



T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**TİYOL-EN KLİK REAKSİYONLARI İLE UV IŞINLARIYLA KÜRLENEBİLEN  
DALLANMIŞ POLİÜRETAN AKRİLATLARIN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİBEL TAŞPINAR

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2025

10596305

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİMYA TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**TİYOL-EN KLİK REAKSİYONLARI İLE UV IŞINLARIYLA KÜRLENEBİLEN  
DALLANMIŞ POLİÜRETAN AKRİLATLARIN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİBEL TAŞPINAR

TEZ DANIŞMANI  
PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2025

10596305

## BEYAN

“Tiyol-en klik reaksiyonları ile UV ışınlarıyla kürlenebilen dallanmış poliüretan akrilatların sentezi ve karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazım aşamasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, [Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehberine](#) uygun olarak tez hazırladığımı, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel etik kurallarına uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, çalışmamın herhangi bir kısmının başka bir tez olarak sunulmadığını, aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim. Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi tarafından GAP-2024-590 nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.

**Sibel Taşpınar**

.../.../...

**İmza**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında tiyol-en foto-klik kimyası kullanılarak UV ile kürlenebilen dallanmış poliüretan akrilat kaplamaların sentezi amaçlanmış ve bu kaplamaların kimyasal, termal ve kaplama özellikleri incelenmiştir.

Tüm hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim babam Yılmaz AVCI ve annem İnci AVCI'ya, daima yanımda olan ve her durumda bana yol gösteren sevgili kardeşlerim Emine ÇOSKUN ve Emel ESER' e teşekkürlerimi sunarım.

Her umutsuzluğa kapıldığımda beni yüreklendiren, hayatımı kolaylaştırmak adına elinden geleni yapan, sevgisini her koşulda hissettiren hayat yolculuğumdaki can yoldaşım, eşim Serkan TAŞPINAR'a, varlıklarıyla hayatımı güzelleştiren, çiçeklerim, canım kızlarım Ezgi ve Ece TAŞPINAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılması ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini eksik etmeyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, çalışmamı bilimsel temeller doğrultusunda şekillendiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Bilge EREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmeme vesile olan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, varlığını hep yanımda hissettiğim kıymetli dostum Asuman ÇELİK' e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama GAP-2024-590 nolu BAP projesi kapsamında desteğinden dolayı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım için karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesi için katkıda bulunan başta Dr. Beyhan ERDOĞAN olmak üzere DYO Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş. İzmir Ar-Ge Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

**Sibel Taşpınar**

**2025**

**ÖZET**

**TİYOL-EN KLİK REAKSİYONLARI İLE UV IŞINLARIYLA  
KÜRLENEBİLEN DALLANMIŞ POLİÜRETAN AKRİLATLARIN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

Bu çalışmada tiyol-en foto-klik reaksiyonu ile UV ışınlarıyla kürlenebilen silan temelli dallanmış poliüretan akrilatlar (PUAS) sentezlenerek film ve kaplamaları hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

PUAS sentezi üç basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta poliöl ile alifatik bir diizosiyanatın reaksiyonundan aktif izosiyanat uçlu poliüretan ön polimerler, ikinci basamakta ise aktif izosiyanat uçlar bir hidroksi fonksiyonel akrilik monomerle kapatılarak poliüretan akrilat (PUA) reçineler elde edilmiştir. Üçüncü basamakta ise bu reçinelerdeki alken birimlerinin silan temelli bir tiyol ile UV altında foto klik reaksiyonu sonucu PUAS film ve kaplamalar elde edilmiştir. PUAS yapılarında diizosiyanat olarak; Hekzametilen diizosiyanat (HDI), poliöl olarak; Propilen glikol (PG), Trimetilolpropan (TMP), Pentaeritritol (PENTA), hidroksi fonksiyonel akrilik monomerler olarak; 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-hidroksietil akrilat (HEA), 3-Hidroksipropil metakrilat (HPMA), tiyol olarak ise (3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTMS) kullanılmıştır.

Ayrıca PUAS filmlerin sol-jel reaksiyonu sonucu S-PUAS filmler ve reaktif dilüent ilavesi ile R-PUAS filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan film ve kaplamaların karakterizasyonunda FT-IR, TGA, DSC ve SEM teknikleri kullanılmıştır.

Elde edilen film ve kaplamaların kimyasal yapı, mikrofaz davranışı, mikro yapı, termal kararlılık, camı geçiş sıcaklığı, su iticilik (temas açısı), parlaklık, kalem sertliği, farklı çözelti ve çözücülerdeki kimyasal direnç ve jel içeriği gibi özellikleri incelenmiştir.

Poliöl ve hidroksi fonksiyonel akrilik monomer yapısındaki değişmelerin ve silan temelli bir monomerin, reaktif dilüent kullanımının ve sol-jel işleminin UV ile kürlenebilen PUA kaplamaların genel özelliklerinde meydana getirdiği değişimler kapsamlı bir şekilde araştırılmış olup elde edilen sonuçların ilgili literatüre, polimer ve kaplama sanayi sektörlerine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Poliüretan akrilat, UV kürlenebilen, Foto-klik, Tiyol-en reaksiyonları, Klık kimyası

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV-CURABLE BRANCHED POLYURETHANE ACRYLATES VIA THIOL-ENE CLICK REACTIONS

In this study, UV-curable silane-based branched polyurethane acrylates (PUAS) were synthesized via thiol-ene photo-click reaction, their films and coatings were prepared and their properties were investigated.

PUAS synthesis was carried out in three steps. In the first step, polyurethane prepolymers with active isocyanate ends were obtained by reacting polyol with an aliphatic diisocyanate, and in the second step, polyurethane acrylate (PUA) resins were obtained by capping the active isocyanate ends with a hydroxy functional acrylic monomer. In the third step, PUAS films and coatings were obtained by photo-click reaction of the alkene units in these resins with a silane-based thiol under UV irradiation. In PUAS structures; Hexamethylene diisocyanate (HDI), as diisocyanate; Propylene glycol (PG), Trimethylolpropane (TMP), Pentaerythritol (PENTA), as polyol; 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 3-Hydroxypropyl methacrylate (HPMA) as hydroxy functional acrylic monomers and (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) as thiol were used.

In addition, S-PUAS films were prepared as a result of sol-gel reaction of PUAS films and R-PUAS films were prepared with the addition of reactive diluent. FT-IR, TGA, DSC and SEM techniques were used in the characterization of the prepared films and coatings.

Properties of the obtained films and coatings such as chemical structure, microphase behavior, micro structure, thermal stability, glass transition temperature, water repellency (contact angle), gloss, pencil hardness, chemical resistance in different solutions and solvents and gel content were investigated.

The changes in the general properties of UV-curable PUA coatings caused by changes in the polyol and hydroxy functional acrylic monomer structure and a silane-based monomer, the use of reactive diluents and the sol-gel process have been extensively investigated and it is thought that the obtained results will make significant contributions to the relevant literature and the polymer and coating industry sectors.

**Keywords:** Polyurethane acrylate, UV-curable, photo-click, Thiol-ene reactions, Click chemistry

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ .....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
TABLolar LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ .....	x
1.GİRİŞ .....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1.Klik Kimyası.....	7
2.1.1. Klik Reaksiyonları .....	8
2.1.2. Klik Kimyasının Uygulamaları ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar .....	11
2.2. Poliüretanlar.....	13
2.2.1. Poliüretanların Yapısı ve Bileşenleri.....	14
2.2.2. Poliüretanların Genel Özellikleri .....	18
2.2.3. Poliüretanların Çeşitleri ve Uygulama Alanları .....	18
2.3. Akrlatlar .....	19
2.3.1. Poliüretan Akrlatlar .....	21
2.3.2. Silan Temelli Poliüretanlar.....	22
2.4. UV Kürleme.....	23
2.4.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu .....	26
3.MATERYAL VE METOD.....	29
3.1.Materyal .....	29
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	29
3.1.2.Kullanılan Aletler ve Cihazlar .....	31
3.2.Metod.....	31

