a, b, c), PUA _{T10-0/2} Kesitinin SEM Görüntüleri (d, e, f)	69
Şekil 6.8. PUA _{HT-3/0} ve UV ₆₀ PUA _{HT-3/0} 'nın SEM Görüntüleri; PUA _{HT-3/0} Kesitinin SEM Görüntüleri (a, b), PUA _{HT-3/0} Yüzeyinin SEM Görüntüsü (c), UV ₆₀ PUA _{HT-3/0} Yüzeyinin SEM Görüntüleri (d, e, f).....	71
Şekil 6.9. PEG400 ve HDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri	74
Şekil 6.10. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri	75
Şekil 6.11. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri	76
Şekil 6.12. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri	79
Şekil 6.13. TMP ve TDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri	79
Şekil 6.14. PUA _{H4-0/2} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin TG Eğrileri	82
Şekil 6.15. PUA _{H4-1/1} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin TG Eğrileri	83
Şekil 6.16. PUA _{HT-3/0} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin TG Eğrileri	84
Şekil 6.17. PEG400 ve HDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri	86
Şekil 6.18. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri	87
Şekil 6.19. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri	88

Şekil 6.20. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin DSC Eğrileri	90
Şekil 6.21. TMP ve TDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin DSC Eğrileri	91
Şekil 6.22. PUA _{H4-1/1} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Eğrileri	93
Şekil 6.23. PUA _{HT-3/0} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Eğrileri	94



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

%T	: % Geçirgenlik
ΔC_p	: Isı Kapasitesi Değişimi
ΔG_{mix}	: Gibbs Serbest Enerjisi
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
°C	: Santigrat Derece
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
N	: Newton
nm	: Nanometre
OH#	: OH Grup Sayısı
ϕ	: Hacim Fraksiyonu
ppm	: Milyonda Bir Birim
R	: Molar Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
V	: Kopolimerin Tekrarlayan Birimlerinin Ortalama Molar Hacmi
χ	: Chi Parametresi
S	: Bant Alanı
n	: Mol Sayısı
δ	: Hildebrand Çözünürlük Parametresi
$^1\text{H NMR}$	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
4,4'-H₁₂MDI	: 4,4'-Metilen Disikloheksil Diizosiyanat
DABCO	: 1,4-Diazobisiklo (2,2,2) Oktan
DAP	: Diallyl Ftalat
Darocur 1173	: 2-Hydroxy-2-Methyl-Phenylpropan-1-One

DBTL	: Dibütiltin Dilaurat
DMCHA	: Dimetilsikloheksilamin
DMEA	: Dimetiletanolamin
DMSO-d₆	: Döteryumlanmış Dimetil Sülfoksit
DPGDA	: Dipropilen Glikol Diakrilat
DPS	: Mikrofaz Ayrılma Derecesi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDA	: Etilen Diamin
EG	: Etilen Glikol
EGDMA	: Etilen Glikol Dimetakrilat
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GPTA	: Propoksilenmiş Gliserol Triakrilat
HBI	: Hidrojen Bağı İndeksi
HCl	: Hidroklorik Asit
HDDA	: Heksandiol Diakrilat
HDI	: Heksametilen Diizosiyanat
HEA	: Hidroksietil Akrilat
HEMA	: 2-Hidroksietil Metakrilat
HMDI	: Bis (4-izosiyanatosikloheksil) Diizosiyanat
HPA	: 2-Hidroksipropil Akrilat
IBOA	: İzobornil Akrilat
IPDI	: İzoforon Diizosiyanat
MDI	: 4,4'-Metilen Difenil Diizosiyanat
NPGDA	: Neopentil Glikol Diakrilat
PCDL	: Polikarbonat Diol
PCL	: Polikaprolakton
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PEG	: Polietilen Glikol
PEO	: Poli (etilen oksit)
PETA	: Pentaeritritol Triakrilat
PETTA	: Pentaeritritol Tetraakrilat
POEA	: Fenoksietil Akrilat
PPDI	: 1,4-Fenilen Diizosiyanat

PPO	: Poli (propilen oksit)
PTMEG	: Politetrahidrofuran
PTMO	: Poli (tetrametilen oksit)
RIM	: Reaksiyon Enjeksiyon Kalıplama
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TDI	: Toluen Diizosiyanat
TEDA	: Trietilendiamin
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMP	: Trimetilol Propan
TMPDAE	: Trimetilolpropan Diallil Eter
TMPTA	: Trimetilolpropan Triakrilat
TMPTAE	: Trimetilolpropan Triallil Eter
TMXDI	: m-Tetrametilksililen Diizosiyanat
TPGDA	: Tripropilen Glikol Diakrilat
TPU	: Termoplastik Poliüretan
UV	: Ultraviyole
VOC	: Uçucu Organik Bileşik

1. GİRİŞ

Ultraviyole (UV) ile kürlenebilen kaplamalar, minimum çevresel etkileri, hızlı kürlenme özellikleri ve düşük enerji tüketimleri gibi avantajları nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Khasraghia vd., 2019: 515). Bu kaplamalar genel olarak oligomer, monomer ve fotobaşlatıcı kullanılarak elde edilmektedir. Oligomer, kaplama performansının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. UV ile kürlenebilen formülasyonlar, çoğunlukla epoksi akrilat, polyester akrilat ve üretan akrilat oligomeri içermektedir. Poliüretan akrilatlar, poliüretanların yüksek aşınma direnci, sertlik ve darbe mukavemeti gibi özellikleri ile akrilatların hava koşullarına dayanıklılık ve optik özelliklerini bir arada ihtiva ettiğinden UV ile kürlenebilen kaplamaların hazırlanmasında kullanılabilecek önemli bir akrilik oligomer sınıfıdır. Bu sebeple literatürde poliüretan akrilatları konu alan birçok çalışma bulunmaktadır.

(2019: 515) Khasraghia vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada UV ile kürlenebilen şekil hafızalı poliüretan akrilatlar araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yumuşak segment molekül ağırlığının artması ile birlikte mikrofaz ayrılması, kristallik ve sertlik derecesinin arttığını göstermiştir. Poliüretan akrilatların şekil hafızalı davranışının, yumuşak segment kristallliği ve kararlı sert segment oluşumundan büyük ölçüde etkilendiği bildirilmiştir.

(2011: 116) Choi vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada akrilik asit içeriği yüksek olan poliüretan-ko-akrilik asit filmlerin metal substratların UV ile kürlenebilen kaplamalarında kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Akrilik asit içeriğinin artmasıyla birlikte termal kararlılık ve mekanik sertliğin azaldığı bildirilmiştir.

(2021: 1) Sanai vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada I.tip veya II.tip fotobaşlatıcı kullanılarak radikal fotopolimerizasyon reaksiyonları ile hazırlanan UV ile kürlenmiş kaplamaların fiziksel özellikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, II.tip fotobaşlatıcı kullanılarak elde edilen kaplamaların yüzey sertliği ve ısı direncinin I.tip fotobaşlatıcı kullanılarak elde edilen kaplamalardan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum I.tip fotobaşlatıcıların çapraz bağlı polimer yapısı ile açıklanmıştır. Multiakrilatlar kullanılarak elde edilen geleneksel UV ile kürlenmiş kaplamaların aksine monoakrilat ve II.tip fotobaşlatıcı kullanılarak elde edilen çapraz bağlı kaplamaların substratlara yüksek yapışma sağladığı bildirilmiştir.

(2013: 1057) Wang ve Soucek tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada çapraz bağ yoğunluğu, depolama ve gerilme modülü, kalem sertliği, kimyasal direnç, jel içeriği, toplam

su absorpsiyonu ve T_g değerinin reaktif seyreltici miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Üretan dimetakrilat reaktif seyrelticilerin, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ile karşılaştırıldığında darbe direnci ve kopma uzaması özelliklerinde önemli gelişmeler gösterdiği bildirilmiştir. Üretan dimetakrilat reaktif seyreltici konsantrasyonunun optimum seviyesinin ağırlıkça %10 ile %20 arasında olduğu bulunmuştur.

(2021: 8) Dong vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ticari olarak temin edilebilen bir su bazlı poliüretan emülsiyon ile izobornil akrilat, pentaeritritol triakrilat ve metil metakrilat kullanılarak UV ile kürlenmiş su bazlı poliüretan emülsiyon hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, izobornil akrilat ile modifiye edilmiş su bazlı poliüretan filmlerin saf su bazlı poliüretanlardan daha yüksek bir temas açısı ve daha düşük su absorpsiyonu sergilediğini, su direncinin yüksek olduğunu göstermiştir.

(2020a: 1) Fu vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada farklı diaminlere sahip dallanmış poliüretan akrilat bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, çift bağ dönüşümünün diaminlerin sertliği ve hazırlanan kaplama çözeltisinin viskozitesi ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Sert diamin, kaplamanın T_g değerini yükselterek mikrofaz ayrılmasına yol açmıştır.

(2012: 47) Xu vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada yerinde ve anyonik kendiliğinden emülsiyon haline dönüşme yöntemiyle izoforon diizosiyanat, polieter poliol, dimetilol propiyonik asit ve hidroksietil metil akrilat kullanılarak su bazlı poliüretan akrilat oligomer hazırlanmıştır. UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat oligomerler, monomerler ve fotobaşlatıcı (Darocur 1173) kullanılarak elde edilmiştir.

(2011: 429) Peruzzoa vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada polimerize edilebilir uç vinil grupları ve poliüretan zincirlerinin varlığında akrilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu ile geniş bir bileşim aralığında poliüretan/akrilat hibrit kompozitler elde edilmiştir. Hibrit filmlerin özelliklerinin akrilik bileşenin artmasıyla birlikte doğrusal olmayan bir davranış gösterdiği, fiziksel karışımların ise poliüretandan akrilik monomere kademeli bir davranış sergilediği bildirilmiştir.

(2020b: 1) Fu vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 5G cep telefonlarında koruyucu film olarak kullanılmak üzere yeni bir aşırı dallanmış poliüretan akrilat bazlı sert kaplama hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda iki tane aşırı dallanmış çekirdek ve bunlara karşılık gelen aşırı dallanmış poliüretan akrilat oligomerler sentezlenmiştir. Çapraz bağlanmanın arttırılması amacıyla pentaeritritol tetra (3-merkaptopropionat) kullanılmıştır.

Aşırı dallanmış çekirdeklerin sertliği ve pentaeritritol tetra (3-merkaptopropionat) ilavesi filmlerin T_g değerini önemli ölçüde etkilemiştir. Tiyo gruplarının ilavesi ise kaplamaların jel içeriği, şişme oranı, dayanıklılık ve yapışmasını arttırırken, su absorpsiyonu ve gerilme direncini azaltmıştır.

(2017: 151) Keramatinia vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada heksametilen diamin içeren bir dizi aşırı dallanmış poliamidoamin UV ile kürlenmiş film sentezlenerek glisidil metakrilat ile modifiye edilmiştir. Aşırı dallanmış polimerlerin T_g değerlerinin azaldığı, ancak sert ve kırılğan epoksi akrilat kaplamaların yapışma ve esneklik özelliklerinin geliştiği bildirilmiştir.

(2011: 204) Kunwong vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada dibütildin dilaurat katalizörlüğünde polipropilen glikol, 2,4-toluen diizosiyanat ve 2-hidroksietil metakrilat kullanılarak hibrit bir organik-organik ürean akrilat oligomer sentezlenmiştir. UV ile kütleme işlemi, Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ve jel fraksiyonunun belirlenmesi ile izlenmiştir. Karbon karbon ikili bağının ($C=C$) 1635 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} seviyelerinde gelen spesifik piklerinin UV dozunun artması ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir.

(2018: 935) Yıldız vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada NCO:OH oranı değiştirilerek bir dizi çift kürlenebilen poliüretan metakrilat bazlı oligomer sentezlenmiştir. Elde edilen oligomerler, farklı reaktif seyrelticiler ile birlikte yapıştırıcı formülasyonlara eklenmiştir. Reaktif seyreltici olarak trimetilolpropan trimetakrilat ve trisiklodekan dimetanol diakrilat kullanılmıştır. En yüksek yapışma kuvveti olan 103 N cm^{-1} değeri, NCO:OH oranının 4 olarak ayarlandığı ve reaktif seyreltici olarak trisiklodekan dimetanol diakrilatın kullanıldığı durumda elde edilmiştir.

(2010: 307) Gite vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada NCO/OH oranı ve akrilik poliollerin hidroksil içeriğindeki artışın poliüretan kaplamaların özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, akrilik poliol ve izoforon diizosiyanat trimer bazlı tüm poliüretan kaplamaların iyi parlaklık, çizilme direnci ve mükemmel yapışma özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur.

Genel olarak poliüretan akrilat kopolimerleri, hidroksietil akrilat (HEA) veya HEMA gibi akrilik fonksiyonel grup içeren oligomerlerdir. Yumuşak segmentler poliol ve/veya diollerden, sert segmentler ise HDI, TDI gibi diizosiyanatlardan ve HEA, HEMA gibi akrilik bileşenlerden meydana gelmektedir. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki karışmazlık, mikrofaz ayrılmasına yol açmaktadır. Mikrofaz ayrılması, poliüretan akrilat filmlerin

özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğundan poliüretan akrilat filmlerin yapısının araştırılması oldukça önemlidir.

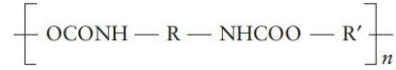
Tez çalışması kapsamında öncelikle lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerler sentezlenmiştir. Lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde yumuşak segment olarak PEG400, PEG1000 ve Setalux, dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde TMP ve Setalux kullanılmıştır. Alifatik diizosiyanat bileşiği olarak kullanılan HDI, aromatik diizosiyanat bileşiği olarak kullanılan TDI ve HEMA ise sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin sert segmentini oluşturmaktadır. Farklı molar oranlarda HEMA ve Setalux kullanılarak -NCO ile sonlanmış poliüretan uç grupların akrillenmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde 0/2, 1/1 ve 2/0 eş değer mol, dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde 1/2, 2/1 ve 3/0 eş değer mol olacak şekilde HEMA/Setalux molar oranlarında çalışılmıştır. Tez çalışmasının sonraki aşamasında ise diizosiyanat olarak HDI'nın kullanıldığı oligomerler ile UV kürleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar kapsamında fotobaşlatıcı olarak Darocure 1173, reaktif seyreltici olarak HEMA kullanılmıştır. Toplam monomer kütlesinin %40, %60 ve %80'i (ağırlıkça) olacak şekilde üç farklı reaktif seyreltici oranında çalışılmıştır.

Elde edilen poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmlerin kimyasal yapıları FT-IR ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Morfolojik özelliklerinin ortaya konulması ve mikroyapılarının anlaşılması amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Termal kararlılıklarının belirlenmesi ve yapılarında bulunan uçucu bileşenlerin fraksiyonlarının değerlendirilmesi amacıyla termogravimetrik analiz, faz davranışlarının değerlendirilmesi amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi gerçekleştirilmiştir. 20°, 60° ve 85° açılarda parlaklık ölçümleri gerçekleştirilen poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmlerin hava/su/katı arayüzündeki molekül hareketlilikleri ve yüzey hidrofobiklik/hidrofiliklik özellikleri temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

2. POLİÜRETANLAR

Poliüretanlar, kimyasal ve morfolojik yapılarına bağlı olarak termoplastik, elastomerik ve termoset davranış gösteren tek polimer sınıfıdır (Engels vd., 2013: 4). Çeşitli endüstrilerde rutin olarak kullanılan poliüretanlar, üstün performansları nedeniyle günlük hayatta da yaygın olarak tercih edilmektedir.

Özel bir heterozincir polimer grubu olan poliüretanların genel kimyasal yapıları ve yapısal birimleri Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

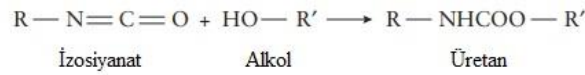


Şekil 2.1. Poliüretanların Genel Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Bayer, 1947a: 257)

2.1. Poliüretanların Tarihçesi

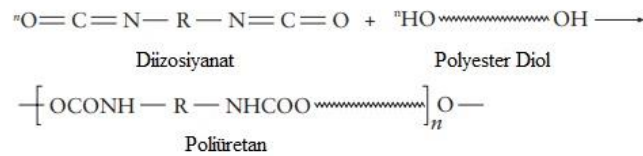
Karbamik asit esterleri olan üretan grupları çok çeşitli yöntemler ile sentezlenebilmektedir. İzosiyanatların alkoller ile reaksiyonu en önemli sentez yöntemlerinden biridir (Şekil 2.2). Tarihte ilk üretan 1849 yılında Wurtz tarafından bu yöntem ile sentezlenmiştir (Ionescu, 2016).



Şekil 2.2. İzosiyanat ve Alkolden Üretan Sentez Reaksiyonu

Kaynak: (Bayer, 1947a: 257)

1937 yılında ise IG Farben’de (Interessen Gemeinschaft Farbenindustrie AG, Almanya) Prof. Otto Bayer tarafından sistematik ve yoğun bir araştırma sürecinin ardından diizosiyanat ve iki hidroksil grubuna sahip bir poliesterin reaksiyonundan ilk poliüretan sentezlenmiştir.



Şekil 2.3. Diizosiyanat ve Poliester Diolden Poliüretan Sentez Reaksiyonu

Kaynak: (Bayer, 1947a: 257; Bayer, 1947b: 149)

Böylelikle Bayer, makromoleküler bileşiklerin sentezi için yeni bir yöntem bulmuştur. “poliadisyon reaksiyonları” olarak adlandırılan bu yöntemde klasik polikondenzasyon reaksiyonlarından farklı olarak elde edilen ürün yalnızca polimerdir. Düşük molekül ağırlıklı su, alkol v.b. bileşikler açığa çıkmamaktadır. Poliadisyon reaksiyonlarında tek ürünün polimer olması, özellikle elde edilen makromoleküler bileşiğin saflığı ve morfolojisi için oldukça önemlidir.

İkinci Dünya Savaşı’nın sona ermesinin ardından İngiltere ve Amerika Birleşik Devletleri, Almanya’dan poliüretan sentez yöntemini alarak endüstriyel üretimde uygulamaya başlamıştır. Bu ülkeler 1950’li yılların başlarında poliüretan yumuşak köpük plastikler ile etilen oksit, kopolimer eter ve toluen diizosiyanatın kombinasyonundan poliüretan üretiminde öncü olmuşlardır. Bu yöntem, poliüretanların dünya üzerindeki gelişimini hızlandırmıştır. Üretim maliyetinin büyük ölçüde azalması poliüretanların sanayileşmesinde ve geliştirilmesinde önemli bir temel oluşturmuştur. 1950-1960 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri, Almanya ve İngiltere poliüretanların gelişimine büyük katkı sağlamıştır. 1960’lı yılların ortalarından sonra poliüretan endüstrisi daha hızlı bir şekilde gelişmiştir. 1980’lerin ortalarına gelindiğinde ise dünyanın poliüretan tüketimi dört milyon ton/yıl seviyelerine ulaşmıştır. 1990’lı yıllarda iki katına çıkan poliüretan tüketim miktarı zaman içerisinde katlanarak artmıştır.

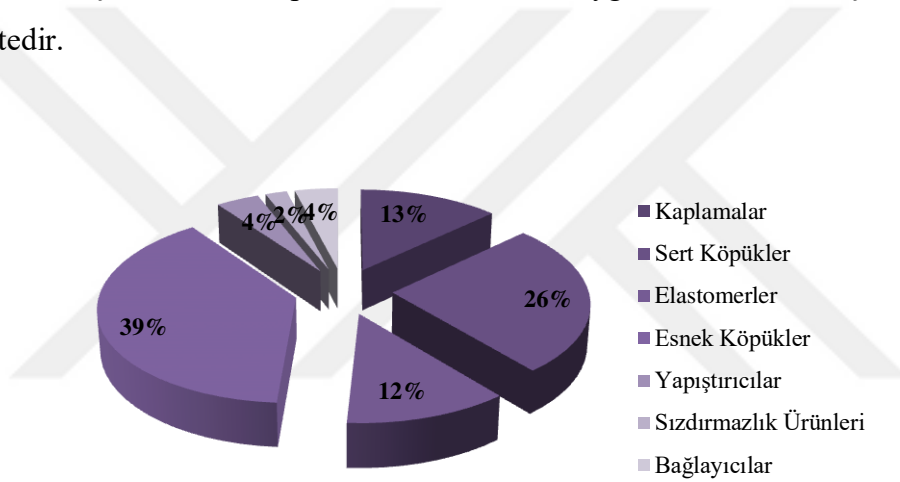
2000’li yıllara gelindiğinde poliüretanlar yüksek performanslı araba lastiklerinin üretimi, yapay kalp denemeleri, gözenekli ve suya dayanıklı elastik zemin geliştirilmesi, arabaların yüzey çiziklerinin giderilmesi, güvenlik amacıyla parça lastiklerin üretilmesi v.b. alanlarda kullanılmıştır. Hafif, dayanıklı, yüksek performanslı ve kolay işlenebilir yapıları nedeniyle elektrikli arabalarda da uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde ise poliüretanlar yaygın olarak kullanılan çok yönlü ve araştırılmış malzemelerden biri haline gelmiştir. Metallerin dayanıklılık ve sertlik özellikleri ile kauçuğun esneklik özelliğini bir arada taşıdığından çeşitli mühendislik ürünlerinde metaller, plastikler ve kauçuğun yerini almaya başlamıştır.

2.2. Poliüretanların Uygulama Alanları

Poliüretanlar, dünya çapındaki polimer tüketiminin sadece %5’ini temsil etmektedir, ancak büyüme dinamikleri sürekli olarak yüksektir ($\approx 5-6$) (Austin, 2015: 18; Ionescu, 2016: 2).

Poliüretanların ana uygulama alanı mobilya endüstrisidir. Dünya çapında üretilen poliüretanların yaklaşık olarak %30'u şilte üretiminde kullanılmaktadır. Otomotiv endüstrisi, esnek ve yarı esnek poliüretanlar (koltuk minderleri, tamponlar, ses yalıtımı vb.) için en önemli uygulama alanıdır. Sert poliüretan köpükler, ısı yalıtımı amacıyla binalar ve buzdolapları ile kimya ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Soğuk hava depoları, boru yalıtımı ve frigorifik taşımacılıkta da geniş uygulama alanı bulmaktadır. Poliüretan elastomerler, ayakkabı tabanları, spor ayakkabılar, pompa ve boru astarları, endüstriyel lastikler ve mikro gözenekli elastomerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca madencilik, metalurji, hafif endüstri, makine, otomobil ve inşaat endüstrilerinde de hayati bir öneme sahiptir.

Poliüretan yapıştırıcılar ise sızdırmazlık ürünleri, kaplamalar, bağlayıcılar ve liflerde kullanılmaktadır. Şekil 2.4'de poliüretanların ana uygulama alanları şematik olarak gösterilmektedir.

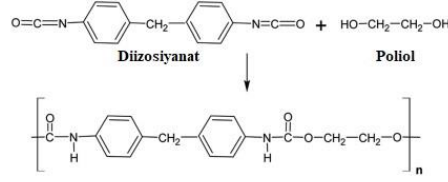


Şekil 2.4. Poliüretanların Ana Uygulama Alanları

Kaynak: (Austin, 2014: 25)

2.3. Poliüretanların Sentezi ve Bileşenleri

Poliüretanlar, izosiyanat ve poliöl bileşeni olmak üzere temel olarak iki bileşenden sentezlenmektedir (Fink, 2018: 71). Uygun bir katalizör ve katkı maddeleri varlığında izosiyanat ve poliöl bileşenleri ekzotermik bir reaksiyon ile poliüretanları oluşturmaktadır (Yu-hua vd., 2012: 248). Diizosiyanat ile poliolden poliüretan oluşum reaksiyonu Şekil 2.5'de yer almaktadır.



Şekil 2.5. Diizosiyanat ve Poliolden Poliüretan Oluşum Reaksiyonu

Kaynak: (Akindoyo vd., 2016: 114461)

Poliüretanların temel bileşenleri olan izosiyanatlar ve polioller haricindeki bileşenler polimerin kolaylıkla işlenebilmesine ve çeşitli özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlamaktadır (Shin vd., 2013: 4874). Poliüretan sentezinde kullanılan katkı maddeleri arasında alev geciktiriciler, pigmentler, çapraz bağlayıcılar, dolgu maddeleri, şişirme maddeleri ve yüzey aktif maddeler yer almaktadır (Akindoyo vd., 2016: 114461). Tipik poliüretanlarda bulunabilecek en yaygın bileşenler ve bunların kullanılma sebepleri Tablo 2.1’de sunulmaktadır.

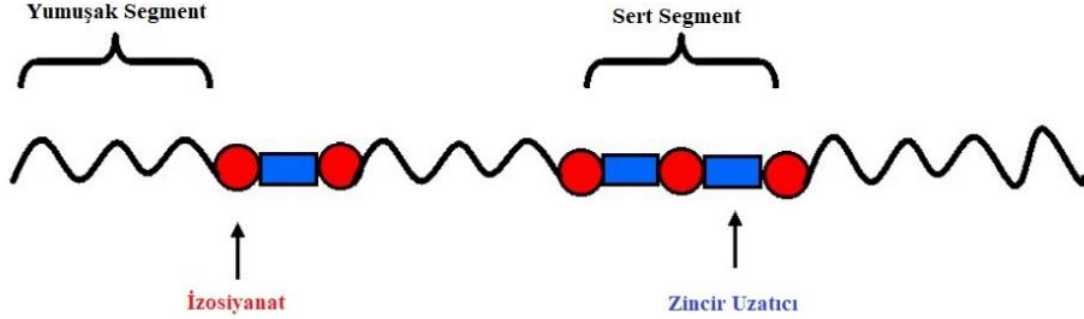
Tablo 2.1. Poliüretan Bileşenleri ve Kullanılma Sebepleri

Bileşen	Kullanılma Sebebi
İzosiyanatlar	Poliüretan reaktifliği ve küreme özelliklerinden sorumludur.
Polioller	Yumuşak elastik polimerler elde edilmesine olanak sağlayan esnek uzun segmentlere katkıda bulunmaktadır.
Katalizörler	İzosiyanat ve polioller arasındaki reaksiyonu hızlandırmaya ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır.
Plastikleştiriciler	Malzeme sertliğinin azaltılmasını sağlamaktadır.
Pigmentler	Özellikle estetik amaçlı renkli poliüretan malzemelerin üretilmesine olanak sağlamaktadır.
Çapraz bağlayıcılar/Zincir uzatıcılar	Poliüretan molekülünün yapısal modifikasyonu ve malzeme özelliklerini geliştirecek mekanik destek sunulmasına katkıda bulunmaktadır.
Şişirme maddeleri/Yüzey aktif maddeler	Poliüretan köpüklerin üretimine katkıda bulunmaktadır, sentez boyunca kabarcık oluşumunun ve köpük hücre yapısının kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır.
Dolgu maddeleri	Maliyetin en aza indirilmesi, sertlik ve çekme mukavemeti gibi malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.
Alev geciktiriciler	Malzeme yanıcılığının azaltılmasını sağlamaktadır.
Duman geciktiriciler	Malzeme yandığında olası duman oluşumunun azaltılmasını sağlamaktadır.

Kaynak: (Akindoyo vd., 2016: 114462)

Poliüretanların yapıları ve bileşimleri genellikle sert ve yumuşak segmentlerin türü ve miktarı ile tanımlanmaktadır. Sert segmentler, izosiyanatların zincir uzatıcılarla reaksiyonu sonucunda oluşurken, kullanılan oligomerlerin organik yapısı yumuşak segmentleri oluşturmaktadır. Bu durum doğrusal poliüretanlar için Şekil 2.6’da şematik olarak açıklanmaktadır. Poliüretanların özellikleri, morfolojisi ve performansının belirlenmesinde

polimerin kimyasal yapısı, ortalama molekül ağırlığı, yumuşak segment miktarı ve kimyasal yapısı (üretan veya üre), sert segment miktarı ve molekül ağırlığı kritik rol oynamaktadır (Yilgor vd., 2014: 1).



Şekil 2.6. Poliüretan Zincirindeki Yumuşak ve Sert Segmentlerin Şematik Gösterimi

Kaynak: (Yilgor ve Yilgor, 2020: 429)

Poliüretan oluşum reaksiyonları, basamaklı büyüme polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Bu nedenle, yüksek molekül ağırlıklı doğrusal poliüretanların sentezlenebilmesi için iki fonksiyonel gruba sahip ($f=2$) başlangıç materyallerinin kullanılması gerekirken, çapraz bağlı veya ağ yapılı poliüretanların sentezlenebilmesi için çok sayıda fonksiyonel gruba sahip ($f>2$) başlangıç materyallerinin kullanılması gerekmektedir. Poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılan ve ticari olarak temin edilebilen diizosiyanatlar ve yumuşak segmentli oligomerlerin listesi sırasıyla Tablo 2.2 ve 2.3’de yer almaktadır.

Tablo 2.2. Poliüretan Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Diizosiyanatlar

Diizosiyanat	Kimyasal Yapısı	Kısaltması
Heksameten	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	HDI
Bis (4-izosiyanatosikloheksil)	$OCN-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NCO$	HMDI
İzoforon	$OCN-C_6H_9(CH_3)_2-CH_2-NCO$	IPDI
1,4-Fenilen	$OCN-C_6H_4-NCO$	PPDI
2,4-Toluen	$OCN-C_6H_3(CH_3)-NCO$	TDI
4,4’-Metilen difenil	$OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NCO$	MDI

Kaynak: (Yilgor ve Yilgor, 2020: 428)

Tablo 2.3. Poliüretan Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Yumuşak Segmentli Oligomerler

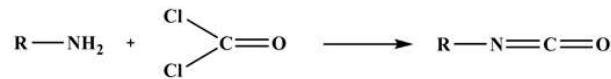
Grup Adı	Tekrarlayan Birimin Kimyasal Yapısı	Türleri
Alifatik Polieterler	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{O}-\text{H}$	Poli (etilen oksit) (PEO) Poli (propilen oksit) (PPO) Poli (tetrametilen oksit) (PTMO)
Alifatik Poliesterler	$\text{H}(\text{OR}_1\text{OCR}_2\text{C})_n-\text{R}_1\text{OH}$	Poli (etilen adipat) Poli (bütilen adipat) Poli (neopentil adipat) Polikaprolakton (PCL)
Alifatik Polikarbonatlar	$\text{HO}(\text{ROCOC})_n-\text{ROH}$	Poli (propilen karbonat) Poli (bütilen karbonat) Poli (heksametilen karbonat)
Silikonlar	$\text{HO}-\text{R}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{R}-\text{OH}$	Polidimetilsiloksan (PDMS)

Kaynak: (Yilgor ve Yilgor, 2020: 429)

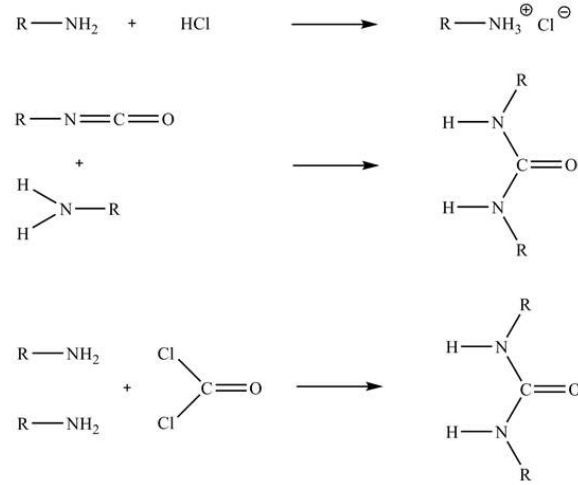
Tablo 2.2 ve 2.3’de sadece iki fonksiyonel grup içeren başlangıç materyalleri yer almaktadır. Ancak üç fonksiyonel grup içeren izosiyanatlar ve oligomerler de bulunmaktadır. Ayrıca molekül ağırlıkları 500-5000 g/mol aralığında olan yumuşak segmentli oligomerler de bulunmakta olup, 1000-2000 g/mol aralığında olanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Zincir uzatıcı olarak kullanılan doğrusal veya dallanmış alifatik dioller ($\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$), trioller, diaminler ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$) veya triaminlerin ise yapılarında 2-6 karbon atomu bulunanlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, temel olarak alifatik veya aromatik bir amin ve fosgenin uygun bir çözücü içinde reaksiyonu sonucunda sentezlenmektedir. Bu amaç doğrultusunda toluen ve o-diklorobenzen gibi çözücüler kullanılmakta olup, izosiyanat oluşum reaksiyonu Şekil 2.7’de yer almaktadır. Ortamdan 2 mol hidroklorik asit (HCl) molekülünün ayrılması ile izosiyanatlar elde edilmektedir (Fink, 2018: 71).

**Şekil 2.7.** Amin ve Fosgenden İzosiyanat Oluşum Reaksiyonu**Kaynak:** (Türel, 2013: 9)

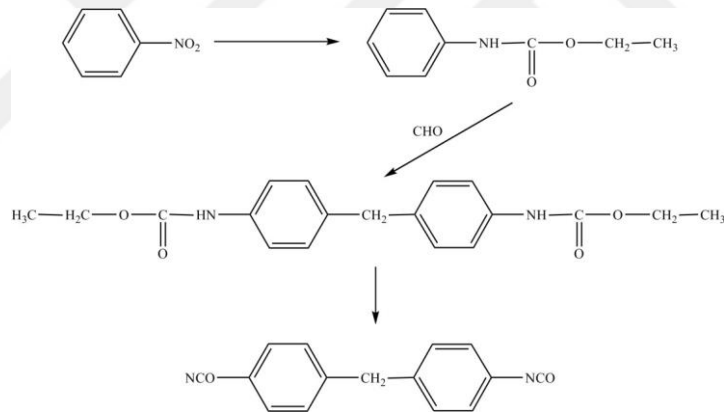
Fosgen kullanılarak gerçekleştirilen izosiyanat sentezi, karbamik klorür oluşumu ve HCl ayrılması olmak üzere iki basamakta meydana gelmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. İzosiyanat Sentezindeki Yan Reaksiyonlar

Kaynak: (Riley, 1997: 83)

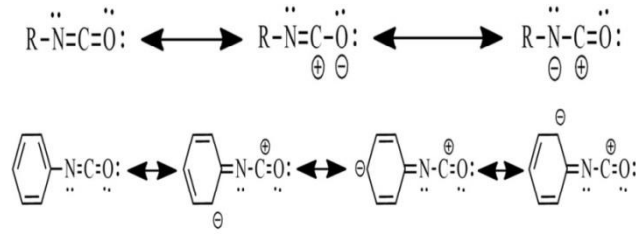
Nitrobenzen kullanılarak gerçekleştirilen izosiyanat sentezinde etil üretan, CO (karbonil) ve etanolden elde edilmektedir. Karbonilasyon reaksiyonu ile dimerize hale getirilen üretanın ısıtılması sonucunda izosiyanat ve alkol açığa çıkmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Nitrobenzenden İzosiyanat Oluşum Reaksiyonu

Kaynak: (Türel, 2013: 11)

İzosiyanatlar aromatik ve alifatik olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Alifatik ve aromatik izosiyanat grubunun elektronik yapısı ile rezonans olasılıkları Şekil 2.10'da sunulmaktadır.



Şekil 2.10. Alifatik ve Aromatik İzosiyanat Grubunun Elektronik Yapısı ile Rezonans Olasılıkları

Kaynak: (Çalikoğlu, 2017: 20)

Rezonans yapıları incelendiğinde oksijen atomunun elektron yoğunluğu yüksek olduğundan negatif yüke, karbon atomunun elektron yoğunluğu düşük olduğundan pozitif yüke, azot atomunun ise ara negatif yüke sahip olduğu görülmektedir.

İzosiyanatların alkoller ve aminlerle reaktivliği, kullanılan izosiyanatın elektrofiliği ve reaktiflerin nükleofilikliğine büyük ölçüde bağlıdır. Aromatik izosiyanatların farklı türdeki aktif hidrojen bileşikleriyle 25°C 'de relatif reaktivlikleri Tablo 2.4'de sunulmaktadır. Aminlerin alkollere kıyasla çok daha yüksek olan nükleofiliklikleri sebebiyle üre oluşum reaksiyonları üretanlardan çok daha hızlıdır ve oda sıcaklığında anında gerçekleşmektedir. Birincil aminler ve alkoller yüksek nükleofiliklikleri sebebiyle ikincil aminler ve alkollerden çok daha hızlı reaksiyon vermektedir. Benzer şekilde alifatik olanlardan daha elektrofilik olan aromatik izosiyanatlar, alkollerle daha hızlı reaksiyona girmektedir.

Tablo 2.4. Aromatik İzosiyanatların Farklı Aktif Hidrojen Bileşikleriyle İle Relatif Reaktivlikleri

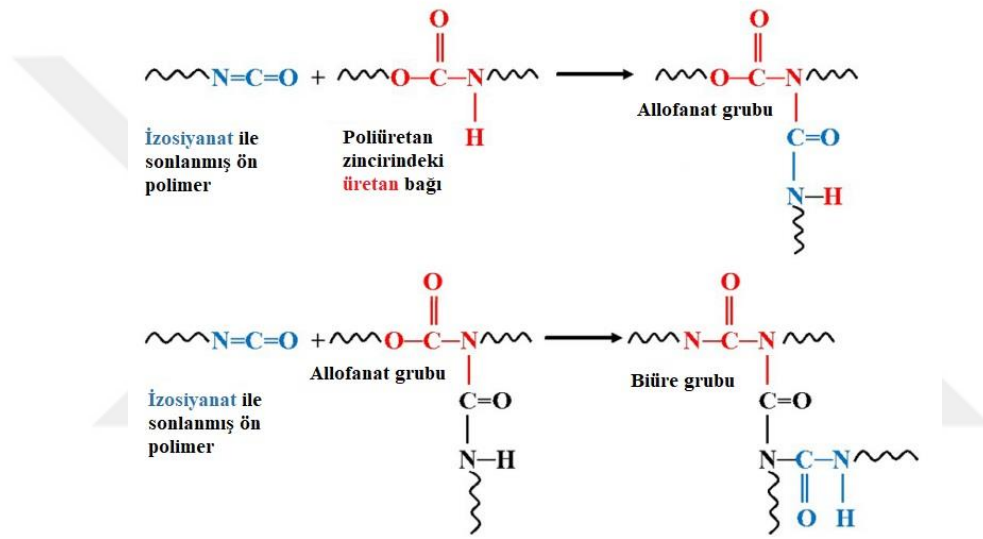
Aktif Hidrojen Bileşiği	Kimyasal Yapı	25°C 'de Relatif Reaktivlik
Birincil alifatik amin	R-NH_2	100000
İkincil alifatik amin	$\text{R}_2\text{-NH}$	40000
Birincil aromatik amin	Ar-HN_2	250
Su	H-O-H	100
Birincil alifatik alkol	$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	100
İkincil alifatik alkol	$\text{R}_2\text{-CH-OH}$	30
Tersiyer alifatik alkol	$\text{R}_3\text{-C-OH}$	0,5
Üretan	R-NH-COOR	0,3

Kaynak: (Herrington ve Hock, 2004: 150)

Aromatik diizosiyanat bazlı poliüretanlar, katalizör olmadan $50\text{-}100^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında reaksiyona girerek sentezlenebilirken, alifatik izosiyanat-alkol reaksiyonları benzer sıcaklıklarda katalizöre ihtiyaç duymaktadır (Yilgor vd., 2014: 5; Delebecq vd., 2013: 89). Çeşitli triaminler ve/veya metal tuzları, aromatik izosiyanatlar için poliüretan köpük oluşumu veya reaksiyon enjeksiyon kalıplamada (RIM) (Castro ve Macosco, 1982: 251; Camargo vd.,

1985: 1945) olduğu gibi yalnızca son derece yüksek reaksiyon hızları gerektiğinde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Alkollerin ve aminlerin sırasıyla ürean ve üre bağları oluşturmak için izosiyanatlarla katılma reaksiyonları ikinci derece reaksiyonlardır (Delebecq vd., 2013: 82). Ancak, reaksiyon ilerleyip sistemdeki ürean bağlarının konsantrasyonu arttıkça ürean bağları üzerindeki N-H grupları da reaktiflikleri düşük olmasına rağmen (Tablo 2.4) izosiyanat grupları ile allofanat grupları oluşturmak için reaksiyona girmeye başlamaktadır (Şekil 2.11). Bu reaksiyonlar katalizör kullanılması durumunda önemli hale gelmektedir (Dusek vd., 1990: 1774; Dusek vd., 1991: 88).



Şekil 2.11. Aromatik İzosiyanatların Farklı Aktif Hidrojen Bileşikleriyle Relatif Reaktiflikleri

Kaynak: (Yilgor ve Yilgor, 2020: 431)

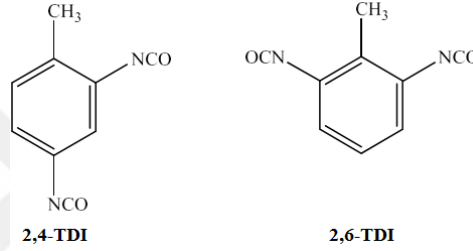
Bu durum ikinci dereceden daha yüksek reaksiyon derecesine sapmaya sebep olarak dallanmış polimerlerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda ve çok verimli katalizörlerle gerçekleştirilmesi durumunda ise allofanat grupları izosiyanat gruplarıyla daha fazla reaksiyona girerek çapraz bağlı ürünleri oluşturmaktadır (Dusek vd., 1990: 1774; Dusek vd., 1991: 87). Bu tür yan reaksiyonlar doğrusal, segmentli termoplastik poliüretanların (TPU) sentezinde tercih edilmezken, çapraz bağlı köpükler ve elastomerlerin sentezinde sıklıkla tercih edilmektedir.

2.3.1.1. Aromatik İzosiyanatlar

Aromatik izosiyanatlar arasında TDI ve MDI (metilen difenil diizosiyanat) yaygın olarak kullanılmaktadır (Hoşgör, 2011: 8).

Aromatik diizosiyanatlar yapılarında bulunan reaktif ve elektron verici aromatik halkalardan dolayı sıkı bir polimer zincir yapısına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde esnek ve sert köpüklerin üretiminde, elastomerler ve fiberlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Efsthathiou, 2011: 11). Ancak aromatik diizosiyanatların ışığa maruz kaldığında sararma eğiliminde olmaları en büyük dezavantajlarıdır (Hepburn, 1992: 33).

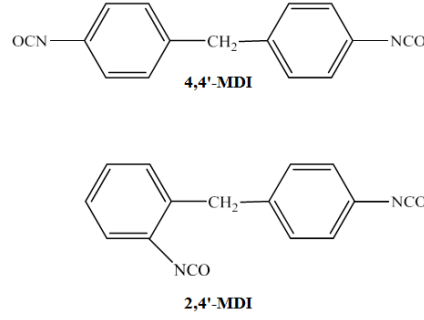
TDI: Teknik uygulamalar için %80 2,4-TDI ve %20 2,6-TDI içeren izomer karışımı şeklinde kullanılmaktadır. 65:35 gibi diğer izomer karışımları ve saf 2,4-TDI ise endüstrideki özel uygulamalarda tercih edilmektedir. 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda 2,4 pozisyonundaki NCO grupları 2,6 pozisyonundaki NCO gruplarından çok daha reaktiftir (Fink, 2018: 72). 2,4-TDI ve 2,6-TDI'nin kimyasal yapısı Şekil 2.12'de yer almaktadır.



Şekil 2.12. 2,4-TDI ve 2,6-TDI'nin Kimyasal Yapısı

TDI'nin maliyeti düşüktür. Toksik bir materyal olduğundan yüzey örtü malzemeleri ve kaplamalarda reçine imalatında kullanılmasına rağmen nihai ürün formülasyonlarında kullanılmamaktadır. Reaktif olmayan izosiyanat gruplarına ihtiyaç duyulan yüzey kaplama uygulamalarında TDI, molekül ağırlığı ve fonksiyonel grup sayısı yüksek türevlerine dönüştürülmektedir. Böylelikle toksik etkisi azalmaktadır (Eroğlu, 2008: 12).

MDI: İkinci en önemli aromatik diizosiyanat olan MDI'nin %60 2,4'-MDI ve %40 4,4'-MDI içeren izomer karışımı maddenin ortam sıcaklığında güvenli bir şekilde kullanılmasını sağlayan düşük buhar basıncı ve TDI'den daha az toksik olması sebebiyle sert köpük, elastomer ve bazı kaplama materyallerinin sentezinde kullanılmaktadır (Fink, 2018: 73). 4,4'-MDI ve 2,4'-MDI'nin kimyasal yapısı Şekil 2.13'de yer almaktadır.