3.2.1. Tiyol-en-Klik Reaksiyonları ile Dallanmış Poliüretan Akrilatların Sentezi....	31
3.3. Reaktif Dilüent Çalışmaları .....	39
3.4. Sol-Jel Çalışmaları .....	41
3.5. Kimyasal Direnç Çalışmaları.....	41
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Spektroskopik Bulguların Değerlendirilmesi .....	42
4.2. Karbonil IR Bantlarının Dekonvolüsyonu ile PUAS, R-PUAS ve S-PUAS Filmlerin Faz Davranışlarının İncelenmesi.....	50
4.3. Termogravimetrik Analiz Çalışmalarının Değerlendirilmesi .....	53
4.3.1. PUAS Filmlerin Termogravimetrik Analiz Çalışmalarının Değerlendirilmesi .....	55
4.3.2. R-PUAS ve S-PUAS Filmlerin Termal Analiz Çalışmalarının Değerlendirilmesi .....	58
4.4. DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	61
4.5. Temas Açısı Verilerinin Değerlendirilmesi .....	66
4.6. Kalem Sertliği ve Parlaklık Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	67
4.7. PUAS ve R-PUAS filmlerin SEM görüntülerinin değerlendirilmesi.....	72
4.8. Kimyasal Direnç ve Jel içeriği Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	75
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
KAYNAKÇA .....	82
EKLER .....	86

## TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

<b>Tablo 2.1.</b> Poliüretanların yıllara göre kullanım alanları .....	14
<b>Tablo 2.2.</b> Poliüretan sentezinde en çok kullanılan zincir uzatıcıların kimyasal yapıları.....	17
<b>Tablo 3.1.</b> Tiyol-en Klık Reaksiyonları ile Sentezlenen Silan Temelli Dallanmış Poliüretan Akrilatların (PUAS) Bileşenleri .....	32
<b>Tablo 4.1.</b> Poliüretan Fonksiyonel Grupların IR Soğurmaları .....	42
<b>Tablo 4.2.</b> PUAS <sub>TMP/HEMA</sub> nın gözlenen FT-IR spektrumlarına ait titreşim frekansları .....	44
<b>Tablo 4.3.</b> PENTA çekirdekli ve HEMA bağlı PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin FT-IR titreşim frekansları.....	47
<b>Tablo 4.4.</b> PUAS filmlerin FT-IR titreşim frekansları.....	48
<b>Tablo 4.5.</b> S-PUAS filmlerin FT-IR titreşim frekansları .....	49
<b>Tablo 4.6.</b> PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının Gaussian uyum analizi kullanılarak elde edilen dekonvolüsyon verileri.....	51
<b>Tablo 4.7.</b> S-PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının Gaussian uyum analizi kullanılarak elde edilen dekonvolüsyon verileri.....	51
<b>Tablo 4.8.</b> R-PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının Gaussian uyum analizi kullanılarak elde edilen dekonvolüsyon verileri.....	52
<b>Tablo 4.9.</b> PUAS Filmlerin Termal Bozunma Basamakları .....	55
<b>Tablo 4.10.</b> R-PUAS filmlerin termal bozunma basamakları .....	58
<b>Tablo 4.11.</b> S-PUAS Filmlerin Termal Bozunma Basamakları .....	59
<b>Tablo 4.12.</b> PUAS filmlerin $T_g$ (°C) değerlerine reaktif dilüent ilavesi ve sol jel reaksiyonu etkisi.....	66
<b>Tablo 4.13.</b> Cam ve ahşap yüzeylere uygulanan PUAS ve R-PUAS kaplamaların temas açısı (°) değerleri .....	67
<b>Tablo 4.14.</b> Cam ve ahşap yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların kalem sertliği değerleri .....	68
<b>Tablo 4.15.</b> Cam yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların parlaklık değerleri .....	70
<b>Tablo 4.16.</b> Ahşap yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların parlaklık değerleri.....	70
<b>Tablo 4.17.</b> MPI' ya (Painter Institute) göre parlaklık birimlerine (GU) bağlı olarak parlaklık sınıfları.....	71
<b>Tablo 4.18.</b> PG çekirdekli filmlerin SEM görüntüleri .....	73

<b>Tablo 4.19.</b> TMP çekirdekli filmlerin SEM görüntüleri .....	<b>73</b>
<b>Tablo 4.20.</b> PENTA çekirdekli filmlerin SEM görüntüleri.....	<b>74</b>
<b>Tablo 4.21.</b> R-PUAS filmlerin farklı çözeltilerdeki % kimyasal direnç değerleri .....	<b>75</b>
<b>Tablo 4.22.</b> S-PUAS filmlerin farklı çözeltilerdeki % kimyasal direnç değerleri.....	<b>76</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. 1-3 Dipolar halka katılması.....	8
Şekil 2.2. Nükleofilik halka açılması .....	8
Şekil 2.3. Non-aldol karbonil katılmaları .....	9
Şekil 2.4. Karbon-karbon çoklu bağına katılma tepkimeleri.....	9
Şekil 2.5. Tiyol-en klik reaksiyonu mekanizması.....	10
Şekil 2.6. Tiyol-en çapraz bağlanma tepkimelerinde kullanılan multifonksiyonel tiyoller .....	11
Şekil 2.7. Mononükleer çinko ftalosiyanın.....	12
Şekil 2.8. Poliüretanın genel yapısı.....	13
Şekil 2.9. İzosiyanat ve poliöl reaksiyonu.....	14
Şekil 2.10. Poliüretanın genel oluşum reaksiyonu.....	15
Şekil 2.11. Farklı sayıda hidroksil grubu bulunduran oligopoliollerin genel gösterimleri .....	16
Şekil 2.12. DBTL ile DABCO'nun kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.13. Temel Akrilat Yapısı .....	20
Şekil 2.14. Akrilat Çeşitleri .....	20
Şekil 2.15. Alifatik ve Aromatik Üretan Akrilat örnekleri.....	21
Şekil 2.16. Üretan Akrilat Bileşenleri .....	22
Şekil 2.17. Ağ Beslemeli UV kaplama Ünitesi .....	25
Şekil 2.18. Geleneksel Kaplama ile UV Kırleme Arasındaki Farklar.....	26
Şekil 2.19. Serbest Radikal Polimerizasyonu Mekanizması .....	26
Şekil 2.20. Başlangıç Radikali Oluşumu.....	27
Şekil 2.21. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Zincir Büyüme Basamağı .....	27
Şekil 2.22. Radikal Polimerizasyonunun Sonlanma Basamağı .....	28
Şekil 3.1. PG çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların Tiyol-en klik reaksiyonu ile sentez şeması.....	34
Şekil 3.2. TMP çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatın Tiyol-en klik reaksiyonu ile sentez şeması .....	36
Şekil 3.3. PENTA çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların Tiyol-en klik reaksiyonu ile sentez şeması.....	38
Şekil 3.4. UV kırleme sonrası elde edilen R-PUAS film ve kaplamalara örnekler .....	40

<b>Şekil 4.1.</b> TMP çekirdekli ve HEMA bağlı filmlerin tüm sentez basamaklarındaki FT-IR spektrumları .....	<b>43</b>
<b>Şekil 4.2.</b> PENTA çekirdekli ve HEMA bağlı PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin FT-IR spektrumları .....	<b>46</b>
<b>Şekil 4.3.</b> HDI ve TMP ile Sentezlenen PUAS Filmlerin TG Eğrileri.....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.4.</b> HDI ve PENTA Kullanılarak Sentezlenen PUAS Filmlerin TG Eğrileri.....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.5.</b> PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin TG eğrileri .....	<b>60</b>
<b>Şekil 4.6.</b> PUAS <sub>PG</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi. ....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.7.</b> S-PUAS <sub>PG</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.8.</b> PUAS <sub>TMP</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi .....	<b>64</b>
<b>Şekil 4.9.</b> S-PUAS <sub>TMP</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.....	<b>64</b>
<b>Şekil 4.10.</b> PUAS <sub>PENTA</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi. ....	<b>65</b>
<b>Şekil 4.11.</b> S-PUAS <sub>PENTA</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.....	<b>65</b>