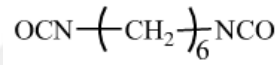


Şekil 2.13. 4,4'-MDI ve 2,4'-MDI'nin Kimyasal Yapısı

2.3.1.2. Alifatik İzosiyanatlar

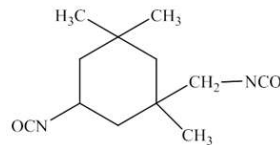
Alifatik izosiyanatların maliyetleri aromatik izosiyanatlara kıyasla daha yüksek, reaktiflikleri daha düşüktür. Ancak metal katalizörleri kullanılarak reaktiflikleri arttırılabilmektedir. HDI, IPDI (izoforon diizosiyanat), 4,4'-H₁₂MDI (4,4'-metilen disikloheksil diizosiyanat) ve TMXDI (m-tetrametilksililen diizosiyanat) yaygın olarak kullanılan alifatik izosiyanatlardır.

HDI: Şekil 2.14'de kimyasal yapısı yer alan HDI, kaplama endüstrisinde kullanılan en önemli alifatik türevdir (Fink, 2018: 73).



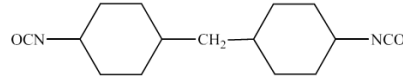
Şekil 2.14. HDI'nin Kimyasal Yapısı

IPDI: Genellikle %75 cis ve %25 trans izomerlerin bir karışımı olan IPDI, farklı reaktifliğe sahip iki izosiyanat grubu içermektedir. Birincil ve ikincil NCO gruplarının reaktifliği, katalizör seçimi ile arttırılabilmektedir (Fink, 2018: 73). IPDI'nın kimyasal yapısı Şekil 2.15'da yer almaktadır.



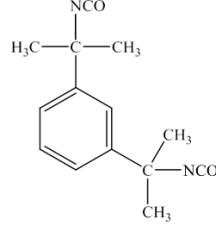
Şekil 2.15. IPDI'nın Kimyasal Yapısı

H₁₂MDI: Düşük uçuculuğa sahip olan bir sikloalifatik diizosiyanattır. Ticari olarak kullanılan H₁₂MDI oda sıcaklığında sıvı formdadır ve %20 trans-trans, %50 cis-trans, %30 cis-cis olmak üzere üç geometrik izomerin bir karışımından oluşmaktadır (Seneker, vd., 1992: 544; Nigar, vd., 1996: 49). Şekil 2.16'da H₁₂MDI'nın kimyasal yapısı yer almaktadır.



Şekil 2.16. H₁₂MDI'nın Kimyasal Yapısı

TMXDI: Şekil 2.17'den de görüldüğü üzere aromatik bir halka içermektedir, ancak NCO grupları aromatik halkaya doğrudan bağlı değildir (Fink, 2018: 73).



Şekil 2.17. TMXDI'nın Kimyasal Yapısı

2.3.2. Polioller

Polioller, iki ya da daha fazla fonksiyonel hidroksil uç gruplarına sahip monomerlerdir (Yağcı, 2018: 7). Poliüretanların özellikleri, kullanılan poliollerin kimyasal yapısı, fonksiyonel uç sayısı ve dağılımından etkilenmektedir. Kullanılan polioller ve izosiyanatlara bağlı olarak kaplama ve filmlerin kuruma, parlaklık, katı içeriği, elastiklik, sertlik, kimyasallara ve çözücülere karşı direnç ve hidroliz gibi özellikleri değişebilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polioller esnek, düşük molekül ağırlıklı polioller ise sert poliüretan üretiminde kullanılmaktadır (Hayırlıoğlu, 2009: 23; Gültekin, 2006: 5).

Poliüretanların özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biri oligopoliollerde bulunan uç hidroksil gruplarıdır. Oligopoliollerin fonksiyonellikleri, hidroksil gruplarının sayısı (OH#) olarak tanımlanmaktadır. OH#, izosiyanatlarla reaksiyona girebilecek hidroksil gruplarının miktarının nicel değeridir ve 1 g numune için miligram potasyum hidroksit eşdeğeri (mg KOH/g) olarak ifade edilmektedir. Şekil 2.18'de farklı sayılarda hidroksil grubu içeren oligopoliollerin genel yapıları sunulmaktadır.

Monol	Diol	Triol
Tetraol	Pentol	Hexol

Şekil 2.18. Farklı Sayılarda Hidroksil Grubu İçeren Oligopoliollerin Genel Yapıları

Kaynak: (Ionescu, 2016: 37-38)

Poliüretan sentezinde kullanılan oligopoliollerdeki uç hidroksil grupları, yalnızca birincil hidroksil grupları veya ikincil hidroksil gruplarıdır (Hendrickson, 1964: 126; Hanna ve Siggia, 1962: 297; Mathias ve Mellor, 1966: 472; Groom vd., 1974: 43; LeBas ve Turley; 1984: 194). Üçüncül hidroksil grupları veya fenolik sonlanma gruplarının izosiyanatlarla reaktiflikleri daha düşük olduğundan poliüretan sentezinde tercih edilmemektedir. Birincil hidroksil grupları, ikincil hidroksil gruplarından $\approx 3-3,3$ kat daha yüksek reaktifliğe sahiptir. Dolayısıyla birincil uç hidroksil grupları içeren oligopolioller, izosiyanatlarla reaksiyonda yalnızca ikincil hidroksil grupları içeren oligopoliollerden daha reaktiftir. İzosiyanatlarla potansiyel reaktifliğin bir ölçüsü olması açısından bir oligopoliolün birincil hidroksil içeriği son derece önemlidir. Polipropilen glikoller ve propilen oksit triol homopolimerleri sadece ikincil hidroksil grubu içermektedir ve hidroksil içerikleri %94-96 aralığındadır. Dietilen glikol veya polikaprolakton poliols bazlı politetrahidrofuran ve poliesterler ise uç grup olarak %100 birincil hidroksil grubu içermektedir. Polietilen epoksi uç blokları ile propilen oksit-etilen oksit blok kopolimerleri birincil ve ikincil hidroksil grupları içermekte olup, birincil hidroksil grubu içerikleri %30-85 aralığındadır.

Bir oligopoliolün poliizosiyanatlarla reaksiyonu, üçüncül aminler tarafından katalizlenmektedir. Poliüretanların sentezinde reaktiflik üzerinde meydana gelebilecek olumsuz etkilerden kaçınmak için oligopoliollerin asitliğinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Bir oligopolioldeki asidik grupların miktarı asit sayısı olarak ifade edilmektedir. Asit sayısı, 1

gram numunenin asitliğinin nötrale edilmesi için gerekli olan KOH'nın miligram sayısı olarak tanımlanmaktadır. Çoğu oligopoliol için kabul edilen maksimum asitlik $\approx 0,05-0,1$ mg KOH/g'dır. Poliester polioller veya reaktif alev geciktiriciler gibi bazı polioller için kabul edilen maksimum asitlik ise ≈ 2 mg KOH/g'dır.

Polimerlere benzer olarak oligopolioller, benzer moleküler türlerin karışımlarıdır. Genellikle poliollerin molekül ağırlığını ifade etmek amacıyla sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı dağılımı, düşük molekül ağırlıklı poliöl ünitelerinden oligopoliollerin ayırt edilmesi için kullanılan önemli bir özelliktir. Tüm polimerlerde olduğu gibi oligopoliollerin molekül ağırlığı dağılımı, M_w ve M_n arasındaki oran ile ifade edilmektedir. Geniş bir molekül ağırlığı dağılımı, molekül ağırlıkları geniş bir aralıkta değişen çok sayıda makromolekülü temsil etmektedir. Dar bir molekül ağırlığı dağılımı ise çoğu moleküler türün polimerizasyon derecesinin çok dar bir aralığında yer aldığını göstermektedir. Son derece dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlere monodispers polimerler adı verilmektedir (tüm makromoleküller aynı molekül ağırlığına sahiptir). Proteinler ve nükleik asitler gibi monodispers polimerler sadece doğada üretilmekte olup, sentetik yöntemlerle sentezlenmeleri oldukça zordur. Özellikle yüksek molekül ağırlıklı oligopoliol bazlı elastik poliüretanlar (Örn., elastomerler, esnek köpükler) için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip oligopoliollerden elde edilen poliüretanlara kıyasla geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip oligopoliollerden elde edilen poliüretanlar çok daha iyi fizikomekanik özellikler sergilemektedir. Genel bir kural olarak, alkilen oksitlerin (Örn., polipropilen oksit polioller) anyonik, katyonik veya halka açma polimerizasyonu ile sentezlenen oligopolioller, polikondenzasyon ile sentezlenen oligopoliollere kıyasla daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir.

Oligopoliollerin su içeriği ve viskozitesi de poliüretanların özelliklerini etkileyen parametrelerdendir. Kimyasal olarak bağlı olmayan, serbest suyun yüzdesi olarak ifade edilen su içeriğinin kabul edilebilir seviyeleri çoğu oligopoliol için %0,05-0,1 aralığındadır. Oligopolioller, oda sıcaklığı veya düşük sıcaklıklarda (40-60°C) sıvı halde bulunmaktadır. Bu özellikleri oldukça önemli bir teknolojik avantajdır. Yüksek molekül ağırlıklı poliüretan polimerler, işlenmesi çok kolay olan, düşük veya orta viskoziteli sıvı ara ürünler kullanılarak elde edilebilmektedir. Ayrıca viskozite oligopoliollerin işlenebilirliklerinin de bir göstergesi olması açısından da oldukça önemlidir. Tablo 2.5'de poliüretan sentezi için kullanılan başlıca oligopoliol türleri yer almaktadır.

Tablo 2.5. Poliüretan Sentezi için Kullanılan Başlıca Oligopoliol Türleri

Esnek poliüretan sentezi için kullanılan oligopolioller	Sert poliüretan sentezi için kullanılan oligopolioller
Polialkilen oksit polioller (polieter polioller)	Polieter polioller
Polimer polioller	Aminik polioller
Politetrahidrofuran polioller	Kondensat bazlı polioller
Poliester polioller	Poliester polioller
Polibütadien polioller	Tiyol-en reaksiyonu ile sentezlenen polioller
Akrilik polioller	Yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen polioller
Diğer oligopolioller	Alev geciktirici polioller
	Yeni oligopoliol yapıları
	Poliüretan atıkların kimyasal geri kazanımı ile sentezlenen polioller

Kaynak: (Ionescu, 2016: 54)

Poliakrilat, poliester, polieter, polikarbonat, polikaprolakton ve poliüretan poliolleri gibi hidroksil grubu içeren polimerler en önemli poliollerdir.

2.3.2.1. Poliakrilat Polioller

Poliakrilat polioller, etil akrilat, bütıl akrilat ve metil metakrilat gibi hidroksil grupları içeren akrilik ve/veya metakrilik asit esterlerinin kopolimerlerini kapsamaktadır. Tablo 2.6'da farklı monomer türleri yer almaktadır. Poliakrilat polioller, endüstriyel üretim için madde içinde veya termal olarak başlatılan radikal polimerizasyon ile organik çözücüler kullanılarak elde edilmektedir.

Poliakrilatların molekül ağırlığı, başlatıcının sıcaklığı, türü ve miktarı ile değiştirilebilmektedir.

Poliakrilik reçineler, bazıları hidroksifonksiyonel akrilat grupları içeren çeşitli monomerlerin kopolimerleridir. Bunlar genellikle diğer polimerize olabilen bileşiklerle birleştirilebilmektedir.

Tablo 2.6. Poliakrilat Polioller için Monomerik Bazlı Ürünler

Yapı taşı	Kontrolü
Metil metakrilat	Sertlik
Bütıl akrilat	Esneklik
Etilheksil akrilat	Esneklik
Hidroksietil akrilat	OH fonksiyonelliği
Hidroksietil metakrilat	OH fonksiyonelliği
Hidroksipropil metakrilat	OH fonksiyonelliği
Akrilik asit	COOH fonksiyonelliği
Stiren	Sertik

Kaynak: (Türel, 2013: 15)

2.3.2.2. Poliester Polioller

Poliester polioller, multifonksiyonel alkoller (polioller) ile di- ve polikarboksilik asitlerin polikondensasyonu sonucunda sentezlenmektedir. Poliester polioller için yapı taşları Tablo 2.7’de yer almaktadır. Endüstride bulunan en önemli polikarboksilik asitler ve anhidritleri aromatik asitler (ftalik asit ve izoftalik asit), alifatik asitler (adipik asit ve maleik asit) ve sikloalifatik asitleri (tetrahidroftalik asit ve heksahidroftalik asit) kapsamaktadır.

Tablo 2.7. Poliester Polioller için Yapı Taşları

Diol/triol	Dikarboksilik asit/anhidrit	Modifiye bileşenler
Etilen glikol	Adipik asit	Doymuş yağ asitleri
1,2-Propan diol	Maleik asit	
1,4-Bütan diol	Ftalik asit	
1,6-Heksan diol	Heksahidroftalik asit	
Neopentil glikol	İzoftalik asit	
Dietilen glikol		
Gliserol		
Trimetilol propan		

Kaynak: (Türel, 2013: 16)

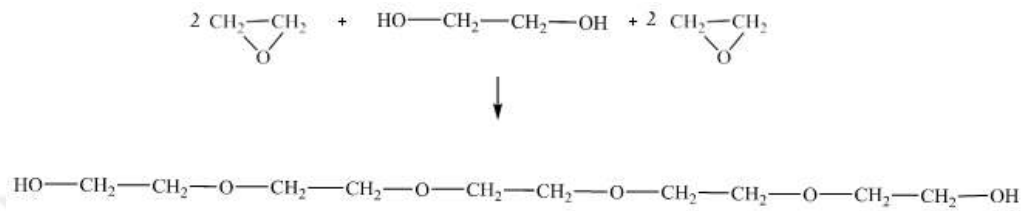
Etan diol, 1,2-propandiol, 1,6-heksandiol, neopentil glikol, gliserol ve trimetilolpropan ile 1,4 sikloheksandimetanol gibi sikloalifatik alkoller polioller olarak kullanılan alifatik alkollerdir.

Poliester polioller, iki temel yol ile sentezlenmektedir. Bunlardan ilki azeotropik bir organik çözücü içinde gerçekleştirilen azeotropik esterleşmedir. Azeotropik çözücü, suyu reaksiyon ortamından ayırmak için taşıyıcı görevi görmektedir. Diğer yol ise poliollerin yaklaşık olarak 160-260°C sıcaklıklarda eriyik formda reaksiyona girdiği eriyik kondenzasyon prosesidir. Reaksiyon, suyun ortamdan ayrılması için vakumda veya inert bir gaz akımında gerçekleştirilebilmektedir.

Doymuş poliester polioller, hava şartlarına karşı dayanıklılık ve yüksek parlaklık özellikleri sergilemektedir. Alifatik ürünlerin UV stabilitesi oldukça iyidir, ancak aromatik ürünler ışığa maruz kaldıklarında sararma eğilimindedir. Poliester polioller, çok çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Ticari poliester ürünlerin molekül ağırlığı 500-5000 g/mol aralığındadır. Kimyasal yapıya bağlı olarak sıvı veya katı, sert veya yumuşak reçine özelliği gösterebilmektedir (Türel, 2013: 16). Poliesterlerin sertliği, ısı ve kimyasallara karşı direnci triol içeriğinin artmasına bağlı olarak artmaktadır. Poliüretan sentezinde kullanılacak olan poliesterlerin asit sayısının ve su miktarının az olması gerekmektedir.

2.3.2.3. Polieter Polioller

Polieter polioller, multifonksiyonel başlatıcı moleküllere etilen oksit ve/veya propilen oksit ilave edilerek sentezlenmektedir (Şekil 2.19). Polieter, düşük viskozitesinden dolayı çoğunlukla solventsiz formülasyonlar için kullanılmaktadır. Kaplama uygulamalarında kullanılan polieterlerin moleküler ağırlığı 500 ile 2000 g/mol aralığında değişmektedir. Polieter poliollerin temel özellikleri erime noktası, viskozite, uyumluluk ve hidrofilliktir (Türel, 2013: 16).

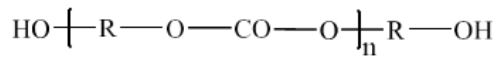


Şekil 2.19. Polieter Akrilat Oluşum Reaksiyonu

Kaynak: (Türel, 2013: 17)

2.3.2.4. Polikarbonat Polioller

Polikarbonat polioller, karbonik asitler ile poliollerin reaksiyonu sonucunda oluşan esterleşme ürünleridir (Şekil 2.20). Solventsiz formülasyonlarda kullanılması tavsiye edilen polikarbonatların başlıca özellikleri düşük viskozite, hava şartlarına karşı dayanıklılık ve iyi hidrolizdir. Alifatik polikarbonat polioller düşük viskozite, hava şartlarına karşı dayanıklılık ve hidrolize karşı iyi direnç göstermektedir (Türel, 2013: 17).



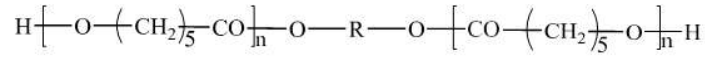
Şekil 2.20. Polikarbonat Poliölün Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Türel, 2013: 17)

2.3.2.5. Polikaprolakton Polioller

Polikaprolakton polioller, ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Şekil 2.21). Halka açılma polimerizasyonu 120-200°C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Polilaktonlar, kaprolaktonun diollere çoklu katılması ile üretilmekte olup, 500-2000 g/mol aralığında molekül ağırlığına ve tanımlanmış bir fonksiyonellik ile düşük viskoziteye sahip ürünler olarak bilinmektedir. Polikaprolaktonların avantajları esneklik, hava şartlarına dayanıklılık ve düşük viskozitedir. Plastikler için iki bileşenli poliüretan kaplamalar ile inşaat uygulamaları için solventsiz kaplamalar

polikaprolaktonların başlıca uygulamalarıdır (Türel, 2013: 17).



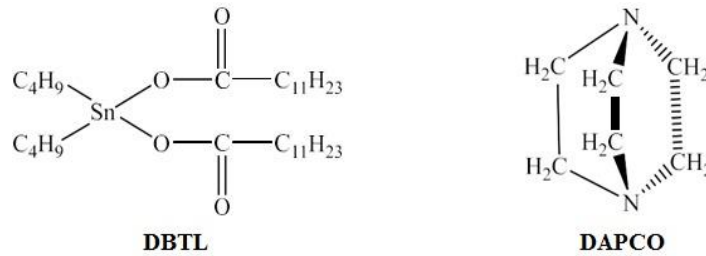
Şekil 2.21. Polikaprolakton Poliölün Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Türel, 2013: 17)

2.3.3. Katalizörler

Tersiyer aminler, organometalik bileşikler, metal tuzları (çoklu katılma), fosfinler (dimerizasyon), kuaterner amonyum tuzları ve fenoller (trimerizasyon) gibi çeşitli maddeler katalitik olarak izosiyanat gruplarının farklı reaksiyonları ve termal tersinir proseslerin hızlandırılması amacıyla kullanılmaktadır.

Poliüretan kaplamalarda alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlara kıyasla daha düşük olan reaktifliklerinden dolayı katalizörlerle birlikte kullanılmaktadır. Metal ve amin katalizörleri olmak üzere iki grup katalizör bulunmaktadır. Amin katalizörleri, hidroksil grubunu aktive ederek üretan reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu doğrultuda 1,4-diazobisiklo (2,2,2) oktan (DABCO), trietilendiamin (TEDA), dimetilsikloheksilamin (DMCHA) ve dimetiletanolamin (DMEA) yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal katalizörler arasında ise DBTL ve kalay oktat yaygın olarak tercih edilmektedir (Keskin, 2008: 10).



Şekil 2.22. DBTL ve DAPCO'nun Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Türel, 2013: 18)

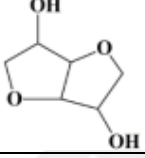
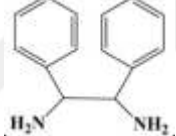
Her iki tip katalizörün kombinasyonu sinerjistik etki yaratabilmektedir (Fink, 2018: 83).

2.3.4. Zincir Uzaticılar

Zincir uzaticılar, iki ya da daha fazla aktif fonksiyonel uca sahip olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Yağcı, 2018: 7). Polimer zincir yoğunluğu ve molekül ağırlığının kontrolü amacıyla kullanılan zincir uzaticılar, aromatik/alifatik dioller ve diaminler olarak sınıflandırılmaktadır. Diamin bileşikleri kullanılarak elde edilen ürünlerin fiziksel

özelliklerinin diol bileşikleri kullanılarak elde edilen ürünlere kıyasla daha iyi olduğu belirlenmiştir (Gogolewski, 1989: 757). Ayrıca aromatik yapılı zincir uzatıcılardan alifatik yapılı zincir uzatıcılara kıyasla daha sert poliüretanlar elde edilmektedir. Poliüretan sentez reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcıların kimyasal yapıları Tablo 2.8’de yer almaktadır.

Tablo 2.8. Poliüretan Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Zincir Uzatıcıların Kimyasal Yapıları

Monomer Adı	Kimyasal Yapı
Etilen glikol	
1,4-Bütandiol	
Etilendiamin	
Bütandiamin	
İzosorbit diol	
Difeniletildiamin	

Kaynak: (Yağcı, 2018: 8)

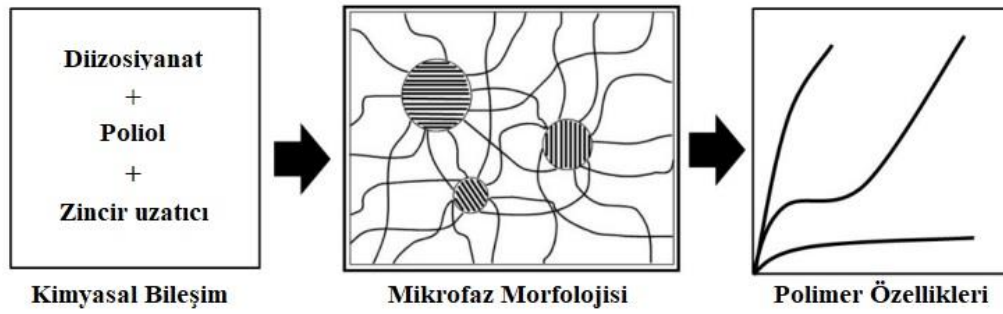
2.4. Poliüretanların Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Genel olarak poliüretanlar, katalizör veya UV ışık varlığında izosiyanat ve poliollerin reaksiyonundan sentezlenmektedir (Soto vd., 2014: 5019). İzosiyanat ve poliollerin molekülleri mutlaka iki veya daha fazla izosiyanat grubu ($R-(N=C=O)_n$, $n \geq 2$) ve hidroksil grubu ($R'-(OH)_n$, $n \geq 2$) içermelidir. Poliüretanların özellikleri genellikle sentezlendikleri polioller ve izosiyanat türlerine bağlıdır (Charlon vd., 2014: 197). Yumuşak elastik polimerler, poliollerin yumuşak uzun segmentlerinden, sert polimerler ise çapraz bağlanma miktarı yüksek segmentlerinden elde edilmektedir. Poliüretanların çapraz bağlanmasının bir sonucu olarak üç boyutlu ağ yapısı meydana geldiğinden molekül ağırlıkları oldukça fazladır. Böylelikle poliüretanların küçük bir kısmı bile dev bir molekül olarak adlandırılabilir. Bu durum poliüretanların ısıtıldıklarında neden genellikle yumuşamayacağını veya erimeyeceğini de açıklamaktadır. İzosiyanatlar ve poliollerin yanı sıra farklı katkı maddelerinin kullanılması ve proses

koşullarında yapılan değişiklikler, poliüretanların çok çeşitli karakteristik özellikler kazanmasını mümkün kılmaktadır (Pauzi vd., 2014: 521).

Basitçe polimer zincirlerinin (poliüretanlarda sert ve yumuşak segmentlerin) katı haldeki dizilimi veya mikrofaz yapısı olarak tanımlanabilen polimer morfolojisi, polimer özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır (Yilgor vd., 2014: 32). Blok ve segmentli kopolimerlerin morfolojileri, blokların karışabilirliğine veya uyumluluğuna büyük ölçüde bağlıdır. Optimum performans elde edilebilmesi için tıpkı yağ ve su karışımında olduğu gibi fazları birbirinden ayrılan, doğası gereği uyumsuz bloklar tercih edilmektedir.

Kopolimerdeki bloklar arasında bir kovalent bağın varlığı tam faz ayrımını önlemektedir. Bu nedenle kopolimerler, özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyen mikrofaz ayrılmalı morfolojiler sergilemektedir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Poliüretanlarda Yapı-Morfoloji-Özellik İlişkisinin Şematik Gösterimi

Kaynak: (Yilgor ve Yilgor, 2020: 432)

İki farklı polimerden oluşan bir karışımın karışabilirliği veya uyumluluğu, Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{mix}) ile öngörülebilmektedir. ΔG_{mix} değerinin negatif olması karışımın termodinamik olarak uyumlu olacağını belirtmektedir.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

Flory ve Huggins tarafından polimer çözeltileri için geliştirilen termodinamik model (Flory, 1942: 52; Huggins, 1942: 4) zaman içerisinde polimer karışımlarının ve blok kopolimerlerin (Leibler, 1980: 1603) karışabilirliğini açıklamak için modifiye edilmiştir. İki bileşenli (A ve B) polimerik sistemlerin (karışımlar veya kopolimerler) karışabilirliğini tanımlayan genel Flory ve Huggins eşitliği (2.2)'de sunulmaktadır. (2.3) ve (2.4) sırasıyla karışıma entalpik ve entropik katkıları; n_A ve n_B , sırasıyla A ve B bileşenlerinin mol sayısını; ϕ_A ve ϕ_B , bunların ilgili hacim fraksiyonlarını; R, molar gaz sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir (Krevelen, 1990: 65).

$$\Delta G_{mix} = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + n_A \phi_B \chi_{AB}) \quad (2.2)$$

$$\Delta H_{mix} = RT n_A \phi_B \chi_{AB} \quad (2.3)$$

$$\Delta S_{mix} = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (2.4)$$

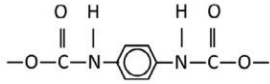
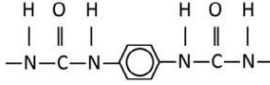
Entalpik terim, sistemde bulunan iki bileşenin etkileşim derecesi ile ilgili olan etkileşim veya “chi” parametresi (χ) olarak bilinen parametreyi içermektedir. Bu parametre aynı zamanda karışımdaki iki bileşenin Hildebrand çözünürlük parametreleriyle (δ_A ve δ_B) ilişkilidir (2.5). Burada V, kopolimerin tekrarlayan birimlerinin ortalama molar hacmini ifade etmektedir.

$$\chi_{AB} = (\delta_A - \delta_B)^2 V / RT \quad (2.5)$$

Genel olarak, χ değerinin büyük olması veya sert ve yumuşak segmentler arasındaki çözünürlük parametresi farkının büyük olması sistemdeki segmentler arasındaki karışmazlığı ve mikrofaz ayrılmasını göstermektedir. χ değerinin küçük ve sıfıra yakın olması ise iki bileşen arasındaki uyumluluk ve faz karışımının iyi olduğuna işaret etmektedir. Bu nedenle, iyi mikrofaz ayrılma özelliği sergileyen bir poliüretan veya blok kopolimer sentezlenebilmesi için oldukça farklı çözünürlük parametrelerine sahip yumuşak ve sert segmentlerin seçilmesi gerekmektedir. Grup katkı yöntemi kullanılarak hesaplanan fenilkarbamat (üretan) ve fenilüre (üre) sert segmentleri modeli için çözünürlük parametresi değerleri ve poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılan çeşitli yumuşak segmentlerin deneysel çözünürlük parametreleri Tablo 2.9’da sunulmaktadır.

Tablo 2.9’da verilen çözünürlük parametresi değerleri karşılaştırıldığında, PEO bazlı poliüretanların en yüksek faz karışımı göstermesi beklenirken, PDMS bazlı poliürelerin mükemmel mikrofaz ayrılması göstermesi beklenmektedir. Bu da deneysel olarak gösterilmiş ve literatürde kapsamlı bir şekilde rapor edilmiştir (Yilgor vd., 2014: 15; Hepburn, 1992: 51; Lambla vd., 1998: 4; Yilgor vd., 2003: 7792; Tyagi vd., 1982: 544; Yilgor vd., 1984: 1800; Yilgor vd., 2000: 850).

Tablo 2.9. Çeşitli Sert ve Yumuşak Segmentler için δ Değerleri

Segment	Kimyasal Yapısı	δ (J/cm ³) ^{1/2}
1,4-Fenilen dikarbamat		30,8
1,4-Fenilen diüre		37,9
Polietilen oksit	[CH ₂ CH ₂ -O] _n	20,2

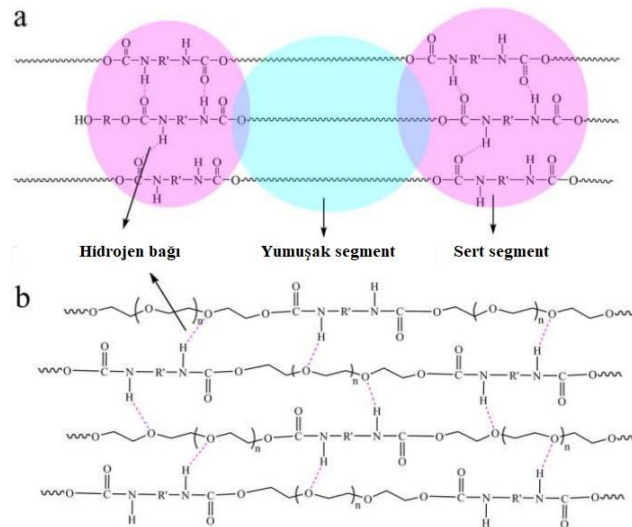
Tablo 2.9. Çeşitli Sert ve Yumuşak Segmentler için δ Değerleri (devamı)

Segment	Kimyasal Yapısı	δ (J/cm ³) ^{1/2}
Polipropilen oksit	[CH(CH ₃)CH ₂ -O] _n	18,9
Politetrametilen oksit	[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O] _n	17,6
Polikaprolakton	[(CH ₂) ₅ -CO-O] _n	17,0
Polidimetilsiloksan	[Si(CH ₃) ₂ -O] _n	15,6

Kaynak: (Yilgor ve Yilgor, 2020: 433)

Sert ve yumuşak segmentler arasındaki termodinamik uyumsuzluk nedeniyle meydana gelen mikrofaz ayrılmasının derecesi sert/yumuşak segmentlerin ağırlık bakımından oranı, zincir uzatıcı türü, yumuşak segment türü ve molekül ağırlığı, hidrojen bağı oluşumu, proses ve reaksiyon şartları gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Poliüretan akrilat oligomerlerin -NH grupları ile üretan karbonil grupları (C=O) arasında meydana gelen hidrojen bağı mikrofaz ayrılmasına sebep olmaktadır (Molavi vd., 2018: 187). Yumuşak segmentlerin eter grupları, -NH grupları ile hidrojen bağı oluşturmak için karbonil gruplarıyla yarışmaktadır. -NH gruplarının eter gruplarına daha fazla ilgi göstermesi mikrofaz ayrılmasına kıyasla mikrofaz karışmasının daha baskın olmasına sebep olmaktadır. Şekil 2.24’de poliüretan akrilat oligomerlerde mikrofaz ayrılması ve karışmasına yol açan hidrojen bağı şematik olarak gösterilmektedir.

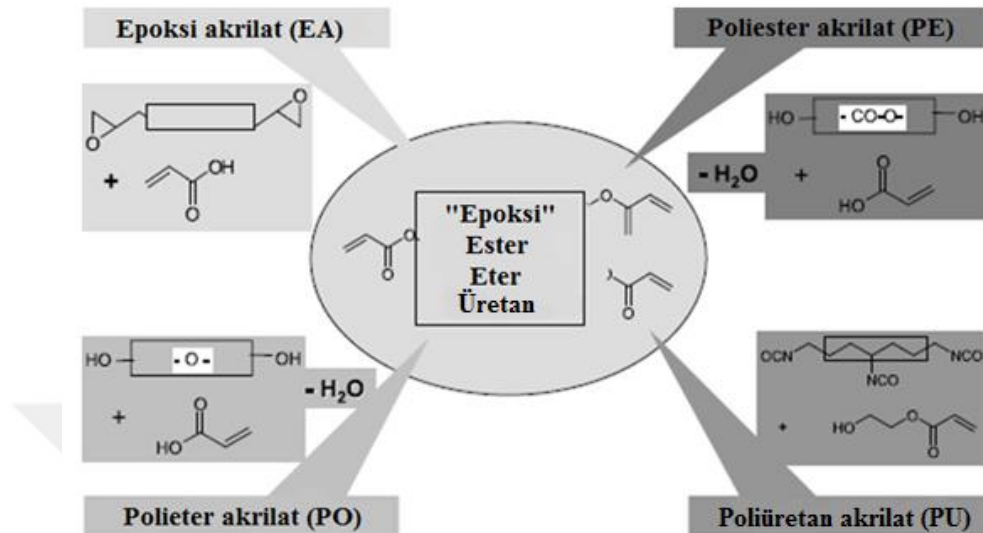


Şekil 2.24. Poliüretan Akrilat Oligomerlerde Mikrofaz Ayrılmasına Yol Açan Hidrojen Bağı
(a), Mikrofaz Karışmasına Yol Açan Hidrojen Bağı (b)

Kaynak: (Molavi vd., 2018: 187)

3. AKRİLATLAR

Radikal olarak polimerize olabilen oligomerler genellikle akrilat grupları içermektedir. UV kürlemeli kaplamalarda kullanılan temel akrilat türleri Şekil 3.1’de gösterilmektedir.

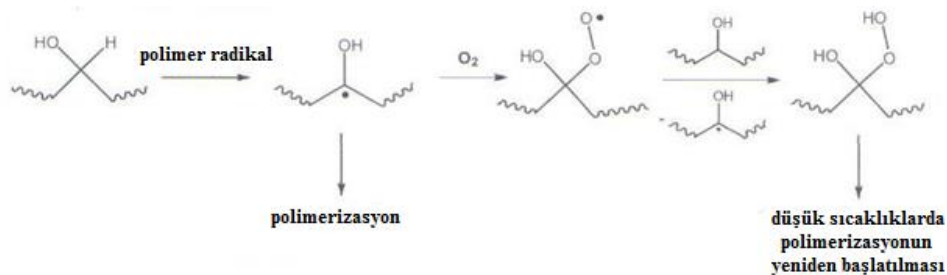


Şekil 3.1. UV Kürlemeli Kaplamalarda Kullanılan Akrilat Reçine Türlerinin Kimyasal

Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 60)

3.1. Epoksi Akrilatlar

Epoksi akrilatlar, düşük maliyetleri ve yüksek reaktivlikleri nedeniyle radyasyon kürlemeli formülasyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi akrilatlar, akrilik asit ile epoksi içeren materyallerin reaksiyonu sonucunda oluşan esterleşme ürünleridir (Şekil 3.2). Bisfenol A epoksitler, epoksi novalaklar ve epoksitlenmiş yağlar bu grubun temel bileşikleridir. Bisfenol A diglisidil eter türü oligomerler çoğunlukla tercih edilmektedir (Fink, 2018: 144).

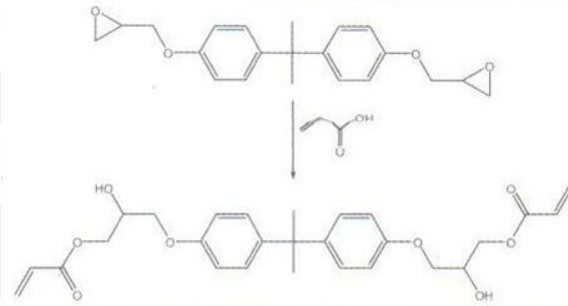


Şekil 3.2. Epoksi Akrilat Radikalleri

Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 60)

3.1.1. Bisfenol A Epoksi Akrilat

Bisfenol A epoksi akrilat, Şekil 3.3’de gösterildiği gibi fonksiyonel epoksi oligomerlerin akrilik asit ile reaksiyonu sonucunda sentezlenmektedir. Bisfenol A epoksi başlangıç reçinelerinin molekül ağırlığının değişimine bağlı olarak farklı özelliklere sahip materyaller elde edilebilmektedir. Bisfenol A epoksi akrilatın viskozitesi yüksektir. Akış davranışının iyileştirilebilmesi için molekül ağırlığının düşük seviyeye ayarlanması gerekmektedir. Viskozite değerinin düşürülmesi amacıyla genellikle reaktif seyrelticiler kullanılmaktadır. Elde edilen filmler yüksek parlaklık, yüksek sertlik, kimyasal ve korozyon direnci göstermektedir. Ancak aromatik sistemlerin hava şartları ve sararmaya karşı dayanıklılığı nispeten zayıftır (Glöckner vd., 2008: 60).

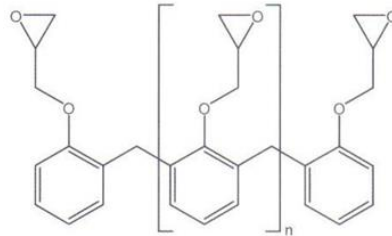


Şekil 3.3. Çift Fonksiyonelli Bisfenol A Epoksi Akrilat Oligomerleri

Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 60)

3.1.2. Epoksi Novalak Akrilatlar

Epoksi novalak akrilatlar, Şekil 3.4’de gösterildiği gibi Bisfenol A epoksi akrilatların epoksi halkasının akrilik asit ile reaksiyona girmesi sonucunda sentezlenmektedir. Elde edilen filmler yüksek çapraz bağlanma seviyesine sahip olduğundan reaktivlikleri ve fonksiyonellikleri genellikle yüksektir. Kimyasallara ve ısıya karşı oldukça dayanıklı ve serttir (Glöckner vd., 2008: 61).



Şekil 3.4. Epoksi Novalağın Kimyasal Yapısı

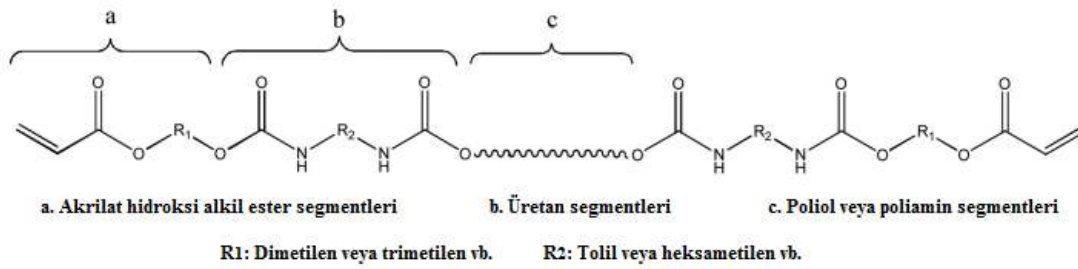
Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 61)

3.1.3. Epoksitlenmiş Yağlar

Epoksitlenmiş yağlar çoğunlukla soya yağlarından elde edilmektedir. Düşük viskozite, düşük reaktivite ve iyi pigment ıslatma özellikleri sergilemektedir. Mekanik özellikleri de oldukça zayıftır (Glöckner vd., 2008: 61).

3.2. Poliüretan Akrilatlar

Poliüretan akrilatlar, poliüretan/poliakrilat veya NCO/OH oranı ve hammaddelerin yapısının düzenlenerek bileşimlerinin değiştirilmesi ile özelleştirilebilen polimerik materyallerin önemli bir grubunu temsil etmektedir. Kimyasal yapısı Şekil 3.5’de yer alan poliüretan akrilatlar, temel olarak üretan segmentleri, poliollerin veya poliaminlerin ana zincirleri ve akrilat hidroksi alkil ester segmentlerinden oluşmaktadır. Kürleme özellikleri segmentlerde yer alan akrilatlar tarafından belirlenmektedir. Reçinenin yapısı ve bileşimi ise ürünlerin özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 3.5. Poliüretan Akrilatların Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Fu vd., 2019: 83)

Etilen diamin (EDA) veya etilen glikol (EG) gibi zincir uzatıcıları içeren üretan segmentleri olarak TDI, IPDI, MDI, HDI, HMDI gibi diizosiyanatlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Tablo 3.1). Farklı molekül yapılarına sahip olan diizosiyanatlar farklı özelliklerde segmentlerin hazırlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Diizosiyanatların türü veya içeriğinin değiştirilmesi suretiyle istenilen özelliklere sahip kaplamalar hazırlanabilmektedir. Reçinelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için siklik yapıları nedeniyle HMDI ve MDI seçicidir. Yumuşak kaplamaların elde edilmesi için uzun zincirli alkan zincirlerine sahip olması nedeniyle HDI, reaksiyon sürecinin kontrol edilmesi gerektiğinde ise düşük sıcaklıklarda iki izosiyanat grubunun farklı reaktivitelere sahip olması nedeniyle IPDI kullanılmaktadır.

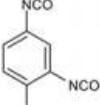
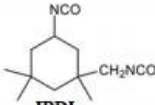
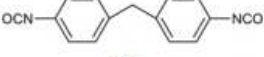
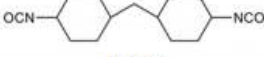
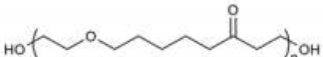
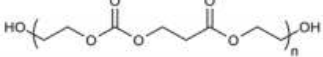
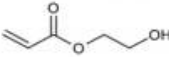
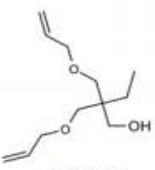
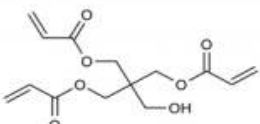
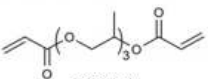
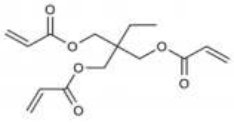
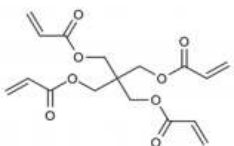
Poliüretan akrilatlar, sentez reaksiyonlarında kullanılan izosiyanatın özelliğine göre alifatik ve aromatik olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Aromatik poliüretan

akrilatlara örnek olarak toluen diizosiyanat ile sentezlenmiş poliüretan akrilatlar verilebilirken, izoforon ile sentezlenmiş poliüretan akrilatlar alifatik poliüretan akrilatlar örnek olarak verilebilmektedir.

Polioller, 1,6-heksandiol, oligoester ve oligoeter polioller gibi basit dioller olabilmektedir. Oligoester bazlı poliüretan akrilatlar, oligoeter bazlı poliüretan akrilatlar kıyasla daha yüksek reaktivlik, sertlik ve çözücü direncine ve daha düşük sararma eğilimine sahiptir (Glöckner vd., 2008: 62). En sert poliüretan akrilatlar, oligoeter bazlı ve aromatik diizosiyanatlar ile sentezlenmiş poliüretan akrilatlardır.

Poliol veya poliamin ana zincirlerinin bir parçası olarak diizosiyanatlar ile reaksiyona girebilen çok sayıda hidroksil veya amino grupları içeren PEG, politetrahidrofuran (PTMEG), PCL ya da polikarbonat diol (PCDL) esnek zincir uzatıcı uç olarak kullanılmaktadır. Akrilat uçlarında ise doymamış bağların elde edilmesi için HEA sonlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca multifonksiyonel bileşiklerin elde edilmesi ve kürlleme sonrası elde edilen kaplamaların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çok sayıda doymamış bağ içeren trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE) veya pentaeritritol triakrilat (PETA) da sonlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. UV Kürlemeli Poliüretan Akrilat Sistemlerinin Temel Bileşenleri

Diizosiyanatlar	Polioller	Sonlandırıcılar	Reaktif Seyreltici
 TDI  IPDI  MDI  HMDI  HDI	 PEG  PTMEG  PCL  PCDL	 HEA  TMPDE  PETA	 TPGDA  TMPTA  PETTA

Kaynak: (Fu vd., 2019: 84)

Araştırmacılar, yalnızca kürlleme sisteminin viskozitesinin azaltılması için değil, kaplama filmlerinin çapraz bağlanma yoğunluğunun artırılması için de tripropilen glikol

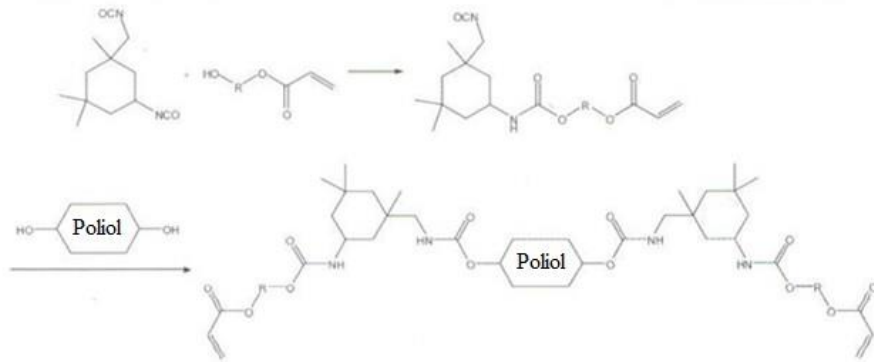
diakrilat (TPGDA), trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) veya pentaeritritol tetraakrilat (PETTA) gibi seyreltici reaktifleri UV kürleme sistemlerine (Tablo 3.1) dahil etmektedir.

Hidroksialkil akrilat olarak ise genellikle HEA ve 2-hidroksipropil akrilat (HPA) kullanılmaktadır.

Poliüretan akrilatlar, hidroksialkil akrilat bileşenleri ile iki veya çok sayıda fonksiyonel grup içeren izosiyanatlardan elde edilebilmektedir. Poliüretan akrilatların sentezi temel olarak iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir;

1) Diizosiyanat, hidroksialkil akrilat ile reaksiyona girmektedir ve bir izosiyanat grubu reaksiyona girmeden kalmaktadır. Daha sonra bu ürün poliol ile reaksiyona sokularak Şekil 3.6'da gösterildiği gibi bir poliüretan akrilat oluşturulmaktadır.

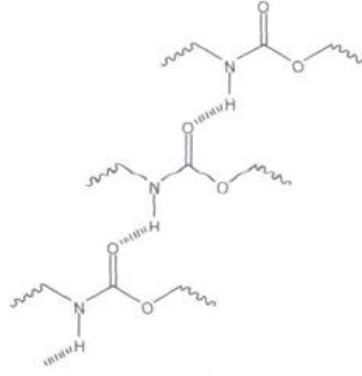
2) Diizosiyanat, ön polimer içeren bir poliol ile reaksiyona girmektedir. İkinci aşamada ise ön polimer, hidroksialkil akrilat ile reaksiyona sokularak poliüretan akrilat elde edilmektedir. Bu yöntem ile daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilebilmektedir.



Şekil 3.6. Poliol (Örn., Poliester Poliol), Hidroksialkil Akrilat (R, Örn., C₂H₄ veya C₃H₆) ve İzoforon Diizosiyanattan 1.Yöntem ile Poliüretan Akrilat Sentezi

Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 63)

Poliüretan akrilatlar sertlik, elastiklik, tokluk, kimyasallara ve aşınmaya karşı direnç gibi özellikleri sebebiyle olağanüstü özelliklerde sert, aşınmaya dayanıklı, yumuşak ve elastik filmler elde edilmesine imkan sunmaktadır. Poliüretan akrilatların bu mükemmel özellikleri formülasyonun viskozitesini arttıran moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Moleküller Arası Hidrojen Bağlarının Gösterilişi

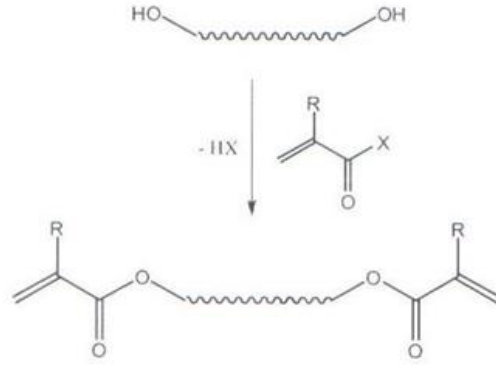
Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 64)

Sonuç olarak poliüretan akrilatlar, çok sayıda ayarlanabilir özelliğe sahip olmaları nedeniyle yüksek reaktivlik, mükemmel esneklik, adhezyon, düşük sıcaklık direnci, aşınma direnci ve kimyasal direnç gibi akrilik ve poliüretan reçinelerin avantajlarını bir arada barındırmaktadır.

3.3. Poliester Akrilatlar

Poliester akrilatlar, Şekil 3.8’de gösterildiği gibi poliester poliollerin -OH gruplarının akrilik asit veya türevleri ile esterleşmesiyle hazırlanmaktadır.

UV kürleme sistemlerinde düşük molekül ağırlığı ve viskozite, çekmeye karşı dayanıksızlık, yüksek reaktivlik özellikleri nedeniyle akrilik monomerlerin yerine dallanmış formdaki polimerler kullanılmaktadır. Dallanmış formdaki polimerler çok sayıda uç gruplar içerdiğinden kürlenme hızları da yüksektir. Dallanmış akrilatlar benzer molekül ağırlığına sahip poliester akrilatlara göre daha düşük viskozitelidir ve hızlı kürlenme özelliğine sahiptir. Dioller, dikarboksilik asitler ve poliester polioller, trimetilol sentezinde dallanmış formda kullanılmaktadır.



Şekil 3.8. İki Polimerize Olabilen Grup ($R=H, CH_3$); Zincir: (Siklo) Alifatik, Oligo- veya Polieter, Epoksi Reçine, Poliüretan veya Poliester; $X: OH, OCH_3, OCOCH=CH_2$ ile Monomer/Oligomer İçeren (Met) Akrilat Sentezi

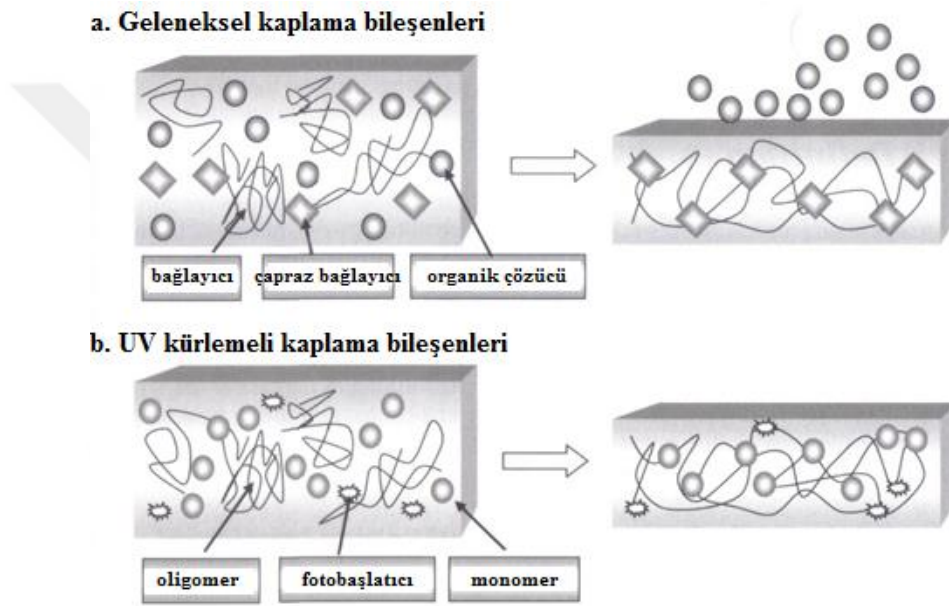
Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 65)

3.4. Polieter Akrilatlar

Polieter akrilatlar ile elde edilen ürün çeşitliliği poliester akrilatlarla kıyasla daha azdır. Genellikle etilen oksit ve propilen oksit bazlı monomerler kullanılmaktadır. Polieter akrilatlar, düşük T_g değerine sahip olduklarından oldukça esnektir. Diğer oligomerlerle karşılaştırıldığında viskoziteleri düşüktür, bu nedenle gerektiğinde viskozitenin düşürülmesi amacıyla kullanılırlar. Polieter grubu oligomerlerden bazıları suda çözündüğünden suya ve bazı kimyasallara karşı dirençleri düşüktür. Reaktif olmaları kürlenme üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir (Türel, 2013: 23).

4. UV KÜRLEME

Geleneksel kaplamalar çözücülerin buharlaştırılmasıyla kurutulmaktadır. Çözücünün kaplamalardan buharlaştırılması fiziksel kuruma olarak adlandırılmaktadır. Su bazlı kaplamalar için de benzer ilkeler geçerlidir. Su bazlı kaplamalarda çözücü olarak organik çözücüler yerine su kullanılmaktadır. Radyasyon kürlemeli formülasyonlarda ise kürleme işlemi çözücsüz ortamda gerçekleşmektedir. Böylelikle tüm bileşenler filmin içinde kalmakta, elde edilen polimer ağ yapısının bir parçası haline gelen bileşenler film özelliklerini etkilemektedir. Şekil 4.1’de radyasyon kürleme prosesi ile geleneksel kaplama arasındaki farklılıklar gösterilmektedir.

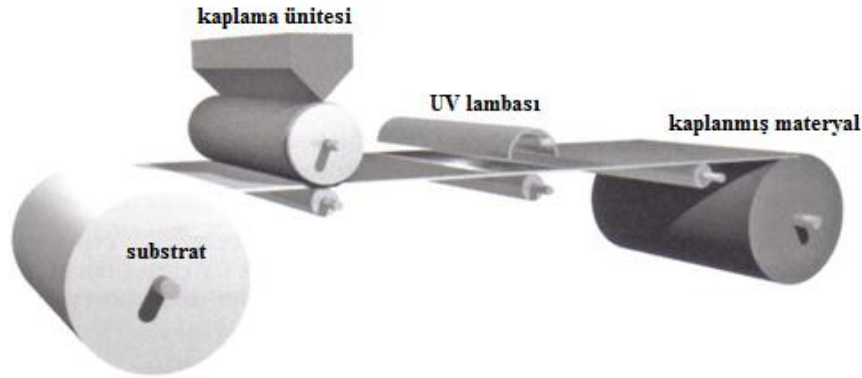


Şekil 4.1. UV Kürleme Prosesi ile Geleneksel Kaplama Arasındaki Farklılıklar

Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 18)

Radyasyonla kürleme ve geleneksel kaplama teknolojileri arasında belirgin şekilde farklılıklar bulunmaktadır. Çözücü kullanılmaması sadece birkaç saniye içinde kuru ve tamamen kürlenmiş bir film elde edilmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla kurutma işlemi için ekstra enerji kullanılmadığından zaman kaybı yaşanmamaktadır. Ayrıca kürlenmiş yüzeyler zımparalanarak, tekrar kaplanarak, yapıştırılarak ve monte edilerek işlenebilmektedir. Aynı şekilde elde edilen ürünler de kaplanabilmekte, kesilebilmekte ve dövülebilmektedir. Radyasyonla kürleme, kaplamaların düz (iki boyutlu) substratlar üzerinde kürlenmesi için ideal bir teknolojidir. Özellikle substratın grafik sanat uygulamalarında olduğu gibi bir ağdan beslendiği veya ahşap kaplama uygulamalarında olduğu gibi uygulama hattı boyunca bir taşıyıcı bant üzerinde hareket ettirildiği durumlarda radyasyon kürleme ünitesinin kurulumu

ve işletilmesi kolaydır. Şekil 4.2’de ağ beslemeli bir UV kaplama ünitesinin prensibi gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Ağ Beslemeli UV Kaplama Ünitesinin Prensibi

Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 18)

Radyasyonla kürlemenin geleneksel kaplama teknolojilerine göre en önemli avantaj ve dezavantajları Tablo 4.1’de özetlenmektedir.

Tablo 4.1. Radyasyonla Kürlemenin Geleneksel Kaplama Teknolojilerine Göre Temel Avantaj ve Dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
❖ Çok hızlı kürleme hızı ❖ Zaman ve maliyet tasarrufu ❖ Uçucu organik bileşiklerin (VOC) olmaması/çok düşük konsantrasyonlarda olması ❖ Kürlenmiş filmlerin olağanüstü direnç ve parlaklık özellikleri sergilemesi ❖ Kürleme için az miktarda enerji tüketimi (çevre ve maliyet) ❖ Özellikle UV üniteleri kullanılması durumunda nispeten düşük sermaye yatırımı ❖ Özellikle UV üniteleri kullanılması durumunda küçük alan gereksinimi ❖ Isıya duyarlı yüzeylerde uygulama imkanı ❖ Kap ömrünün olmaması ❖ Makinenin durması durumunda sorun olmaması ❖ Kolay temizlenme ve kolay geri dönüşüm	❖ Üç boyutlu substratların kürlenmesi için karmaşık kürleme üniteleri gerekmesi ❖ Bazı hammaddelerin cilt tahrişine sebep olması ❖ Mat yüzeyler elde edilmesinin zor olması ❖ Yüksek film kalınlıklarında yüksek pigmentasyon seviyelerinin kürleme problemlerine sebep olması ❖ Radyasyon kürlemeli formülasyonların doğal viskozitelerinin oda sıcaklığında belirli uygulama yöntemlerini imkansız kılması ❖ Kürleme ünitesinin çalıştırılması ve bakımı için kalifiye personele ihtiyaç duyulması ❖ Kısmen yüksek ham madde maliyetleri ❖ Özellikle metal veya bazı plastik yüzeylere yapışma ❖ Koku problemi

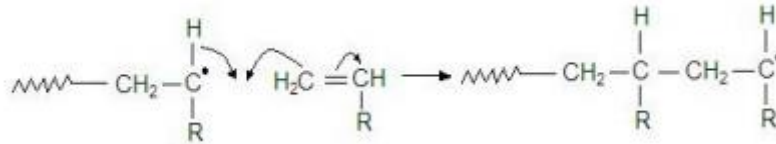
Kaynak: (Glöckner vd., 2008: 28)

4.1. UV Işınları ile Serbest Radikal Polimerizasyon

UV kürleme teknolojisinde, reaktif sıvı formülasyon fotobaşlatıcı ile katı bir kaplama filmine dönüştürülmektedir. Katyon, anyon veya radikaller başlatıcı türlere örnek olarak verilebilmektedir. Radikal üreten fotobaşlatıcılar UV kürlemeli kaplamalarda büyük ölçüde kullanılmaktadır.

Serbest radikal, yapısında bir ya da daha fazla sayıda ortaklanmamış elektron çifti içeren atom veya atom grupları olarak tanımlanmaktadır. Radikaller, yüklü olmamalarına rağmen yapılarında bulundurdıkları ortaklanmamış elektron çiftleri ve tamamlanmamış oktetleri nedeniyle oldukça etkin, yüksek enerjili ve kısa ömürlü taneciklerdir.

Serbest radikal polimerizasyonu, radikaller üzerinden yürütülen bir polimerizasyon prosesidir. Bu proseste makromoleküller başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere temel olarak üç basamakta meydana gelmektedir. Öncelikle polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun şartlar sağlanarak (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılmaktadır. Serbest radikaller ise monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirmektedir. Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi polimerleşme, monomer moleküllerinin büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer katılmasıyla gerçekleşmektedir. Aktif zincirde bulunan tek elektron başka bir monomer molekülünün çift bağına atak yaparak π -elektronlarından birisiyle etkileşmektedir. Monomer molekülünün çift bağındaki diğer π -elektronunun zincir ucuna aktarılması ile monomer molekülü zincire katılmaktadır. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir basamağında zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelmektedir. Son basamak olan sonlanma basamağında ise polimer zinciri tamamlanmaktadır. İlerleme ve sonlanma adımlarında aktif merkezlerin bir başka moleküle aktarıldığı zincir transferi tepkimeleri de meydana gelebilmektedir.

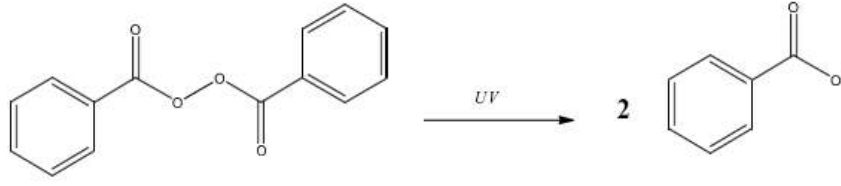


Şekil 4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu Mekanizması

Kaynak: (Alay, 2010: 27)

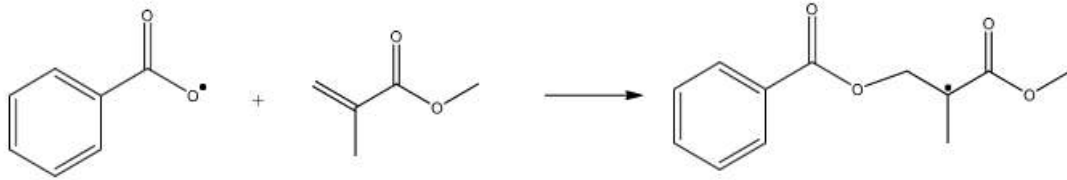
4.1.1. Başlama

Serbest radikal polimerizasyonunda başlama basamağı serbest radikaller üretme özelliğine sahip, başlatıcı olarak isimlendirilen kimyasal bileşikler tarafından başlatılmaktadır. Öncelikle UV ışını, kütleme sürecinin başlatılması amacıyla fotobaşlatıcıyı aktive etmektedir. Fotobaşlatıcı molekülleri ise primer radikalleri oluşturmaktadır (Şekil 4.4). Primer radikaller, ortamda π bağı içeren oligomerlerin veya monomerlerin çift bağlarına katılmaktadır (Şekil 4.5). Böylelikle yeni radikaller oluşmaktadır.



Şekil 4.4. Primer Radikal Oluşum Mekanizması

Kaynak: (Gacal, 2015: 9)

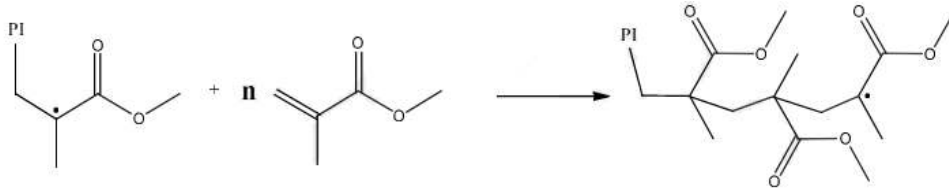


Şekil 4.5. Primer Radikallerin Reaksiyonu Başlatma Basamağı

Kaynak: (Gacal, 2015: 10)

4.1.2. Büyüme

Büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan radikallerin monomer molekülleri ile yeni kovalent bağlar oluşturduğu basamaktır (Şekil 4.6). Monomer moleküllerinin aktif radikalik merkezlere katılması ile polimer zinciri büyümektedir (Alay, 2010: 28). Radikal sayısının fazla olmasına bağlı olarak radikallerin birbirleri ile reaksiyona girme olasılıkları artmaktadır ve daha kısa polimer zincirleri oluşabilmektedir.



Şekil 4.6. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Zincir Büyüme Basamağı

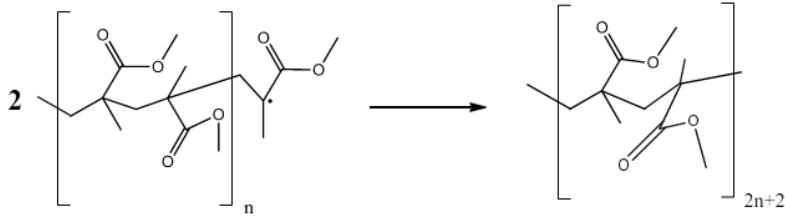
Kaynak: (Gacal, 2015: 10)

4.1.3. Sonlanma

Aktif polimer zincirlerinin reaktifliklerini yitirerek ölü polimer zincirlerine dönüştüğü sonlanma basamağında biri ya da birkaçı aynı anda gerçekleşebilen üç ihtimal bulunmaktadır.

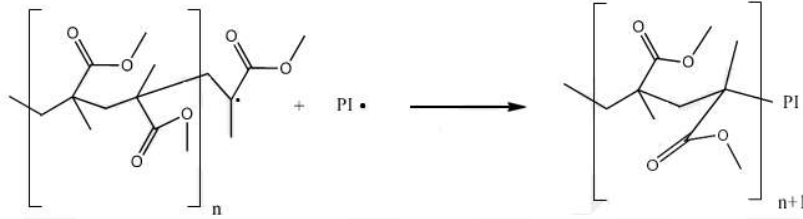
4.1.3.1. İki Aktif Ucun Birleşmesi

İki aktif ucun birleşmesi ile gerçekleşen sonlanma basamağında birleşmeler iki radikal zincir veya bir radikal zincir ve bir başlatıcı radikali arasında olabilmektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).



Şekil 4.7. İki Radikal Zincirin Sonlanma Basamağı

Kaynak: (Gacal, 2015: 11)



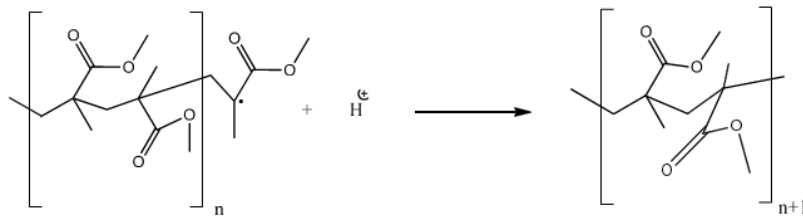
Şekil 4.8. Radikal Zincir ve Primer Radikalın Sonlanma Basamağı

Kaynak: (Gacal, 2015: 11)

İki aktif ucun birleşmesi ile gerçekleşen sonlanma basamağında düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşmektedir. Ancak bağ kırılması meydana gelmemektedir. Hidrojen transferi ile gerçekleşen sonlanma basamağında ise bağ kırıldığı için yüksek bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle iki aktif ucun birleşmesi ile gerçekleşen sonlanma serbest radikal polimerizasyonunda oldukça etkindir.

4.1.3.2. Hidrojen Transferi

İki radikalik zincir arasında gerçekleşen hidrojen transferi, reaktifliklerini kaybetmiş iki ölü zincirin oluşması suretiyle reaksiyonun sonlanmasına sebep olabilmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Hidrojen Transferi ile Sonlanma Basamağı

Kaynak: (Gacal, 2015: 11)

4.1.3.3. Elektron Transferi

Polimer zincir radikallerinde bulunan elektronların başka bir zincire, başlatıcıya, çözücüye veya monomere transferi ile reaksiyon sonlanabilmektedir. Ortamda oluşan yeni

radikalin yeterince reaktif olması durumunda ise reaksiyon yeni radikal üzerinden devam edebilmektedir.

4.2. UV Kürleme Prosesinin Temel Bileşenleri

Polimerize olabilen çift ba lar içeren reaktif oligomerler (elde edilen kaplamanın temel özelliklerini belirlemektedir), kopolimerize olabilen reaktif seyrelticiler (viskozite seviyesinin ayarlanmasına ve azaltılmasına yardımcı olmaktadır), fotoba lat cılar, yüzey  slat c  ajanlar, pigmentler, da ıt c lar, köpük önleyici ajanlar ve diğer kaplama katkı maddeleri serbest radikal polimerizasyonunun temel bileşenleridir.

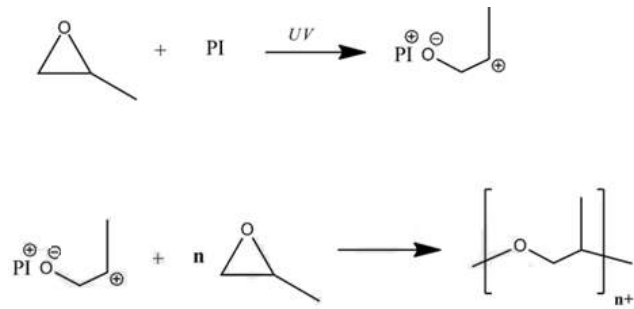
4.2.1. Reaktif Oligomerler

Kaplama formülasyonlarının özelliklerini belirleyen en önemli bileşenler olan reaktif oligomerlerin sentezi ve tasarımı oldukça önemlidir. Bu nedenle reaktif oligomerlerin seçiminde kaplamaların kullanılacağı alan göz önünde bulundurulmalıdır. Reaktif oligomerler, epoksi oligomerler, tiyol-dien oligomerler, doymam   poliester/stiren oligomerler ve akrilat oligomerler olmak üzere temel olarak dört sınıfta incelenmektedir.

4.2.1.1. Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler kullanılarak elde edilen kaplamalar düşük darbe dayanımına sahip olduğundan kırılgan özellik göstermektedir. Ancak bu kaplamaların kimyasal, korozyon ve  sı dirençleri yüksektir.

Epoksi oligomerler oksiran halkalarının açılması ile oluşan asitlerin katyonik katılma reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır ( ekil 4.10).



Şekil 4.10. Epoksi Oligomerlerin Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonu

Kaynak: (Gacal, 2015: 13)

4.2.1.2. Tiyol-dien Oligomerler

Multifonksiyonel tiyollerin dienler ile polimerizasyonu sonucunda yap  ma problemleri en aza indirgenerek üstün mekanik özelliklere sahip kaplamalar elde

edilmektedir. Tiyol-en oligomerleri, tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojenin ayrılması ile oluşan tiyil radikallerinin başka bir -en fonksiyonel grubu içeren karbon atomuna katılması sonucunda polimerleşmektedir.

4.2.1.3. Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler

Doymamış poliesterler oksijen atomu ile etkileşime giren ve girmeyen doymamış poliesterler olmak üzere iki grup altında incelenmektedir. Oksijen atomu ile etkileşime giren oligomerler itakonik, oleik ve fumarik asit bazlıdır. Oksijen atomu ile etkileşime girmeyen oligomerler ise TMPDAE, trimetilolpropan triallil eter (TMPTAE), diallil ftalat (DAP) gibi allil gruplarla modifiye edilmektedir.

4.2.1.4. Akrilik Oligomerler

Akrilik oligomerler UV ışınlarına karşı oldukça duyarlı olduğundan UV kürlemeli polimer sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Akrilat grupları içeren reaktif oligomerler akrilik akrilatlar, poliüretan akrilatlar, polieter akrilatlar, poliester akrilatlar ve epoksi akrilatlar olmak üzere beş grup altında incelenmektedir. Poliüretan akrilatların reaktif oligomer olarak kullanılması sonucunda elde edilen kaplamalar aşınmaya karşı dirençlidir ve üstün fiziksel özelliklere sahiptir. Epoksi akrilatlar ile elde edilen kaplamalar ise düşük darbe dayanımına sahiptir. Dolayısıyla mekanik ve kimyasal dirençleri yüksektir. Bu nedenle akrilik oligomerlerin kaplamanın kullanılacağı alan göz önünde bulundurularak seçilmesi gerekmektedir.

4.2.2. Reaktif Seyrelticiler

Monomerler, oligomerik akrilatlar veya vinil eterler reaktif seyreltici olarak kullanılmaktadır. Tablo 4.2’de UV kürleme sistemlerinde kullanılan reaktif seyreltici türleri yer almaktadır. Reaktif seyrelticiler viskoziteyi ayarlamak amacıyla kullanılmaktadır. Akrilik asitin stiren, N-vinil pirolidon ve monofonksiyonel esterleri gibi monomerler en iyi reaktif seyrelticilerdendir. Ancak bu monomerler keskin kokulu, yanıcı ve uçucudur. Cilt tahrişine de sebep olabilmektedir. Molekül ağırlığı yüksek veya çapraz bağ yoğunluğu düşük olan monofonksiyonel izobornil akrilat veya trimetilol propan formal monoakrilatların geliştirilmesi ile koku keskinliği ve uçuculuk azaltılmıştır, esneklik özelliği iyileştirilmiştir. TPGDA, TMPTA, propoksilenmiş gliserol triakrilat (GPTA) ve heksandiol diakrilat (HDDA), akrilik asidin poliollerle esterleşme reaksiyonları sonucunda sentezlenen multifonksiyonel monomerlerdendir. Diğer multifonksiyonel akrilatlar yalnızca küçük bir pazar payına sahiptir. Mono veya difonksiyonel epoksitler ve vinil eterler esas olarak katyonik polimerizasyonda

reaktif seyreltici olarak kullanılmaktadır (Noe vd., 2021: 4).

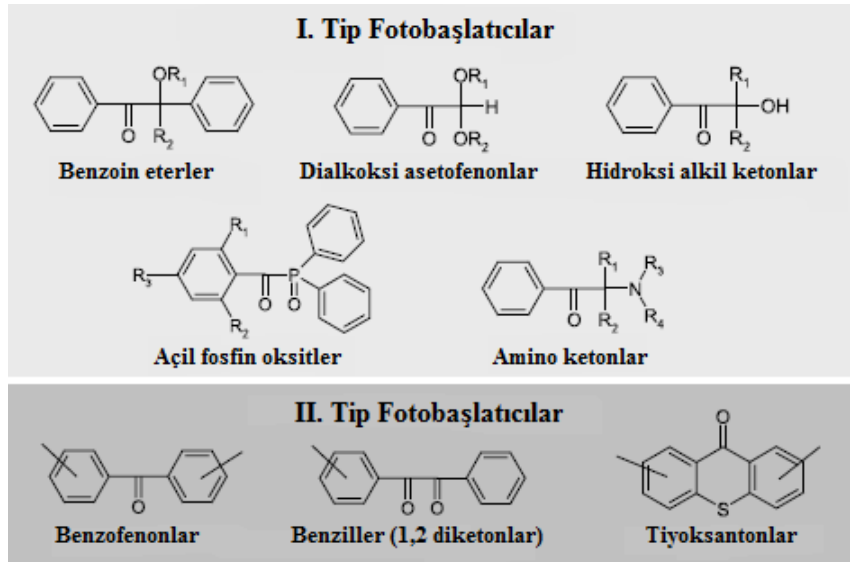
Tablo 4.2. UV Kürleme Sistemleri için Reaktif Seyreltici Türleri

Akrilatlar	Metakrilatlar	Diğerleri
Monofonksiyonel akrilatlar	Hidroksipropil-MA	Stiren
�zobornil akrilat (IBOA)	�zobornil-MA	N-Vinil kaprolaktam
Trimetilolpropan-formal-mono-akrilat	Disiklopentenil-oksi-etil-MA	N-Vinil pirolidon
Fenoksietil akrilat (POEA)	Hidroksietil-MA	N-Vinil formamid
Difonksiyonel akrilatlar		Akrilamidomorfolin
TPGDA		Silanlar
Dipropilen glikol diakrilat (DPGDA)		Vinil Eterler
HDDA		Tripipilen glikol divinil eter
Neopentil glikol diakrilat (NPGDA)		Sikloheksan-dimetanol divinil eter
Multifonksiyonel akrilatlar		üretan bağlı divinil eter
TMPTA		
TMPTA		
Propoksilenmi� glicerol triakrilat		
PETA		
PETTA		
Dipentaeritritol penta/heksa akrilat		
Katyonik: Monoepoksitler, vinil eterler, allil eterler, oksetanlar		

4.2.3. Fotoba latıcılar

Fotoba latıcılar, ı ı a maruz kaldıklarında serbest radikallere ayrı an, uyarılmış durumlarından reaktif türler oluşturan ve ardışık reaksiyonları başlatan kimyasal bileşiklerdir. Radikaller, katyonlar veya anyonlar başlatıcı türlerdir. Fotoba latıcıların UV ışının dalga sayısına uygun seçilmesi ve homojen bir polimerizasyon için konsantrasyonunun doğru bir şekilde ayarlanması gerekmektedir.

Ticari olarak kullanılan ba latıcıların %90'ından fazlası radikal fotoba latıcılardır. Hemen hemen tüm radikal fotoba latıcılar benzoil (fenil-CO-) yapısı içermektedir. I. tip ve II. tip fotoba latıcı olmak üzere iki tip başlatıcı bulunmaktadır ( ekil 4.11).



Şekil 4.11. I. Tip ve II. Tip Fotobaşlatıcı Örnekleri

Kaynak: (Kara, 2015: 10,11)

4.2.3.1. I. Tip Fotobaşlatıcılar

Açıl oksim ester, asetofenon ve benzoin türevleri olan I. tip fotobaşlatıcılar, UV ışınları ile doğrudan etkileşerek primer radikalleri oluşturmaktadır. UV ışınları etkileşiminin ardından karbonil grubuna komşu olan α bağından veya β pozisyonundaki bağdan homolitik kırılmaya uğramaktadır.

4.2.3.2. II. Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon türevleri olan II. tip fotobaşlatıcılar, hidrojen donörleri ile etkileşerek reaksiyonu başlatmaktadır. UV ışınları ile doğrudan etkileşmemektedir. Fotobaşlatıcı ile birlikte kullanılan hidrojen donörü yardımcı başlatıcı olarak tanımlanmaktadır.

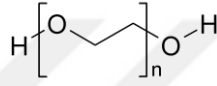
5. MATERYAL VE METHOD

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

PEG400: PEG400 (Sigma Aldrich, %98, M_n : 350-450), diol olarak kullanılan başlangıç monomeridir ve sentezlenen poliüretan akrilatların yumuşak segmentini oluşturmaktadır.

PEG1000: PEG1000 (Sigma Aldrich, %99, M_n : 950-1050), diol olarak kullanılan başlangıç monomeridir ve sentezlenen poliüretan akrilatların yumuşak segmentini oluşturmaktadır.



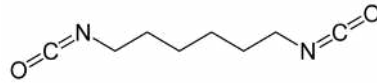
Şekil 5.1. PEG400 ve PEG1000'in Kimyasal Yapısı

TMP: TMP (Sigma Aldrich), triol olarak kullanılan başlangıç monomeridir ve sentezlenen poliüretan akrilatların yumuşak segmentini oluşturmaktadır.



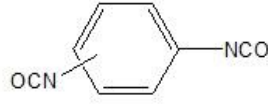
Şekil 5.2. TMP'nin Kimyasal Yapısı

HDI: HDI (Sigma Aldrich, izosiyanat içeriği: %16-17), alifatik diizosiyanat olarak kullanılmıştır ve sentezlenen poliüretan akrilatların sert segmentini oluşturmaktadır. DYO Boya Fabrikaları San. Tic. A.Ş.'nden temin edilmiştir.



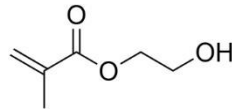
Şekil 5.3. HDI'nın Kimyasal Yapısı

TDI: TDI (Sigma Aldrich, $\geq$ %99, %80 2,4-TDI, %20 2,6-TDI), aromatik diizosiyanat olarak kullanılmıştır ve sentezlenen poliüretan akrilatların sert segmentini oluşturmaktadır. DYO Boya Fabrikaları San. Tic. A.Ş.'nden temin edilmiştir.



Şekil 5.4. TDI'nın Kimyasal Yapısı

HEMA: HEMA (Sigma Aldrich, %97, monometil eter hidrokinon içeriği ≤ 250 ppm), -NCO ile sonlanmış poliüretan uç gruplarının akrillenmesi için kullanılmıştır ve sentezlenen poliüretan akrilatların sert segmentini oluşturmaktadır. UV kürleme çalışmasında reaktif seyreltici olarak da kullanılmıştır.



Şekil 5.5. HEMA'nın Kimyasal Yapısı

Setalux 1152: -NCO ile sonlanmış poliüretan uç gruplarının akrillenmesi için kullanılmıştır ve sentezlenen poliüretan akrilatların yumuşak segmentini oluşturmaktadır. Ticari bir akrilik poliol olan Setalux 1152 (Allnex, OH içeriği: %4,2), DYO Boya Fabrikaları San. Tic. A.Ş.'nden temin edilmiştir.

DBTDL: DBTL (Sigma Aldrich, Sn içeriği: $\%18,5 \pm 0,5$), poliüretan akrilatların sentez reaksiyonlarını katalizlemek için kullanılan organometalik katalizördür.

Aseton: Aseton (Sigma Aldrich, %99,8), poliüretan akrilatların sentez reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılmıştır.

2-hydroxy-2-methyl-phenylpropan-1-one (Darocur 1173): Darocur 1173 (Sigma Aldrich), poliüretan akrilatların UV kürleme çalışmalarında fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. DYO Boya Fabrikaları San. Tic. A.Ş.'nden temin edilmiştir.

5.1.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Perkin Elmer LR 64912C FT-IR Spektrofotometresi: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV kürleme çalışması ile elde edilen filmlerin IR spektrumları $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Perkin Elmer LR 64912C FT-IR Spektrofotometresi (Şekil 5.6) kullanılarak alınmıştır.



Şekil 5.6. Perkin Elmer LR 64912C FT-IR Spektrofotometresi

Varian Oxford 300 MHz NMR Spektrofotometresi: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ^1H -NMR spektrumları Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Varian Oxford 300 MHz NMR Spektrofotometresi (Şekil 5.7) kullanılarak alınmıştır. Çözücü olarak döteryumlanmış dimetil sülfoksit (DMSO-d_6) kullanılmıştır.



Şekil 5.7. Varian Oxford 300 MHz NMR Spektrofotometresi

EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG Cihazı: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV kürleme çalışması ile elde edilen filmlerin termal gravimetrik eğrileri EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TGA/DTG cihazı (Şekil 5.8) kullanılarak çizilmiştir. Kuru hava atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 1000°C 'ye kadar ısıtma yapılmıştır.



Şekil 5.8. EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG Cihazı

Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV kürleme çalışması ile elde edilen filmlerin T_g değerleri DYÖ Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nde bulunan Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı (Şekil 5.9) kullanılarak belirlenmiştir. Azot atmosferi altında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile -50°C 'den 150°C 'ye kadar ısıtma yapılmıştır.



Şekil 5.9. Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı

Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV kürleme çalışması ile elde edilen filmlerin parlaklık ölçümleri DYÖ Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nde bulunan Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı (Şekil 5.10) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda 20° , 60° ve 85° açılarda numunelerin yüzeyine ışık gönderilerek yansıyan ışığın şiddeti ölçülmüştür.



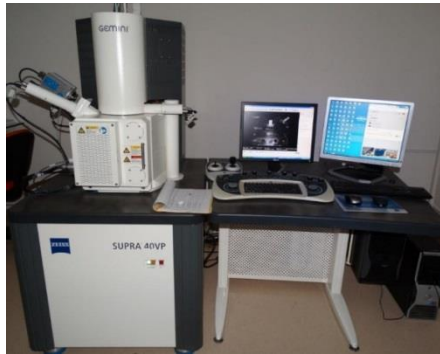
Şekil 5.10. Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı

Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV kürleme çalışması ile elde edilen filmlerin temas açısı ölçümleri DYO Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nde bulunan Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Şekil 5.11) ile gerçekleştirilmiştir. Sesil damla yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5.11. Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı

ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV kürleme çalışması ile elde edilen filmlerin SEM görüntüleri ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu (Şekil 5.12) kullanılarak alınmıştır. Yapışkan karbon filmler üzerine yapıştırılan numuneler, vakum ve platin kaplama işleminin ardından çeşitli odak derinliklerinde görüntülenmiştir.



Şekil 5.12. ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu

UV Kabini: Sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin kürleme çalışmaları UV lambası kullanılarak 365 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13. UV Kabini

5.2. Metod

5.2.1. Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Sentezi

Tez çalışması kapsamında lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinin ardından farklı miktarlarda reaktif seyreltici kullanılarak UV kürleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerler ile UV ile kürlenmiş filmlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

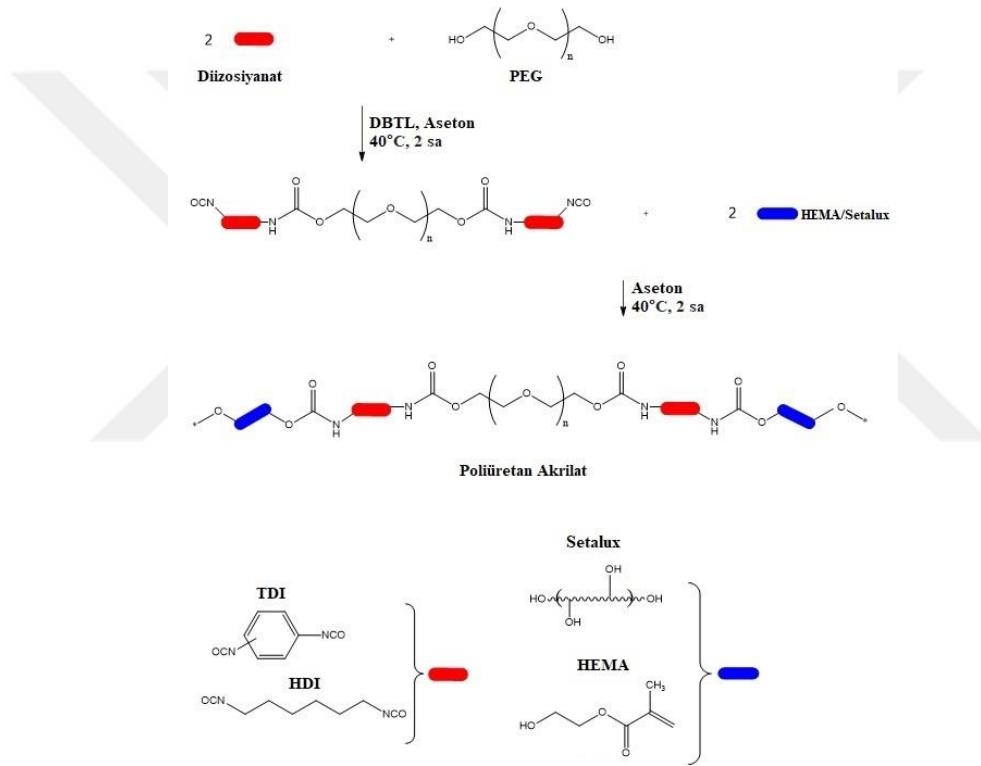
Lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi: Lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde yumuşak segment olarak PEG400, PEG1000 ve Setalux kullanılmıştır. Alifatik diizosiyanat olarak kullanılan HDI, aromatik diizosiyanat olarak kullanılan TDI ve HEMA ise sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin sert segmentini oluşturmaktadır. Farklı molar oranlarda HEMA ve Setalux kullanılarak -NCO ile sonlanmış poliüretan uç grupların akrillenmesi hedeflenmiştir. HEMA/Setalux molar oranları 0/2, 1/1 ve 2/0 olarak belirlenmiştir. Tablo 5.1’de tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerler görülmektedir.

Tablo 5.1. Sentezlenen Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerler

PUA	Diizosiyanat	Diol	HEMA/Setalux (Molar Oran)
PUA _{T10-0/2}	TDI	PEG1000	0/2
PUA _{T10-1/1}	TDI	PEG1000	1/1
PUA _{T10-2/0}	TDI	PEG1000	2/0
PUA _{H4-0/2}	HDI	PEG400	0/2
PUA _{H4-1/1}	HDI	PEG400	1/1
PUA _{H4-2/0}	HDI	PEG400	2/0
PUA _{T4-0/2}	TDI	PEG400	0/2
PUA _{T4-1/1}	TDI	PEG400	1/1
PUA _{T4-2/0}	TDI	PEG400	2/0

Lineer poliüretan akrilat oligomerler $PUA_{ab-c/d}$ olarak sembolize edilmiştir. Burada a, diizosiyanat türünü; b, diol türünü ve c/d ise HEMA/Setalux molar oranını temsil etmektedir. Örneğin, $PUA_{H10-2/0}$, diizosiyanat olarak HDI'nın, diol olarak PEG1000'in kullanıldığı ve HEMA/Setalux molar oranının 2/0 olduğu lineer poliüretan akrilat oligomeri temsil ederken, $PUA_{T4-2/0}$, diizosiyanat olarak TDI'nın, diol olarak PEG400'ün kullanıldığı ve HEMA/Setalux molar oranının 2/0 olduğu lineer poliüretan akrilat oligomeri temsil etmektedir.

Şekil 5.14'de lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi için genel bir reaksiyon şeması yer almaktadır. Tüm reaksiyonlar damlatma hunisi, termometre, geri soğutucu ve azot girişi içeren 250 ml hacimli dört boyunlu bir balonun içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14. Sentezlenen Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerler

PEG400 ve HDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde uygulanan deney prosedürü aşağıda yer almaktadır.

Öncelikle hesaplanan miktarda PEG400 (3,8 g; 9,5 mmol) 19 ml asetonda çözülerek reaksiyon balonuna alınmıştır. PEG400 miktarına karşılık gelen 2 eşdeğer mol HDI, 12 ml asetonda çözülerek bir saatlik sürede damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonunun içerisine ilave edilmiştir. Toplam monomer miktarının ağırlıkça %0,037'sine karşılık gelen DBTL'nin katalizör olarak sisteme ilavesinin ardından geri soğutucu ve azot atmosferi altında 2 saat boyunca 40°C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada elde edilen poliüretan ön

polimer 2 eş değer mol reaktif izosiyanat uç içerdiğinden reaktif uçların kapatılması için HEMA/Setalux molar oranları 0/2, 1/1 ve 2/0 olacak şekilde reaksiyonun ikinci aşamasına devam edilmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak hesaplanan miktarlarda HEMA asetonda çözülerek damlatma hunisi yardımıyla bir saatlik sürede reaksiyon balonunun içerisine ilave edilmiştir. Geri soğutucu ve azot atmosferi altında 2 saat boyunca 40°C’de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Son olarak hesaplanan miktarlarda Setalux, HEMA’ya benzer şekilde asetonda çözülerek damlatma hunisi yardımıyla bir saatlik sürede reaksiyon balonunun içerisine ilave edilmiştir. Geri soğutucu ve azot atmosferi altında 2 saat boyunca 40°C’de gerçekleştirilen reaksiyonun son aşamasında ortamda halen reaktif -NCO gruplarının bulunup bulunmadığının tespiti için belirli aralıklarla alınan numunelerin FT-IR spektrumu kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlarda 2269 cm⁻¹’de bandın olmaması -NCO gruplarının tamamen tükendiğini, PEG400 ve HDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin elde edildiğini göstermiştir.

PEG400, PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi de yukarıda verilen deney prosedürüne benzer şekilde gerçekleştirilmiş olup, kullanılan miktarlar aşağıda özetlenmiştir.