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

**CO-SH:** Tiyo-oligomer

**DABCO:** 1,4-diazabisiklo [2.2.2]oktan

**DAROCUR 1173:** 2-Hidroksi-2-metil-propiofenon

**DBTDL:** Dibütülin Dilaurat

**DiAE:** Trimetil Propan Diallil Eter

**DBTDL:** Dibütülin Dilaurat

**DMCHA:** Dimetilsikloheksil Amin

**DMEA:** Dimetil Etanol Amin

**DSC:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

**FT-IR:** Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

**HBI:** Hidrojen Bağ İndeksi

**HDC:** 1,3 – dipolar Siklo Katılmaları

**HDI:** Hekzametilen Diizosiyanat

**HDI-biuret:** Hekzametilen Diizosiyanat Biuret

**HEA:** 2-Hidroksi Etil Akrilat

**HEMA:** 2-Hidroksi Etil Metakrilat

**HMDI:** 4,4-Diizosiyanato Disikloheksil Metan

**HPMA:** 3-Hidroksi Propil Metakrilat

**IPDI:** İzoforon Diizosiyanat

**MDI:** Metilen Difenil Diizosiyanat

**MPTMS:** 3-(Merkaptopropil)trimetoksisilan

**PDMS:** Polidimetilsiloksan

**PENTA:** Penta Eritritol

**PG:** Propilen Glikol

**PU:** Poliüretan

**PUA:** Poliüretan Akrilat

**PUAS:** Tiyol-en klik reaksiyonları ile elde edilen silan temelli dallanmış poliüretan akrilatlar

**R-PUAS:** Reaktif Dilüent İlavesiyle Elde Edilen PUAS

**SEM:** Taramalı Elektron Mikroskobu

**S-PUAS:** Sol-jel reaksiyonu ile elde edilen PUAS

**TDI:** Toluen diizosiynat

**TEDA:** Tridietilen Diamin

**TEA:** Trietil Amin

**TGA:** Termal gravimetrik analiz

**TMP:** Trimetilol Propan

**TriSH:** Trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat)

**TPG:** İzobornil akrilat ve 3-merkpto-1,2-propandiol

**UV:** Ultraviyole

**VTMS:** Vinil Trimetoksi Silan

## 1.GİRİŞ

Tiyol-en reaksiyonu 100 yılı aşkın süredir bilinmekte olup bir tiyolün çift bağa mekanizmanın iyonik ya da radikalik olmasına bağlı olarak yer seçici katılmasını ifade eder. Kükürt ve sülfürik asit varlığında iyonik mekanizma ile Markovnikov katılması gerçekleşirken, katalizör olmadığında veya oksijen, organik peroksitler ve ışık etkisi ile serbest radikal mekanizması üzerinden anti-Markovnikov katılması gerçekleşir ki bu reaksiyon hidrokinon ve piperidin ile inhibe edilebilir. Tiyol-en klik ile polimer sentezinde monofonksiyonel monomerler ile tek yapılar, bifonksiyonel monomerlerle lineer polimerler, ikiden çok fonksiyonellik içeren monomerler ile ise polimer ağlar (tarak, yıldız ve dendrit polimerleri vb.) meydana gelir.

Tiyol-en klik kimyasının çok çeşitli ve geniş uygulama alanları bulunmakta olup, biyouyumlu ağ yapılı malzemelerin hazırlanması, blok kopolimerlerin sentezi, bozunabilir malzemelerin oluşturulması, dendrimerlerin sentezi, yeni homojenlerin ve hibrit ağ yapıların sentezi, mikroküreler ve nanopartiküller, kromatografi, nanobaskı ve litografi, sıvı kristaller, optik ve holografik malzemeler, glikopolimer sentezi, proteinlerin immobilizasyonu, kapsüllerin stabilizasyonu / işlevselleştirilmesi ve çok katmanlı sistemler, nanoilaç ve antitümör ilaçların geliştirilmesi bunların arasında sayılabilir. (Kazybayeva vd.,2022).

Klik reaksiyonları, kimyasal modifikasyon ve makromoleküler tasarım alanlarında yaygın olarak kullanılan yüksek verimli reaksiyonlardır. Genellikle klik reaksiyonu, tek basamakta sentez, yan ürün oluşmaması ve basit saflaştırma teknolojisi avantajlarına sahiptir. Shang vd.,2020,tiyol-en klik reaksiyonu ile ultraviyole ışıkla yeni bir hint yağı bazlı tiyol-oligomer (CO-SH) hazırlamak için ham madde olarak hint yağı ve 3-merkaptopropiyonik asit kullanmış ve oktavinil polihedron oligomerik seskioksan (octavinyl-POSS) ve hidrofobik silisyum oksit ile birlikte kullanılarak süperhidrofobik özelliğe sahip pamuklu kumaş kaplaması hazırlanmıştır. Wang ve ark. Tiyol-en klik reaksiyonu yoluyla hidrofobik özelliklere ve antibakteriyel yapılmaya sahip su bazlı poliüretan hazırlamak için ham madde olarak izobornil akrilat ve 3-merkaptto-1,2-propandiol (TPG) kullanmıştır. (Qian vd., 2021).

Yang vd., (2010) poliüretan dispersiyon sentezi ve tiyol-en kimyasını birleştirerek, UV ile kürlenebilen poliüretan kaplamaların hazırlanmasına yönelik yeni stratejiler geliştirmiş ve foto-DSC, gerçek zamanlı FT-IR, DMA ve çekme testleri ile fotopolimerizasyon sürecini sırasıyla; Poli polyester diol, izoforon diizosiyanat (IPDI) Trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TriSH) ve trimetil propan diallil eter (DiAE) kullanılmıştır. Tiyol ve enle kapatılmış yeni tip su bazlı poliüretan dispersiyonlardan oluşan bu kaplamaların, mevcut

üretan-akrilat bazlı UV ile kürlenebilen poliüretan dispersiyon kaplamalara kıyasla 1,5 kat daha yüksek polimerizasyon oranına ve hava koşullarında nihai %99 fonksiyonel grup dönüşümüne sahiptir. Bu filmlerin Young modülünde ve kopma mukavemetinde sırasıyla %25 ve %10 oranında artış gösterdiği bulunmuştur. Bu deney gerçekleri, tiyol-en kimyasının poliüretan dispersiyon kaplamalarına dahil edilmesinin polimerizasyon hızlarını arttırdığını ve yüksek derecede çapraz bağlanma ürettiğini göstermektedir. Böylece tiyol-en kimyasının UV ile kürlenebilen poliüretan dispersiyon kaplama sistemlerine dahil edilmesi ile ele geçen kaplamaların özellikleri üzerinde oluşturacağı dramatik etkiler ortaya konmuştur. (Yang vd.,2010).

Son yıllarda, poliüretan akrilat (PUA) formülasyonlarına silan gruplarının eklenmesi ile, malzemenin yüzeye yapışmasının (adezyon) arttığı, nem ve çevresel faktörlere (UV, kimyasallar) karşı direncinin ve mekanik dayanımının arttığını bildiren çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Smith vd.,2018,Zhang vd.,2020).

Hızlı kütleme, azaltılmış enerji tüketimi, ısıya duyarlı yüzeylerle uyumluluk ve kütleme ekipmanı için minimum alan ve sermaye gereksinimi gibi avantajlar sunan UV kütleme tekniği, kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep endüstrilerinde giderek daha yaygın hale gelmektedir.

Poliüretan (PU), aşınma direnci, esneklik, sertlik, kimyasal direnç, solvent direnci, ışık kararlılığı ve hava koşullarına karşı dayanıklılık gibi mükemmel özellikler gösteren çok yönlü bir polimer malzeme olarak kabul edilir. UV ile kürlenebilen poliüretanlara olan ilginin artması, çevre kirliliği, sağlık ve güvenlik riskleri gibi endişelerden kaynaklanmaktadır. UV ile kürlenebilen reaksiyon sistemi tipik olarak üç temel bileşenden oluşur; bir oligomer, bir monomer ve bir fotobaşlatıcı. Oligomerler tipik olarak epoksi, üretan, polietilen üretan, polyester, polietilen ve yağların akrilat türevlerinden türetilen yapılardan oluşur.

UV ile kürlenebilen organik-inorganik hibrit malzemelerin geleneksel üretan-akrilik esaslı malzemelere göre üstün mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle yeni tip UV ile kürlenebilen üretan-akrilat esaslı hibrit reçinelerin hazırlanması ve film özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalar artmaktadır.

Üretan akrilat bazlı hibrit malzemelerin yapıları ve formülasyonları, belirli uygulama ihtiyaçlarını ve özellik gereksinimlerini karşılamak üzere özelleştirilebilir. Literatürde bu tür çalışmalara örnek olarak kil bazlı nanokompozitlerle modifiye edilmiş su bazlı poliüretan, fonksiyonelleştirilmiş çok yüzlü oligomerik silseskioksan içeren sulu poliüretan dispersiyonları, karbon nanotüplerle güçlendirilmiş su bazlı poliüretan kopozitler ve gömülü selüloz nanokristalleri ile polikaprolaktondan yapılmış nanokompozit hibrit filmler verilebilir.