PEG400 ve TDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi için hesaplanan miktarda PEG400 (11,5 g; 28,8 mmol) 34 ml asetonda çözülerek reaksiyon balonuna alınmıştır. PEG1000 ve TDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi için ise hesaplanan miktarda PEG1000 (28,8 g; 28,8 mmol) 53 ml asetonda çözülerek reaksiyon balonuna alınmıştır. PEG 400 ve PEG1000 miktarlarına karşılık gelen 2 eşdeğer mol TDI sırasıyla 22 ml ve 35 ml asetonda çözülerek bir saatlik sürelerde damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonunun içerisine ilave edilmiştir. Toplam monomer miktarının ağırlıkça %0,037’sine karşılık gelen DBTL’nin katalizör olarak reaksiyon balonuna ilavesinin ardından geri soğutucu ve azot atmosferi altında 2 saat boyunca 40°C’de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ikinci aşamasında HEMA/Setalux molar oranları 0/2, 1/1 ve 2/0 olacak şekilde PEG400 ve TDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerler elde edilmiştir.

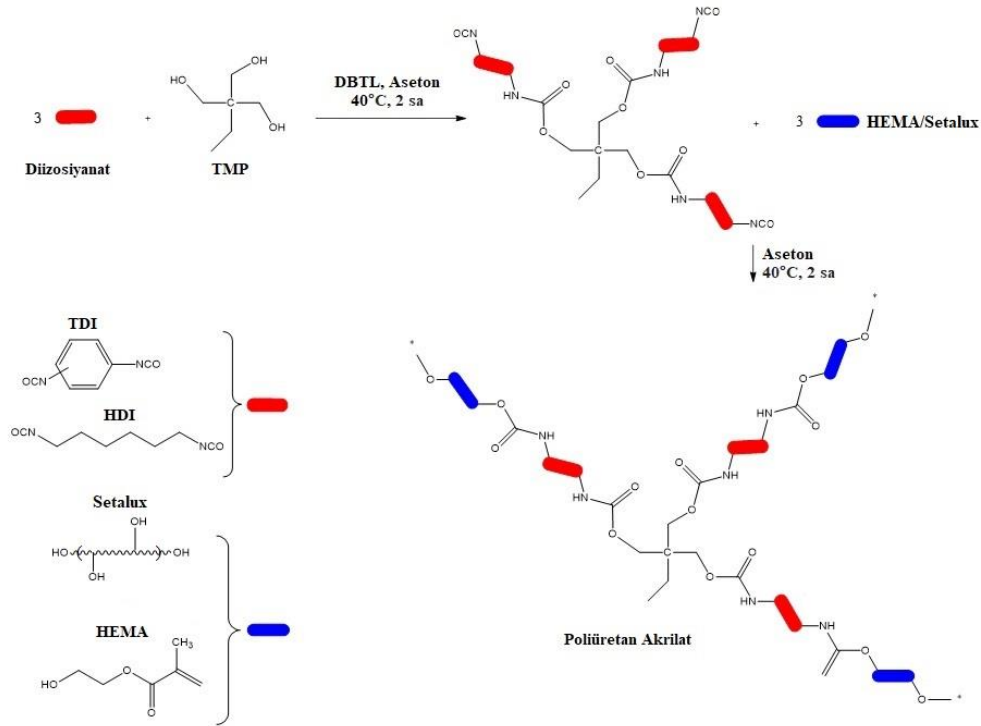
Dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi: Dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde yumuşak segment olarak TMP ve Setalux kullanılmıştır. HDI, TDI ve HEMA ise sentezlenen poliüretan akrilat oligomerlerin sert segmentini oluşturmaktadır. HEMA/Setalux molar oranları 1/2, 2/1 ve 3/0 olarak belirlenmiştir. Tablo 5.2’de tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerler görülmektedir.

Tablo 5.2. Sentezlenen Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerler

PUA	Diizosiyanat	Triol	HEMA/Setalux (Molar Oranı)
PUA _{HT-1/2}	HDI	TMP	1/2
PUA _{HT-2/1}	HDI	TMP	2/1
PUA _{HT-3/0}	HDI	TMP	3/0
PUA _{TT-1/2}	TDI	TMP	1/2
PUA _{TT-2/1}	TDI	TMP	2/1
PUA _{TT-3/0}	TDI	TMP	3/0

Dallanmış poliüretan akrilat oligomerler PUA_{ab-c/d} olarak sembolize edilmiştir. Burada a, diizosiyanat türünü; b, TMP'yi ve c/d ise HEMA/Setalux molar oranını temsil etmektedir. Örneğin, PUA_{HT-1/2}, diizosiyanat olarak HDI'nın, triol olarak TMP'nin kullanıldığı ve HEMA/Setalux molar oranının 1/2 olduğu dallanmış poliüretan akrilat oligomeri temsil ederken, PUA_{TT-3/0}, diizosiyanat olarak TDI'nın, triol olarak TMP'nin kullanıldığı ve HEMA/Setalux molar oranının 3/0 olduğu dallanmış poliüretan akrilat oligomeri temsil etmektedir.

Dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi için genel reaksiyon şeması Şekil 5.15'de yer almaktadır. Tüm reaksiyonlar damlatma hunisi, termometre, geri soğutucu ve azot girişi içeren 250 ml hacimli dört boyunlu bir balonun içerisinde gerçekleştirilmiştir.

**Şekil 5.15.** Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin Sentezi için Genel Reaksiyon Şeması

TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezinde uygulanan deney prosedürü aşağıda yer almaktadır.

Öncelikle hesaplanan miktarda TMP (0,8 g; 6,4 mmol) 15 ml asetonda çözülerek reaksiyon balonuna alınmıştır. TMP miktarına karşılık gelen 3 eş değer mol HDI, 10 ml asetonda çözülerek bir saatlik sürede damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonunun içerisine ilave edilmiştir. Toplam monomer miktarının ağırlıkça %0,037'sine karşılık gelen DBTL'nin katalizör olarak sisteme ilavesinin ardından geri soğutucu ve azot atmosferi altında 2 saat boyunca 40°C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada elde edilen poliüretan ön polimer 3 eş değer mol reaktif izosiyanat uç içermektedir. Reaktif uçların kapatılması için HEMA/Setalux molar oranları 1/2, 2/1 ve 3/0 olacak şekilde reaksiyonun ikinci aşamasına devam edilmiştir. Bu doğrultuda lineer poliüretan akrilat oligomerlerin deney prosedürüne benzer şekilde hesaplanan miktarlarda HEMA ve Setalux ilaveleri yapılarak TMP ve HDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerler sentezlenmiştir.

TMP ve TDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin sentezi için kullanılan miktarlar ise aşağıda özetlenmiştir.

Hesaplanan miktarda TMP (2,6 g; 19,2 mmol) 23 ml asetonda çözülerek reaksiyon balonuna alınmıştır. TMP miktarına karşılık gelen 3 eş değer mol TDI 16 ml asetonda çözülerek bir saatlik sürede damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonunun içerisine ilave edilmiştir. DBTL'nin (toplam monomer miktarının ağırlıkça %0,037'sine karşılık gelen) katalizör olarak reaksiyon balonuna ilavesinin ardından geri soğutucu ve azot atmosferi altında 2 saat boyunca 40°C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ikinci aşamasında HEMA/Setalux molar oranları 1/2, 2/1 ve 3/0 olacak şekilde TMP ve TDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerler elde edilmiştir.

Lineer ve Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Karakterizasyonu: Cam plaka (5*10 cm) yüzeylerine uygulanarak 60°C'de 24 saat boyunca çözücüsü buharlaştırılan poliüretan akrilat oligomerlerin temas açısı ve parlaklık analizleri plaka yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir. FTIR, NMR, DSC ve TGA analizleri için plaka yüzeylerindeki katılar kullanılmıştır. SEM görüntüleri ise plastik şablonlara dökülerek çözücüsü buharlaştırılan poliüretan akrilat oligomerlerin yüzey ve kesitlerinden alınmıştır.

5.2.2. UV Kırılma Çalışmaları

UV kırılma çalışmaları diizosiyanat olarak HDI'nın kullanıldığı poliüretan akrilat oligomerler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında fotobaşlatıcı olarak Darocure 1173,

reaktif seyreltici olarak HEMA kullanılmıştır. Darocure 1173, reaksiyon ortamında serbest radikaller oluşturarak oligomerlerin akrilat çift bağının kırılmasına, çapraz bağlanmanın meydana gelmesine ve kürlenme işleminin gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır.

Bu doğrultuda seçilen poliüretan akrilat oligomer çözeltisinden 3 g tartılarak reaksiyon balonuna alınmıştır. Toplam monomer kütlesinin %40, %60 ve %80'i (ağırlıkça) olacak şekilde üç farklı reaktif seyreltici oranında çalışılmıştır. Seçilen reaktif seyreltici oranına göre hesaplanan miktarda HEMA, manyetik karıştırıcı üzerinde karışır halde olan reaksiyon balonu içerisine ilave edilerek 10 dk boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon balonu içerisindeki toplam kütlenin %3'ü (ağırlıkça) oranında Darocure 1173'ün sisteme ilavesinin ardından 10 dk boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen poliüretan akrilat reçinelerden 2 ml plastik şablonlara dökülmüştür. Bir miktarı ise cam plaka (5*10 cm) yüzeylerine uygulanmıştır. Plastik şablonlar ve cam plakalardaki reçineler, çözücünün buharlaştırılması amacıyla 3 saat boyunca oda sıcaklığında kapalı ortamda bekletildikten sonra 1 saat boyunca 40°C'de etüvde tutulmuştur. Çözücüsü buharlaştırılan reçineler UV lamba kullanılarak (dalga boyu: 365 nm) bir dakika boyunca kürlenmiştir.

Tablo 5.3'de tez çalışması kapsamında sentezlenen UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat reçineler görülmektedir.

Tablo 5.3. UV ile Kürlenmiş Poliüretan Akrilat Reçineler

UVPUA	Diizosiyanat	Diol/Triol	HEMA/Setalux (Molar Oranı)	Ekstra Monomer Oranı
UV ₄₀ PUA _{H4-0/2}	HDI	PEG400	0/2	%40
UV ₆₀ PUA _{H4-0/2}	HDI	PEG400	0/2	%60
UV ₈₀ PUA _{H4-0/2}	HDI	PEG400	0/2	%80
UV ₄₀ PUA _{H4-1/1}	HDI	PEG400	1/1	%40
UV ₆₀ PUA _{H4-1/1}	HDI	PEG400	1/1	%60
UV ₈₀ PUA _{H4-1/1}	HDI	PEG400	1/1	%80
UV ₆₀ PUA _{H4-2/0}	HDI	PEG400	2/0	%60
UV ₈₀ PUA _{H4-2/0}	HDI	PEG400	2/0	%80
UV ₄₀ PUA _{HT-3/0}	HDI	TMP	3/0	%40
UV ₆₀ PUA _{HT-3/0}	HDI	TMP	3/0	%60
UV ₈₀ PUA _{HT-3/0}	HDI	TMP	3/0	%80

UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat reçineler UV_xPUA_{ab-c/d} olarak sembolize edilmiştir. Burada x, reaktif seyreltici oranını; a, diizosiyanat türünü; b, diol/triol türünü ve c/d ise HEMA/Setalux molar oranını temsil etmektedir. Örneğin, UV₄₀PUA_{H10-2/0}, diizosiyanat olarak HDI'nın, diol olarak PEG1000'in kullanıldığı, HEMA/Setalux molar oranının 2/0 ve reaktif seyreltici oranının %40 (ağırlıkça) olduğu poliüretan akrilat reçineyi

temsil etmektedir. $UV_{80}PUA_{HT-3/0}$ ise diizosiyanat olarak HDI'nın, triol olarak TMP'nin kullanıldığı, HEMA/Setalux molar oranının 3/0 ve reaktif seyreltici oranının %80 (ağırlıkça) olduğu poliüretan akrilat reçineyi temsil etmektedir.

UV ile Kürlenmiş Poliüretan Akrilat Filmlerin Karakterizasyonu: Plastik şablonlardaki UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat filmlerin SEM görüntüleri alınarak, FTIR, NMR, DSC, TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ve parlaklık özellikleri ise cam plaka yüzeylerinden belirlenmiştir. Şekil 5.16'de plastik şablonlar içerisinde UV ile kürleme sonrası elde edilen poliüretan akrilat filmler görülmektedir.



Şekil 5.16. UV ile Kürleme Sonrası Elde Edilen Poliüretan Akrilat Filmler

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Spektroskopik Bulguların Değerlendirilmesi

6.1.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Spektroskopik Bulgularının Değerlendirilmesi

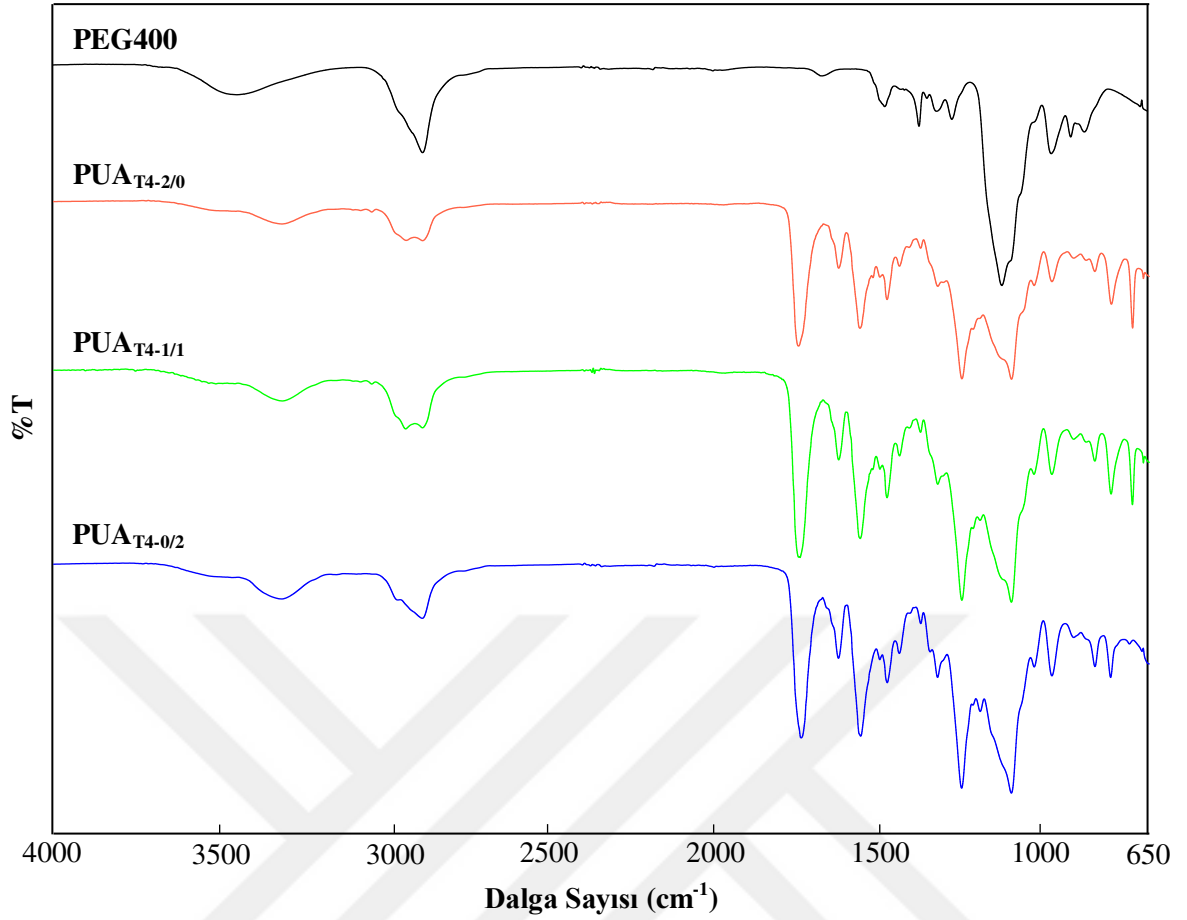
Tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin kimyasal yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Poliüretanların yapısında bulunan fonksiyonel grupların karakteristik IR soğurmaları Tablo 6.1’de yer almaktadır (McCreath vd., 2022: 6).

Tablo 6.1. Poliüretan Fonksiyonel Gruplarının IR Soğurmaları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
Serbest N–H (üretan-üre)	3600-3500
H-bağlı N–H (üretan-üre)	3360-3300
–CH ₂ simetrik gerilmesi	2870
–CH ₂ asimetrik gerilmesi	2960-2970
–N=C=O (izosiyanat)	2250-2300
Serbest C=O (üretan)	1740-1730
H-bağlı C=O (üretan)	1730-1710
Serbest C=O (üre)	1710-1690
Çift dişli H-bağlı C=O (üre)	1690-1655
Tek dişli H-bağlı C=O (üre)	1655-1620
C–O ester gerilmesi (akrilik)	1635
C–N gerilmesi (üretan)	1228

PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.1’de yer almaktadır.

PEG400’ün FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksil gruplarına ait pikin hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle 3437 cm⁻¹’de geldiği gözlenmiştir. Hidroksil gruplarına ait bu yayvan pik, PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarında gözlenmemiştir.



Şekil 6.1. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Spektrumları

PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarındaki titreşim frekansları Tablo 6.2’de özetlenmiştir.

PUA_{T4-2/0}’in spektrumu incelendiğinde 1714 cm⁻¹’de gözlenen karakteristik bant üretan fonksiyonel grubunun C=O gerilmesine karşılık gelmektedir. Asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmeleri sırasıyla 2953 cm⁻¹ ve 2872 cm⁻¹’de gözlenmiştir. N-H bükülmesi 1532 cm⁻¹, alifatik C-H bükülmesi 1451 cm⁻¹’de gözlenmiştir. 1223 cm⁻¹’deki asimetrik N-CO-O gerilmesi ile 1071 cm⁻¹’deki C-O-C gerilmesi yapıda C-O-C gruplarının bulunduğunu desteklemektedir.

PUA_{T4-1/1}’in spektrumunda poliüretan akrilatların karakteristik olarak gelen N-H gerilmesi 3300 cm⁻¹, asimetrik CH₂ gerilmesi 2923 cm⁻¹, simetrik CH₂ gerilmesi 2874 cm⁻¹, C=O gerilmesi 1717 cm⁻¹ ve alifatik C-H bükülmesi 1452 cm⁻¹’de gözlenmiştir. 1600 cm⁻¹’de gözlenen bant HEMA’nın C=C gerilmesine karşılık gelmektedir. PEG400 ve Setalux’un C-

O–C eter titreşimleri ise 1188-1071 cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir (Fakhar vd., 2019: 139; Zuber vd., 2014: 257, 258).

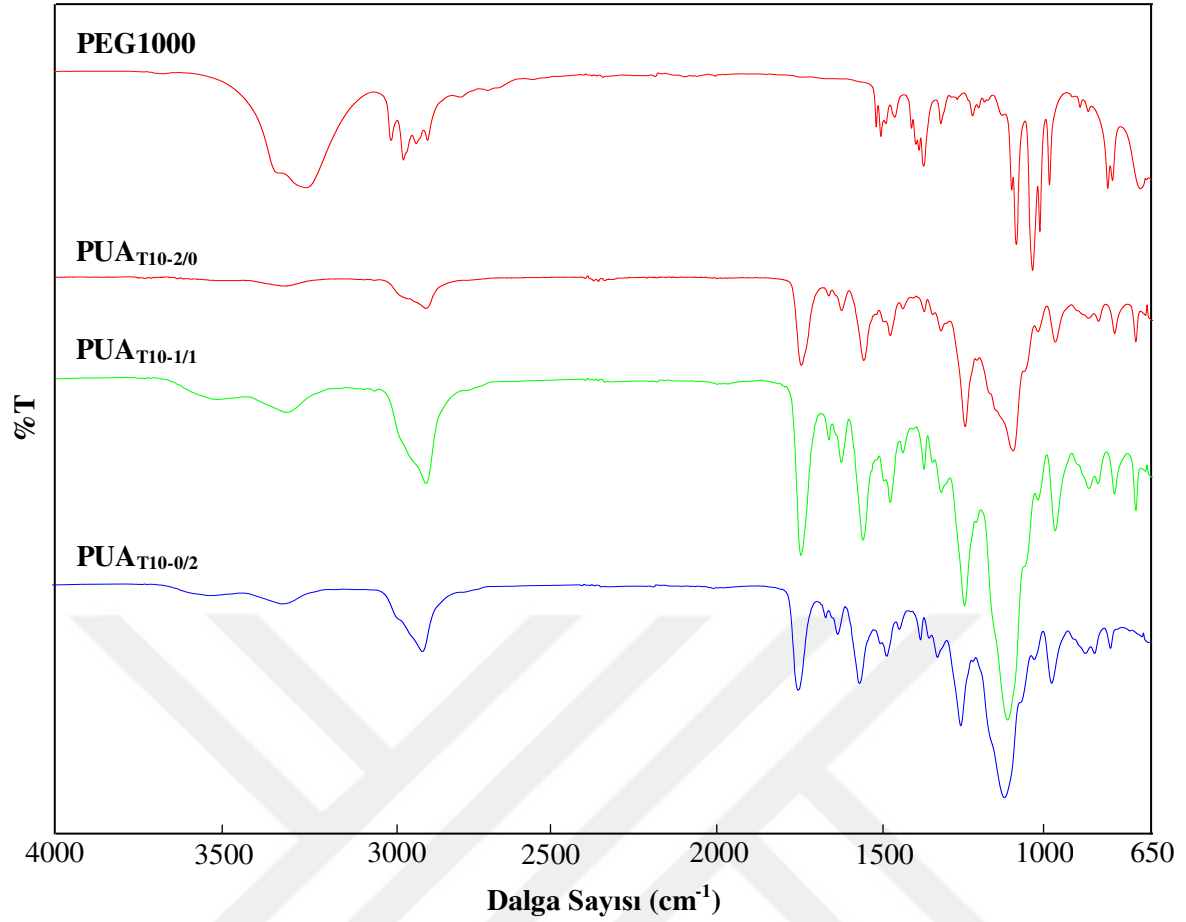
Tablo 6.2. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Titreşim Frekansları

Titreşim	Dalga Sayısı (cm^{-1})			
	PEG400	PUA _{T4-2/0}	PUA _{T4-1/1}	PUA _{T4-0/2}
O–H gerilmesi	3437	-	-	-
Hidrojen bağlı N–H gerilmesi	-	3302	3300	3301
Asimetrik C–H gerilmesi	-	2953	2923	2923
Simetrik C–H gerilmesi	2868	2872	2874	2871
C=O gerilmesi	-	1714	1717	1722
C–N gerilmesi, N–H bükülmesi	-	1532	1534	1534
Alifatik C–H bükülmesi	1455	1451	1452	1452
C–H (metil bozunması)	-	-	-	-
C–N (üre)	-	1348	1349	1349
C–N (üretan)	-	1297	1297	1297
Asimetrik N–CO–O, C–H alifatik iskelet gerilmesi	-	1223	1223	1223
C–O gerilmesi	1096	-	-	-
C–O–C gerilmesi (alifatik eter)	-	1071	1071	1071
Simetrik N–CO–O	-	1002	1002	1002
C–O–C gerilmesi (alifatik eter)	-	948	948	948
C=CH eğilmesi	-	816	816	816

PUA_{T4-0/2}'in spektrumu incelendiğinde asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmeleri sırasıyla 2923 cm^{-1} ve 2871 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1180-1071 cm^{-1} aralığında gözlenen adsorpsiyon bandı PEG400'ün C–O–C eter titreşimine karşılık gelmektedir. 2270 cm^{-1} 'de herhangi bir bandın olmaması sentez aşamasında -NCO gruplarının tamamen kapatıldığını göstermiştir. 1722 cm^{-1} 'deki şiddetli bant, ester C=O bağının amid gerilmesi olarak tanımlanmıştır. Poliüretan akrilatların karakteristik olarak gelen hidrojen bağlı N–H gerilmesi 3301 cm^{-1} , alifatik C–H bükülmesi 1452 cm^{-1} , N–H bükülmesi 1534 cm^{-1} ve asimetrik N–CO–O gerilmesi 1223 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.2'de yer almaktadır.

PEG1000'in FT-IR spektrumu incelendiğinde 3437 cm^{-1} 'de gelen hidroksil gruplarına ait yayvan pik, PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarında gözlenmemiştir.



Şekil 6.2. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Spektrumları

PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarındaki titreşim frekansları Tablo 6.3’de özetlenmiştir.

PUA_{T10-2/0}’in spektrumu incelendiğinde üretan fonksiyonel grubunun C=O gerilmesi 1722 cm⁻¹’de gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmeleri sırasıyla 2934 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹’de gözlenmiştir. N–H bükülmesi 1535 cm⁻¹, alifatik C–H bükülmesi 1452 cm⁻¹’de gözlenmiştir. 1226 cm⁻¹ ve 1092 cm⁻¹’de gözlenen bantların PEG1000 ve PUA_{T10-2/0}’in yapısında bulunan C–O–C gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PUA_{T10-1/1}’in spektrumunda poliüretan akrilatların karakteristik olarak gelen N–H gerilmesi 3298 cm⁻¹, asimetrik CH₂ gerilmesi 2934 cm⁻¹, simetrik CH₂ gerilmesi 2870 cm⁻¹, C=O gerilmesi 1725 cm⁻¹ ve alifatik C–H bükülmesi 1452 cm⁻¹’de gözlenmiştir.

Tablo 6.3. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Titreşim Frekansları

Titreşim	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
	PEG1000	PUA _{T10-2/0}	PUA _{T10-1/1}	PUA _{T10-0/2}
O-H gerilmesi	3232	-	-	-
Hidrojen bağlı N-H gerilmesi	-	3297	3298	3302
Asimetrik C-H gerilmesi	2933, 2971	2934	2934	2950
Simetrik C-H gerilmesi	2894, 2860	2870	2870	2870
C=O gerilmesi	-	1722	1725	1724
C-N gerilmesi, N-H bükülmesi	-	1535	1535	1534
Alifatik C-H bükülmesi	1475	1452	1452	1452
C-H (metil bozunması)	-	-	-	-
C-N (üre)	-	1348	1349	1349
C-N (üretan)	-	1297	1297	1297
Asimetrik N-CO-O, C-H alifatik iskelet gerilmesi	-	1226	1225	1223
C-O gerilmesi	1011	-	-	-
C-O-C gerilmesi (alifatik eter)	-	1092	1094	1098
Simetrik N-CO-O	-	1002	1002	1002
C-O-C gerilmesi (alifatik eter)	-	948	948	948
C=CH eğilmesi	-	817	817	817

PUA_{T10-0/2}'in spektrumu incelendiğinde asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmelerinin sırasıyla 2950 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹'de geldiği gözlenmiştir. 1724 cm⁻¹'deki şiddetli bant, ester C=O bağının amid gerilmesi olarak tanımlanmıştır. Poliüretan akrilatların karakteristik olarak gelen hidrojen bağlı N-H gerilmesi 3302 cm⁻¹, alifatik C-H bükülmesi 1452 cm⁻¹, N-H bükülmesi 1534 cm⁻¹ ve asimetrik N-CO-O gerilmesi 1223 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Lineer poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarında serbest amin gruplarına karşılık gelen 3467 cm⁻¹'de herhangi bir bandın olmaması amin gruplarının üre veya üretan C=O grubuna hidrojen bağı ile bağlandığını göstermektedir (Huang vd., 2021: 5). PEG400, PEG1000 ve Setalux OH gruplarının üretan türlerine dönüşümünün gerçekleştiği ise 3550 cm⁻¹'de serbest OH gruplarına ait gerilmelerin olmamasından anlaşılmıştır.

Lineer poliüretan akrilat oligomerlerin mikrofaz ayrılma davranışı üretan grubunun serbest ve hidrojen bağlı C=O bağlarının titreşimi takip edilerek belirlenmiştir. Literatürde yer alan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde üretan gruplarına ait hidrojen bağlı karbonil 1710-1730 cm⁻¹, serbest karbonil 1730-1740 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir (McCreath vd., 2022: 6). Serbest ve hidrojen bağlı üretan C=O gruplarının titreşim bantları örtüştüğünden ayrılmaları oldukça zordur. Bu nedenle örtüşen bantlar Orijin programı kullanılarak ayrıştırılmıştır.

Hidrojen bağı indeksi (HBI) Eşitlik (6.1), mikrofaz ayrılma derecesi (DPS) ise Eşitlik (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$HBI = S_{H-bağlı} / S_{serbest} \quad (6.1)$$

$$DPS = HBI / (HBI + 1) \quad (6.2)$$

$S_{H-bağlı}$: Hidrojen bağı karbonil bandının alanı

$S_{serbest}$: Serbest karbonil bandının alanı

Lineer poliüretan akrilat oligomerler için hesaplanmış olan HBI ve DPS değerleri Tablo 6.4’de yer almaktadır.

Tablo 6.4. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin HBI ve DPS Değerleri

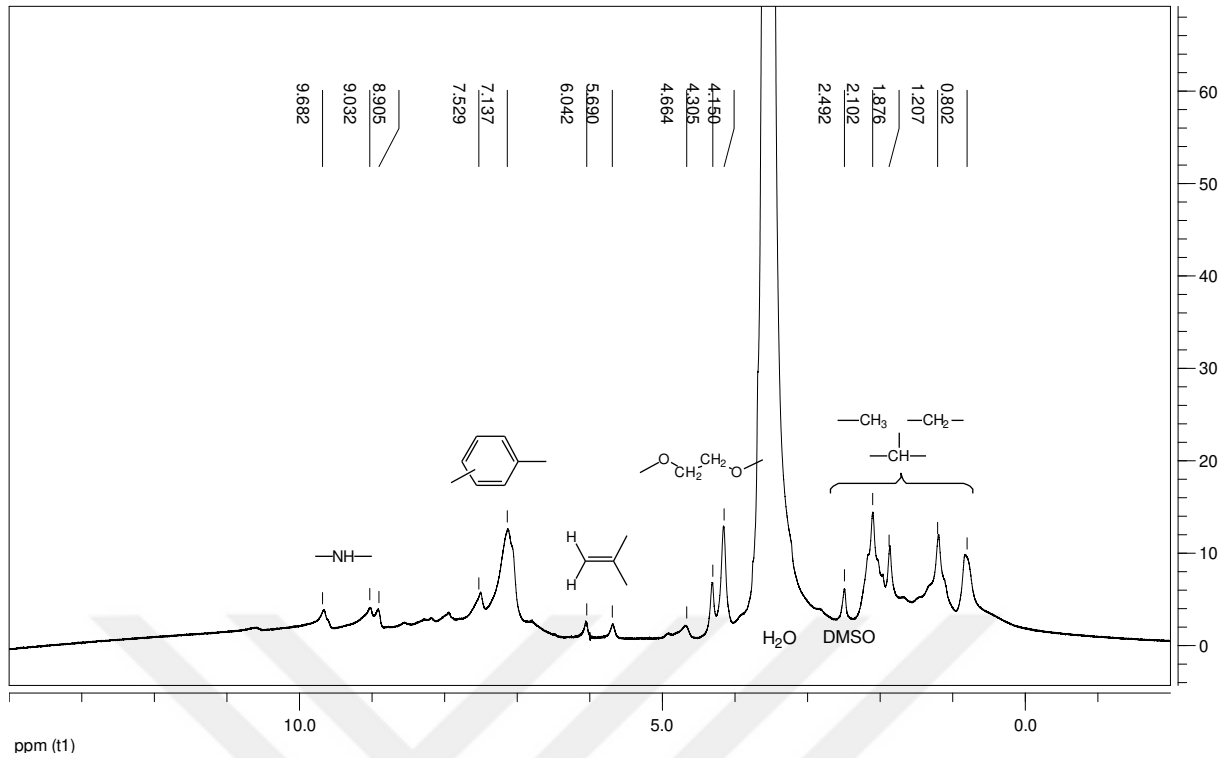
PUA	Serbest Üre	Bağlı Üretan	Serbest Üretan	HBI	DPS
PUA _{T4-0/2}	1694	1712	1730	1,80	0,64
Alan	0,89	1,98	1,10		
PUA _{T4-1/1}	1696	1713	1730	2,20	0,69
Alan	1,73	4,31	1,96		
PUA _{T4-2/0}	1699	1714	1731	3,78	0,79
Alan	2,60	4,12	1,09		
PUA _{T10-0/2}	-	1713	1729	2,93	0,75
Alan	-	0,80	0,28		
PUA _{T10-1/1}	1688	1712	1729	1,27	0,56
Alan	0,20	2,17	1,71		
PUA _{T10-2/0}	-	1714	1729	2,63	0,72
Alan	-	3,16	1,20		

Tablo 6.4 değerlendirildiğinde lineer polüretan akrilat oligomerler arasında en yüksek HBI değerinin (3,78) PUA_{T4-2/0} oligomeri için hesaplandığı görülmektedir. HBI değerinin yüksek olması, karbonil ve üretan N–H grupları arasında meydana gelen hidrojen bağı derecesinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Üretan gruplarının kendi aralarında yaptığı hidrojen bağları, yumuşak segmentlerdeki eter C–O grupları ile üretan N–H grupları arasındaki etkileşimi azalttığından mikrofaz ayrılmasına sebep olmaktadır.

Molekül ağırlıkları farklı olan yumuşak segmentler kullanılarak hazırlanan ve HEMA/Setalux molar oranları aynı olan PUA_{T4-2/0} ve PUA_{T10-2/0} oligomerlerinin HBI değerleri sırasıyla 3,78 ve 2,63 olarak hesaplanmıştır. Bu durum PUA_{T4-2/0} oligomerinin sert segmentinin PUA_{T10-2/0} oligomerine kıyasla daha büyük olduğu anlamına gelmektedir. Sert segmentin büyük oluşu yumuşak segment içerisindeki çözünürlüğünü düşürmektedir. Sonuç olarak sert segmentteki karbonil ve üretan N–H grupları arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri daha fazla olduğundan mikrofaz ayrılma derecesi artmıştır (Huang vd., 2021: 2).

PUA_{T4-2/0}, PUA_{T4-1/1} ve PUA_{T4-0/2} oligomerleri için sırasıyla 3,78, 2,20 ve 1,80 olarak hesaplanan HBI değerleri seri içerisinde değerlendirildiğinde HEMA molar oranının artmasına paralel olarak HBI değerlerinin de arttığı görülmektedir. PUA_{T10-2/0}, PUA_{T10-1/1} ve PUA_{T10-0/2} oligomerleri için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yumuşak segment uzunluğunun sabit olması durumunda HEMA oranının artması ile birlikte sert segmentler arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri (fiziksel çapraz bağ) arttığından mikrofaz ayrılması artmaktadır. Bununla birlikte polar bir yapı olan Setalux akrilik poliolün, kendisi gibi polar ürethan N-H grubu ile benzer benzeri çözer ilkesi gereği daha iyi etkileşerek faz karışmasına yol açtığı da söylenebilir.

Şekil 6.3'de PUA_{T4-1/1} oligomerinin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu yer almaktadır. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde tüm monomerlerin polimer zincirine katıldığı görülmektedir. 9,68; 9,03 ve 8,90 ppm seviyelerindeki pikler N-H protonlarına karşılık gelmektedir ve poliürethan fonksiyonel grubunun oluştuğunu göstermektedir. Aromatik diizosiyanat bileşiği olarak kullanılan TDI monomerinin aromatik protonları 7,53 ve 7,14 ppm seviyelerinde gözlenmiştir. 6,04 ve 5,69 ppm seviyelerinde meydana gelen pikler HEMA grubunun vinil protonlarına karşılık gelmektedir. 4,66-4,15 ppm aralığında meydana gelen pikler ise PEG ve akrilik poliol bileşiğinin etoksi grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. Akrilik poliol bileşiğinin CH₃, CH₂ ve CH gibi alifatik protonlarına karşılık gelen pikler ise 2,49-0,80 ppm aralığında gözlenmiştir.



Şekil 6.3. PUA_{T4-1/I}'in DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR Spektrumu

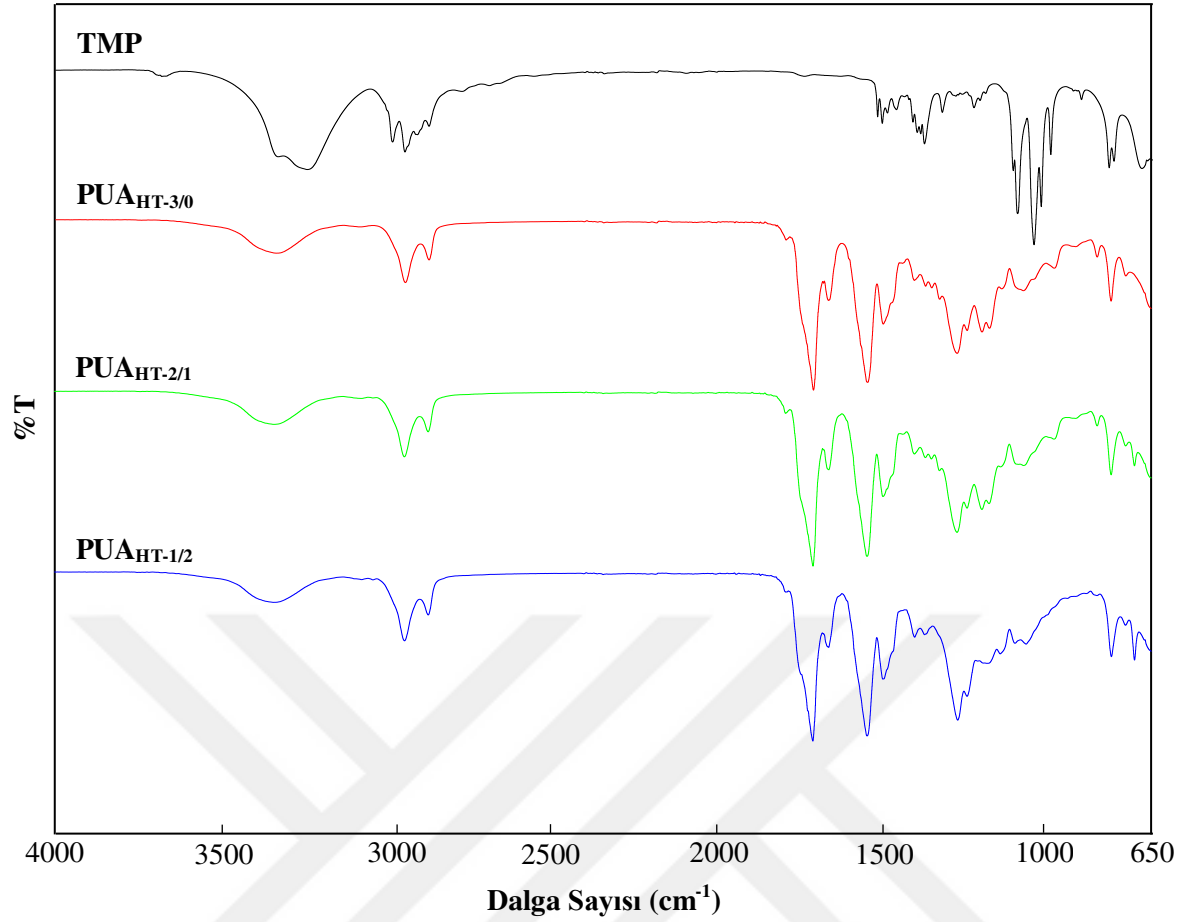
Elde edilen verilerin literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Paraskar vd., 2020: 5, 6; Fakhar vd., 2019: 139).

6.1.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Spektroskopik Bulgularının Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin kimyasal yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır.

TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin IR spektrumları Şekil 6.4'de yer almaktadır.

TMP'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksil gruplarına ait pikin hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle 3231 cm⁻¹'de geldiği gözlenmiştir. Hidroksil gruplarına ait bu yayvan pik, TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarında kaybolarak yerini 3325 cm⁻¹ ve 3332 cm⁻¹'de gelen N-H bandına bırakmıştır.



Şekil 6.4. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Spektrumları

TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarındaki titreşim frekansları Tablo 6.5’de özetlenmiştir.

PUA_{HT-3/0}’ın spektrumu incelendiğinde asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmelerinin sırasıyla 2931 cm⁻¹ ve 2858 cm⁻¹’de geldiği gözlenmiştir. 2270 cm⁻¹’de herhangi bir bandın olmaması sentez aşamasında -NCO gruplarının tamamen kapatıldığını göstermiştir. Poliüretan akrilatların karakteristik olarak gelen hidrojen bağlı N–H gerilmesi 3325 cm⁻¹, alifatik C–H bükülmesi 1469 cm⁻¹, N–H bükülmesi 1517 cm⁻¹ ve asimetrik N–CO–O gerilmesi 1243 cm⁻¹’de gözlenmiştir.

Tablo 6.5. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin FT-IR Titreşim Frekansları

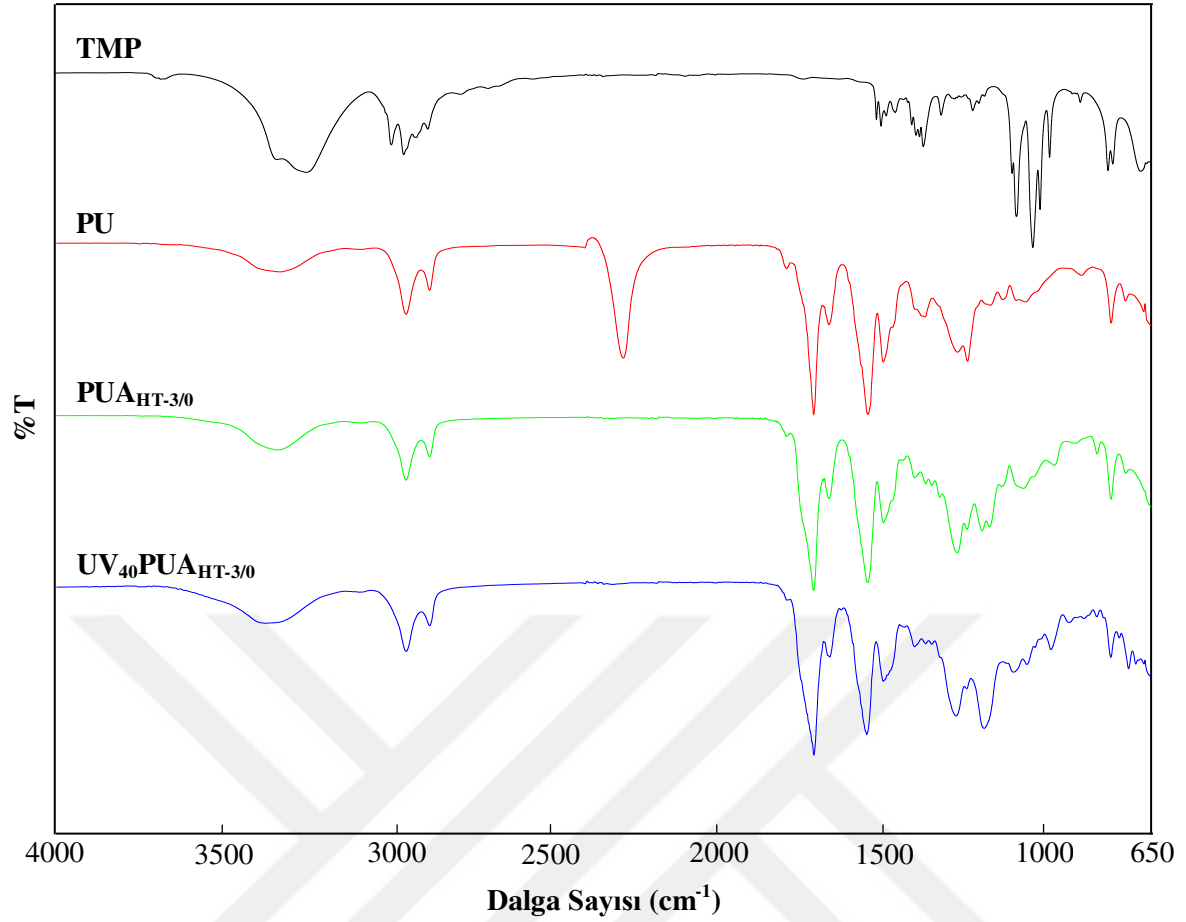
Titreşim	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
	TMP	PUA _{HT-3/0}	PUA _{HT-2/1}	PUA _{HT-1/2}
O-H gerilmesi	3231	-	-	-
Hidrojen bağlı N-H gerilmesi	-	3325	3332	3332
Asimetrik C-H gerilmesi	2971, 2933	2931	2931	2931
Simetrik C-H gerilmesi	2859	2858	2859	2858
C=O gerilmesi	-	1683	1683	1684
C-N gerilmesi, N-H bükülmesi	-	1517	1518	1518
Alifatik C-H bükülmesi	1459	1469	1469	1470
C-H (metil bozunması)	1368, 1381	1374	1373	1373
C-N (üre)	-	1342	1342	1342
C-N (üretan)	-	-	-	-
Asimetrik N-CO-O, C-H alifatik iskelet gerilmesi	-	1243	1243	1241
C-O-C gerilmesi (alifatik eter)	-	-	-	-
Simetrik N-CO-O	-	1040	1040	1032
C-O gerilmesi	1011	-	-	-
C-O-C gerilmesi (alifatik eter)	-	945	945	-
C=CH eğilmesi	-	815	815	-

PUA_{HT-2/1}'in spektrumunda poliüretan akrilatların karakteristik olarak gelen N-H gerilmesi 3332 cm⁻¹, asimetrik CH₂ gerilmesi 2931 cm⁻¹, simetrik CH₂ gerilmesi 2859 cm⁻¹ ve alifatik C-H bükülmesi 1469 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1634 cm⁻¹'de gözlenen bant HEMA'nın C=C gerilmesine karşılık gelmektedir.

PUA_{HT-1/2}'in spektrumu incelendiğinde asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmelerinin sırasıyla 2931 cm⁻¹ ve 2858 cm⁻¹'de geldiği gözlenmiştir. N-H bükülmesi 1518 cm⁻¹, alifatik C-H bükülmesi 1470 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1241 cm⁻¹'deki asimetrik N-CO-O gerilmesi yapıda C-O-C gruplarının bulunduğunu desteklemektedir.

Triol (TMP), poliüretan ön polimer (PU), poliüretan akrilat oligomer (PUA_{HT-3/0}) ve UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat filmin (UV₄₀PUA_{HT-3/0}) FT-IR spektrumları Şekil 6.5'de yer almaktadır.

TMP'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksil gruplarına ait pikin 3231 cm⁻¹'de geldiği gözlenmiştir. PU, PUA_{HT-3/0} ve UV₄₀PUA_{HT-3/0} spektrumlarında ise hidroksil gruplarına ait bu yayvan pikin kaybolduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.5. TMP, PU, PUA_{HT-3/0} ve UV₄₀PUA_{HT-3/0}'ın FT-IR Spektrumları

TMP, PU, PUA_{HT-3/0} ve UV₄₀PUA_{HT-3/0}'ın FT-IR spektrumlarındaki titreşim frekansları Tablo 6.6'da özetlenmiştir.

PU'nın spektrumunda hidrojen bağlı N-H gerilmesi 3316 cm⁻¹'de gözlenmiştir. N-C-O gerilmesi 2265 cm⁻¹, asimetrik CH₂ gerilmesi 2931 cm⁻¹, simetrik CH₂ gerilmesi 2858 cm⁻¹ ve C=O gerilmesi 1683 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Alifatik C-H bükülmesi ise 1469 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

PU'nın spektrumunda 2265 cm⁻¹'de gelen N-C-O gerilmesine ilişkin bant, PUA_{HT-3/0}'nın spektrumunda kaybolmuştur. C=C gerilmesinin 1637 cm⁻¹ ve 815 cm⁻¹'de gelmesi beklenmektedir (Paraskar vd., 2020: 5). Ancak 1637 cm⁻¹'de üre gruplarına ait hidrojen bağlı karbonil de geldiğinden C=C gerilmesi 815 cm⁻¹'de gelen pik üzerinden yorumlanmıştır. Akrilat C=C bağının oluştuğunu gösteren bu pik ile 3325 cm⁻¹'de gelen N-H gerilmesi sentez aşamasında -NCO gruplarının tamamen kapatıldığını ve hedeflenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerin sentezlendiğini kanıtlar niteliktedir.

Tablo 6.6. TMP, PU, PUA_{HT-3/0} ve UV₄₀PUA_{HT-3/0}'ın FT-IR Titreşim Frekansları

Titreşim	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			
	TMP	PU	PUA _{HT-3/0}	UV ₄₀ PUA _{HT-3/0}
O–H gerilmesi	3231	-	-	-
Hidrojen bağlı N–H gerilmesi	-	3316	3325	3358
Asimetrik C–H gerilmesi	2971, 2933	2931	2931	2930
Simetrik C–H gerilmesi	2859	2858	2858	2858
N–C–O gerilmesi	-	2265	-	-
C=O gerilmesi	-	1683	1683	1682
C–N gerilmesi, N–H bükülmesi	-	1516	1517	1520
Alifatik C–H bükülmesi	1459	1469	1469	1470
C–H (metil bozunması)	1368, 1381	-	1374	1374
C–N (üre)	-	1341	1342	1342
C–N (üretan)	-	-	-	-
Asimetrik N–CO–O, C–H alifatik iskelet gerilmesi	-	-	1243	1246
C–O–C gerilmesi (alifatik eter)	-	-	-	1072
Simetrik N–CO–O	-	1034	1040	-
C–O gerilmesi	1011	-	-	-
C–O–C gerilmesi (alifatik eter)	-	-	945	956
C=CH eğilmesi	-	-	815	-

UV₄₀PUA_{HT-3/0}'nın spektrumu incelendiğinde N–H gerilmesi 3358 cm⁻¹, asimetrik CH₂ gerilmesi 2930 cm⁻¹, simetrik CH₂ gerilmesi 2858 cm⁻¹ ve C=O gerilmesi 1682 cm⁻¹'de gözlenmiştir. PUA_{HT-3/0}'nın spektrumunda akrilat C=C bağının oluştuğunu gösteren 815 cm⁻¹'deki bandın UV₄₀PUA_{HT-3/0}'nın spektrumunda kaybolduğu tespit edilmiştir.

Dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin mikrofaz ayrılma davranışı üretan grubunun serbest ve hidrojen bağlı C=O bağlarının titreşim bantları takip edilerek belirlenmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde üretan gruplarına ait hidrojen bağlı karbonil 1704-1718 cm⁻¹ aralığında, serbest karbonil 1732 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Örtüşen serbest ve hidrojen bağlı üretan C=O gruplarının titreşim bantları Orijin programı kullanılarak ayrıştırılmıştır.

Dallanmış poliüretan akrilat oligomerler için hesaplanmış olan HBI ve DPS değerleri Tablo 6.7'de yer almaktadır.

Tablo 6.7. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin HBI ve DPS Değerleri

PUA	Bağlı Üre	Serbest Üre	Bağlı Üretan	Serbest Üretan	HBI	DPS
PUA _{HT-1/2}	1639	1686	1719	-	-	-
Alan	2,50	7,07	4,07	-	-	-
PUA _{HT-2/1}	1638	1684	1715	-	-	-
Alan	2,88	7,24	4,95	-	-	-
PUA _{HT-3/0}	1638	1684	1713	-	-	-
Alan	3,03	7,50	4,51	-	-	-

Tablo 6.7. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin HBI ve DPS Değerleri (devamı)

PUA	Bağlı Üre	Serbest Üre	Bağlı Üretan	Serbest Üretan	HBI	DPS
PUA _{TT-1/2}	-	-	1709	1731	10,45	0,91
Alan			3,55	0,34		
PUA _{TT-2/1}	-	-	1704	1732	14,65	0,94
Alan			5,52	0,38		
PUA _{TT-3/0}	-	-	1705	1732	18,55	0,95
Alan			5,41	0,29		

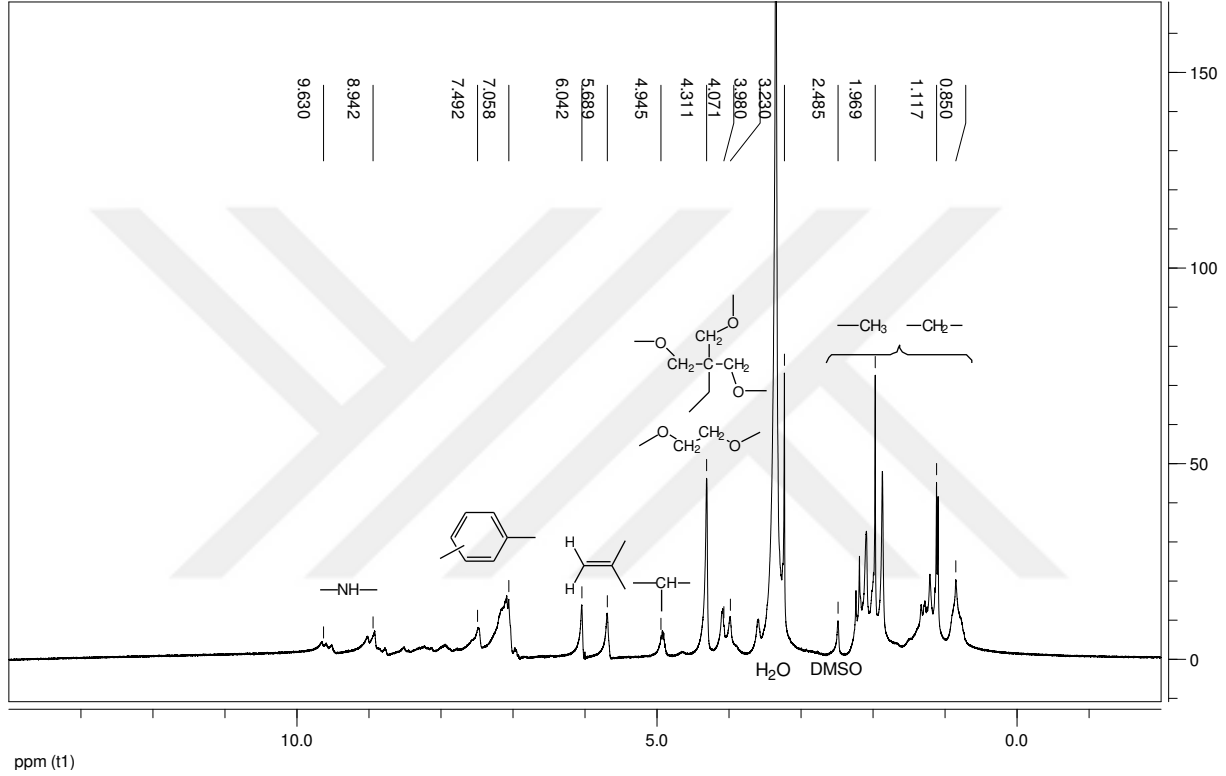
Tablo 6.7’den de görüldüğü üzere TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde üretan grubunun tamamı hidrojen bağlı formda bulunmaktadır. Bu sebeple mikrofaz ayrılması HBI ve DPS değerleri üzerinden açıklanamamıştır. Ancak yapısında HDI bulunan dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin IR spektrumları (Şekil 6.4 ve Şekil 6.5), lineer poliüretan akrilat oligomerlerin IR spektrumları (Şekil 6.1 ve Şekil 6.2) ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 1635 cm^{-1} ’de kuyruk oluşumunun meydana geldiği tespit edilmiştir. Üre karbonil gruplarından kaynaklanan bu kuyruk, serbest izosiyanat gruplarının su ile reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir. Dolayısıyla yapıda hidrojen bağlı üre gruplarının bulunması mikrofaz ayrılmasını kanıtlar niteliktedir. Ayrıca üre oluşumundaki artış sebebiyle lineer poliüretan akrilat oligomerlerde $1714\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenen C=O pikinin dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde daha düşük dalga sayılarına ($1682\text{--}1684\text{ cm}^{-1}$) kaydığı tespit edilmiştir.

Dallanmış poliüretan akrilat oligomerler arasında en yüksek HBI değeri (18,55) PUA_{TT-3/0} için hesaplanmıştır. Yüksek HBI değerlerinde karbonil ve üretan N–H grupları arasındaki hidrojen bağları sebebiyle mikrofaz ayrılması meydana gelmektedir.

PUA_{TT-3/0}, PUA_{TT-2/1} ve PUA_{TT-1/2} için sırasıyla 18,55, 14,65 ve 10,45 olarak hesaplanan HBI değerleri seri içerisinde değerlendirildiğinde HEMA oranının artmasına paralel olarak HBI değerlerinin de arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar yumuşak segment uzunluğu sabit kalmak kaydıyla HEMA oranının artmasına bağlı olarak HBI değerlerinin arttığını göstermektedir. HEMA oranının artması ile birlikte sert segmentler arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri de arttığından mikrofaz ayrılması artmaktadır. Bununla birlikte polar bir yapı olan Setalux akrilik poliolün, kendisi gibi polar üretan N–H grubu ile benzer benzeri çözer ilkesi gereği daha iyi etkileşerek faz karışmasına yol açtığı da söylenebilir.

Şekil 6.6’da PUA_{TT-1/2} oligomerinin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumu yer almaktadır. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,63 ve 8,94 ppm seviyelerinde meydana

gelen piklerin NH protonlarına karşılık geldiği görülmektedir. Bu pikler poliüretan fonksiyonel grubunun oluştuğunu göstermektedir. TDI monomerinin aromatik protonlarına karşılık gelen pikler 7,49 ve 7,06 ppm seviyelerinde gözlenmektedir. HEMA grubunun vinil protonları 6,04 ve 5,69 ppm seviyelerinde meydana gelmiştir. 4,94-3,23 ppm aralığında meydana gelen pikler ise TMP ve akrilik poliol bileşiğinin etoksi grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. Akrilik poliol bileşiğinin CH₃, CH₂ ve CH gibi alifatik protonlarına karşılık gelen pikler 2,48-0,85 ppm aralığında gözlenmiştir.



Şekil 6.6. PUA_{TT-1/2}'in DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR Spektrumu

Elde edilen veriler tüm monomerlerin polimer zincirine katıldığını kanıtlar nitelikte olup, literatürde yer alan çalışmalarla uyumludur (Paraskar vd., 2020: 5, 6; Fakhar vd., 2019: 139).

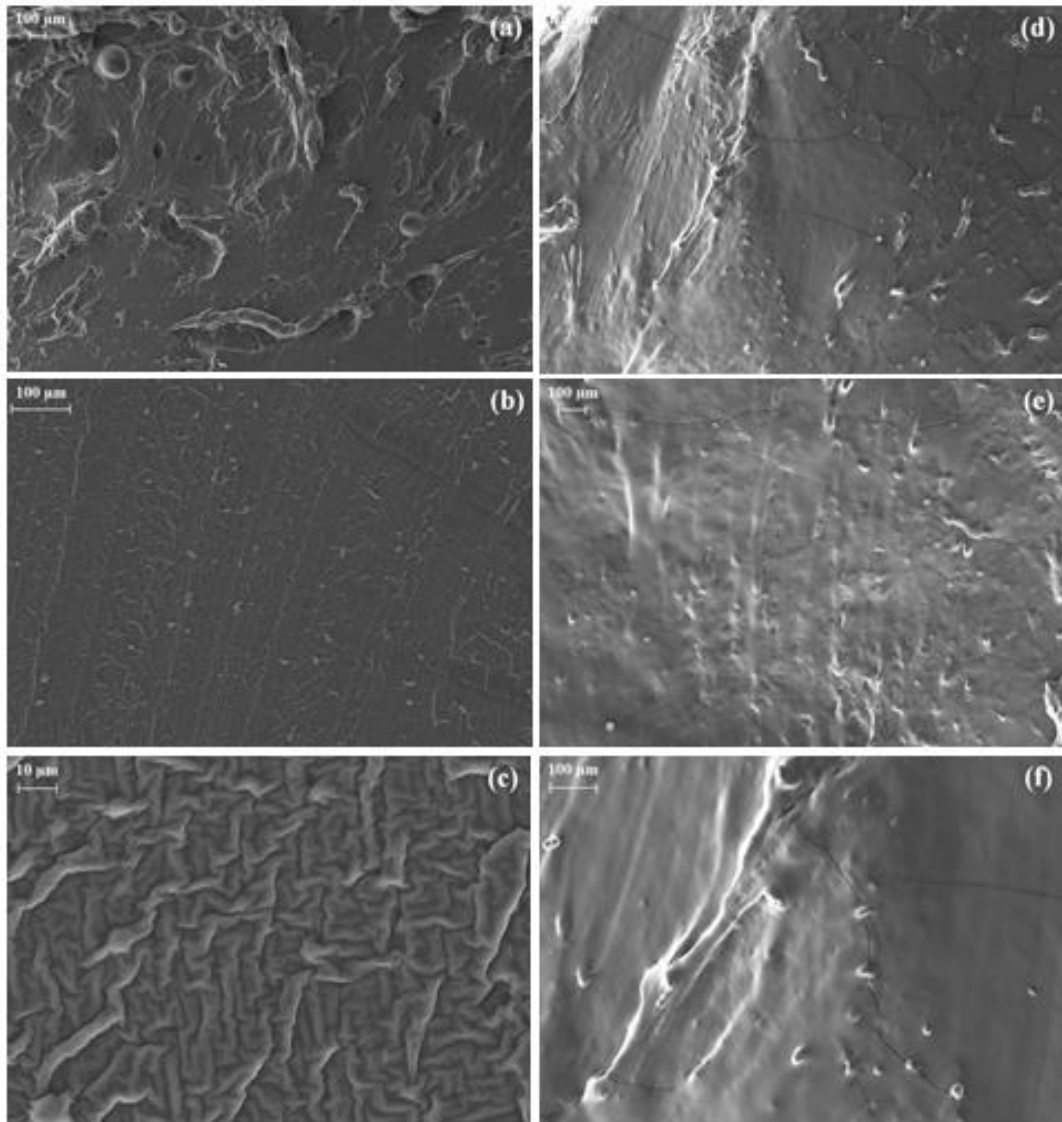
6.2. Morfolojik Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sert ve yumuşak segmentlerin mikrofaz yapısı olarak tanımlanabilen polimer morfolojisi, polimer özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır (Yilgor vd., 2014: 1). Segmentli poliüretanların morfolojileri, blokların karışabilirliğine veya uyumluluğuna büyük ölçüde bağlıdır. Sert ve yumuşak segmentler arasındaki termodinamik uyumsuzluk nedeniyle meydana gelen mikrofaz ayrılma derecesi sert/yumuşak segmentlerin

ağırlık bakımından oranı, zincir uzatıcı türü, yumuşak segment türü ve molekül ağırlığı, hidrojen bağı oluşumu, proses ve reaksiyon şartları gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

6.2.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerin morfolojik özelliklerinin ortaya konulması ve mikroyapılarının anlaşılması amacıyla $PUA_{T4-0/2}$ ve $PUA_{T10-0/2}$ numunelerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.7’de $PUA_{T4-0/2}$ ve $PUA_{T10-0/2}$ numunelerinin kesit görüntüleri yer almaktadır.



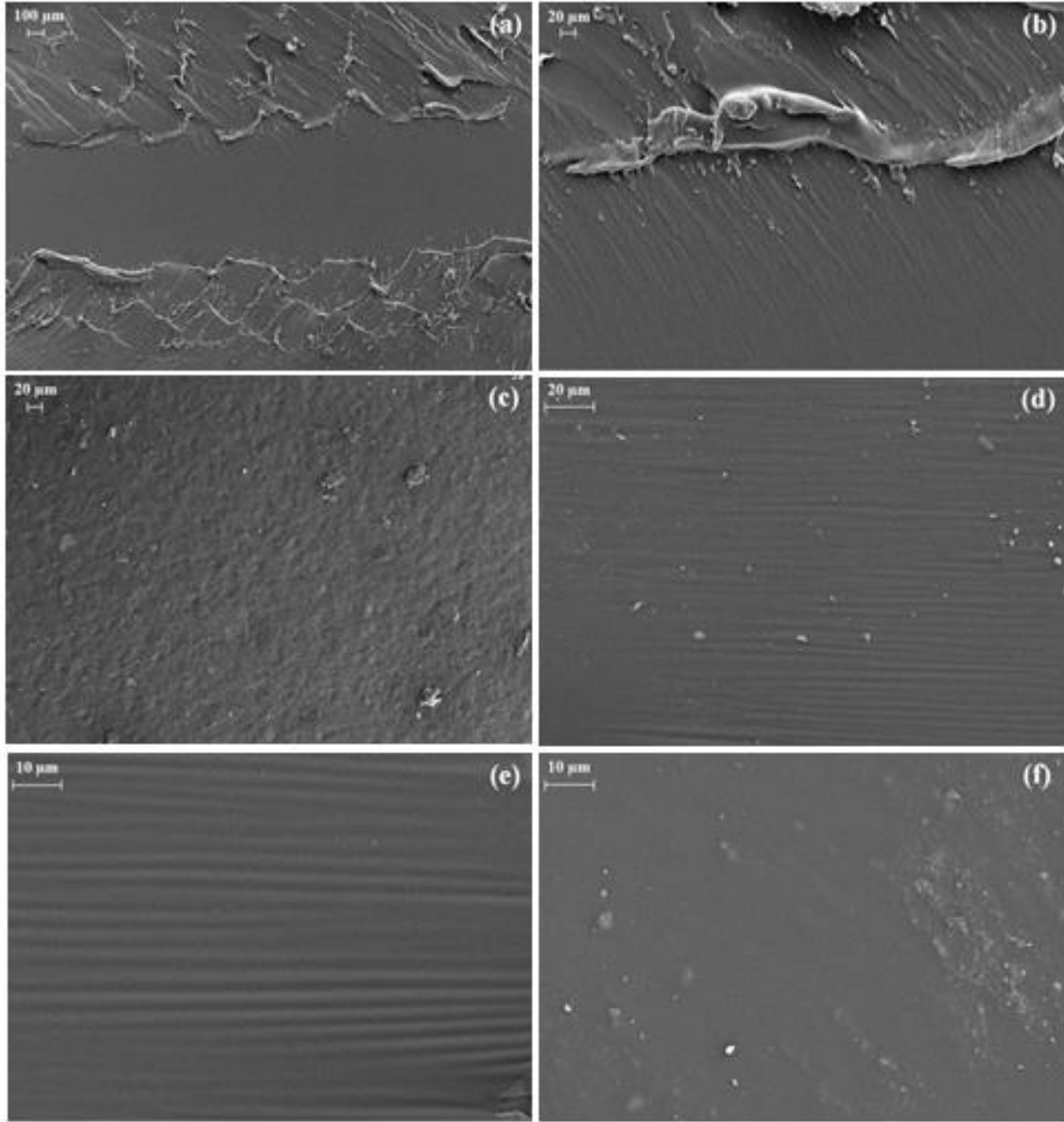
Şekil 6.7. $PUA_{T4-0/2}$ ve $PUA_{T10-0/2}$ ’nın SEM Görüntüleri; $PUA_{T4-0/2}$ Kesitinin SEM Görüntüleri (a, b, c), $PUA_{T10-0/2}$ Kesitinin SEM Görüntüleri (d, e, f)

PUA_{T4-0/2} ve PUA_{T10-0/2} oligomerlerinin kesit görüntüleri incelendiğinde düzensiz mikrogözenekler ve kalıntılar içerdiğinden pürüzlü bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen görüntülerde birden fazla faz olması, sert ve yumuşak segmentlerin mikrofaz ayrılmasını doğrulamaktadır. Düzensiz sporadik noktalar, iyi mikrofaz ayrılması gösteren sert ve yumuşak segmentler arasındaki uyumsuzluk ile ilişkilendirilebilmektedir. PUA_{T4-0/2} oligomerinin yumuşak segment içerisindeki çözünürlüğü PUA_{T10-0/2} oligomerine kıyasla daha düşük olduğundan mikrofaz ayrılması daha fazladır. PUA_{T4-0/2} oligomerinin daha pürüzlü bir yüzeye sahip olması bu durumu kanıtlar niteliktedir.

6.2.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerler ve UV ile Kürlenmiş Filmlerin SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV ile kürlenmiş filmlerin morfolojik özelliklerinin ortaya konulması ve mikroyapılarının anlaşılması amacıyla PUA_{HT-3/0} ve UV₆₀PUA_{HT-3/0} numunelerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.8’de PUA_{HT-3/0} numunesinin kesit ve yüzey görüntüleri ile UV₆₀PUA_{HT-3/0} numunesinin yüzey görüntüleri yer almaktadır.

PUA_{HT-3/0} oligomerinin kesit ve yüzey görüntüleri incelendiğinde düzensiz, küresel olmayan mikrogözenekler ve kalıntılar tespit edilmiştir. Dolayısıyla pürüzlü bir yapıya sahiptir. PUA_{HT-3/0} oligomerinin çapraz bağlanma yoğunluğu düşük olduğundan sert segmentler yumuşak segmentler içinde dağılmıştır. Elde edilen görüntülerde birden fazla faz olduğu görülmektedir. Bu durum sert ve yumuşak segmentlerin mikrofaz ayrılmasını doğrulamaktadır. Düzensiz ve küresel olmayan sporadik noktalar, iyi mikrofaz ayrılması gösteren sert ve yumuşak segmentler arasındaki uyumsuzluk ile ilişkilendirilebilmektedir.



Şekil 6.8. PUA_{HT-3/0} ve UV₆₀PUA_{HT-3/0}'nın SEM Görüntüleri; PUA_{HT-3/0} Kesitinin SEM Görüntüleri (a, b), PUA_{HT-3/0} Yüzeyinin SEM Görüntüsü (c), UV₆₀PUA_{HT-3/0} Yüzeyinin SEM Görüntüleri (d, e, f)

UV₆₀PUA_{HT-3/0} numunesinin yüzey görüntülerinde ise mikrogözeneklerin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple daha homojen ve pürüzsüz bir yapı elde edilmiştir. Çapraz bağlanma yoğunluğu yüksek olan UV₆₀PUA_{HT-3/0} filminin homojen ve pürüzsüz yapısı kurlenmenin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.

6.3. Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerler, dallanmış poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kurlenmiş filmlerin termal kararlılıklarının

belirlenmesi ve yapılarında bulunan uçucu bileşenlerin fraksiyonlarının değerlendirilmesi amacıyla termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler lineer poliüretan akrilat oligomerler, dallanmış poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmler için sırasıyla Tablo 6.8, Tablo 6.9 ve Tablo 6.10'da özetlenmiştir. $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{30\%}$ ve $T_{50\%}$ sırasıyla ağırlıkça %5, %10, %30 ve %50 bozunmanın meydana geldiği sıcaklıkları ifade etmektedir.

Poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmlerin yaklaşık olarak 150°C seviyelerinde gelen %5'lik kütle kaybı I. bozunma basamağına karşılık gelmektedir. I. bozunma basamağı yapıda bulunan uçucu bileşenler ve havadan kaynaklanmaktadır (Paraskar vd., 2020: 7). II. bozunma basamağı sert segmentlerin bozunmasına, daha yüksek sıcaklıklarda (450°C'nin üzerinde) başlayan III. bozunma basamağı ise yumuşak segmentlerin bozunmasına karşılık gelmektedir (Paraskar vd., 2020: 7; Xiang vd., 2018: 216).

Poliüretan akrilat oligomerlerin termal kararlılığının belirlenmesinde temel olarak yumuşak segmentin yapısı, yumuşak segmentin oksijen içeriği, üretan bağları arasındaki hidrojen bağı oluşumu ve mikrofaz ayrılması önemli rol oynamaktadır (Fakhar vd., 2019: 141; Paraskar vd., 2020: 7; Molavi vd., 2018: 179; Xiang vd., 2018: 216, Wang ve Hsieh, 1997: 95).

6.3.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.8'de tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin termal bozunma basamaklarına ilişkin veriler yer almaktadır.

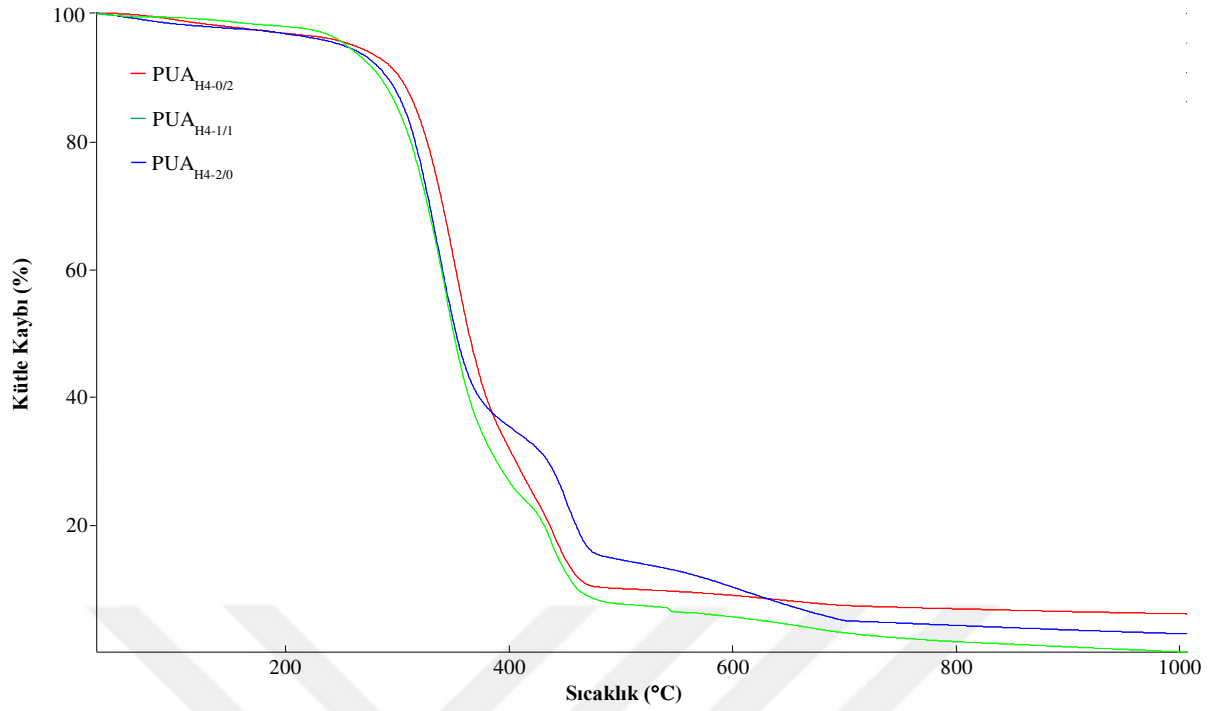
Tablo 6.8. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Termal Bozunma Basamakları

PUA	Termal Bozunma Basamağı	$T_{\text{mak}}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{\text{mak}} (\% \text{ dk}^{-1})$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
PUA _{H4-0/2}	I	-	-				
	II	356	10,1	253	299	338	359
	III	439	4,36				
PUA _{H4-1/1}	I	-	-				
	II	342	10,4	251	281	324	346
	III	438	5				
PUA _{H4-2/0}	I	-	-				
	II	337	10,57	244	288	326	348
	III	450	7,05				
PUA _{T4-0/2}	I	-	-				
	II	330	7,76	248	273	316	345
	III	686	0,64				

Tablo 6.8. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Termal Bozunma Basamakları (devamı)

PUA	Termal Bozunma Basamağı	$T_{mak}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{mak}$ (% dk^{-1})	$T_{\%5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%30}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%50}/^{\circ}\text{C}$
PUA _{T4-1/1}	I	146	0,83	154	235	306	334
	II	332	8,11				
	III	659	0,79				
PUA _{T4-2/0}	I	124	0,97	124	193	280	309
	II	337	9,50				
	III	637	0,51				
PUA _{T10-0/2}	I	-	-	249	282	344	375
	II	393	13,64				
	III	600	0,53				
PUA _{T10-1/1}	I	-	-	240	276	332	368
	II	389	12,67				
	III	603	0,45				
PUA _{T10-2/0}	I	-	-	233	263	332	375
	II	399	14,27				
	III	612	0,47				

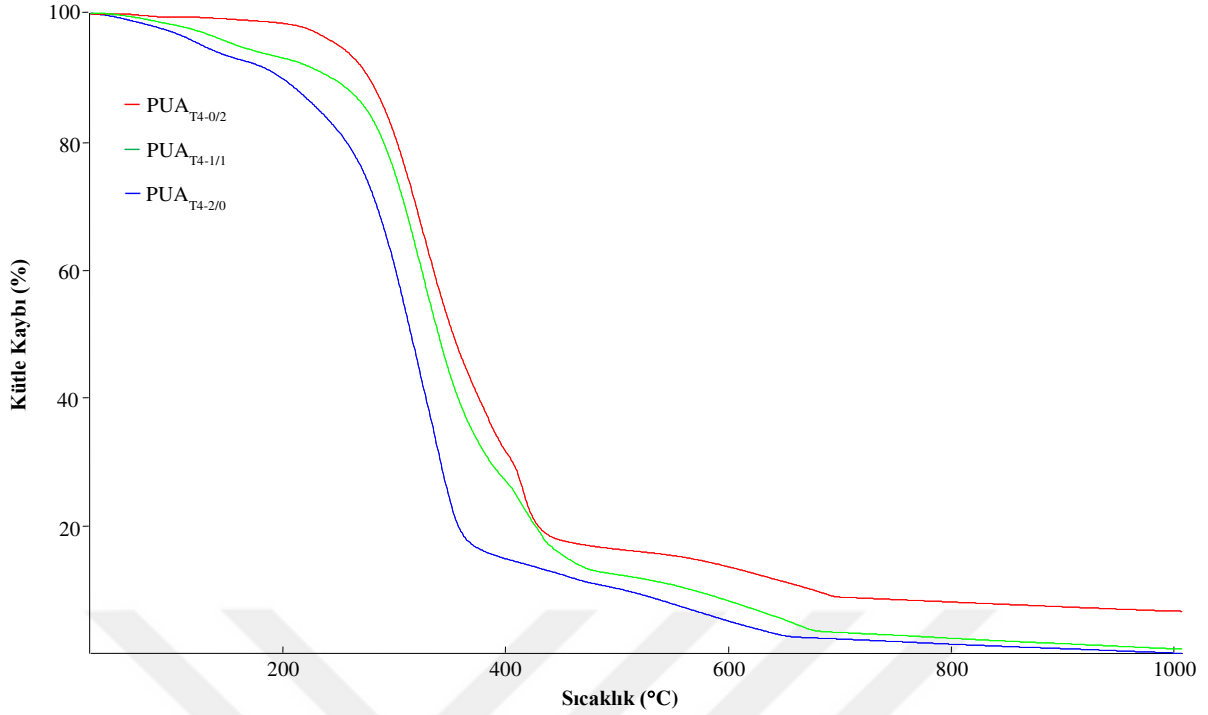
PEG400 ve HDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin TG eğrileri Şekil 6.9'da yer almaktadır. PUA_{H4-0/2} oligomerinde yumuşak segmentin bozunmasına karşılık gelen III.bozunma basamağının 422°C-500°C aralığında, PUA_{H4-2/0} oligomerinde 403-514°C aralığında meydana geldiği tespit edilmiştir. III.bozunma basamağında PUA_{H4-0/2} oligomeri için 439°C olan maksimum bozunma sıcaklığı (T_{mak_3}) PUA_{H4-2/0} oligomerinde belirgin derecede değişmemekle birlikte 450°C seviyelerine ulaşmıştır.



Şekil 6.9. PEG400 ve HDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri

PUA_{H4-0/2} ve PUA_{H4-2/0} oligomerlerinin III.bozunma basamağı için elde edilen veriler, yumuşak segmentin sabit olması durumunda HEMA molar oranının artması ile birlikte maksimum bozunma sıcaklığının yükseldiğini göstermiştir. Sert segmentler arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri yumuşak segmentlerdeki eter C–O grupları ile üretan N–H grupları arasındaki etkileşimi azalttığından mikrofaz ayrılmasına sebep olmaktadır. Mikrofaz ayrılmasından dolayı artan inhibe edici etki, III.bozunma basamağında termal kararlılığı arttırmıştır.

PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin TG eğrileri Şekil 6.10’da yer almaktadır.



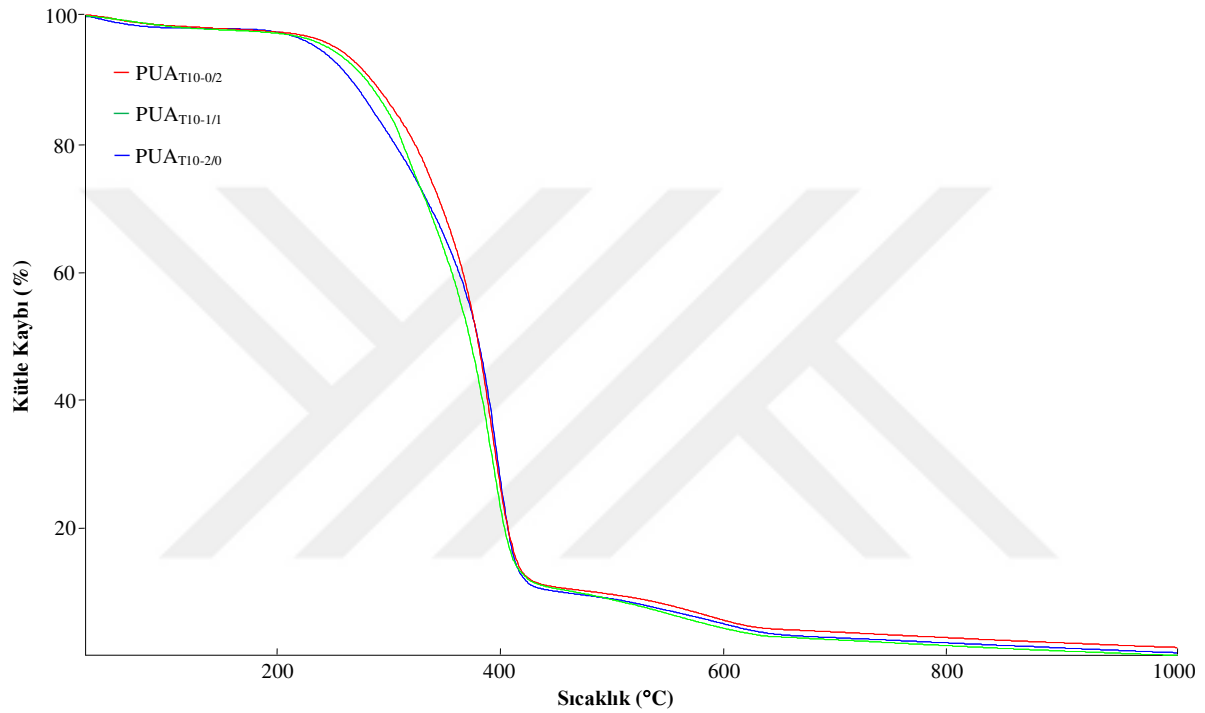
Şekil 6.10. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri

II.bozunma basamağında PUA_{H4-0/2} oligomeri için 356°C olan maksimum bozunma sıcaklığı (T_{mak_2}), PUA_{T4-0/2} oligomerinde 330°C olarak belirlenmiştir (Tablo 6.8). Benzer şekilde II.bozunma basamağında PUA_{H4-1/1} oligomeri için 342°C olan T_{mak_2} , PUA_{T4-1/1} oligomerinde 332°C seviyelerine düşmüştür. Elde edilen bulgular HDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin maksimum bozunma sıcaklıklarının TDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum lineer poliüretan akrilat oligomerlerde sert segment yapısında bulunan aromatik halkanın termal kararlılığı azalttığını göstermiştir. Bu olay literatürde alifatik diizosiyanat içeren poliüretanların termal kararlılık ve sert segment kristallliği açısından da üstün özellikler sergilediği şeklinde geçmektedir (Corcuera vd., 2011: 3677).

$T_{%5}$, $T_{%10}$, $T_{%30}$ ve $T_{%50}$ açısından değerlendirme yapıldığında PUA_{H4-1/1} oligomeri için 251°C’de meydana gelen %5’lik kütle kaybının PUA_{T4-1/1} oligomerinde 154°C’de meydana geldiği görülmektedir. Benzer şekilde $T_{%10}$ değerlerinin PUA_{H4-2/0} ve PUA_{T4-2/0} oligomerleri için sırasıyla 288°C ve 193°C olduğu belirlenmiştir. %30’luk kütle kaybı için PUA_{H4-0/2} oligomerinin 338°C olan bozunma sıcaklığı PUA_{T4-0/2} oligomerlerinde 316°C seviyelerine düşmüştür. HDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin $T_{%50}$ değerlerinin de TDI içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen

bulgular lineer poliüretan akrilat oligomerlerde sert segment yapısında bulunan aromatik halkanın termal kararlılığı azalttığını kanıtlar niteliktedir.

PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin TG eğrileri Şekil 6.11’de yer almaktadır. II. ve III. bozunma basamağı için elde edilen veriler, $PUA_{T10-0/2}$ oligomerinin T_{mak_2} ve T_{mak_3} değerlerinin $PUA_{T10-0/2}$ oligomerine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Yumuşak segmentin sabit olması durumunda HEMA molar oranının artması ile birlikte artan hidrojen bağı etkileşimleri termal kararlılığı arttırmıştır.



Şekil 6.11. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri

II.bozunma basamağında $PUA_{T4-0/2}$ oligomeri için 330°C olan T_{mak_2} değerinin $PUA_{T10-0/2}$ oligomerinde artış göstererek 393°C seviyelerine ulaştığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde II.bozunma basamağında maksimum bozunmanın sonlandığı sıcaklık değeri de $PUA_{T4-1/1}$ oligomerine kıyasla (398°C) $PUA_{T10-1/1}$ oligomerinde (481°C) daha yüksektir.

$PUA_{T4-0/2}$ oligomeri, PEG1000 ile karşılaştırıldığında oksijen içeriği daha yüksek olan PEG400 diolünü içermektedir (Fakhar vd., 2019: 137). II. bozunma basamağında PEG1000 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin termal kararlılıklarının PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomere kıyasla daha yüksek olması, yumuşak segmentin oksijen içeriğinin daha düşük olması ile ilişkilendirilmiştir. III.bozunma basamağı ise yumuşak segmentin bozunmasına karşılık gelmektedir (Choi vd., 2011: 141; Xiang vd., 2018: 216).

PUA_{T4-0/2} oligomerinin 509°C-727°C aralığında meydana gelen III.bozunma basamağında T_{mak_3} değerinin 686°C olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte III.bozunma basamağı boyunca %29,78 oranında kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. PUA_{T10-0/2} oligomerinde ise III.bozunma basamağı sıcaklık aralığının 485°C-650°C, T_{mak_3} değerinin 600°C olduğu belirlenmiştir. III.bozunma basamağı için elde edilen veriler PUA_{T4-0/2} oligomerinin maksimum bozunma sıcaklığının PUA_{T10-0/2} oligomerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir.

PUA_{T10-2/0} oligomerine kıyasla HBI değeri daha yüksek olan PUA_{T4-2/0} oligomerinde mikrofaz ayrılma derecesi daha fazla olduğundan inhibe edici etki artmaktadır. Bu durum III.bozunma basamağında termal kararlılığın artması ile sonuçlanmıştır (Fakhar vd., 2019: 141). Elde edilen bulgular poliüretanların termal kararlılığının önemli ölçüde yumuşak segmentlere bağlı olduğunu destekler niteliktedir. Yumuşak segmentler, sert segmentler üzerinde koruma fonksiyonuna sahip olduğundan segmentli poliüretanların kararlılığını arttırmaktadır. Yumuşak segmentlere bağlı olarak termal kararlılıkta meydana gelen artış segmentli poliüretanların karşılıklı stabilizasyon etkisi ile de yorumlanabilmektedir (Wang ve Hsieh, 1997: 95).

Maksimum bozunma hızının yumuşak segmentten etkilendiği Tablo 6.8'den açıkça görülmektedir. II.bozunma basamağında PUA_{T4-0/2} oligomeri için %7,76 olan maksimum bozunma hızı yumuşak segment molekül ağırlığının artması ile birlikte belirgin derecede artış göstererek PUA_{T10-0/2} oligomerinde %13,64 seviyelerine ulaşmıştır. III.bozunma basamağında maksimum termal bozunma hızı ise PUA_{T4-0/2} ve PUA_{T10-0/2} oligomerleri için sırasıyla %0,64 ve %0,53 olarak belirlenmiştir. Termal bozunma hızının düşük olması mikrofaz ayrılmasının yüksek derecede olduğu anlamına gelmektedir. Üretan grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağları bozunma hızını azaltmaktadır. Bununla birlikte yüksek bozunma sıcaklıklarında üretan grupları arasındaki moleküllerarası hidrojen bağlarının bozunmasına bağlı olarak mikrofaz ayrılması poliüretanların termal kararlılığını desteklemektedir.

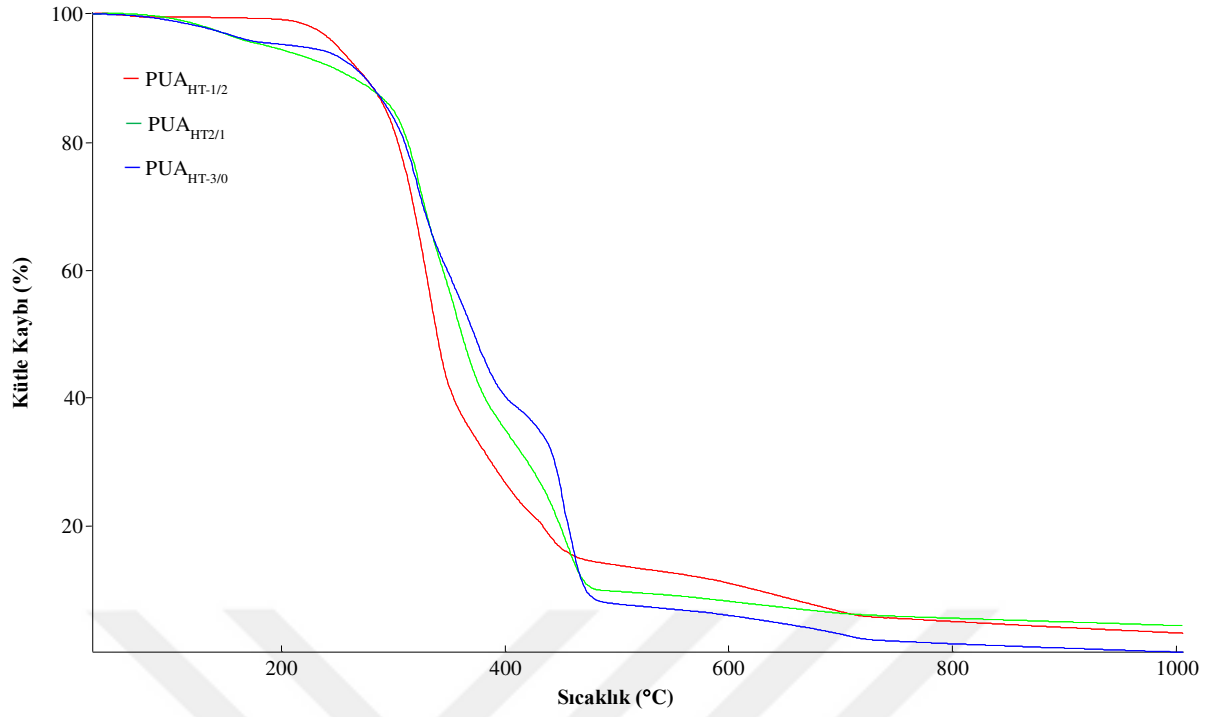
6.3.2. Dallanmış Poliüretan Akrlat Oligomerlerin Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.9'da tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin termal bozunma basamaklarına ilişkin veriler yer almaktadır.