Silan birleştirme ajanları, polimerik kaplamalar ve yüzeyler arasında dayanıklı bir bağ oluşturma yeteneğine sahiptir. Silan birleştirme reaktifleri, epoksi, amido, akrilik veya vinil gruplarıyla reaksiyona girerek organik ve inorganik fazlar arasındaki etkileşimi arttırmak için kullanılır.

Xu vd., sol-jel yöntemi kullanarak organik-inorganik bir hibrit üretan akrilat sentezlediler. Gözlemlenen hızlı foto-polimerizasyonun ve çift bağların daha yüksek dönüşüm oranının yapıdaki silanol gruplarının varlığına atfedildiği sonucuna vardılar. UV ile kürlenmiş filmlerin üstün kalem sertliği, çekme mukavemeti ve termal kararlılığı, yapıdaki inorganik Si-O-Si bağlarının oluşumuna atfedildi (Xu, 2006).

Cheng vd., silseskioksan bazlı hibrit üretan akrilat ve fosfor bazlı UV ile kürlenebilen organik-inorganik hibrit alev geciktirici reçine filmleri hazırladılar. Elde edilen filmler, organik ve inorganik elementlerin sinerjik etkisine atfedilen alev geciktiricilik, sertlik, aşınma direnci ve kopma uzaması gibi çeşitli özelliklerde iyileşmeler gösterdi (Cheng vd. 2009)

Hwang vd., PUA dispersiyonlarının yumuşak segmentlerine hidroksi sonlandırılmış polidimetilsiloksan (PDMS) ekleyerek PUA kaplamaların termal ve yüzey özelliklerini geliştirdiler. Eklenen uç kaplayıcıların işlevselliğine bağlı olarak kürlenme hızı ve doymamış bağ dönüşümünde farklılıklar gözlemlenildi. Özellikle tri-akrilat uç kapatıcıya sahip PDMS 'li kaplamalar, tri-akrilat uç kaplayıcının çok işlevliliği nedeniyle artan başlangıç modülü, çekme mukavemeti ve kopma anındaki uzamada azalma gösterdi (Hwang vd, 2011).

UV ile kürlenebilen poliüretan akrilatlar geliştirmek için akrilik bir monomer ve viniltrimetoksi silan (VTMS) ekleyerek kaplamalardaki silan birleştirme ajanlarının etkileri Park ve arkadaşları tarafından araştırıldı. VTMS miktarının artırılması, depolama modülünü /sertliğini arttırdı ve çekme mukavemetini/camsı geçiş sıcaklığını hafifçe iyileştirirken, Si-O-Si ağ yapıları tarafından getirilen sertlikten kaynaklanan kopma uzamasını azalttı (Park vd, 2015).

Kim vd., UV ile kürlenmiş PUA matrislerine Oktavinil-POSS ekleyerek çapraz bağlama yoğunluğunu ve güçlendirme etkisini artırarak Shore A sertliğini arttırdılar ve bunun sonucunda benzersiz termal ve mekanik özellikler elde ettiler (Kim, 2009).

Kim vd., çalışmalarında UV ile kürlenmiş PUA bazlı hibrit malzemeler içinde arayüz uyumluluğunu arttırmak için MPTMS dahil silan bağlama ajanları kullandılar. Silan bağlama ajanlarının kullanımı nano-inorganik parçacıkların kümelenmesini azaltmaya ve kaplama sertliğini arttırmaya yardımcı oldu. Öte yandan bahsi geçen üretan akrilat esaslı hibrit

reçinelerin halen daha geliştirilmesi gereken özellikleri bulanmaktadır. Ding vd., hibrit kaplama filmlerinde karşılaşılan uyumluluk ve dağıtım zorluklarına odaklanan bir çalışma yürüttüler. Yüksek konsantrasyonlarda, hibrit filmlerin mekanik özelliklerinin parçacık agregasyonu nedeniyle olumsuz etkilendiğini gözlemlediler (Ding vd., 2020).

Fu vd., PUA'ların mekanik ve fiziksel özellikleriyle ilgili sınırlamalara değinerek, su bazlı poliüretanların çözücü bazlı muadillerine kıyasla sergilediği azaltılmış mekanik mukavemet ve azalan su direncini vurguladı. Bu tutarsızlık, hidrofilik grupların dahil edilmesine ve çapraz bağlama yoğunluğunun azalmasına atfedildi ve bu temel özelliklerin geliştirilmesinde ilerlemelere ihtiyaç duyulduğunu vurguladı (Fu vd., 2019).

Liu vd, optik şeffaflık ve mekanik dayanıklılık gerektiren filmlerde kullanılan silikon malzemelerin düşük çekme mukavemetine yol açtığını tespit ettiler (Liu vd., 2020).

Nam vd, nanopartiküllerin kümelenmesinin, yüksek yüzey enerjileri ve kohezyon kuvvetleri nedeniyle nanokompozitlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde azalttığını buldu. Arayüz uyumluluğunu iyileştirmek için koloidal nanopartiküller üzerinde silan birleştirme maddesi modifikasyonu önerdiler (Nam vd., 2015).

Jiao vd., silikon içeren poliüretan polimerlerinin yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla oldukça uzun bir sürede elde edilebileceğini belirtmiştir. Bu nedenle UV ile başlatılan tiyol-en reaksiyonu yoluyla hiper dallanmış silikon polimerleri kullanarak istenen yüksek mekanik özelliklere sahip hibrit polimerler hazırlamışlardır. Mekanik mukavemet, dispersiyon kararlılığı, fazlar arası uyumluluk ve dayanıklılık gibi optimize edilmiş performans özelliklerine sahip silan eşlenikli poliüretan-akrilat hibritlerinin geliştirilmesinde bazı sınırlamalar bulunmaktadır (Jiao vd., 2021).

Ding vd., hibrit kaplama filmleriyle ilişkili uyumluluk ve dispersiyon zorluklarını ele aldılar. Birkaç kritik sorun belirlediler: İlk olarak; polimer ve inorganik parçacıklar arasındaki zayıf uyumluluk genellikle tek düze karışımların oluşturulmasını engeller. Ek olarak nanoparçacıkların kümelenmesinin, konsantrasyonları belirli seviyeleri aştığında (örneğin % 2,5'in üzerinde  $\text{SiO}_2$  içeriği) özellikle sorunlu hale geldiğini ve dispersiyonların kararlılığını ve tekdüzeliğini olumsuz etkilediğini belirttiler. Dahası, yetersiz uyumluluk ve polimer matrisle zayıf arayüz etkileşimleri nedeniyle dolgu maddelerinin kürlenme eğilimi olduğunu gözlemlediler; bu da hibrit filmlerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler (Ding vd., 2020).

Fu vd., poliüretan akrilat (PUA) filmlerinin mekanik ve fiziksel özellikleriyle ilgili sınırlamaları tanımladı. Çalışma, su bazlı poliüretanların çözücü bazlı muadillerine kıyasla daha düşük mekanik mukavemet ve daha düşük su direnci sergilediğini, bunun hidrofilik grupların dâhil edilmesine ve çapraz bağlama yoğunluğunun azalmasına neden olan bir tutarsızlık olduğunu vurguladı (Fu vd., 2019).

Nam vd., yakın tarihli yayınlarında hibrit filmler için geliştirme tekniklerinin gerekliliğini vurguladılar. Kimyasal modifikasyon ve organik veya inorganik dolgu maddeleri dâhil edilmek üzere çeşitli geliştirme yöntemlerinin polimer matrislerin özelliklerini geliştirmek için çok önemli olduğunu vurguladılar. Bulguları, bu matrislerin değiştirilmemiş formlarında bulunan içsel sınırlamaları vurguladı ve böylece hibrit film performansını optimize etmek için geliştirme stratejilerinin uygulanmasını savundu (Nam vd., 2015).

Bu tez çalışması kapsamında tiyol-en foto-klik kimyası kullanılarak UV ile kürlenebilen dallanmış poliüretan akrilat filmler sentez edilmiş ve kimyasal, termal ve bazı kaplama özellikleri incelenmiştir. Dallanmış Tiyol-en poliüretan akrilatların sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. 1.basamakta diizosiyanatla, poliollerin reaksiyonundan izosiyanat uçlu poliüretan ön polimerler elde edilmiştir. Bir sonraki basamakta reaktif izosiyanat uçlar bir hidroksi fonksiyonel akrilik monomer ile kapatılarak PUA reçinesi elde edilmiş ve üçüncü basamakta ise bu reçinedeki en gruplarının silan temelli bir tiyol ile UV altında foto klik reaksiyonu sonucu silan temelli dallanmış poliüretan akrilatlar (PUAS) film ve kaplamaları elde edilmiştir. PUAS yapılarının sol-gel reaksiyonu sonucu S-PUAS filmler elde edilmiş ve termal özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. İlaveten elde edilen poliüretan akrilatlara yapılarında bulunan hidroksifonksiyonel akrilik monomerin kütlece %60 oranında reaktif dilüent olarak ilavesi ve UV kürlenmesi sonucunda R-PUAS filmler ve kaplamaları elde edilmiştir.

Bu çalışma, kaplamalardaki polimerler ve inorganik parçacıklar arasındaki zayıf uyumluluğu iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Farklı çeşit polioller, hidroksi fonksiyonel akrilik monomerler ve silan temelli bir tiyol kullanılarak tiyol-en foto-klik reaksiyonları ile dallanmış poliüretan akrilat kaplamalar hazırlamaktır. Diizosiyanat olarak; Hexamethlene diisocyanate (HDI), polioller olarak; Propyleneglycol (PG), Trimethylolpropane (TMP), Pentaerythritol (PENTA), Hidroksi fonksiyonel akrilik monomerler olarak; 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 3-Hydroxypropyl methacrylate (HPMA), Tiyol olarak ise Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) kullanılmıştır.

Elde edilen film ve kaplamaların kimyasal yapı, mikrofaz davranışı, mikroyapı, termal kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı, parlaklık, su iticilik (temas açısı), kalem sertlik, kimyasal direnç, solvent direnci, jel içeriği gibi bazı spesifik testleri yapılmıştır. Böylece hangi monomerin kaplamaya ne tür özellikler kazandırdığı detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca monomer yapısındaki değişmelerin ve silan temelli bir monomerin UV ile kürlenebilen PUA kaplamaların genel performansını ve işlevselliğini nasıl etkilediğinin kapsamlı bir şekilde anlaşılması ile farklı endüstrilerdeki uygulamalarının ilerletilmesine imkân sağlamak hedeflenmiştir.

Literatürde bu çalışmada planlandığı gibi tiyol-en foto-klik reaksiyonları ile poliüretan akrilat kaplamaların hazırlanmasında polimerizasyonda kullanılan diizosiyanat, poliol ve akrilik monomer yapısının çok geniş bir skalada çeşitlendirildiği ve yapısal, termal, morfolojik ve spesifik kaplama özelliklerinin bir arada araştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmaların sonuçları polimer ve kaplama sanayi sektörüne önemli bilgiler sağlayacaktır.

## 2.KURAMSAL TEMELLER

### 2.1.Klik Kimyası

Klik kimyası ilk kez 1999 yılında 217. Amerikan kimya topluluğunun senelik toplantısında Dr. Barry Sharples ve grubu tarafından ortaya atılmıştır. Sonraki yıllarda bu çalışmalarla ilgili yayın sayısında önemli bir artış görülmüştür (Christopher ve Ark, 2008).

Klik kimyası Dr. Sharpless tarafından geniş kullanım alanlı, verimi yüksek ve saflaştırmada kromatografik yöntem gerekmeyen stereospesifik reaksiyonlar olarak tanımlanmıştır. Ayrıca bu reaksiyonlarda oluşan yan ürünlerin zararsız ürünler olduğunu söylemiştir.

Klik kimyası, bir çift elektronlu kimyasal bağın, moleküller arasındaki etkileşimleri tanımlayan bir teoridir. Bu teoride moleküller arasındaki bağlar koparak ya da oluşarak yeni maddeler oluşur.

Huisgen; bu çalışmalarını metal katalizleri ( Ni, Ru, Pd, Pt ve Cu(I) ) ile hızlandırmıştır. Ayrıca tepkime verimini de önemli ölçüde arttırmıştır. (verim > %95). En uygun katalizör Cu(I) dir. Klik reaksiyonları ile star, petek, blok, ağ kopolimerleri gibi maddeler sentezlenebilir. Bu reaksiyonlar 4-11 pH aralığında asit, baz ya da tampon ilave etmeden gerçekleşir.

Klik reaksiyonlarının tercih sebeplerinden bazıları aşağıda verilmiştir;

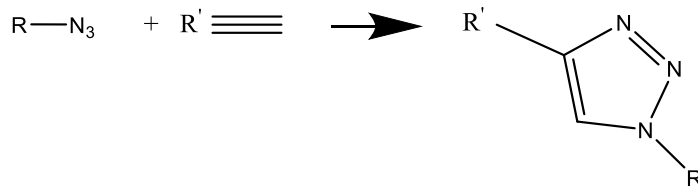
- Aşamalı reaksiyonlar olması
- Verimin oldukça yüksek olması
- Oksijen ve sudan etkilenmemesi
- Hazır yapı bloklarının birleştirilerek yapılması
- Gerekli maddelerin kolay bulunması
- Yan ürün oluşmaması ya da çok az oluşması
- Reaksiyonların çözücüsüz gerçekleşmesi
- Geniş kapsamlı olması
- Oluşan ürünlerin kolay saflaştırılması

Bir azit ile bir nitril ya da bir alkin grubunun birbirleriyle 1,3 – dipolar halkalanması ile oluşan reaksiyona klik reaksiyonu denir. Bu reaksiyon sonucunda 1,2,3 – triazol sentezlenir. Genelde polimerlerin eldesi için kullanılır.

### 2.1.1. Klik Reaksiyonları

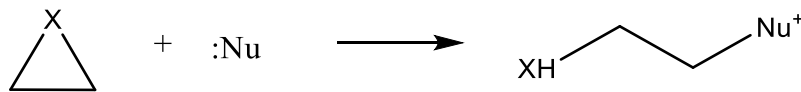
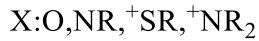
Klik kimyası; Halka katılmaları, Aldolsüz karbonil kimyası, Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar, Tiyol-en klik reaksiyonları olarak sınıflandırılmaktadır (Hein ve Ark.,2008).

Halka katılmaları; 1,3 – dipolar halka katılması olarak adlandırılır. Ayrıca hetero Diels Alder halka katılması da bu gruba girer. Diels-Alder tepkimesi konjuge  $4\pi$  elektronu bulunan sistemin farklı bir doymamış  $2\pi$  elektronu bulunan sistem ile tepkimesidir. Bu tepkimeler ile bir dienin, bir alken ile tepkimesinden siklohekzen türevleri oluşur. (Sustmann, 1980).



Şekil 2.1. 1-3 Dipolar halka katılması

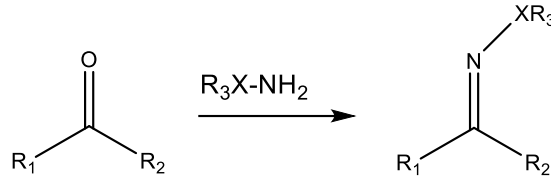
Nükleofilik halka açılmaları; epoksitler, aziridinler, siklik sülfatlar gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılmasını kapsar. (Çalışkan, 2015). Esterler, doymamış halkalı eterler ve laktonlar nükleofilik halka açılması ile polimerleşme yapabilir.



Şekil 2.2. Nükleofilik halka açılması

Aldolsüz karbonil kimyası ise aldol tipi olmayan hidrazonlar, tiyüreler, üreler, oksim eterler ve aminlerin oluşumunu içeren tepkimelerdir. Bu reaksiyonlar genelde kolay gerçekleşir ve yüksek termodinamikte itici güce sahiptir. Bu yüzden klik reaksiyonları sınıfına girer.

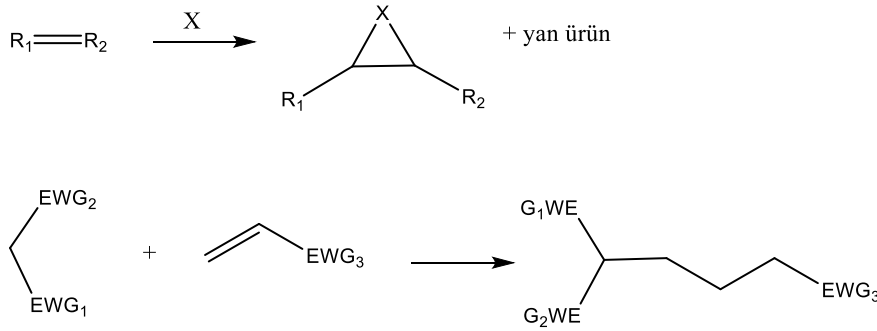
X:O,NR



Şekil 2.3. Non-aldol karbonil katılmaları

Karbon-karbon çoklu bağına katılma reaksiyonları; sülfonil halojen katılmaları, aziridasyon, epoksidasyon, aziridasyon, nitrosil halojen katılmaları, belirli Michael katılmalarını kapsar. En geniş kullanım alanına sahip olan sınıflandırmadır. Halka katılmaları, Cu (I) katalizli, 1,2,3 – triazoller oluşturmak için terminal alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3 – dipolar siklo katılmaları (HDC) en sık yapılanlarıdır.