Tablo 6.9. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Termal Bozunma Basamakları

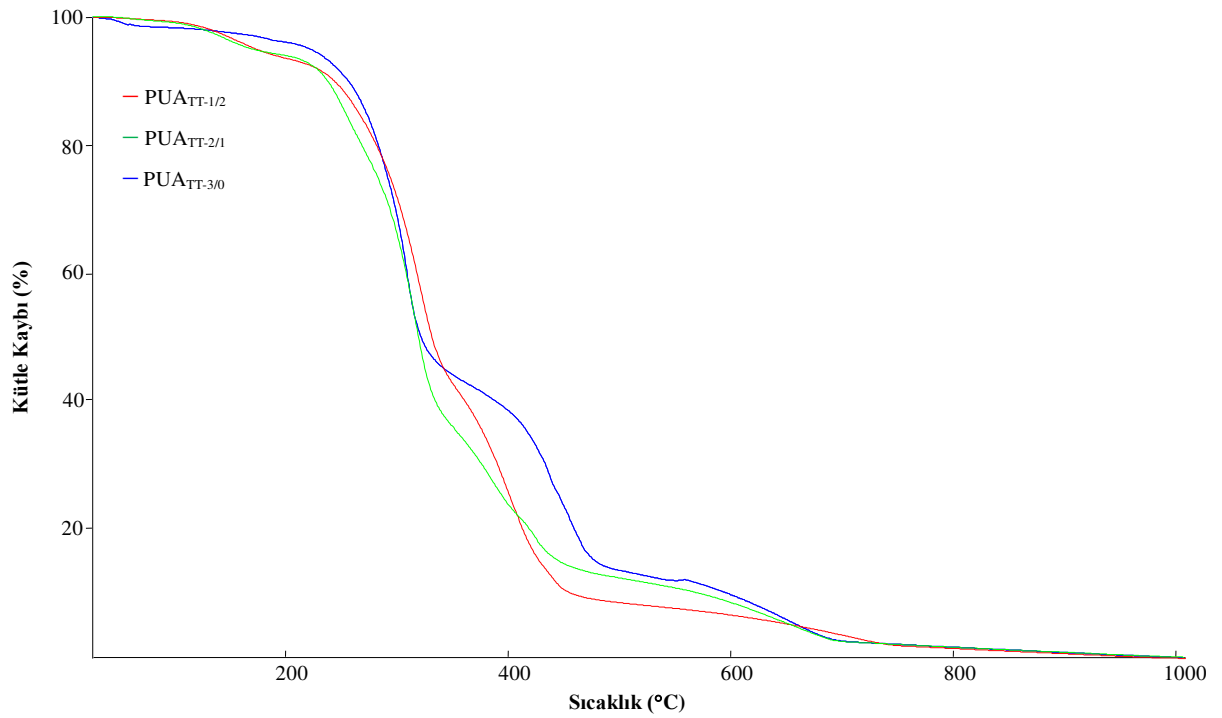
PUA	Termal Bozunma Basamağı	$T_{mak}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{mak}$ (% dk ⁻¹)	$T_{\%5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%30}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%50}/^{\circ}\text{C}$
PUA _{HT-1/2}	I	-	-				
	II	333	11,19	248	272	315	335
	III	434	2,96				
PUA _{HT-2/1}	I	156	0,749				
	II	324	7,998	183	258	326	356
	III	457	5,163				
PUA _{HT-3/0}	I	158	0,65				
	II	321	7,36	204	271	324	364
	III	450	11,69				
PUA _{TT-1/2}	I	154	0,952				
	II	320	9,010	168	238	298	324
	III	401	5,416				
PUA _{TT-2/1}	I	146	0,910				
	II	317	10,730	165	235	289	315
	III	423	3,03				
PUA _{TT-3/0}	I	184	0,560				
	II	309	12,570	216	254	296	316
	III	438	5,860				

TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin TG eğrileri Şekil 6.12’de yer almaktadır. PUA_{HT-1/2} oligomerinin 377-504°C aralığında meydana gelen III.bozunma basamağında T_{mak_3} değerinin 434°C olduğu tespit edilmiştir. PUA_{HT-3/0} oligomerinde ise III.bozunma basamağı sıcaklık aralığının 409-522°C, T_{mak_3} değerinin 450°C olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bulgulardan HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte PUA_{HT-1/2} oligomeri için 335°C’de meydana gelen %50’lik kütle kaybının PUA_{HT-3/0} oligomerinde artış göstererek 364°C’de meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 6.12. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri

TMP ve TDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin TG eğrileri Şekil 6.13’de yer almaktadır.



Şekil 6.13. TMP ve TDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin TG Eğrileri

III.bozunma basamağında $PUA_{TT-1/2}$ oligomeri için 401°C olan T_{mak_3} değerinin $PUA_{TT-3/0}$ oligomerinde 438°C seviyelerine ulaşması HEMA molar oranının artması ile birlikte maksimum bozunma sıcaklığının yükseldiğini kanıtlar niteliktedir. HBI değeri daha yüksek olan $PUA_{TT-3/0}$ oligomerinde sert segmentler arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri termal kararlılığı arttırmıştır.

III.bozunma basamağında $PUA_{HT-1/2}$ oligomeri için 434°C olan T_{mak_3} , $PUA_{TT-1/2}$ oligomerinde 401°C olarak belirlenmiştir (Tablo 6.9). Bununla birlikte III.bozunma basamağında $PUA_{HT-1/2}$ oligomeri için %2,96 olan maksimum bozunma hızı sert segment yapısına bağlı olarak belirgin derecede artış göstererek $PUA_{TT-1/2}$ oligomerinde %5,42 seviyelerine ulaşmıştır. Benzer şekilde II.bozunma basamağında $PUA_{HT-2/1}$ oligomeri için 324°C olan T_{mak_2} değerinin $PUA_{TT-2/1}$ oligomerinde 317°C seviyelerine düştüğü, maksimum bozunma hızlarının sırasıyla %8,00 ve %10,73 seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. II.bozunma basamağı için elde edilen verilerden $PUA_{HT-3/0}$ oligomerinin maksimum bozunma hızının $PUA_{TT-3/0}$ oligomerine kıyasla daha düşük olduğu da görülmektedir. HDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin maksimum bozunma sıcaklıklarının TDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek olması literatür ile uyumlu olarak aromatik halkanın termal kararlılığı azalttığını göstermiştir (Corcuera vd., 2011: 3683). HDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin termal bozunma hızlarının düşük olması ise mikrofaz ayrılmasının yüksek derecede olduğu anlamına gelmektedir. Mikrofaz ayrılması sebebiyle artan moleküller arası hidrojen bağları termal bozunma hızını azalttığından termal kararlılığı arttırmıştır.

$T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\%30}$ ve $T_{\%50}$ açısından değerlendirme yapıldığında HDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerler için elde edilen bozunma sıcaklıklarının TDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. $PUA_{HT-3/0}$ oligomeri için 364°C 'de meydana gelen %50'lik kütle kaybının $PUA_{TT-3/0}$ oligomeri için 316°C 'de meydana geldiği görülmektedir. Benzer şekilde $T_{\%30}$ değerlerinin $PUA_{HT-2/1}$ ve $PUA_{TT-2/1}$ oligomerleri için sırasıyla 326°C ve 289°C olduğu belirlenmiştir. HDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin $T_{\%5}$ ve $T_{\%10}$ değerlerinin de TDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde sert segment yapısında bulunan aromatik halkanın termal kararlılığı azalttığını kanıtlar niteliktedir.

6.3.3. UV ile Kürlenmiş Filmlerin Termogravimetrik Analiz Eğrilerinin Değerlendirilmesi

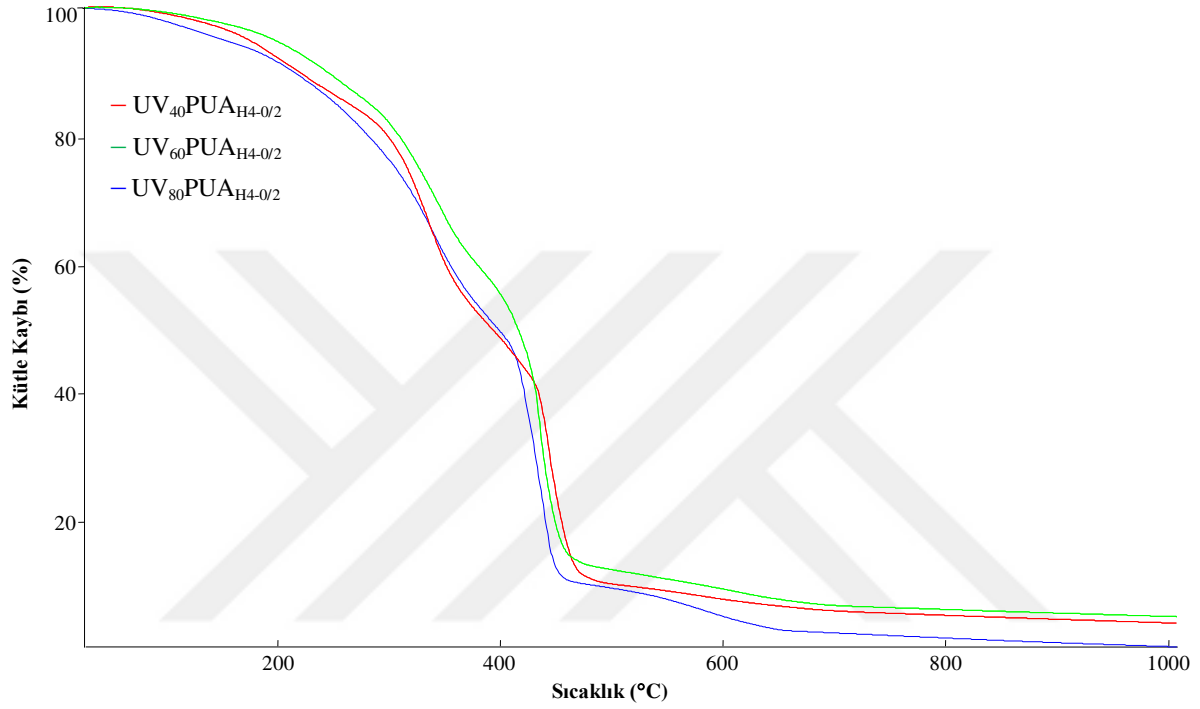
Tablo 6.10’da tez çalışması kapsamında sentezlenen UV ile kürlenmiş filmlerin termal bozunma basamaklarına ilişkin veriler yer almaktadır.

Tablo 6.10. UV ile Kürlenmiş Filmlerin Termal Bozunma Basamakları

UVPUA	Termal Bozunma Basamağı	$T_{\text{mak}}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{\text{mak}} (\% \text{ dk}^{-1})$	$T_{\%5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%30}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\%50}/^{\circ}\text{C}$
UV ₄₀ PUA _{H4-0/2}	I	211	1,39				
	II	336	5,29	171	214	324	376
	III	443	13,54				
UV ₆₀ PUA _{H4-0/2}	I	248	1,49				
	II	344	3,73	192	240	337	407
	III	436	15,85				
UV ₈₀ PUA _{H4-0/2}	I	-	-				
	II	337	3,90	146	208	318	382
	III	432	14,30				
UV ₄₀ PUA _{H4-1/1}	I	213	1,39				
	II	336	5,75	160	209	319	362
	III	447	20,03				
UV ₆₀ PUA _{H4-1/1}	I	217	1,36				
	II	336	4,22	171	219	320	376
	III	438	16,07				
UV ₈₀ PUA _{H4-1/1}	I	251	1,60				
	II	343	3,79	199	245	340	405
	III	432	12,96				
UV ₆₀ PUA _{H4-2/0}	I	182	1,12				
	II	322	5,08	150	204	315	362
	III	439	13,9				
UV ₈₀ PUA _{H4-2/0}	I	-	-				
	II	348	4,95	174	239	337	398
	III	431	17,51				
UV ₄₀ PUA _{HT-3/0}	I	220	1,62				
	II	330	7,17	164	210	313	349
	III	452	20,57				
UV ₆₀ PUA _{HT-3/0}	I	239	1,31				
	II	339	5,24	191	246	335	408
	III	442	19,59				
UV ₈₀ PUA _{HT-3/0}	I	259	1,93				
	II	342	4,14	178	241	329	390
	III	442	15,89				

PUA_{H4-0/2} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat filmlerin TG eğrileri Şekil 6.14’de yer almaktadır. UV₄₀PUA_{H4-0/2}, UV₆₀PUA_{H4-0/2} ve

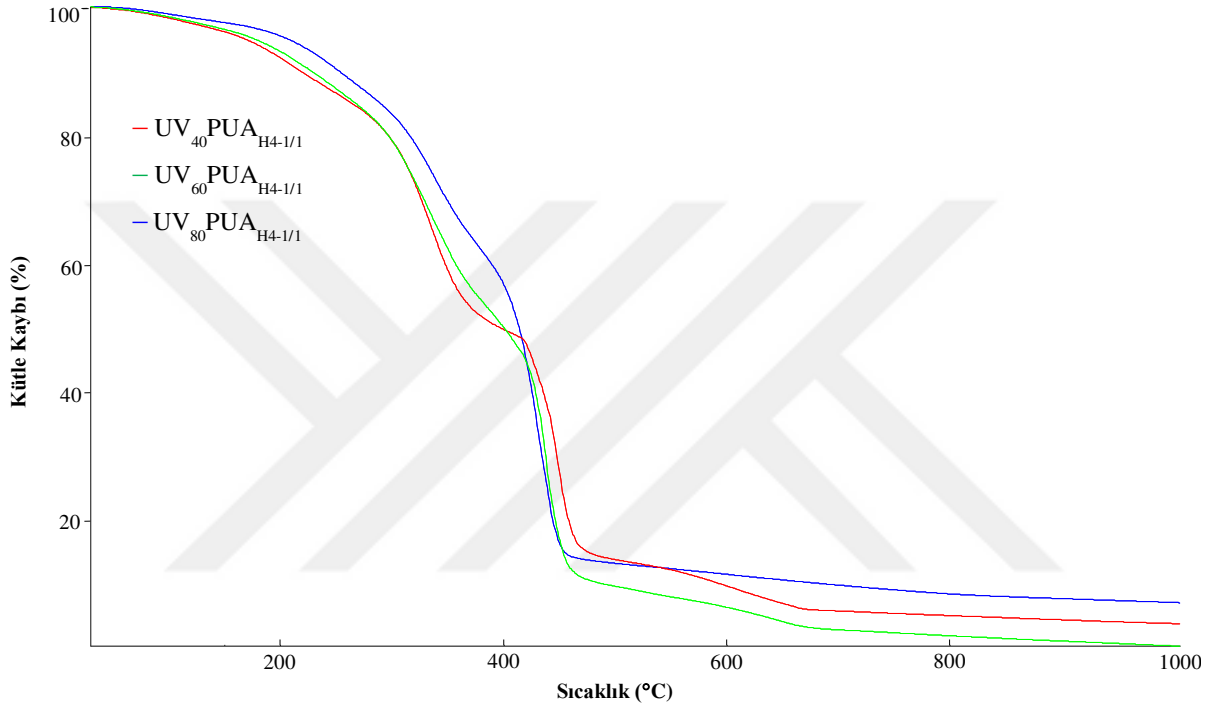
UV₈₀PUA_{H4-0/2} filmlerinin II. ve III. bozunma basamakları için elde edilen T_{mak_2} ve T_{mak_3} değerlerinden reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir. II. bozunma basamağında UV₄₀PUA_{H4-0/2} filmi için %5,29 olan maksimum bozunma hızı UV₈₀PUA_{H4-0/2} filminde %3,90 seviyelerine düşmüştür. Bununla birlikte T_{%50} değerleri UV₄₀PUA_{H4-0/2} ve UV₈₀PUA_{H4-0/2} filmleri için sırasıyla 376°C ve 382°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.14. PUA_{H4-0/2} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürülenmiş Filmlerin TG Eğrileri

PUA_{H4-1/1} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile kürülenmiş poliüretan akrilat filmlerin TG eğrileri Şekil 6.15’de yer almaktadır. II.bozunma basamağında UV₄₀PUA_{H4-1/1} filmi için 336°C olan T_{mak_2} , UV₈₀PUA_{H4-1/1} filminde 343°C olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte II.bozunma basamağında UV₄₀PUA_{H4-1/1} filminde %5,75 olan maksimum bozunma hızı UV₈₀PUA_{H4-1/1} filminde %3,79 seviyelerine düşmüştür. Benzer şekilde II.bozunma basamağında UV₆₀PUA_{H4-2/0} filmi için 322°C olan T_{mak_2} değerinin UV₈₀PUA_{H4-2/0} filminde 348°C seviyelerine ulaştığı, maksimum bozunma hızlarının ise belirgin bir değişim göstermediği görülmektedir (Tablo 6.10). T_{%5}, T_{%10}, T_{%30} ve T_{%50} açısından değerlendirme yapıldığında reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak bozunma sıcaklıklarının yükseldiği tespit edilmiştir. T_{%50} değerlerinin UV₄₀PUA_{H4-1/1} ve UV₈₀PUA_{H4-1/1} filmleri için sırasıyla 362°C ve 405°C olduğu belirlenmiştir. T_{%5}, T_{%10} ve T_{%30} değerlerinin de reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak yükseldiği görülmektedir (Tablo 6.10). UV₆₀PUA_{H4-}

2/0 filmi için tespit edilen $T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\%30}$ ve $T_{\%50}$ değerleri de reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak bozunma sıcaklıklarının yükseldiğini kanıtlar niteliktedir. Reaktif seyreltici oranının artması ile birlikte bozunma sıcaklıklarında meydana gelen artışın çapraz bağlanma yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Reaktif seyreltici oranının artması çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırdığından bozunma sıcaklıklarında yükselmeye sebep olmaktadır (Paraskar vd., 2020: 7). Elde edilen filmlerin bozunma hızlarının düşük olması ise termal kararlılıklarının yüksek olması anlamına gelmektedir.

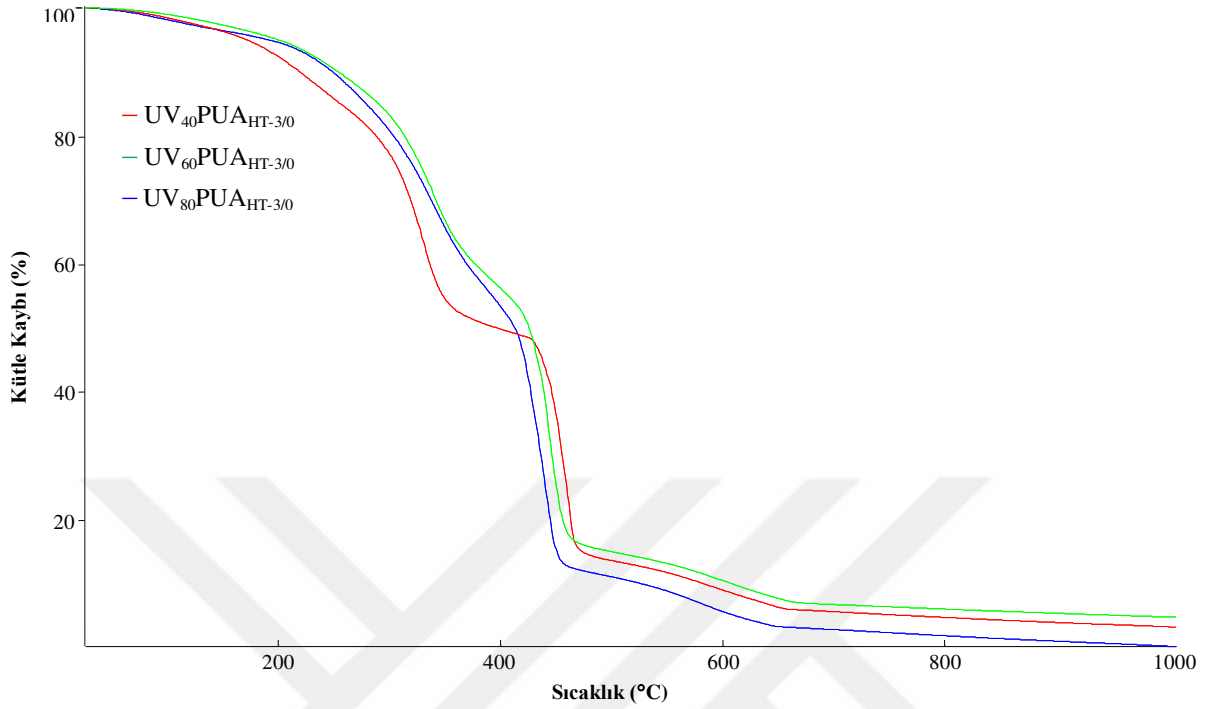


Şekil 6.15. PUA_{H4-1/1} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürülenmiş Filmlerin TG Eğrileri

PUA_{HT-3/0} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile kürülenmiş poliüretan akrilat filmlerin TG eğrileri Şekil 6.16'da yer almaktadır. UV₄₀PUA_{HT-3/0} filminin 249°C-409°C aralığında meydana gelen II.bozunma basamağında T_{mak_2} değerinin 330°C olduğu görülmektedir. UV₈₀PUA_{HT-3/0} filminin II.bozunma basamağında T_{mak_2} değeri ise 342°C olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte II.bozunma basamağında UV₄₀PUA_{HT-3/0} filmi için %7,17 olan maksimum bozunma hızı reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak UV₈₀PUA_{HT-3/0} filminde %4,14, III.bozunma basamağında UV₄₀PUA_{HT-3/0} filmi için %20,57 olan maksimum bozunma hızı UV₈₀PUA_{HT-3/0} filminde %15,89 seviyelerine düşmüştür.

UV₄₀PUA_{HT-3/0} ve UV₈₀PUA_{HT-3/0} filmlerinin $T_{\%50}$ değerleri sırasıyla 349°C ve 390°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde PUA_{HT-3/0} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile

kürlenmiş filmlerin $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ ve $T_{30\%}$ değerlerinin de reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak yükseldiği tespit edilmiştir (Tablo 6.10).



Şekil 6.16. PUA_{HT-3/0} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin TG Eğrileri

Elde edilen bulgular reaktif seyreltici oranı %40 (ağırlıkça) olan filmlerin reaktif seyreltici oranı %80 (ağırlıkça) olan filmlere kıyasla daha düşük termal kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Reaktif seyreltici oranında meydana gelen artış çapraz bağlanma yoğunluğunu artırarak zincir hareketliliğini azalttığından UV ile kürlenmiş filmlerin termal kararlılığını arttırmaktadır. (Phalak vd., 2017: 103; Phalak vd., 2018: 17).

6.4. DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerler, dallanmış poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmlerin faz davranışlarının değerlendirilmesi amacıyla DSC analizi gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda elde edilen T_g değerlerinden faydalanılmıştır. 150°C'nin üzerinde bazı formülasyonlarda bozunmayı gösteren bir kütle kaybı meydana geldiğinden DTG eğrileri 150°C'nin altındaki bölge için yorumlanmıştır. Elde edilen veriler lineer poliüretan akrilat oligomerler, dallanmış poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmler için sırasıyla Tablo 6.11, Tablo 6.12 ve Tablo 6.13'de özetlenmiştir.

6.4.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.11’de tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerlere ilişkin DSC verileri yer almaktadır.

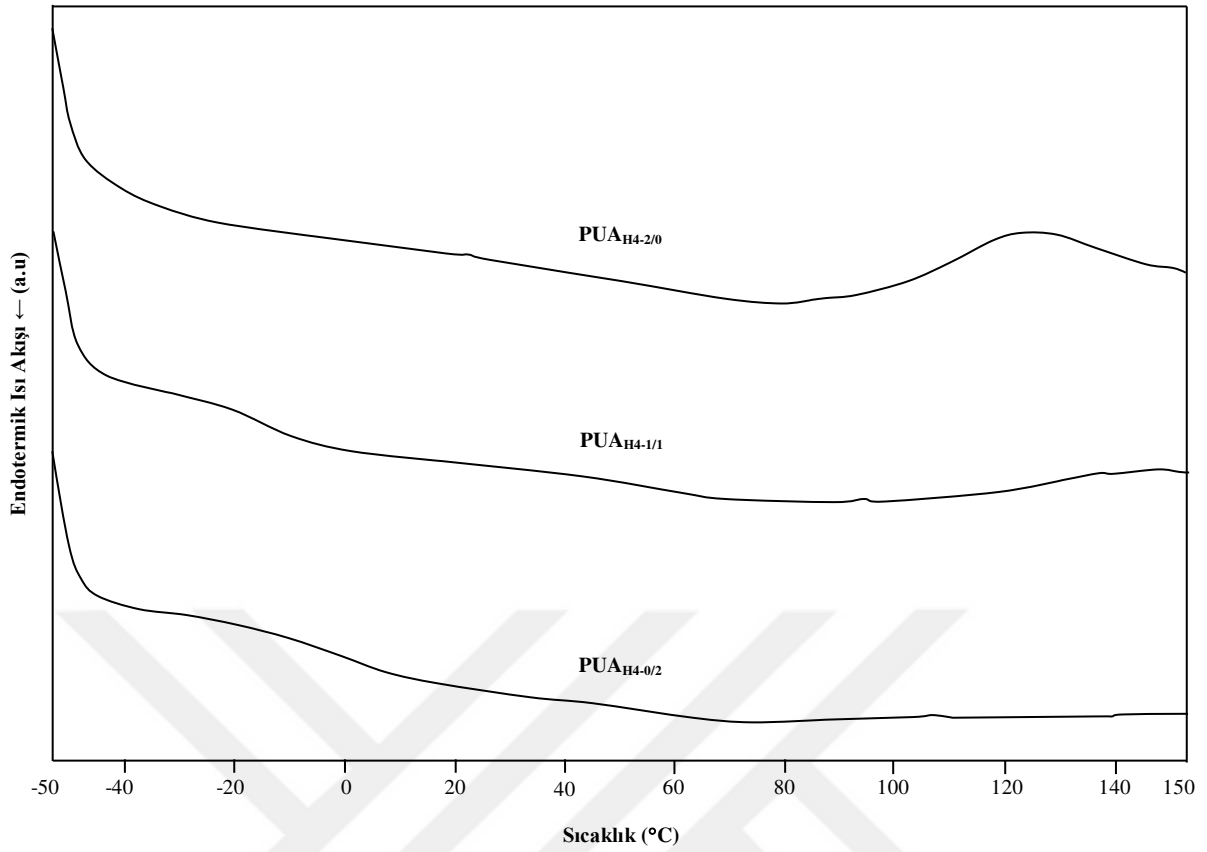
Tablo 6.11. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Verileri

PUA	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g°C))
PUA _{H4-0/2}	-2,25	0,478
PUA _{H4-1/1}	-14,06	0,393
PUA _{H4-2/0}	-	-
PUA _{T4-0/2}	26,26	0,367
PUA _{T4-1/1}	5,55	0,415
PUA _{T4-2/0}	-18,76	0,269
PUA _{T10-0/2}	-32,6	0,176
PUA _{T10-1/1}	-26,28	0,217
PUA _{T10-2/0}	-38,03	0,749

T_g değerlerinin -38,03°C ile 43,27°C aralığında olduğu görülmektedir (Tablo 6.11). Düşük sıcaklık aralığında (-38,03°C ile -2,25°C) belirlenen faz geçişleri yumuşak segmente, yüksek sıcaklık aralığında (5,55°C ile 43,27°C) belirlenen faz geçişleri ise sert segmente karşılık gelmektedir. Yumuşak segmentin molekül hareketliliğinden kaynaklanan T_g değerleri, PEG400 ve PEG1000’in T_g değerleri (sırasıyla -65,7°C ve -81,0°C) (Pillin vd., 2006: 4679) ile kıyaslandığında her zaman daha büyüktür. Sert segmentin molekül hareketliliğinden kaynaklanan T_g değerleri ise HEMA’nın T_g değerinden (76°C) (Aldrich Polymer Products Application & Reference Information, 2022: 50) her zaman daha küçüktür. Bu durumun sert segmentin yumuşak segment içerisindeki çözünürlüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 6.17’de PEG400 ve HDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin DSC eğrileri yer almaktadır.

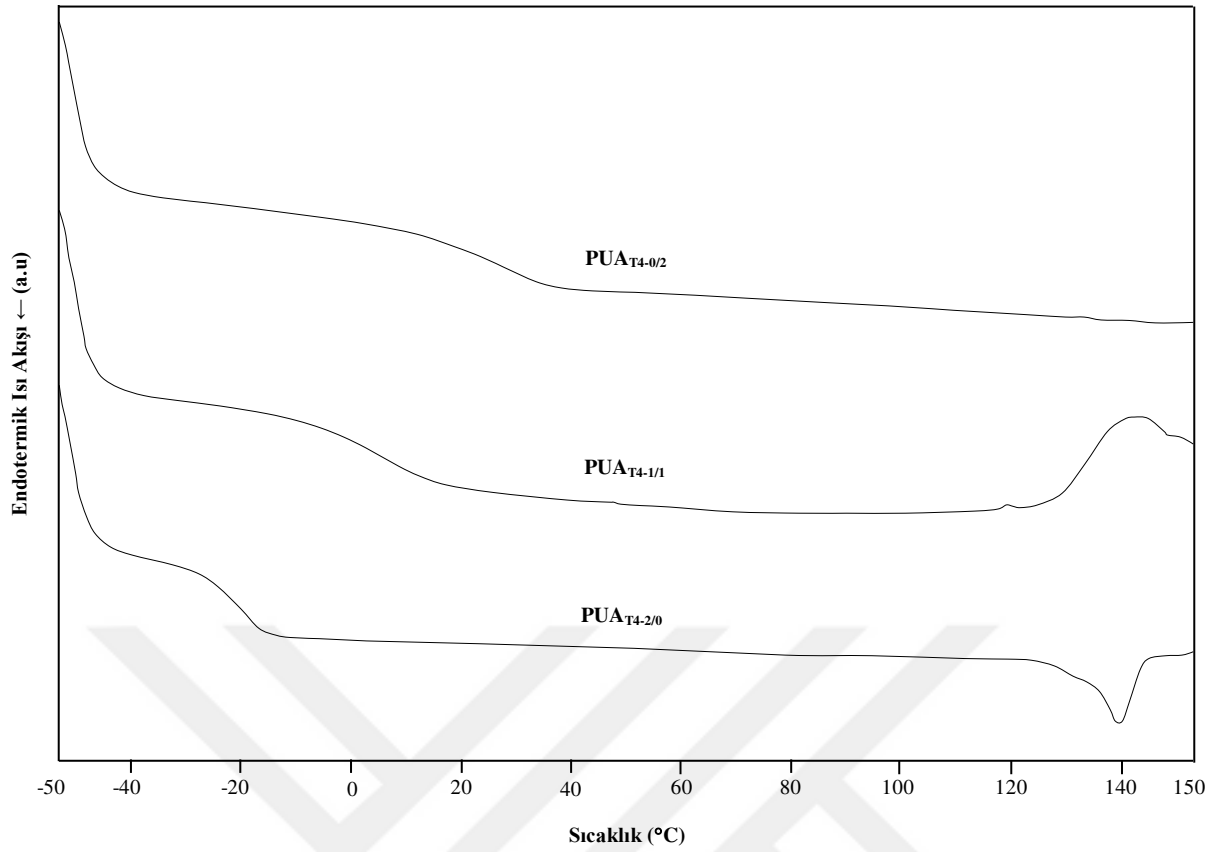
PUA_{H4-0/2} oligomeri için -2,25°C olan T_g değerinin, PUA_{H4-1/1} oligomerinde -14,06°C seviyelerine düştüğü tespit edilmiştir. HEMA molar oranının artması ile birlikte yumuşak segmentlerdeki eter C–O grupları ile üretan N–H grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri artmaktadır. Hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle meydana gelen mikrofaz ayrılması yumuşak segment molekül hareketliliği ve esnekliğini arttırdığından T_g değerlerinin düşük olması beklenmektedir.



Şekil 6.17. PEG400 ve HDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri

Şekil 6.18’de PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin DSC eğrileri yer almaktadır.

$PUA_{T4-0/2}$ oligomeri için $26,26^{\circ}\text{C}$ olan T_g değerinin $PUA_{T4-2/0}$ oligomerinde $-18,76^{\circ}\text{C}$ seviyelerine düşmesi HEMA molar oranının artması ile birlikte T_g değerinin düştüğünü kanıtlar niteliktedir. HBI değeri daha yüksek olan $PUA_{T4-2/0}$ oligomerinde sert segmentler arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri mikrofaz ayrılmasına sebep olmaktadır. Daha fazla mikrofaz ayrılması sergileyen poliüretan akrilat oligomerlerin yumuşak segment molekül hareketliliği ve esnekliği daha fazladır. Bununla birlikte PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerler arasında en yüksek T_g değeri ($26,26^{\circ}\text{C}$), Setalux molar oranı en fazla olan $PUA_{T4-0/2}$ oligomerinde tespit edilmiştir. Bu durumun mikrofaz karışımı derecesinin yüksek olmasından kaynaklandığı ve sert segmentin Setalux yumuşak fazı içerisinde daha yüksek miktarlarda çözündüğü düşünülmektedir.

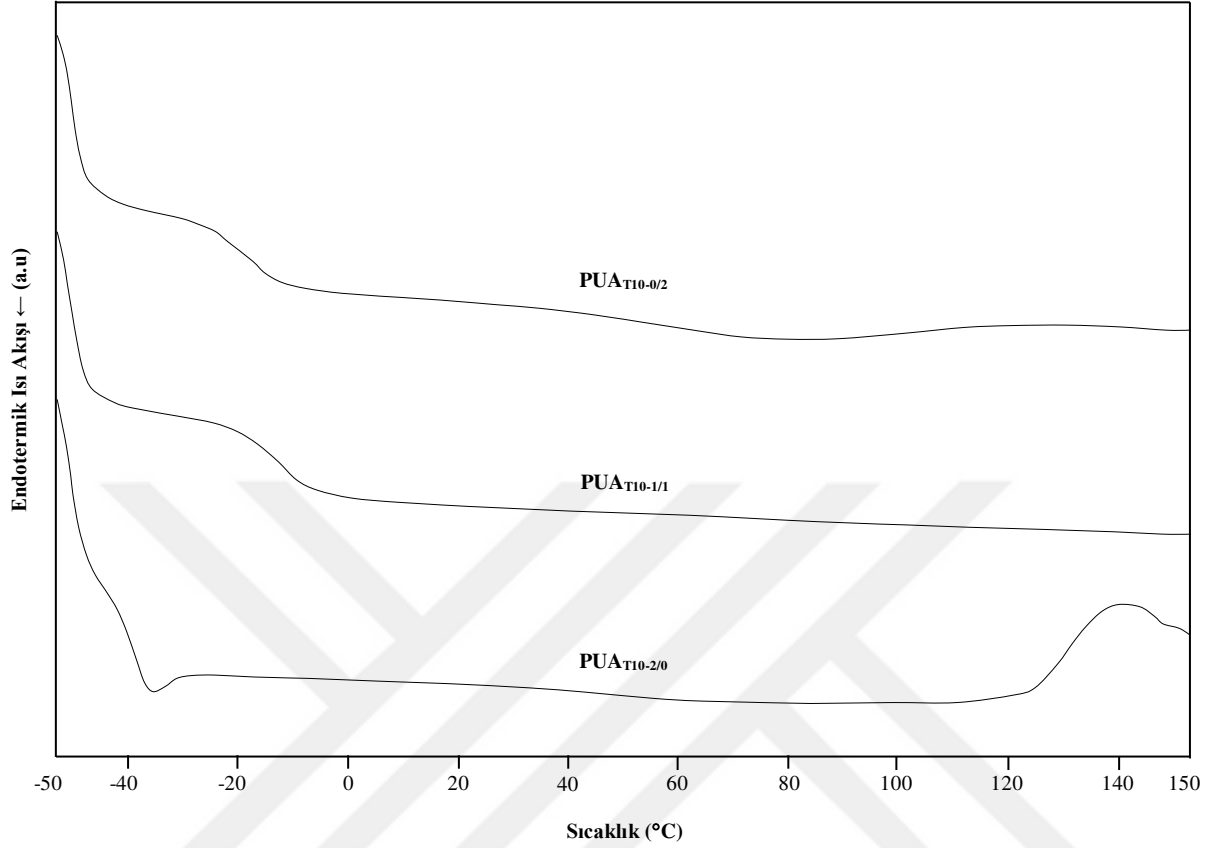


Şekil 6.18. PEG400 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri

PUA_{T4-0/2} oligomeri için 26,26°C olan T_g değeri PUA_{H4-0/2} oligomerinde belirgin derecede azalarak -2,25°C seviyelerine düşmüştür (Tablo 6.11). Benzer şekilde PUA_{T4-1/1} oligomeri için 5,55°C olan T_g değerinin PUA_{H4-1/1} oligomerinde -14,06°C seviyelerine düştüğü görülmektedir. Elde edilen veriler lineer poliüretan akrilat oligomerlerde sert segment yapısında bulunan aromatik halkanın mikrofaz ayrılmasını azalttığını kanıtlar niteliktedir. Bu durum aromatik halka yapısındaki π - π etkileşimlerinin zincir hareketliliğini ve esnekliğini azaltarak T_g değerinde artışa sebep olduğu şeklinde de yorumlanabilir. Alifatik diizosiyanat içeren poliüretanların mikrofaz ayrılma derecesi, aromatik diizosiyanat içeren poliüretanlara kıyasla daha yüksektir (Corcuera vd., 2011: 3677).

Şekil 6.19’da PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerin DSC eğrileri yer almaktadır. HEMA molar oranının artması ile birlikte T_g değerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde PUA_{T10-0/2} oligomeri için -32,6°C olan T_g değerinin PUA_{T10-2/0} oligomerinde -38,03°C seviyelerine düştüğü görülmektedir. HEMA

molar oranının artmasına bağı olarak yumuşak segment molekül hareketliliğinin artması T_g değerinin düşmesine sebebiyet vermiştir.



Şekil 6.19. PEG1000 ve TDI ile Sentezlenmiş Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri

Sert segment içeriği aynı kalmak şartıyla yumuşak segment molekül ağırlığının artması yumuşak segment T_g değerinin azalmasına neden olmaktadır (Huang vd., 2021: 1). Bu durumun yumuşak ve sert segmentler arasındaki temas yüzeyi ve etkileşimlerin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Xiao vd., 2017: 162). HEMA/Setalux molar oranları aynı olan PUA_{T4-2/0} ve PUA_{T10-2/0} oligomerlerinin T_g değerleri karşılaştırıldığında sırasıyla -18,76°C ve -38,03°C olduğu görülmektedir. Yumuşak segment molekül ağırlığının artması ile birlikte apolar karakterli -CH₂ gruplarının polar karakterli üretan -NH grupları ile etkileşmemesi faz ayrılmasına sebep olmuştur. Bunun sonucu olarak T_g değerinde azalma meydana geldiği düşünülmektedir.

Poliüretan akrilat oligomerlerin -NH grupları ile üretan karbonil grupları (C=O) arasında meydana gelen hidrojen bağları mikrofaz ayrılmasına sebep olmaktadır (Molavi vd., 2018: 187). Yumuşak segmentlerin eter grupları, -NH grupları ile hidrojen bağı oluşturmak

için karbonil gruplarıyla yarışmaktadır. -NH gruplarının eter gruplarına daha fazla ilgi göstermesi mikrofaz ayrılmasına kıyasla mikrofaz karışmasının daha baskın olmasına sebep olmaktadır.

DSC analiz verileri, PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin PEG1000 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerler ile karşılaştırıldığında mikrofaz karışma derecelerinin daha fazla olduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular en fazla faz karışımının PUA_{H4-2/0} oligomerinde (43,27°C), en az faz karışımının ise PUA_{T10-2/0} oligomerlerinde (-38,03°C) meydana geldiğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla PUA_{H4-2/0} oligomerinde yumuşak ve sert segmentler arasındaki uyumluluk sebebiyle sert segmentlerin yumuşak segmentler içerisindeki çözünürlüğü de fazladır.

6.4.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

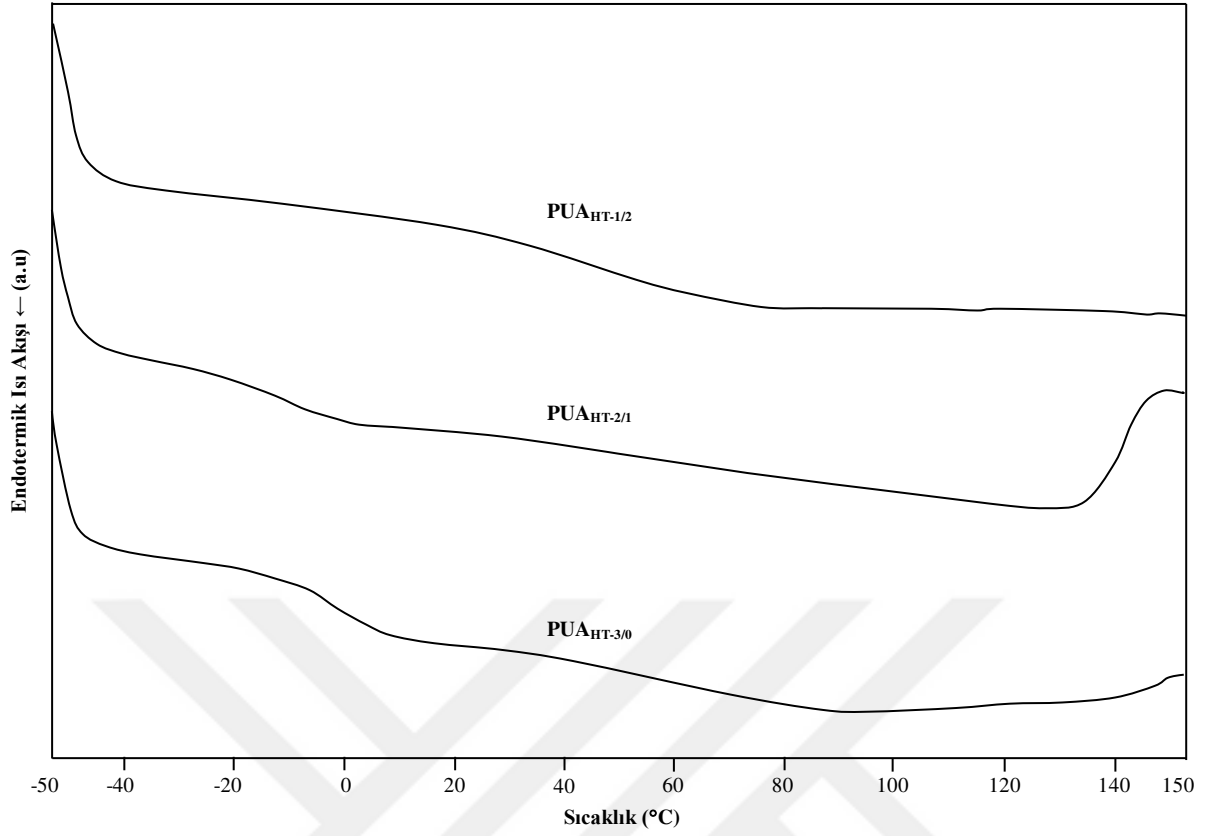
Tablo 6.12’de tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlere ilişkin DSC verileri yer almaktadır.