X:O,NR,<sup>+</sup>SR,<sup>+</sup>NR<sub>2</sub>

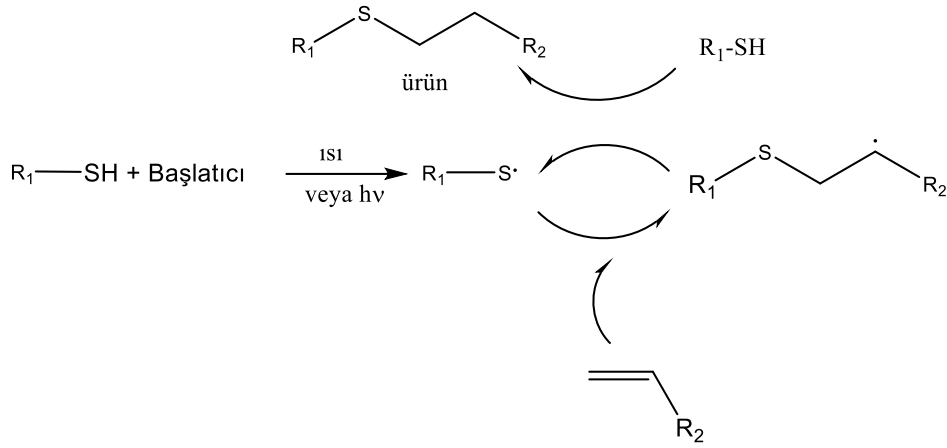


Şekil 2.4. Karbon-karbon çoklu bağına katılma tepkimeleri

Bu tez çalışmasında klik reaksiyonlarından tiyol-en klik reaksiyonları tercih edilmiştir.

### 2.1.1.1. Tiyol-en Klik Reaksiyonları

Alkenlerin tiyol ve tiyol grubu içerdiği bileşiklerle yaptığı bağlanma tepkimeleridir. Reaksiyonlar fotobaşlatıcı veya termal başlatıcı ile yapılır. Bunlar genelde akrilatlar ve akrilamidlerdir. Bu reaksiyonlar ortamdaki suya ya da oksijene duyarlıdır. Tiyol-en klik reaksiyonları hızlı ve yüksek verimle gerçekleşir. Çapraz bağlı tiyol-en klik polimerlerinin sentezinde tercih edilen tiyollere örnekler aşağıda verilmiştir. Şekil 2.5'te tiyol-en klik reaksiyon mekanizması görülmektedir (Durmaz, 2010; Çalışkan, 2015).



Şekil 2.5. Tiyol-en klik reaksiyonu mekanizması

Tiyol-en klik reaksiyonları üç basamaktan oluşur. Bunlar başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarıdır. UV ya da ısı ile tiyolün reaksiyonu başlama basamağıdır. Tiyol radikali ile yan ürünler oluşmaktadır.

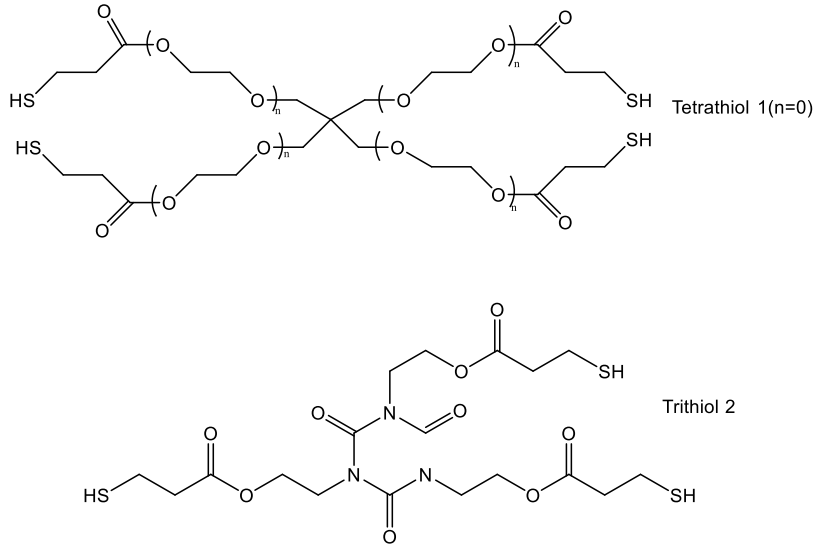
S-H bağı ısı ile tiyol radikallerini oluşturur. Bu radikal alkenle reaksiyona girer ve sentez bu şekilde ilerler. Sentez durdurulmak istendiğinde UV kapatılmalı, sıcaklık düşürülmeli ve durdurucu madde eklenmelidir.

Büyüme basamağı iki aşamalıdır. İlk basamakta  $-C=C-$  bağına tiyol radikali eklendiğinde ara ürün oluşur. Ara ürün olan radikalli tiyol, karbon radikaline ikinci molekül olarak anti-Markovnikov yönelmesiyle bağlanır.

Sonlanma tepkimeleri tipik radikal-radikal birleşme mekanizması ile oluşur. Reaksiyon durdurucu bu aşamada etki eder. Sıcaklık ve UV ışığı faktörleri devre dışı bırakılarak tepkime sonlandırılır (Durmaz, 2010).

Tiyol-en klik reaksiyonları yüksek enerji absorblarlar. Bu nedenle çok tabakalı cihazlarda ve yüzeyde desenleme gibi işlemlerde kullanımı oldukça uygundur. Ayrıca litografi, desenleme, esneyebilir ekran teknolojisi, lens teknolojisi, nanoteknoloji gibi alanlarda kullanılır. (Hoyle, 2010).

Tiyol türevli çapraz bağlayıcılar, UV ışınlarıyla yüzeyde çapraz bağlanmalar meydana getirir. Bu işlemde düşük maliyetli ve kolay üretilebilir olduğu için konjuge polimerler tercih edilir. Döner ve sprej kaplama yöntemleriyle bu polimerler ince filme uygulanır. Ancak birden fazla katmanlı cihazlarda homojen yüzey elde etmek zor olduğu için uygun değildir. Çapraz bağlanma yöntemiyle bu sorun giderilmiştir. Çapraz bağlanma yöntemiyle çok katmanlı cihazlara uygulanabilir. Çapraz bağlanmalar sırasında yan ve uç gruplardan çapraz bağlanmalar gerçekleştirilir ve bu şekilde yapıya farklı özellikler katılabilmektedir.



**Şekil 2.6.** Tiyol-en çapraz bağlanma tepkimelerinde kullanılan multifonksiyonel tiyoller (Hoyle ve ark, 2010).

## 2.1.2. Klik Kimyasının Uygulamaları ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar

### 2.1.2.1. Biyokonjugasyonda Uygulama

İki ya da daha çok molekül yeni bir kompleks oluşturmak için birbirlerine bağlanır. Oluşan yeni molekül, kendini oluşturan moleküllerin özelliklerini taşımaktadır.

Moleküler biyoloji ve kimya alanlarını kapsayan bir uygulamadır. Biyokonjugasyon uygulamaları, biyomolekül iskeletlerle sentetik basamakların kovalent bağlarla bağlanmasını içerir. Proteinler, radyoizotoplar, nükleik asitlerin ligandları, ve benzer uçların modifikasyonunu içermektedir (Singh, 1994) .

Modifiye DNA nın fonksiyonalitesi yüksek yoğunluktur. Alkin modifiye DNA'yı sentetik bir şekilde dekore eder. Klik kimyası ile gerçekleşen bu tepkimeler Carell ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir.