Tablo 6.12. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Verileri

PUA	T _g (°C)	ΔC _p (J/(g°C))
PUA _{HT-1/2}	42,3	0,535
PUA _{HT-2/1}	-10,07	0,406
PUA _{HT-3/0}	-1,09	0,377
PUA _{TT-1/2}	54,77	0,143
PUA _{TT-2/1}	49,95	0,526
PUA _{TT-3/0}	29,43	0,241

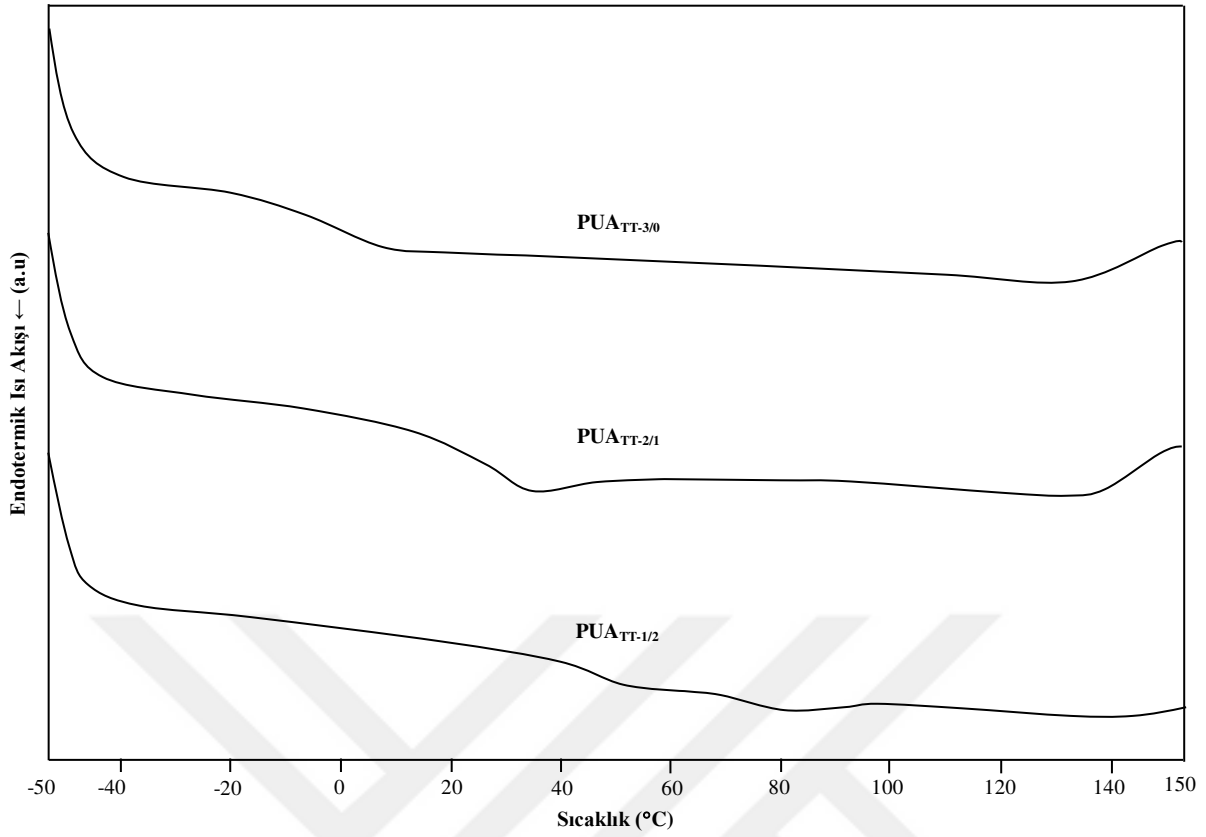
T_g değerlerinin -10,07°C ile 54,77°C aralığında olduğu görülmektedir (Tablo 6.12). Yumuşak segmente ilişkin faz geçişleri -10,07°C ile -1,09°C sıcaklık aralığında, sert segmente ilişkin faz geçişleri ise 29,43°C ile 54,77°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir.

Şekil 6.20’de TMP ve HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin DSC eğrileri yer almaktadır. PUA_{HT-1/2} ve PUA_{HT-3/0} oligomerleri için T_g değerlerinin sırasıyla 42,3°C ve -1,09°C olduğu tespit edilmiştir. HEMA molar oranının artması ile birlikte sert segmentlerdeki C=O grupları ile N-H grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri arttığından T_g değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle meydana gelen mikrofaz ayrılması yumuşak segment molekül hareketliliği ve esnekliğini arttırmıştır.



Şekil 6.20. TMP ve HDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri

Şekil 6.21’de TMP ve TDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin DSC eğrileri yer almaktadır. PUA_{TT-1/2} oligomeri için 54,47°C olan T_g değerinin PUA_{TT-3/0} oligomerinde 29,43°C seviyelerine düşmesi HEMA molar oranının artması ile birlikte T_g değerinin düştüğünü kanıtlar niteliktedir. Bununla birlikte PUA_{TT-3/0} oligomerinin HBI değeri (18,55), PUA_{TT-1/2} ve PUA_{TT-2/1} oligomerlerinden daha yüksektir. Yüksek HBI değerlerinde karbonil ve üretan N–H grupları arasındaki hidrojen bağları sebebiyle mikrofaz ayrılması meydana gelmektedir. Dolayısıyla yumuşak segment molekül hareketliliği ve esnekliği daha fazla olduğundan T_g değerinin düşük olması beklenmektedir.



Şekil 6.21. TMP ve TDI ile Sentezlenmiş Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin DSC Eğrileri

PUA_{TT-1/2} oligomeri için 54,77°C olan T_g değeri PUA_{HT-1/2} oligomerinde belirgin derecede değişmemekle birlikte 42,3°C seviyelerine düşmüştür (Tablo 6.12). PUA_{TT-2/1} ve PUA_{HT-2/1} oligomerlerinin sırasıyla 49,95°C ve -10,07°C olan T_g değerleri değerlendirildiğinde meydana gelen azalmanın daha belirgin olduğu görülmektedir. Benzer şekilde PUA_{TT-3/0} oligomerinin 29,43°C olan T_g değerinin belirgin bir şekilde azalarak PUA_{HT-3/0} oligomerinde -1,09°C seviyelerine düştüğü tespit edilmiştir. Elde edilen veriler sert segment yapısında alifatik halka içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde mikrofaz ayrılmasının daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum aromatik halka yapısındaki π - π etkileşimlerinin zincir hareketliliğini ve esnekliğini azaltarak T_g değerinde artışa sebep olduğu şeklinde de yorumlanabilir.

DSC analiz verilerinden TDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin mikrofaz karışma derecelerinin HDI içeren dallanmış poliüretan akrilat oligomere kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Elde edilen bulgular yumuşak ve sert segmentler arasındaki uyumluluk sebebiyle en fazla faz karışımının PUA_{TT-1/2} oligomerinde (54,77°C), en az faz karışımının ise PUA_{HT-2/1} oligomerlerinde (-10,07°C) meydana geldiğini ortaya koymuştur.

6.4.3. UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.13’de tez çalışması kapsamında sentezlenen UV ile kürlenmiş filmlere ilişkin DSC verileri yer almaktadır.

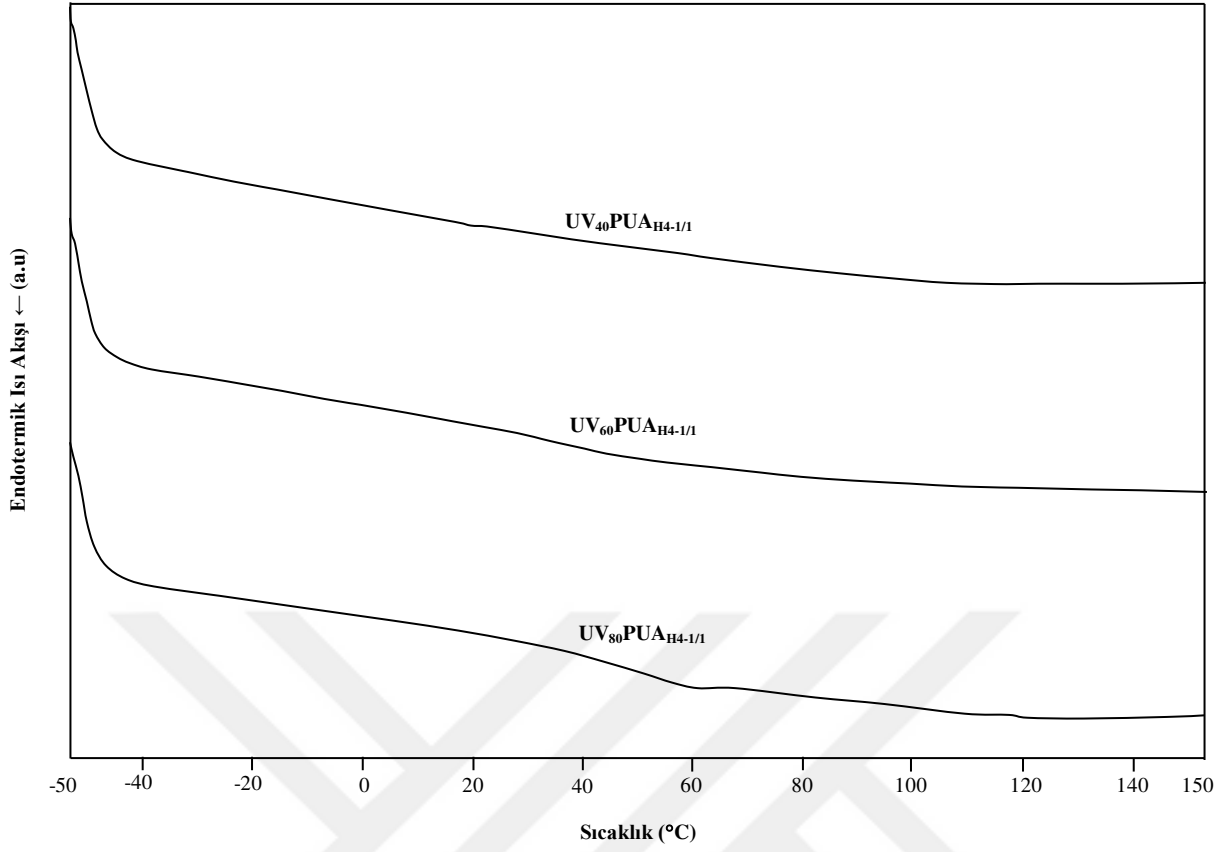
Tablo 6.13. UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Verileri

UVPUA	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g°C))
UV ₄₀ PUA _{H4-0/2}	-	-
UV ₆₀ PUA _{H4-0/2}	35,81	0,141
UV ₈₀ PUA _{H4-0/2}	46,87	0,344
UV ₄₀ PUA _{H4-1/1}	5,09	0,287
UV ₆₀ PUA _{H4-1/1}	36,06	0,234
UV ₈₀ PUA _{H4-1/1}	48,29	0,453
UV ₆₀ PUA _{H4-2/0}	52,85	0,115
UV ₈₀ PUA _{H4-2/0}	50,86	0,568
UV ₄₀ PUA _{HT-3/0}	35,41	0,320
UV ₆₀ PUA _{HT-3/0}	41,96	0,567
UV ₈₀ PUA _{HT-3/0}	48,95	0,510

T_g değerlerinin 5,09°C ile 52,85°C aralığında değiştiği görülmektedir (Tablo 6.13). PUA_{H4-1/1} oligomeri kullanılarak elde edilen UV₆₀PUA_{H4-0/2} ve UV₈₀PUA_{H4-0/2} filmlerinin T_g değerlerinin sırasıyla 35,81°C ve 46,87°C olduğu tespit edilmiştir.

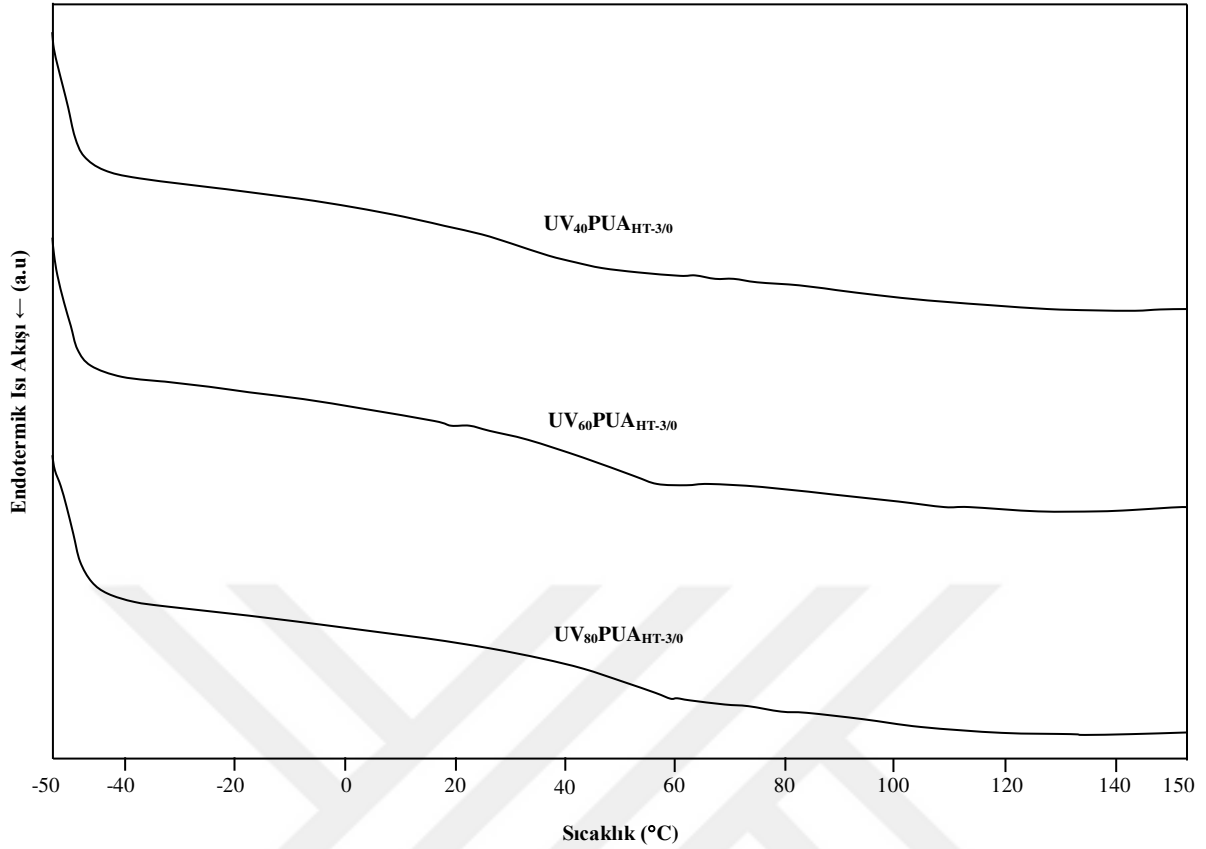
PUA_{H4-1/1} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat filmlerin DSC eğrileri Şekil 6.22’de yer almaktadır. UV₄₀PUA_{H4-1/1} filmi için 5,09°C olan T_g değeri, UV₆₀PUA_{H4-1/1} ve UV₈₀PUA_{H4-1/1} filmlerinde belirgin derecede artarak sırasıyla 36,06°C ve 48,29°C seviyelerine çıkmıştır. UV₆₀PUA_{H4-2/0} ve UV₈₀PUA_{H4-2/0} filmlerinin T_g değerleri değerlendirildiğinde reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmediği tespit edilmiştir.

T_g değerleri, moleküller arası etkileşim ve zincir hareketliliğine bağlı olarak değişmektedir (Kathalewar vd., 2014: 625). Bununla birlikte çapraz bağlanma yoğunluğu da T_g değerlerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Elde edilen bulgular reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak T_g değerlerinin arttığını göstermektedir. T_g değerlerinde meydana gelen bu artışın çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Paraskar vd., 2020: 7). Reaktif seyreltici oranında meydana gelen artış çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırarak zincir hareketliliğini azaltmaktadır (Phalak vd., 2017: 103; Phalak vd., 2018: 17).



Şekil 6.22. PUA_{H4-1/1} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Eğrileri

PUA_{HT-3/0} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat filmlerin DSC eğrileri Şekil 6.23’de yer almaktadır. UV₄₀PUA_{HT-3/0} filmi için 35,41°C olan T_g değeri reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak UV₆₀PUA_{HT-3/0} filminde 41,96°C seviyelerine çıkmıştır. Benzer şekilde reaktif seyreltici oranı %80 (ağırlıkça) olan UV₈₀PUA_{HT-3/0} filminin T_g değerinin 48,95°C olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler çapraz bağlanmanın sonucu olarak meydana gelen üç boyutlu ağ yapısının T_g değerlerinde artışa sebep olduğunu kanıtlar niteliktedir.



Şekil 6.23. PUA_{HT-3/0} Oligomerinden Sentezlenmiş UV ile Kürlenmiş Filmlerin DSC Eğrileri

6.5. Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerler, dallanmış poliüretan akrilat oligomerler ve UV ile kürlenmiş filmlerin parlaklıkları 20°, 60° ve 85° açılarda ölçülmüştür. Hava/su/katı arayüzündeki molekül hareketlilikleri ve yüzey hidrofobiklik/hidrofiliklik özellikleri temas açısı ölçülerek değerlendirilmiştir.

Temas açısı, bir katı ile bir sıvı arasındaki etkileşime dayanmaktadır. Bir katının bir sıvı tarafından ıslanmasının kantitatif değerlendirmesi, temas açısı cinsinden yapılmaktadır. Yüzeylerin hidrofobiklik/hidrofiliklik özelliği, yüzey ıslanabilirliği ile doğrudan bağlantılıdır (Yıldırım, 2013: 18). Temas açısı ölçümleri, yüzey ıslanabilirliği hakkında doğrudan bilgi vermesinin yanı sıra pürüzlülük ve şişme özelliklerinin değerlendirilmesinde de kullanılmaktadır.

6.5.1. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.14’de tez çalışması kapsamında sentezlenen lineer poliüretan akrilat oligomerlere ilişkin parlaklık ve temas açısı verileri yer almaktadır.

Tablo 6.14. Lineer Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri

PUA	Parlaklık (°)			Temas Açısı (°)
	20	60	85	
PUA _{H4-0/2}	157	154	103	84
PUA _{H4-1/1}	101	152	102	77
PUA _{H4-2/0}	143	149	92	61
PUA _{T4-0/2}	160	151	106	72
PUA _{T4-1/1}	174	160	101	64
PUA _{T4-2/0}	131	140	105	45
PUA _{T10-0/2}	79	124	90	50
PUA _{T10-1/1}	111	126	97	45
PUA _{T10-2/0}	80	121	95	30

PEG400 ve HDI kullanılarak elde edilen PUA_{H4-1/1} ve PUA_{H4-2/0} oligomerlerinin parlaklık değerlerinin 60° açıda sırasıyla 152 ve 149, 85° açıda sırasıyla 102 ve 92 olduğu tespit edilmiştir. 60° açı için PUA_{H4-0/2} oligomerinin 154 olarak tespit edilen parlaklık değerinin Setalux yokluğunda PUA_{H4-2/0} oligomeri için 149 seviyelerine düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde 85° açıda PUA_{H4-0/2} ve PUA_{H4-2/0} oligomerlerinin parlaklık değerlerinin sırasıyla 103 ve 92 olduğu belirlenmiştir.

PEG400 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerde 60° açı için elde edilen parlaklık verileri değerlendirildiğinde PUA_{T4-1/1} oligomerinin 160 olan parlaklık değerinin HEMA oranının artmasına bağlı olarak PUA_{T4-2/0} oligomerinde 140 seviyelerine düştüğü tespit edilmiştir. 60° açı için PUA_{T4-2/0} oligomerinin parlaklık değerinin PUA_{T4-0/2} oligomerinin parlaklık değerinden (151) düşük olduğu belirlenmiştir.

PEG1000 ve TDI kullanılarak elde edilen lineer poliüretan akrilat oligomerlerde 60° açı için elde edilen parlaklık değerlerinin de benzer bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir. PUA_{T10-1/1} ve PUA_{T10-2/0} oligomerlerinin parlaklık değerleri sırasıyla 126 ve 121 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde Setalux varlığında PUA_{T10-0/2} oligomeri için 124 olan parlaklık değerinin Setalux yokluğunda PUA_{T10-2/0} oligomeri için belirgin bir değişim göstermemekle birlikte 121 seviyelerine düştüğü görülmektedir.

Lineer poliüretan akrilat oligomerlerin HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak azalan parlaklık değerleri HEMA'nın düşük refraktif indisi ile ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte parlaklık değerlerinin Setalux varlığında Setalux yokluğuna kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun oligomer yüzeylerinin pürüzlü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen bulgulardan PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin parlaklık değerlerinin PEG1000 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum literatür ile uyumlu olarak PEG1000 zincirlerinin sert segment ana zincir yüzeyine geçerek yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı şeklinde açıklanabilmektedir (Fakhar vd., 2019: 136). Mikrofaz ayrılmasına bağlı olarak yansıyan ışınların saçılmasında meydana gelen artış parlaklığın azalmasına yol açmaktadır (Xie vd., 2021: 2).

Temas açısı verileri değerlendirildiğinde $PUA_{H4-0/2}$ oligomeri için 84° olarak belirlenen temas açısının $PUA_{H4-2/0}$ oligomerlerinde 61° seviyelerine düştüğü görülmektedir. Benzer şekilde $PUA_{T4-0/2}$ ve $PUA_{T4-2/0}$ oligomerinin temas açılarının sırasıyla 72° ve 45° olduğu tespit edilmiştir. $PUA_{T10-2/0}$ oligomerinin temas açısının da $PUA_{T10-0/2}$ oligomerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak lineer poliüretan akrilat oligomerlerin temas açısının azaldığını ortaya koymuştur. Bu durumun HEMA'nın hidrofilik karakterli bir monomer olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Küçük temas açısı değerleri hidrofilik yapının bir göstergesidir (Yıldırım, 2013: 39).

$PUA_{T10-0/2}$ oligomeri için 50° olarak belirlenen temas açısının $PUA_{T4-0/2}$ oligomeri için 72° olduğu tespit edilmiştir. $PUA_{T10-1/1}$ ve $PUA_{T4-1/1}$ oligomerlerinin temas açıları ise sırasıyla 45° ve 64° olarak belirlenmiştir. Temas açısı verileri, PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin PEG1000 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha hidrofobik olduğunu göstermiştir. Hidrofobiklik özelliği, mikrofaz ayrılması ile ilişkilendirilmiştir. Mikrofaz ayrılmasının artmasına bağlı olarak hidrofobik bölgeleri daha fazla olan bir yüzey alanı elde edilmektedir. Bu nedenle PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerler düşük yüzey enerjisine sahiptir (Khasraghi vd., 2019: 525).

6.5.2. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.15'de tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlere ilişkin parlaklık ve temas açısı verileri yer almaktadır.

Tablo 6.15. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri

PUA	Parlaklık ($^\circ$)			Temas Açısı ($^\circ$)
	20	60	85	
$PUA_{HT-1/2}$	163	156	105	81
$PUA_{HT-2/1}$	156	154	107	79
$PUA_{HT-3/0}$	152	155	102	73

Tablo 6.15. Dallanmış Poliüretan Akrilat Oligomerlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri
(devamı)

PUA	Parlaklık (°)			Temas Açısı (°)
	20	60	85	
PUA _{TT-1/2}	177	160	116	79
PUA _{TT-2/1}	165	158	110	73
PUA _{TT-3/0}	172	160	108	72

TMP ve HDI kullanılarak elde edilen PUA_{HT-1/2} ve PUA_{HT-3/0} oligomerlerinin parlaklık değerlerinin 20° açıda sırasıyla 163 ve 152, 85° açıda sırasıyla 105 ve 102 olduğu belirlenmiştir. 60° açı için ise HEMA molar oranının artması ile birlikte belirgin bir değişim meydana gelmediği tespit edilmiştir.

TMP ve TDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde de benzer bulgular elde edilmiştir. PUA_{TT-1/2} oligomeri için 20° açıda 177 olan parlaklık değerinin PUA_{TT-3/0} oligomerinde 172 seviyelerine düştüğü görülmektedir. 60° açı için HEMA molar oranının artması ile birlikte belirgin bir değişim meydana gelmemekle birlikte 85° açıda PUA_{TT-3/0} oligomerinin parlaklık değerinin PUA_{TT-1/2} oligomerinden düşük olduğu tespit edilmiştir.

Setalux molar oranının en fazla olduğu PUA_{HT-1/2} ve PUA_{TT-1/2} oligomerlerinin parlaklık değerlerinin Setalux'un olmadığı PUA_{HT-3/0} ve PUA_{TT-3/0} oligomerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 6.15).

Elde edilen veriler HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak parlaklık değerlerinin azaldığını kanıtlar niteliktedir. Bu durumun HEMA'nın düşük refraktif indisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Temas açısı verileri değerlendirildiğinde PUA_{HT-1/2} oligomeri için 81° olarak belirlenen temas açısının PUA_{HT-3/0} oligomerlerinde 73° seviyelerine düştüğü görülmektedir. PUA_{TT-3/0} oligomerinin temas açısının da PUA_{TT-1/2} oligomerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak hidrofilik karakter arttığından dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin temas açısı azalmıştır.

6.5.3. UV ile Kürlenmiş Filmlerin Temas Açısı ve Parlaklık Verilerinin Değerlendirilmesi

Tablo 6.16'da tez çalışması kapsamında sentezlenen UV ile kürlenmiş filmlere ilişkin parlaklık ve temas açısı verileri yer almaktadır.

Tablo 6.16. UV ile Kürlenmiş Filmlerin Parlaklık ve Temas Açısı Verileri

PUA	Parlaklık (°)			Temas Açısı (°)
	20	60	85	
UV ₄₀ PUA _{H4-0/2}	122	158	96	77
UV ₆₀ PUA _{H4-0/2}	150	157	99	77
UV ₈₀ PUA _{H4-0/2}	121	143	84	-
UV ₄₀ PUA _{H4-1/1}	156	159	101	78
UV ₆₀ PUA _{H4-1/1}	155	156	99	79
UV ₈₀ PUA _{H4-1/1}	154	157	98	83
UV ₆₀ PUA _{H4-2/0}	156	152	102	64
UV ₈₀ PUA _{H4-2/0}	112	119	68	-
UV ₄₀ PUA _{HT-3/0}	163	159	105	73
UV ₆₀ PUA _{HT-3/0}	123	145	108	80
UV ₈₀ PUA _{HT-3/0}	159	154	103	82

PUA_{H4-0/2} oligomeri kullanılarak elde edilen UV₄₀PUA_{H4-0/2} ve UV₈₀PUA_{H4-0/2} filmlerinin parlaklık değerlerinin 60° açıda sırasıyla 158 ve 143 olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde 85° açı için UV₄₀PUA_{H4-0/2} filminin 96 olan parlaklık değeri UV₈₀PUA_{H4-0/2} filminde 84 olarak belirlenmiştir.

PUA_{H4-1/1} oligomeri kullanılarak elde edilen UV₄₀PUA_{H4-1/1} ve UV₈₀PUA_{H4-1/1} filmlerinin 60° ve 85° açılarda elde edilen parlaklık değerleri değerlendirildiğinde reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmemiştir. 60° ve 85° açılar için UV₄₀PUA_{H4-1/1} filmi için sırasıyla 159 ve 101 olan parlaklık değerleri reaktif seyreltici oranı %80 (ağırlıkça) olan UV₈₀PUA_{H4-1/1} filminde sırasıyla 157 ve 98 olarak tespit edilmiştir.

UV₆₀PUA_{H4-2/0} ve UV₈₀PUA_{H4-2/0} filmlerinin 20°, 60° ve 85° açılarda elde edilen parlaklık değerlerinin reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak azaldığı görülmektedir (Tablo 6.16). UV₆₀PUA_{H4-2/0} filminin 20° açı için 156 olan parlaklık değeri UV₈₀PUA_{H4-2/0} filminde 112 seviyelerine düşmüştür. Benzer şekilde 80° açı için UV₆₀PUA_{H4-2/0} ve UV₈₀PUA_{H4-2/0} filmlerinin parlaklık değerlerinin sırasıyla 102 ve 68 olduğu tespit edilmiştir.

PUA_{HT-3/0} oligomeri kullanılarak elde edilen UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat filmlerin parlaklık değerlerinin 20°, 60° ve 85° açılar için reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak belirgin bir değişim göstermediği belirlenmiştir. UV₄₀PUA_{HT-3/0} ve UV₈₀PUA_{HT-3/0} filmlerinin parlaklık değerlerinin 20° açıda 163 ve 159, 60° açıda 159 ve 154, 85° açıda ise 105 ve 103 olduğu görülmektedir (Tablo 6.16).

Reaktif seyrelticiler, UV ile kürlenmiş filmlerin çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırarak yüzey pürüzsüzlüğü sağlamaktadır. Dolayısıyla UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat

filmlerin parlaklığını arttırmaktadır (Pathan ve Ahmad, 2013: 14231). Ancak tez çalışması kapsamında elde edilen parlaklık verilerinin reaktif seyreltici oranı ve/veya yumuşak ve sert segmentin molekül yapısı gibi parametrelere bağlı olarak düzenli değişmediği gözlenmiştir. Bu durum parlaklık verilerinin UV ile kürlenmiş filmlerin molekül özelliklerinden ziyade yüzey özelliklerini yansıttığı, kürlenmiş filmlerdeki aşırı çapraz bağlanmanın molekül özellikleri ile yüzey özellikleri arasında bağlantı kurulmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir.

Temas açısı verileri değerlendirildiğinde $UV_{40}PUA_{H4-0/2}$ ve $UV_{60}PUA_{H4-0/2}$ filmlerinin temas açılarının aynı olduğu (77°) görülmektedir (Tablo 6.16). $UV_{40}PUA_{H4-1/1}$ filmi için 78° olarak belirlenen temas açısının $UV_{80}PUA_{H4-1/1}$ filminde 83° seviyelerine çıktığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde $UV_{40}PUA_{HT-3/0}$ ve $UV_{80}PUA_{HT-3/0}$ filmlerinin temas açıları sırasıyla 73° ve 82° olarak belirlenmiştir.

UV ile kürlenmiş filmlerin temas açısı, hidrofilik gruplar, polieter veya polyester glikoller ve çapraz bağlanma yoğunluğu gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Li vd., 2013: 798; Ge vd., 2016: 307). Özellikle reaktif seyrelticilerin temas açısı üzerinde önemli etkileri vardır. Reaktif seyreltici miktarının artması ile birlikte hidrofobiklik artmaktadır. Poliüretan zincirlerinde $-COOH$, $-COO^-$, $-NH$ ve $-C=O$ gibi hidrofilik gruplar su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturarak poliüretan filmlerin su direncini zayıflatmaktadır (Yuan vd., 2017: 7). Reaktif seyrelticiler, UV ile kürlenmiş filmlere hidrofobiklik özelliği kazandırmasının yanı sıra çapraz bağlanma yoğunluğunu da arttırmaktadır. Yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu su moleküllerinin filmlerin içine girmesini ve hidrofilik grupların yüzeye doğru hareketini engellemektedir (Bai vd., 2008: 255). Dolayısıyla kaplamanın hidrofobikliğini arttırmaktadır (Li vd., 2016: 5).

$PUA_{H4-1/1}$ ve $PUA_{HT-3/0}$ oligomerleri kullanılarak elde edilen UV ile kürlenmiş filmlerin temas açısı değerlerinde reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak meydana gelen artış hidrofobikliğin arttığını göstermektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmalarında elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Tez çalışmasında sentezlenen lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde tüm monomerlerin polimer zincirine katıldığı tespit edilmiştir.
2. Sentezlenen poliüretan ön polimerlerin, lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin ve UV ile kürlenmiş filmlerin FT-IR spektrumları tüm deney ara basamaklarında beklenen yapıların elde edildiğini desteklemiştir.
3. Üretan fonksiyonel grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde sırasıyla $1714\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$ ve $1682\text{-}1684\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında tespit edilmiştir.
4. Poliüretan akrilat oligomerlerin mikrofaz ayrılma davranışı Origin yazılımı kullanılarak dekonvolüsyon yöntemi ile üretan grubunun serbest ve hidrojen bağlı $\text{C}=\text{O}$ gerilmelerinden belirlenmiştir.
5. Diğer monomerlerin sabit olması şartıyla yumuşak segmenti uzun olan lineer poliüretan akrilatlar HBI değerlerinin genel olarak daha büyük olduğu tespit edilmiştir.
6. Lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde zincirdeki HEMA molar oranının artmasına paralel olarak HBI değerleri ve dolayısıyla mikrofaz ayrılmasının arttığı tespit edilmiştir. Bu durum T_g değerlerindeki azalma ile de uyumludur.
7. Diğer oligomerden farklı olarak HDI kullanılarak elde edilen dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin FT-IR spektrumlarında bağlı üre, serbest üre ve bağlı üretan formlarının bir arada olduğu tespit edilmiştir. Bu durum dallanmış yapılar içerisinde HDI kullanılarak elde edilen oligomerlerin daha yüksek hidrojen bağı ve mikrofaz ayrılması içerdiğine işaret etmektedir. Bu sonuçlar T_g değerlerindeki azalma ile de uyumludur.
8. UV ile kürlenmiş filmlerde reaktif seyreltici HEMA oranının artmasına bağlı olarak T_g değerlerinin beklendiği gibi arttığı gözlenmiştir.
9. 1000°C 'ye kadar elde edilen TG eğrilerinden lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerin üç basamaklı bir bozunma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.
10. HDI içeren poliüretan akrilat oligomerlerin maksimum bozunma ve $T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\%30}$ ve $T_{\%50}$ sıcaklıklarının TDI içeren poliüretan akrilat oligomerlere kıyasla daha yüksek

olduğu tespit edilmiştir. Bu durum poliüretan akrilat oligomerlerde sert segment yapısında bulunan aromatik halkanın termal kararlılığı azalttığını göstermiştir.

11. Lineer poliüretan akrilatlar da II.basamağın maksimum bozunma sıcaklıkları ve $T_{%5}$, $T_{%10}$, $T_{%30}$ ve $T_{%50}$ sıcaklıkları incelendiğinde yumuşak segmentin oksijen içeriğinin daha düşük olması ile uyumlu olarak PEG1000 içeren poliüretan akrilat oligomerlerin termal kararlılıklarının PEG400 içerenlere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
12. UV ile kürlenmiş filmlerin TG eğrilerinden reaktif seyreltici HEMA oranının artması ile birlikte termal kararlılığın arttığı gözlenmiş olup, bu durum çapraz bağlanma yoğunluğunda meydana gelen artış ile uyumludur.
13. Poliüretan akrilat oligomerlerin SEM analizi ile elde edilmiş kesit ve yüzey görüntüleri incelendiğinde mikrogözenekli, pürüzlü bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca görüntülerde birden fazla faz olması, sert ve yumuşak segmentlerin mikrofaz ayrılmasını doğrulamıştır.
14. UV ile kürlenmiş filmlerin SEM görüntülerinde ise mikrogözeneklerin bulunmadığı, daha homojen ve pürüzsüz bir yapı elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum çapraz bağlanma ile kürlenmenin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.
15. PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin parlaklık değerlerinin PEG1000 içeren lineer poliüretan akrilat oligomere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dallanmış poliüretan akrilat oligomerlerde ise gelen olarak TDI içeren oligomerlerin parlaklık değerlerinin HDI içerenlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
16. Lineer ve dallanmış poliüretan akrilat oligomerler için elde edilen parlaklık değerlerinin düzenli olmamakla birlikte HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir.
17. Temas açısı verileri, PEG400 içeren lineer poliüretan akrilat oligomerlerin PEG1000 içeren lineer poliüretan akrilat oligomere kıyasla daha hidrofobik olduğunu göstermiştir.
18. HEMA molar oranının artmasına bağlı olarak hidrofilik karakter arttığından poliüretan akrilat oligomerlerin temas açısı değerleri azalmıştır.
19. UV ile kürlenmiş filmler için elde edilen parlaklık verilerinin reaktif seyreltici oranı ve/veya yumuşak ve sert segmentin molekül yapısı gibi parametrelere bağlı olarak düzenli değişmediği gözlenmiştir.

20. UV ile kürlenmiş filmlerin temas açısı değerlerinin reaktif seyreltici oranının artmasına bağlı olarak değişmediği ya da literatür ile uyumlu olarak bir miktar arttığı tespit edilmiştir.

İleri çalışmalarda aşağıdaki hususların dikkate alınması önerilebilir;

- 1.** Elde edilen poliüretan akrilat oligomerlerin çekme mukavemeti, aşınma direnci, kopma uzaması, şişme derecesi ve kalem sertliği gibi özellikleri de araştırılabilir.
- 2.** Oligomerlerin viskozitesi elde edilen filmlerin kalitesini önemli ölçüde etkilediğinden reolojik davranışlara ilişkin çalışma yapılabilir.
- 3.** Su bazlı poliüretan akrilat oligomerler sentezlenerek UV kürleme potansiyelleri araştırılabilir.
- 4.** UV kürleme çalışmalarında reaktif seyreltici türü değiştirilerek film özellikleri üzerindeki etkileri araştırılabilir.
- 5.** UV ile kürlenmiş filmlerin performansı doğrudan jel içeriği ile ilişkili olduğundan jel içeriği belirlenebilir.
- 6.** UV kürleme çalışmalarında farklı UV ışın şiddeti ve uygulama süreleri değiştirilerek film performansı üzerindeki etkileri araştırılabilir.
- 7.** Elde edilen filmlerin farklı yüzeyler üzerindeki uygulamaları araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Akindoyo, J.O., Beg, M.D.H., Ghazali, S., Islam, M.R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A.R.** (2016). Polyurethane Types, Synthesis and Applications - A Review. *Royal Society of Chemistry*, 6, 114453-114482.
- Alay, S.** (2010). *Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi*. (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Austin, A.** (2014). *Polyurethane Magazine International*, 11(1), 25.
- Austin, A.** (2015). *Polyurethane Magazine International*, 12(1), 18.
- Bai, C., Zhang, X., Dai, J., & Wang, J.** (2008). Synthesis of UV Crosslinkable Waterborne Siloxane-Polyurethane Dispersion PDMS-PEDA-PU and the Properties of the Films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5(2), 251-257.
- Bayer, O.** (1947a). Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 257-272.
- Bayer, O.** (1947b). Polyurethanes. *Modern Plastics*, 24, 149-152.
- Bullermann, J., Friebel, S., Salthammer, T., & Spohnholz, R.** (2013). Novel Polyurethane Dispersions Based on Renewable Raw Materials-Stability Studies by Variations of DMPA Content and Degree of Neutralisation. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 609-615.
- Camargo, R.E., Macosko, C.W., & Wellinghoff, S.T.** (1985). Phase Separation Studies in RIM Polyurethanes Catalyst and Hard Segment Crystallinity Effects. *Polymer*, 26 (8), 1145-1154.
- Castro J.M., & Macosko, C.W.** (1982). Studies of Mold Filling and Curing in the Reaction Injection Molding Process. *An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, 28(2), 250-260.
- Charlon, M., Heinrich, B., Matter, Y., Couzigne, E., Donnio, B., & Averous, L.** (2014). Synthesis, Structure and Properties of Fully Biobased Thermoplastic Polyurethanes, Obtained from a Diisocyanate Based on Modified Dimer Fatty Acids, and Different Renewable Diols. *European Polymer Journal*, 61, 197-205.

Choi, J.S., Seo, J., Khan, S.B., Jang, E.S., & Han, H. (2011). Effect of Acrylic Acid on the Physical Properties of UV-Cured Poly(urethane acrylate-co acrylic acid) Films for Metal Coating. *Progress in Organic Coatings*, 71, 110-116.

Corcuera, M.A., Rueda, L., Saralegui, A., Martin, M.D., Fernandez-d'Arlas, B., Mondragon, I., & Eceiza, A. (2011). Effect of Diisocyanate Structure on the Properties and Microstructure of Polyurethanes Based on Polyols Derived from Renewable Resources. *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (6), 3677-3685.

Çalıköğlu, Y. (2017). *Epoksitlendirilmiş Soya Yağından Tioglikolik Asit ve Tioglikolik Asit Metil Esteri ile Halka Açarak Oluşan Poliollerden Yeni Poliüretan Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Delebecq, E., Pascault, J.P., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *American Chemical Society*, 113(1), 80-118.

Dong, F., Qian, Y., Xu, X., Shaghaleh, H., Guo, L., Liu, H., & Wang, S. (2021). Preparation and Characterization of UV-Curable Waterborne Polyurethane Using Isobornyl Acrylate Modified via Copolymerization. *Polymer Degradation and Stability*, 184, 109474.

Dusek, K., Spirkova, M., & Havlicek, I. (1990). Network Formation of Polyurethanes Due to Side Reactions. *Macromolecules*, 23, 1774-1781.

Dusek, K., Spirkova, M., & Ilavsky, M. (1991). Network Formation in Polyurethanes Due to Allophanate and Biuret Formation-Gel Fraction and Equilibrium Modulus. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 45, 87-95.

Efstathiou, K. (2011). Synthesis and Characterization of a Polyurethane Prepolymer for the Development of a Novel Acrylate-Based Polymer Foam. *Budapest University of Technology and Economics (BME)*, 1-57.

Engels, H.W., Pirkel, H.G., Albers, R., Albach, R.W., Krause, J., Hoffmann, A., Casselmann, H., & Dormish, J. (2013). Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 2-22.

Eroğlu, A.R. (2008). *Yüzey Koruyucu Kaplamalarda Akrilik-Poliüretan Reçinelerin Kullanılması*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Fakhar, A., Sadeghi, M., Dinari, M., & Lammertink, R.** (2019). Association of Hard Segments in Gas Separation Through Polyurethane Membranes with Aromatic Bulky Chain Extenders. *Journal of Membrane Science*, 574, 136-146.
- Fink, J.K.** (2018). *Reactive Polymers Fundamentals and Applications 71-120*. Elsevier Incorporated Company, Oxford, United Kingdom.
- Flory, P.J.** (1942). Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 10, 51-61.
- Fu, J., Wang, L., Yu, H., Haroon, M., Haq, F., Shi, W., Wu, B., & Wang, L.** (2019). Research Progress of UV-Curable Polyurethane Acrylate Based Hardening Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 131, 82-99.
- Fu, J., Yu, H., Wang, L., & Fahad, S.** (2020a). Preparation and Properties of UV-Curable Diamine-Based Polyurethane Acrylate Hard Coatings. *Applied Surface Science*, 533, 147442.
- Fu, J., Yu, H., Wang, L., Lin, L., & Khan, R.U.** (2020b). Preparation and Properties of UV-Curable Hyperbranched Polyurethane Acrylate Hard Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 144, 105635.
- Gacal, T.** (2015). *UV Işınları ile Sertleşebilen Su Bazlı Poliüretan Akrilatların Sentezi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ge, Z., Huang, C., Zhou, C., & Luo, Y.** (2016). Synthesis of a Novel UV Crosslinking Waterborne Siloxane-Polyurethane. *Progress in Organic Coatings*, 90, 304-308.
- Gite, V.V., Mahulikar, P.P., & Hundiware, D.G.** (2010). Preparation and Properties of Polyurethane Coatings Based on Acrylic Polyols and Trimer of Isophorone Diisocyanate. *Progress in Organic Coatings*, 68(4), 307-312.
- Glöckner, P., Jung, T., Struck, S., & Studer, K.** (2018). *Radiation Curing: Coatings and Printing Inks, Technical Basics, Applications and Trouble Shooting*. Vincentz Network, Hannover, Germany.
- Gogolewski, S.** (1989). Selected Topics in Biomedical Polyurethanes. A Review. *Colloid and Polymer Science*, 267(9), 757-785.

- Groom, T., Babiec, J.S., & Van Leuwen, B.G.** (1974). End Group Analysis of Polyether Polyols by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. *Journal of Cell Plastics*, 10(1), 43-46.
- Gültekin, G.** (2006). *Yaraörtü Malzemesi Uygulamaları için Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hanna, J.G., & Siggia, S.** (1962). Primary and Secondary Hydroxyl Group Content of Polypropylene Glycols. *Journal of Polymer Science*, 56, 297-304.
- Hayırhoğlu, A.** (2009). *Preparation of High Performance Polyurethane Coating Materials*. (MSc Thesis). Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, Istanbul.
- Hendrickson, J.G.** (1964). *Analytical Chemistry*, 36(1), 126.
- Hepburn, C.** (1992). Polyurethane Elastomers, *Polyurethane Elastomer Chemistry* 29-50. Elsevier Incorporated Company, Netherlands.
- Herrington, R., & Hock, K.** (1997). *Flexible Polyurethane Foams 150-216*. Dow Chemical Company, Midland, USA.
- Hoşgör, Z.** (2011). *Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Huang, H., Pang, H., Huang, J., Yu, P., Li, J., Lu, M., & Liao, B.** (2021). Influence of Hard Segment Content and Soft Segment Length on the Microphase Structure and Mechanical Performance of Polyurethane-Based Polymer Concrete. *Construction and Building Materials*, 284, 122388.
- Huggins, M.L.** (1942). Thermodynamic Properties of Solutions of Long-Chain Compounds. *Annals of the New York Academy of Science*, 43, 1-32.
- Ionescu, M.** (2016). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes 1-14*. A Smithers Group Company, Shropshire, United Kingdom.
- Kara, M.** (2015). *Phenacyl Ethyl Carbazolium Salt as a Long Wavelength Photoinitiator for Free Radical Polymerization*. (MSc Thesis). Istanbul Technical University, Graduate School of Science and Technology, Istanbul.