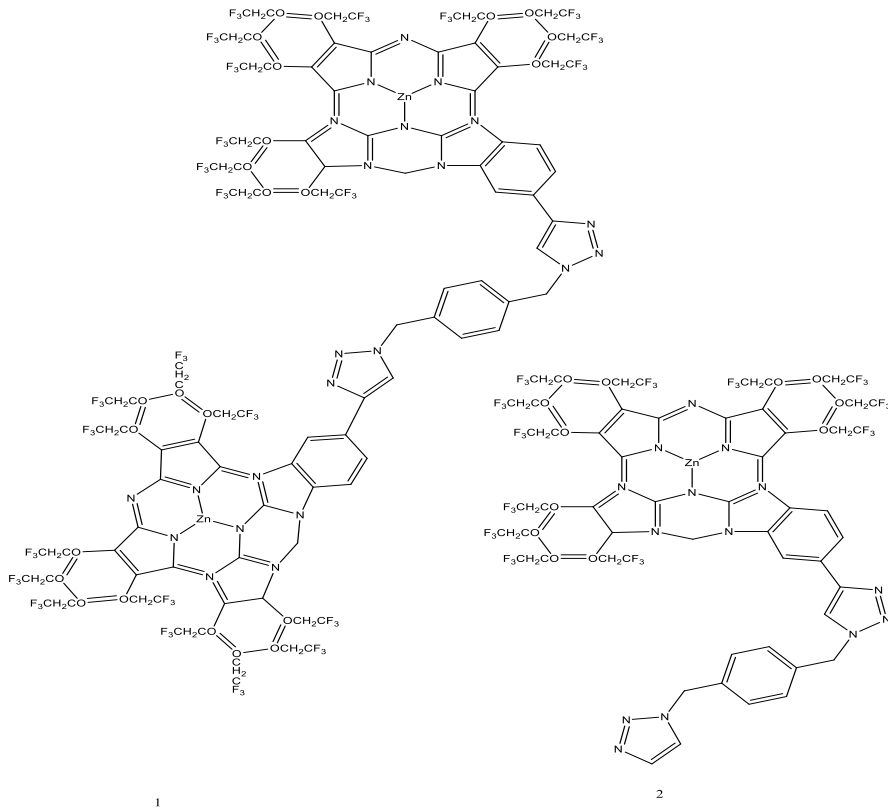
### 2.1.2.2. Malzeme Biliminde Uygulama

Dendrimerler özellikleri benzersizdir. Bu nedenle malzeme ve ilaç kimyasında oldukça sık kullanılmaktadır. Bu nedenle bu sentetik moleküller büyük ilgi görmektedir. Dendrimerler 25 yılı aşkın bir süredir sentezlenmektedir. Ancak bu molekülleri saflaştırmak oldukça zordur. Ayrıca saf olmayan ürünlerin kromatografik ayrımı oldukça uzun sürmektedir. Bu sorun Cu(I) katalizli klik kimyası ile bir nebze de olsa giderilebilir ( Moses ve Moorhouse, 2007).

### 2.1.2.3.Ftalosiyanimlerde Uygulama

Ftalosiyanimler katı film ya da çözücü içerisinde bulunurlar. Materyal biliminde güneş pilleri, sensörler ve optik filtrelerin agregasyon özelliklerinin önlenmesi oldukça güçtür. (Campidelli ve Ark, 2008)

Şekil 2.7’de görülen binükleer ftalosiyonin, Trifloroetoksi grupları içermektedir. Bu bileşik nonagresyon özelliğindedir. (Campidelli, 2008). Şekil 2.10 klik kimyası yöntemiyle asimetrik ftalosiyanimlere mononükleer çinko ftalosiyanim uygulanmasıyla oluşturulan bir ftalosiyanim türevidir. (Campidelli ve Ark, 2008).



Şekil 2.7. Mononükleer çinko ftalosiyanim

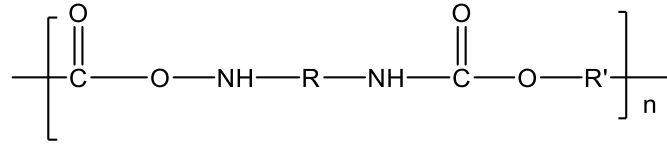
Nanotüp bazlı fonksiyonel yapıların eldesi zordur. Nonagresyon özellikteki ftalosiyanim ve mononükleer çinkonun yeni bir asimetrik ftalosiyanim türevinin elde edilmesi, klik kimyası ile gerçekleştirildiğinde bu durumu daha kolay hale getirilebilir. Aynı zamanda ftalosiyanimlerin, nanotüplere ve fullerenlere yatkınlığı nedeniyle karbon nanoyapılı ftalosiyanim bazlı fotovoltailer ile bazı elektronik cihazlara olan ilgi giderek artmaktadır.

## 2.2. Poliüretanlar

Poliüretanlar, morfolojik ve kimyasal yapılarından dolayı elastomerik, termoplastik ve termoset davranış gösteren polimerlerdir. (Engels vd, 2013:4).

1849' da üretan kimyası ile ilgili çalışmalara başlanmıştır. Bu çalışmaları il olarak ccWurtz ve Hoffman yapmıştır. Daha sonra Alman kimyacı Otto Mayer tarafından 1937 yılında poliüretanlar bulunmuş ve ticari kullanıma açılmıştır. Otto Bayer diizosiyanat ve poliesterdiolü reaksiyona sokarak poliüretanı icat etmiştir. İkinci dünya savaşı ile kauçuk gibi doğal kaynaklar giderek azalmıştır. Bu da fiberler, köpükler ve kaplamalarda poliüretanın kullanılmasına ortam oluşturmuştur. Poliüretanlar hem endüstriyel alanda hem de günlük hayatta sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Günlük yaşamda kullanılan birçok ürünün üretiminde poliüretanlar kullanılmaktadır. Poliüretanın tercih edilme sebeplerinin başında, sıvı monomerlerden düşük enerji ve kolay bir prosesle elde edilmesi yer almaktadır. Poliüretanlar sert termoset köpüklerden doğrusal elastomerlere kadar geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

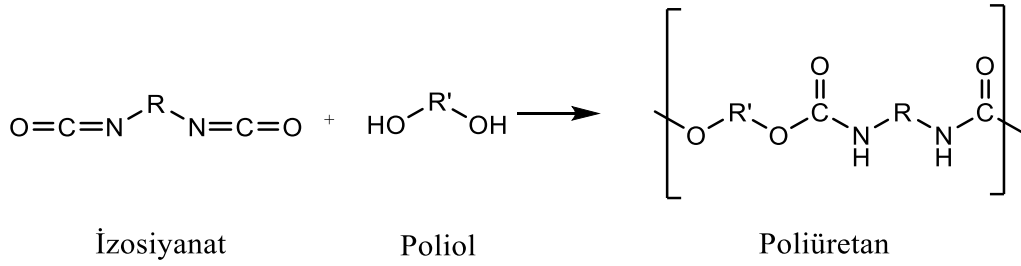


Şekil 2.8. Poliüretanın genel yapısı

Poliüretanlar, poliöl diizosiyanat ve polimerik izosiyanatların tepkimesi ile elde edilir. Poliöl ve diizosiyanatlar çok çeşitlidir. Bu nedenle çok çeşitli poliüretanlar elde edilebilir. Ancak poliüretanlar termoset yapılı olduğundan yeniden şekillendirilemezler. Sert köpükler, kaplamalar, dolgu malzemeleri gibi farklı formlarda bulunabilirler.

Poliölde bulunan OH gruplarındaki hidrojen atomları, -NCO daki azot atomlarına bağlanır. Reaksiyonda oluşan üretan grubuyla birlikte amid, üre ve eter gibi farklı fonksiyonel grupları da içerirler. Seçilen ana bileşenin türüne göre PU elastik ya da sert yapıda olabilir. Bu yapılarda izosiyanat sert segment, poliöl ise yumuşak segment kısmını oluşturur. Bunların farklı miktarlarda kullanımı oluşacak polimerin elastikliğini ve dayanıklılığını belirler.

Poliüretan sentezinde katalizörler ve farklı katkı maddeleri de kullanılabilir. Katkı maddelerinden bazıları çapraz bağlayıcı, pigment, dolgu maddesi ya da alev geciktiricilerdir.