Kathalewar, M., Sabnis, A., & D'Melo, D. (2014). Polyurethane Coatings Prepared from CNSL Based Polyols: Synthesis, Characterization and Properties. *Progress in Organic Coatings*, 77, 616-626.

Keramatinia, M., Najafi, F., & Saeb, M.R. (2017). Synthesis and Viscoelastic Properties of Acrylated Hyperbranched Polyamidoamine UV-Curable Coatings with Variable Microstructures. *Progress in Organic Coatings*, 113, 151-159.

Keskin, S. (2008). *Synthesis and Characterization of Copolymers of Diisocyanates and Dialcohol*. (PhD Thesis). Middle East Technical University, Institute of Science and Technology, Ankara.

Khasraghi, S.S., Shojaei, A., & Sundararaj, U. (2019). Bio-Based UV Curable Polyurethane Acrylate: Morphology and Shape Memory Behaviors. *European Polymer Journal*, 118, 514-527.

Krevelen, D.W.V. (1990). *Properties of Polymers*. Elsevier Incorporated Company, Oxford, United Kingdom.

Kunwong, D., Sumanochitraporn, N., & Kaewpirom, S. (2011). Curing Behavior of a UV-Curable Coating Based on Urethane Acrylate Oligomer: The Influence of Reactive Monomers. *Journal of Science Technology*, 33(2), 201-207.

Lambla, N.M.K., Woodhouse, K.A., & Cooper, S.L. (1998). *Polyurethanes in Biomedical Applications*. CRC Press, Florida, USA.

LeBas, C.L., & Turley, P.A. (1984). Primary Hydroxyl Content in Polyols Evaluation of Two Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methods. *Journal of Cell Plastics*, 20(3), 194-199.

Leibler, L. (1980). Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*, 13, 1602-1617.

Li, M.C., Ge, X., & Cho, U.R. (2013). Mechanical Performance, Water Absorption Behavior and Biodegradability of Poly(methyl methacrylate)-Modified Starch/SBR Biocomposites. *Macromolecular Research*, 21(7), 793-800.

Li, S., Xia, J., Xu, Y., Yang, X., Mao, W., & Huang, K. (2016). Preparation and Characterization of Acorn Starch/Poly(lactic acid) Composites Modified with Functionalized Vegetable Oil Derivates. *Carbohydrate Polymers*, 142, 250-258.

- Mathias, A., & Mellor, N.** (1966). Analysis of Alkylene Oxide Polymers by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry and by Gas-Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, 38(3), 472-477.
- McCreath, S., Boinard, P., Boinard, E., Gritter, P., & Liggat, J.J.** (2022). High Clarity Polyurethane Laminating Adhesives Based on Poly(propylene glycol). Effect of Hard Segment on Microphase Morphology, Haze and Adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 117, 103168.
- Molavi, H., Shojaei, A., & Mousavi, S.A.** (2018) Photo-Curable Acrylate Polyurethane as Efficient Composite Membrane for CO₂ Separation. *Polymer*, 149, 178-191.
- Nigar, M., Blackwell, J., Chvalun, S.N., Seneker, S.D., & Schemelzer, H.G.** (1996). The Structure of the Hard Domains in Trans, Trans-HMDI-Based Polyurethane Elastomers. *Acta Polymerica*, 47(1), 48-54.
- Noe, C., Hakkarainen, M., & Sangermano, M.** (2021). Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins. *Polymers*, 13, 89.
- Paraskar, P.M., Hatkar, V.M., & Kulkarni, R.D.** (2020). Facile Synthesis and Characterization of Renewable Dimer Acid-Based Urethane Acrylate Oligomer and Its Utilization in UV-Curable Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 149, 105946.
- Pathan, S., & Ahmad, S.** (2013). Synthesis, Characterization and the Effect of the Electrochemical Corrosion Resistance Performance of Waterborne Castor Oil Alkyd. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14227-14238.
- Pauzi, N.N.P., Majid, R.A., Dzulkifli, M.H., & Yahya, M.Y.** (2014). Development of Rigid Biobased Polyurethane Foam Reinforced with Nanoclay. *Composites Part B: Engineering*, 67, 521-526.
- Peruzzo, P.J., Anbinder, P.S., Pardini, O.R., Vega, J., Costa, C.A., Galembeck, F., & Amalvy, J.I.** (2011). Waterborne Polyurethane/Acrylate: Comparison of Hybrid and Blend Systems. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 429-437.
- Phalak, G.A., Patil, D.M., & Mhaske, S.T.** (2017). Synthesis and Characterization of Thermally Curable Guaiacol Based Poly (benzoxazine-urethane) Coating for Corrosion Protection on Mild Steel. *European Polymer Journal*, 88, 93-108.

- Phalak, G., Patil, D., Vignesh, V., & Mhaske, S.** (2018). Development of Tri-Functional Biobased Reactive Diluent from Ricinoleic Acid for UV Curable Coating Application. *Industrial Crops & Products*, 119, 9-21.
- Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y.** (2006). Thermo-Mechanical Characterization of Plasticized PLA: Is the Miscibility the Only Significant Factor?. *Polymer*, 47, 4676-4682.
- Riley, D.J.** (1997). *Synthesis and Characterization of Phosphorus Containing Poly(Arylene Ether)s*. (PhD Thesis). Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia.
- Sanai, Y., Ninomiya, T., & Arimitsu, K.** (2021). Improvements in the Physical Properties of UV-Curable Coating by Utilizing Type II Photoinitiator. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106038.
- Seneker, S.D., Born, L., Schmelzer, H.G., Eisenbach, C.D., & Fischer, K.** (1992). Diisocyanato Dicyclohexylmethane: Structure/Property Relationships of Its Geometrical Isomers in Polyurethane Elastomers. *Colloid and Polymer Science*, 270, 543-548.
- Shin, M.S., Lee, Y.H., Rahman, M.M., & Kim, H.D.** (2013). Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane Acrylate Using a Solvent-/Emulsifier-Free Method. *Polymer*, 54, 4873-4882.
- Soto, M., Sebastian, R.M., & Marquet, J.** (2014). Photochemical Activation of Extremely Weak Nucleophiles: Highly Fluorinated Urethanes and Polyurethanes from Polyfluoro Alcohols. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(11), 5019-5027.
- Türel, B.** (2013). *Synthesis and Characterization of Phosphine Oxide and Sulfone Containing Polyurethanes*. (PhD Thesis). Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, Istanbul.
- Tyagi, D., Wilkes, G.L., Yilgor, I., & McGrath, J.E.** (1982). Siloxane-Urea Segmented Copolymers, 2. Investigation of Mechanical Behavior. *Polymer Bulletin*, 8, 543-550.
- Wang, T.L., & Hsieh, T.H.** (1997). Effect of Polyol Structure and Molecular Weight on the Thermal Stability of Segmented Poly(urethaneureas). *Polymer Degradation and Stability*, 55 (1), 95-102.
- Wang, X., & Soucek, M.D.** (2013). Investigation of Non-Isocyanate Urethane Dimethacrylate Reactive Diluents for UV-Curable Polyurethane Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, 1057-1067.

- Xiang, H., Wang, X., Xi, L., Dong, H., Hong, P., Su, J., Cui, Y., & Liu, X.** (2018). Effect of Soft Chain Length and Generation Number on Properties of Flexible Hyperbranched Polyurethane Acrylate and Its UV-Cured Film. *Progress in Organic Coatings*, 114, 216-222.
- Xiao, Y., Jiang, L., Liu, Z., Yuan, Y., Yan, P., Zhou, C., & Lei, J.** (2017). Effect of Phase Separation on the Crystallization of Soft Segments of Green Waterborne Polyurethanes. *Polymer Testing*, 60, 160-165.
- Xie, T., Kao, W., Sun, L., Wang, J., Dai, G., & Li, Z.** (2020). Preparation and Characterization of Self-matting Waterborne Polymer-An Overview. *Progress in Organic Coatings*, 142, 105569.
- Xu, H., Qiu, F., Wang, Y., Wu, W., Yang, D., & Guo, Q.** (2012). UV-Curable Waterborne Polyurethane-Acrylate: Preparation, Characterization and Properties. *Progress in Organic Coatings*, 73(1), 47-53.
- Yağcı, B.S.** (2018). *Biyobozunur Poliüretan Bazlı Sert Doku Destek Malzemelerinin Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yıldırım, Ş.D.** (2013). *Coating of Polyurethane Ureteral Stents with Poly(vinyl pyrrolidone) by Plasma and Chemical Methods*. (MSc Thesis). Istanbul Technical University, Graduate School of Science and Technology, Istanbul.
- Yildiz, Z., Onen, H.A., Gungor, A., Wang, Y., & Jacob, K.** (2018). Effects of NCO/OH Ratio and Reactive Diluent Type on the Adhesion Strength of Polyurethane Methacrylates for Cord/Rubber Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(10), 935-944.
- Yilgor, I., Shaaban, A.K., Steckle, W.P., Tyagi, J.D., Wilkes, G.L., & McGrath, J.E.** (1984). Segmented Organosiloxane Copolymers, 1. Synthesis of Siloxane Urea Copolymers. *Polymer*, 25(12), 1800-1806.
- Yilgor, E., Burgaz, E., Yurtsever, E., & Yilgor, I.** (2000). Comparison of Hydrogen Bonding in Polydimethylsiloxane and Polyether Based Urethane and Urea Copolymers. *Polymer*, 41(3), 849-857.
- Yilgor, E., Atilla, G.E., Ekin, A., Kurt, P., & Yilgor, I.** (2003). Isopropyl Alcohol: An Unusual, Powerful, 'Green' Solvent for the Preparation of Silicone-Urea Copolymers with High Urea Contents. *Polymer*, 44, 7787-7793.

Yilgor, I., Yilgor, E., & Wilkes, G.L. (2014). Critical Parameters in Designing Segmented Polyurethanes and Their Effect on Morphology and Properties: A Comprehensive Review. *Polymer*, xxx, 1-36.

Yilgor, I., & Yilgor, E. (2020). Polyurethanes: Design, Synthesis and Structure-Property Behavior of Versatile Materials. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48(5), 425-445.

Yuan, C., Wang, M., Li, H., & Wang, Z. (2017). Preparation and Properties of UV-Curable Waterborne Polyurethane Acrylate Emulsion. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(34), 45208.

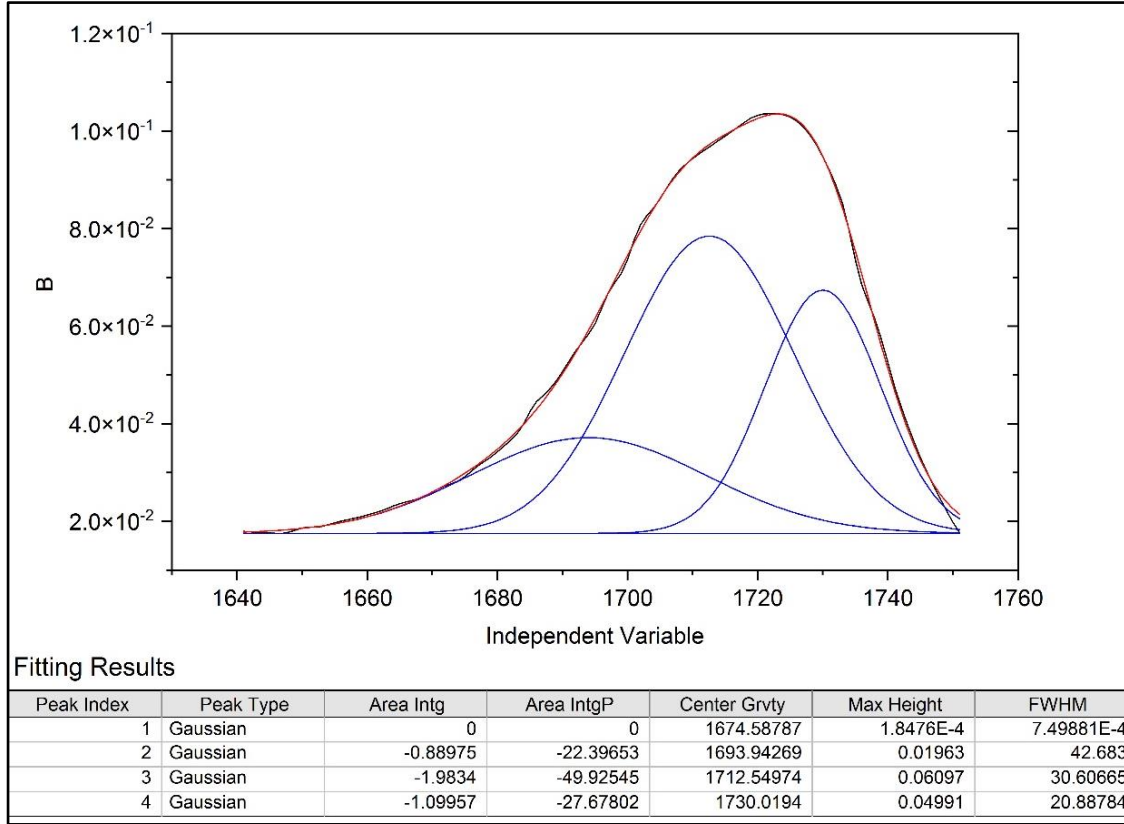
Yu-hua, G., Shu-cai, L., Gao-sheng, W., Wei, M., & Zhen, H. (2012). Waterborne Polyurethane/Poly (n-Butyl Acrylate-Styrene) Hybrid Emulsions: Particle Formation, Film Properties and Application. *Progress in Organic Coatings*, 74, 248-256.

Zuber, M., Shah, S.A.A., Jamil, T., & Asghar, M.I. (2014). Performance Behavior of Modified Cellulosic Fabrics Using Polyurethane Acrylate Copolymer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 254-259.

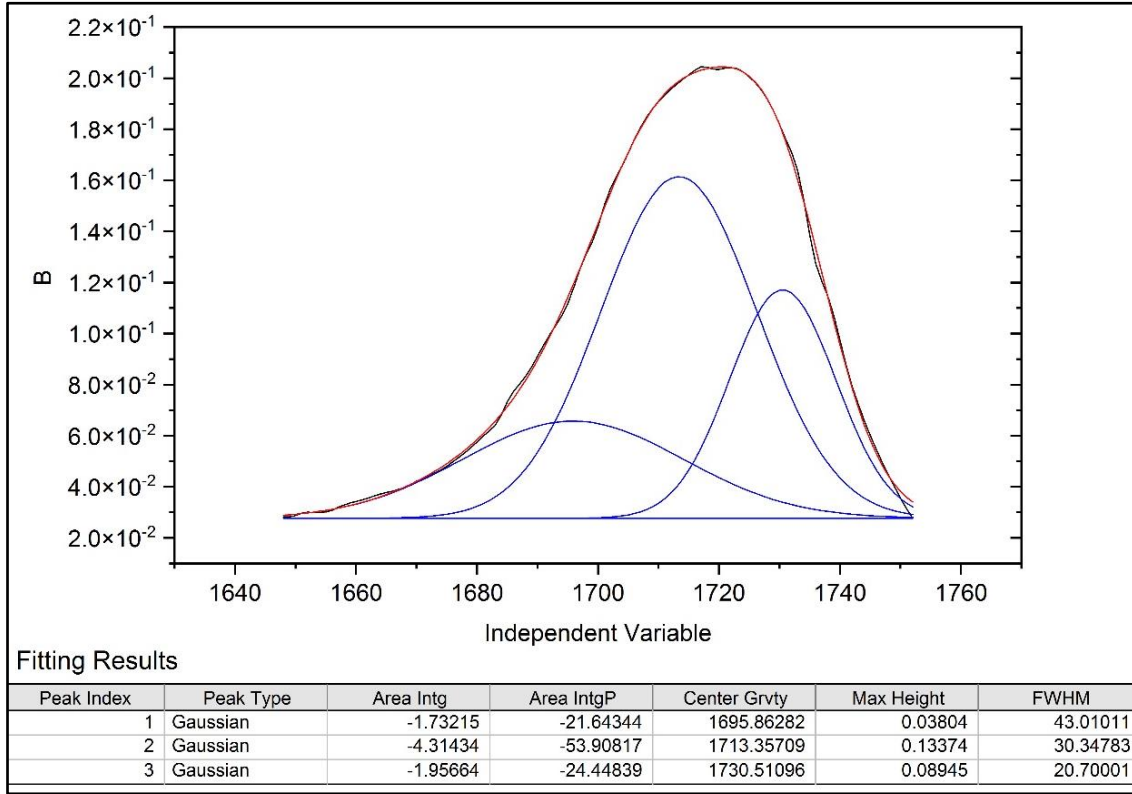


EKLER

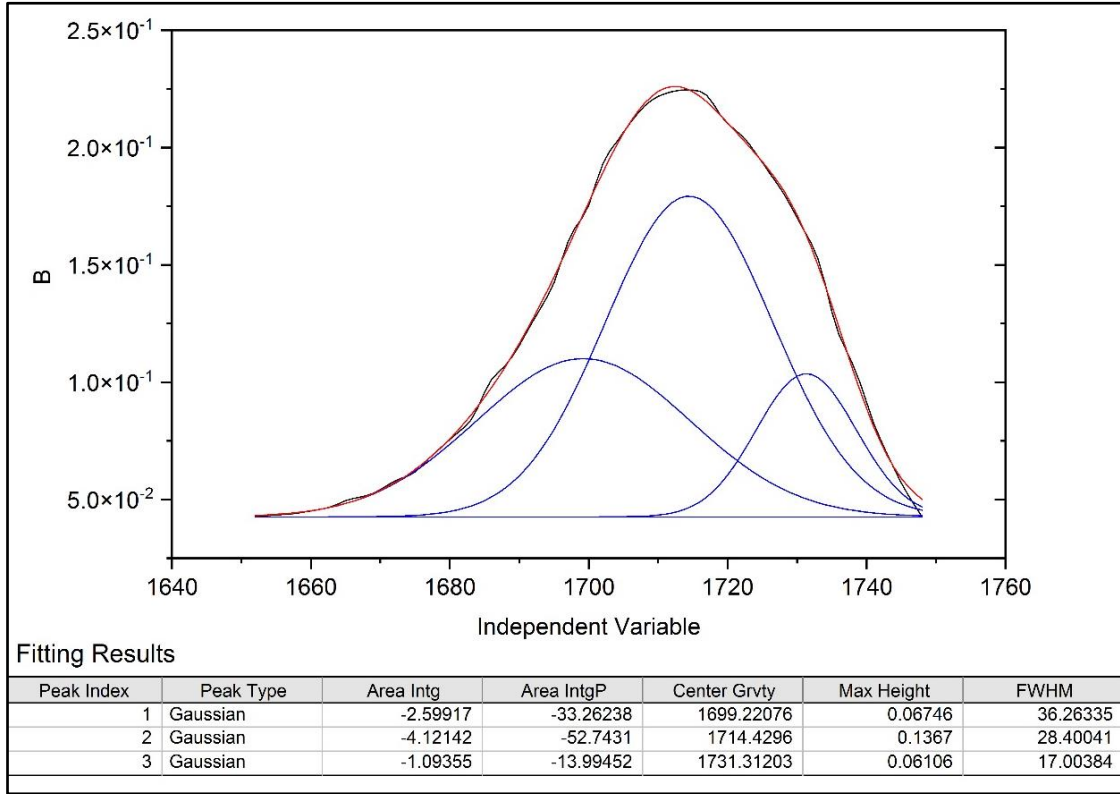
EK-1: PUA_{T4-0/2} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi Uygulanmış FT-IR Spektrumu



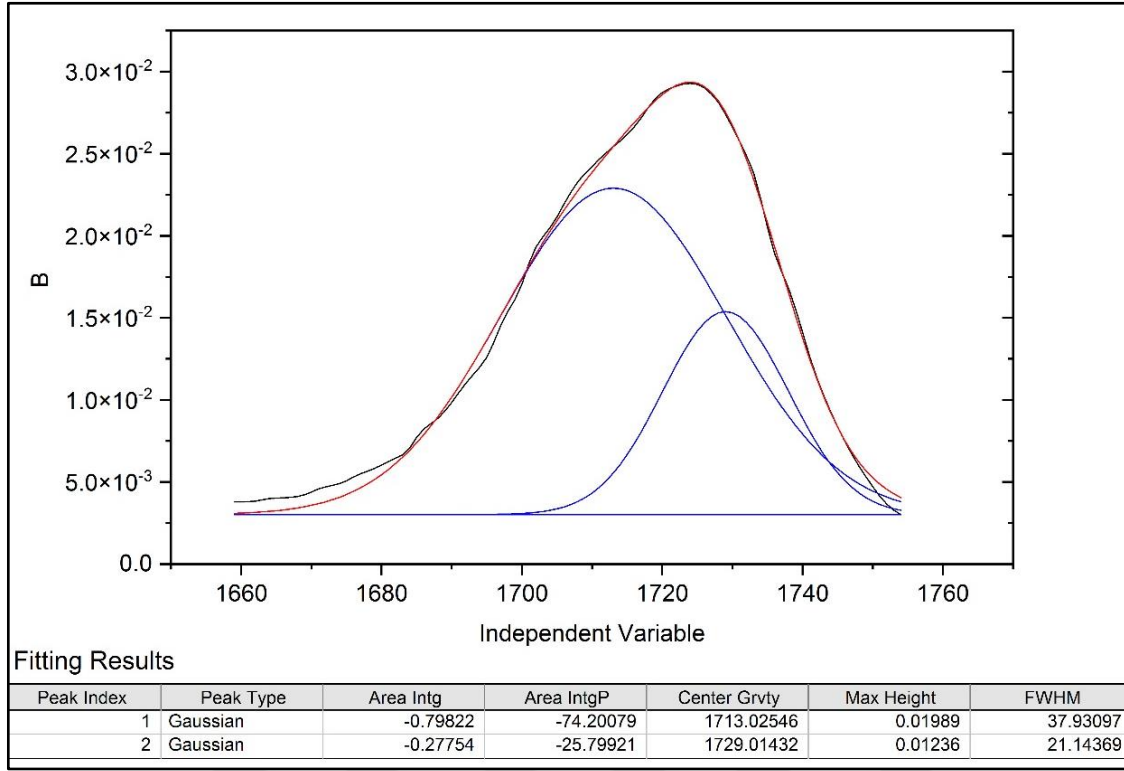
EK-2: PUA_{T4-1/1} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi
Uygulanmış FT-IR Spektrumu



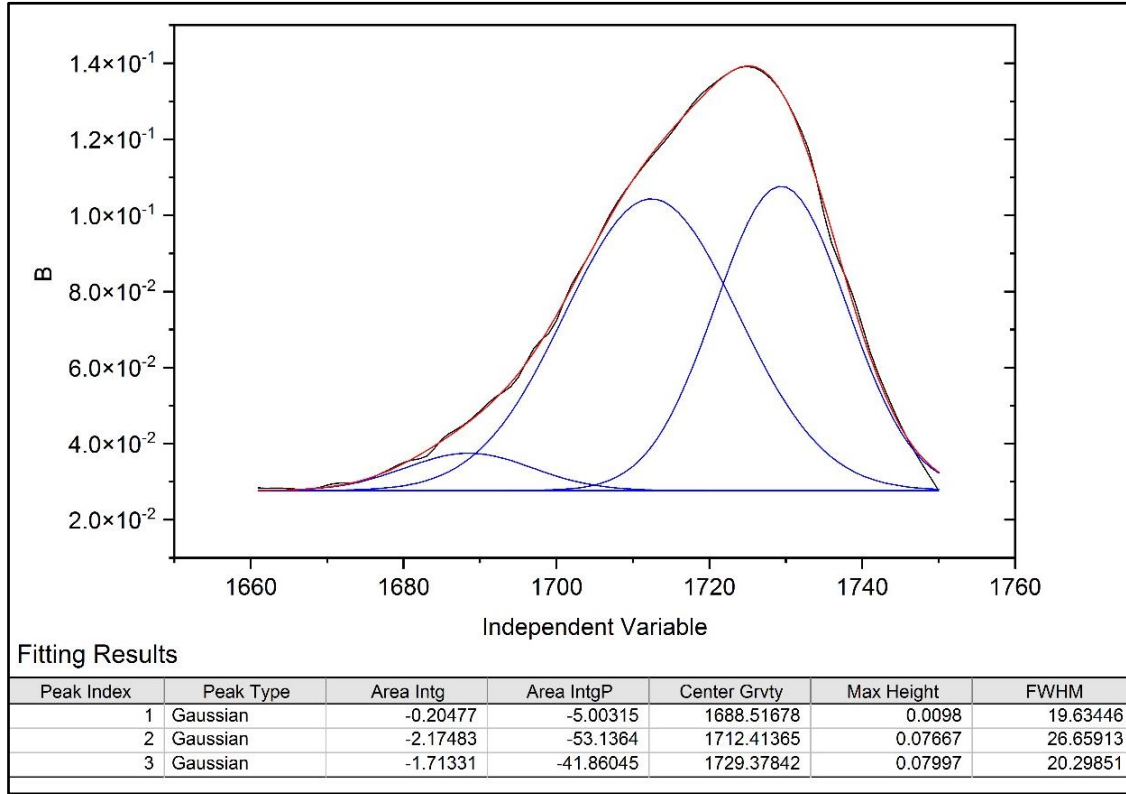
EK-3: PUA_{T4-2/0} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi Uygulanmış FT-IR Spektrumu



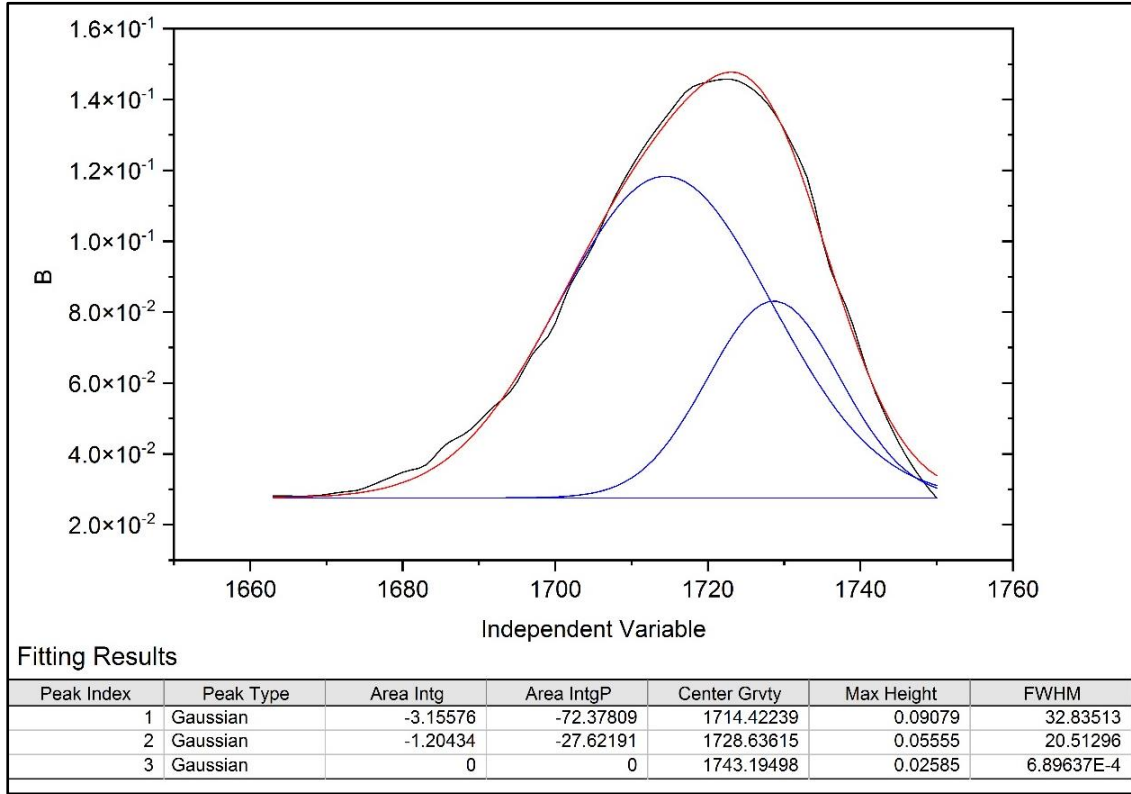
EK-4: PUA_{T10-0/2} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi Uygulanmış FT-IR Spektrumu



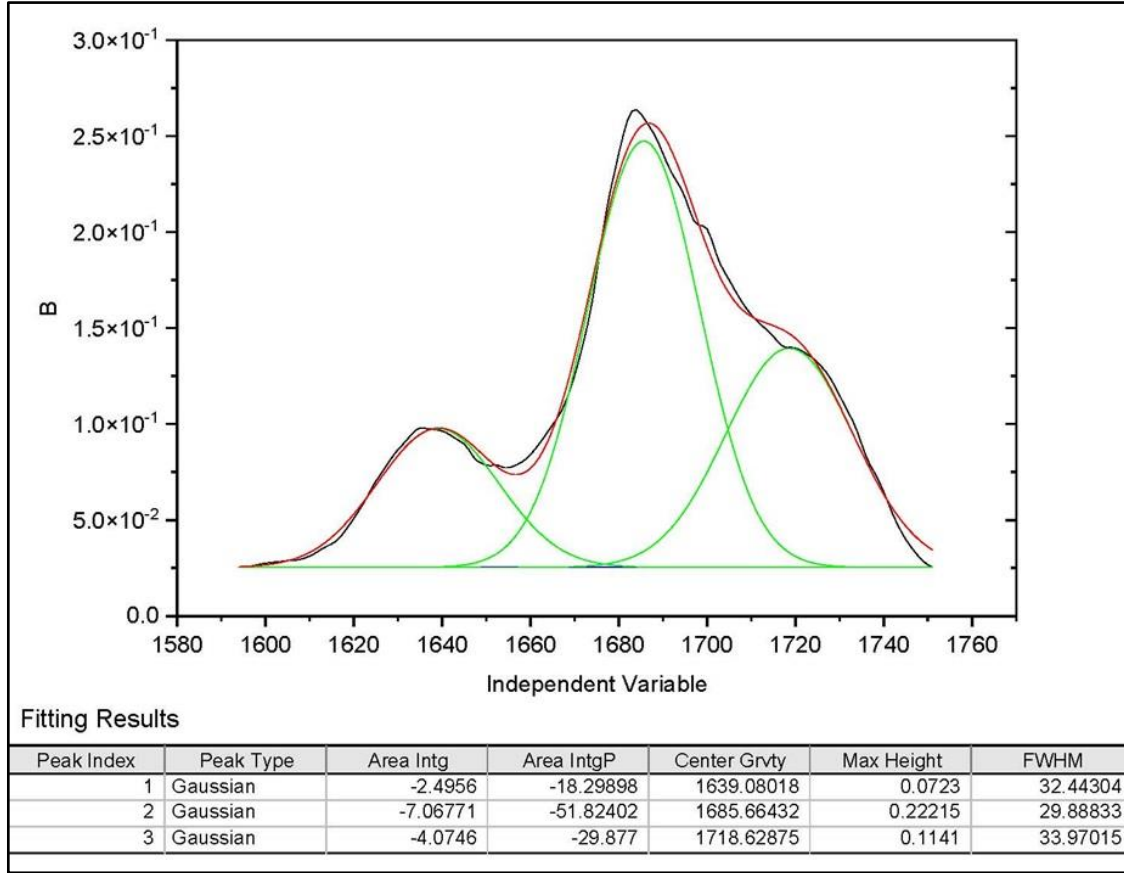
EK-5: PUA_{T10-1/1} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi Uygulanmış FT-IR Spektrumu



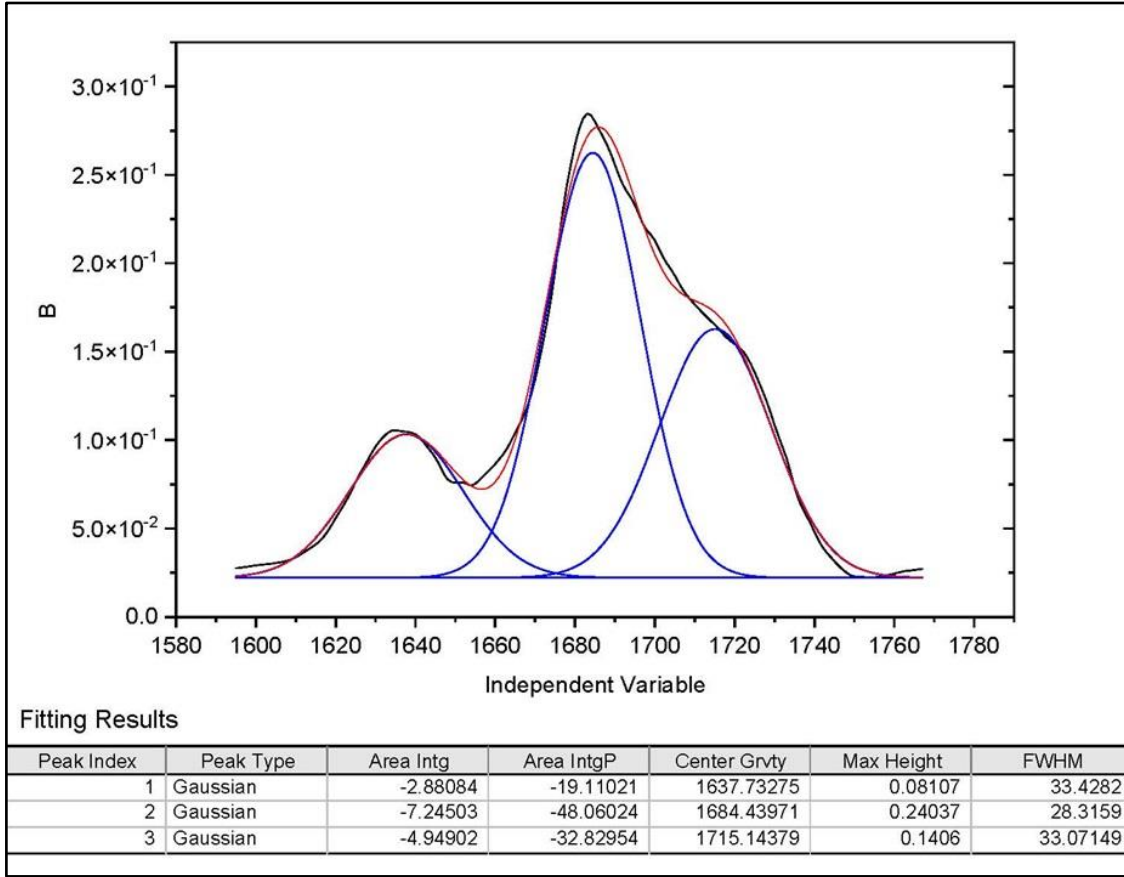
EK-6: PUA_{T10-2/0} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi
Uygulanmış FT-IR Spektrumu



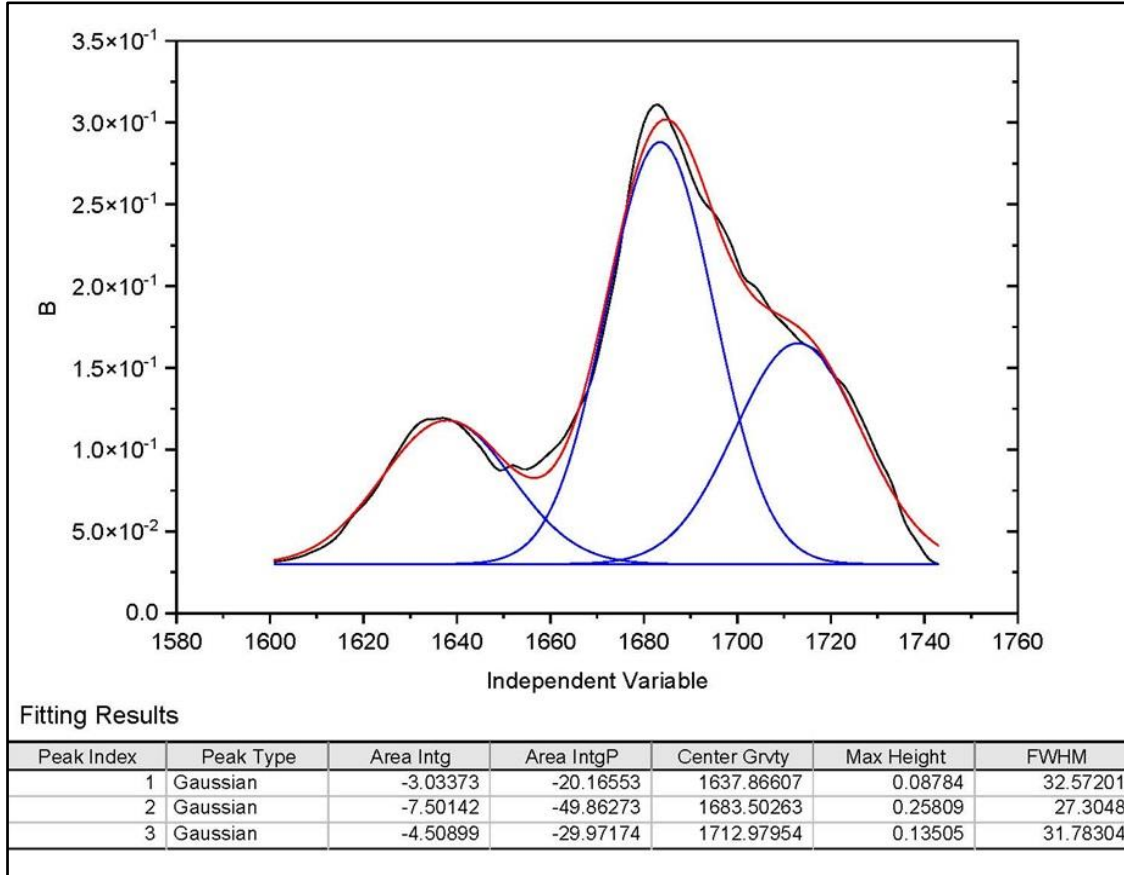
EK-7: PUA_{HT-1/2} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi
Uygulanmış FT-IR Spektrumu



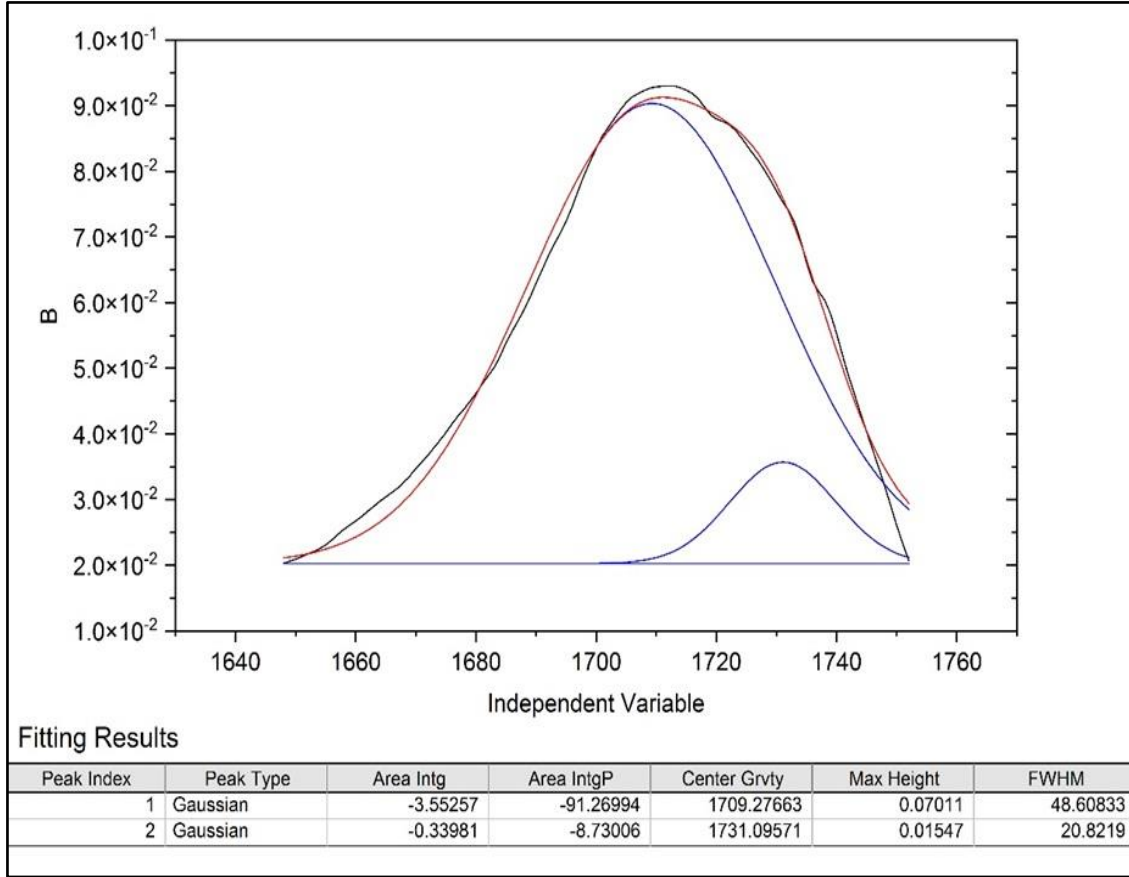
EK-8: PUA_{HT-2/1} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi
Uygulanmış FT-IR Spektrumu



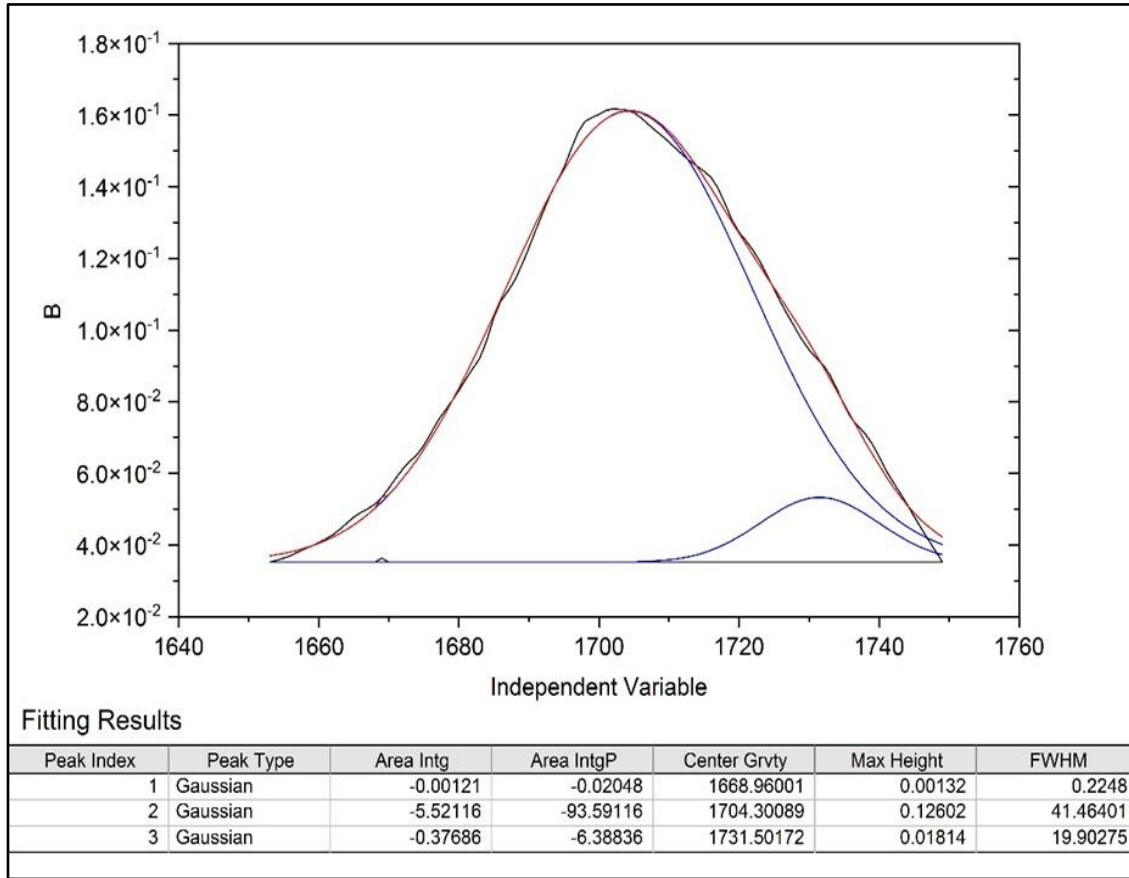
EK-9: PUA_{HT-3/0} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi
Uygulanmış FT-IR Spektrumu



EK-10: PUATT-1/2 Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi
Uygulanmış FT-IR Spektrumu



EK-11: PUA_{TT-2/1} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi Uygulanmış FT-IR Spektrumu



EK-12: PUA_{TT-3/0} Oligomerinin C=O Gerilme Bölgesinde Dekonvolüsyon İşlemi Uygulanmış FT-IR Spektrumu