**Şekil 2.9.** İzosiyanat ve polioliol reaksiyonu

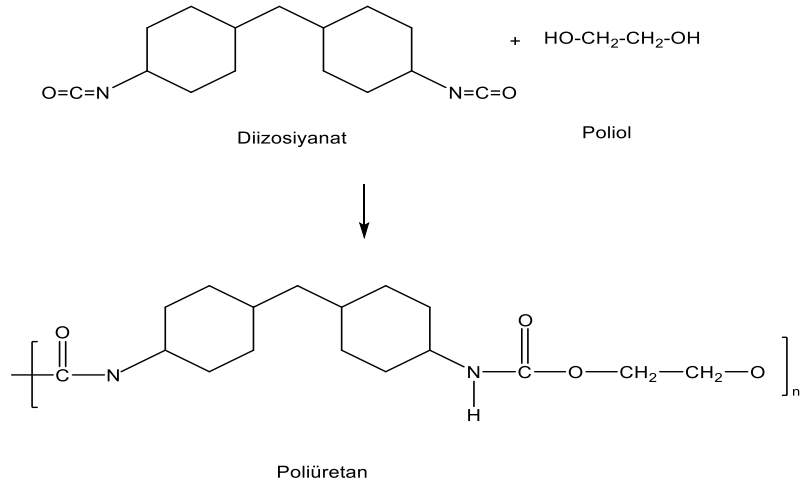
Poliüretanların yıllara göre kullanım alanları Tablo 2.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Poliüretanların yıllara göre kullanım alanları

1937	Prof Otto Bayer temel poliüretan formülünü elde etti.
1940	Sert köpük, ilk kez uçak endüstrisinde kullanılmaya başlandı.
1941	Metal, cam ve kauçuk malzemelerini birbirine bağlayıcı malzeme olarak endüstride aranan malzeme olarak kullanılmaya başlandı.
1948	Yalıtım malzemesi olarak bira fiçilerinde uygulamalar yapıldı.
1953	Sünger sanayinde kullanılmaya başlanmasıyla hızlı tüketim oluştu.
1960	Sandviç panel üretiminde poliüretan devri başladı.
1966	Ayakkabı endüstrisi poliüretan kullanmaya başladı.
1969	Otomobil parçalarında poliüretan tercih edilen ürün oldu.
1979	Binaların yalıtımında büyük çapta poliüretan kullanılmaya başlandı.

### 2.2.1. Poliüretanların Yapısı ve Bileşenleri

Yapısında üretan taşıyan (-NH-C-O-) yapıları poliüretan denir. Bir polioliol ve bir diizosiyanat tepkimeye sokulmasıyla oluşan yapılardır (Fink, 2018). Gerekli katkı maddeleri ve uygun katalizörler kullanılarak tepkimeler gerçekleştirilir.



**Şekil 2.10.** Poliüretanın genel oluşum reaksiyonu

Alev geciktiriciler, çapraz bağlayıcılar, şişirme maddeleri, yüzey aktif maddeler ve pigmentler poliüretan sentezi için kullanılan katkı maddeleridir. (Akindoyo vd, 2016: 114461).

### 2.2.1.1. İzosiyanatlar

Bünyesinde serbest NCO taşıyan poliollerle ekzotermik olarak reaksiyona giren kimyasallardır. İzosiyanatlar yapılarında buldukları NCO sayısına göre bilinir ve isimlendirilirler.

İzosiyanatlar aromatik ve alifatik olarak sınıflandırılırlar. Toluen diizosiyanat (TDI), ve metilen difenil diizosiyanat (MDI) en yaygın aromatik izosiyanatlardır. Alifatik ve sikloalifatik izosiyanatlardan ise 1-izosiyanato-3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetil-sikloheksan (izoforon diizosiyanat, IPDI), 4,4-diizosiyanato disikloheksilmetan (HMDI) ve 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI) en çok kullanılanlarıdır.

### 2.2.1.2. Polioller

Polioller, iki veya daha çok sayıda fonksiyonel hidroksil uçlara sahip olan monomerlerdir. (Yağcı, 2018: 7). Poliüretanların özelliklerini kullanılan polioller ile fonksiyonel uç sayısı ve dağılımı belirlemektedir.

Polioller molekül ağırlıklarına göre sınıflandırılabilirler. Molekül ağırlığı yüksek olan polioller (2000-10.000) esnek poliüretan sentezinde, molekül ağırlığı düşük olan polioller ise sert poliüretan sentezi için kullanılmaktadır. Polietilen glikol, polipropilen glikol, şeker alkolleri ve gliserin en sık kullanılan poliollerdendir.

MONOL	DİOL	TRİOL
TETRAOL	PENTOL	HEXOL

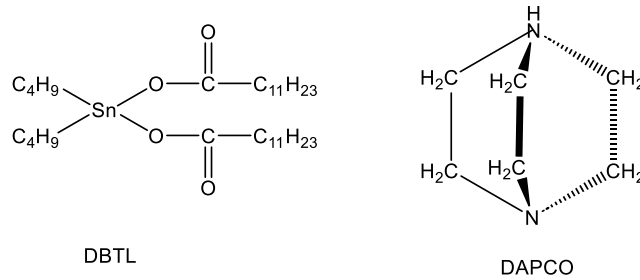
Şekil 2.11. Farklı sayıda hidroksil grubu bulunduran oligopoliollerin genel gösterimleri

### 2.2.1.3. Katalizörler

Katalizörler üretilen üretiminde tepkimenin hızını arttırmakla beraber zincirlerin uzamasına, büyümesine ve oluşacak ürünün özelliklerine de etki ederler. Katalizörler, toplam hammadde kütlelerinin % 0,1 ile % 0,5 'i kadarı kullanılmaktadır. Fazla kullanılması ürünün viskozitesini etkilediği için olumsuzluklara yol açmaktadır.

Poliüretan katalizörleri, amin bileşikleri ve metal kompleksleri olarak iki sınıfa ayrılabilir. Amin katalizörleri genelde tersiyer aminlerden oluşmaktadır.

Dimetilsikloheksil amin (DMCHA), 1,4-diazabisiklo [2.2.2]oktan (DABCO), dimetil etanol amin (DMEA), , tridietilendiamin (TEDA), trietil amin (TEA), başlıca kullanılan amin katalizörleridir (Keskin, 2008).



Şekil 2.12. DBTL ile DABCO'nun kimyasal yapısı (Türel, 2013: 18).

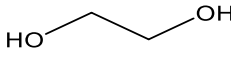
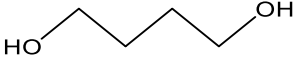
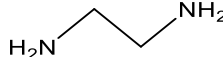
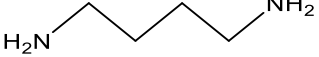
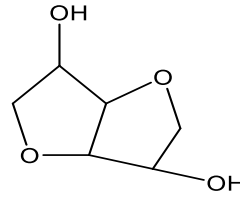
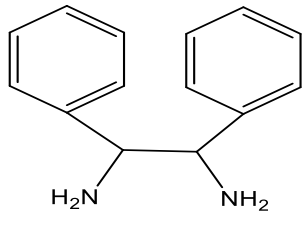
Kurşun, bizmut, kalay, çinko ya da civa kompleksleri kullanılan metaller arasındadır. Civa karboksilatlar katalizör olarak kullanıldığında kaplama ve elastomer üretiminde daha verimli sonuçlar elde edilmektedir. Fakat civalı kompleksler toksik maddeler olduğu için diğer

metal katalizörler tercih edilmektedir. Sentezlenecek polimerin istenilen özelliğine göre katalizör seçimi yapılır.

#### 2.2.1.4. Zincir Uzaticılar

Zincir uzaticılar, iki veya daha çok aktif fonksiyonel uç içeren küçük molekül kütleli bileşiklerdir. (Yağcı, 2018: 7). Hidroksil ya da amin fonksiyonel gruplarını içerirler. Zincir uzaticılar yoğunluğu ve molekül ağırlığını kontrol altında tutmak için kullanılır. Bunun yanı sıra zincir uzaticılar türüne göre poliüretanın kimyasal ve ısı dayanıklılığını da belirler. Diamin bileşikleri ile elde edilen ürünler, diol bileşikleri ile elde edilenlerle kıyaslandığında fiziksel özellikler bakımından daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. (Gogolewski, 1989: 757). Aromatik zincir uzaticılarla elde edilen poliüretanlar, alifatik yapılara göre daha serttirler. En çok kullanılan zincir uzaticılar Tablo 2.2’de yer almaktadır.

**Tablo 2.2.** Poliüretan sentezinde en çok kullanılan zincir uzaticıların kimyasal yapıları (Yağcı,2018: 8 ).

Monomer Adı	Kimyasal Yapı
Etilen Glikol	
1,4-Bütandiol	
Etilendiamin	
Bütandiamin	
İzosorbitdiol	
Difeniletildiamin	

### **2.2.1.5. Köpürtme Ajanları**

Köpürtme ajanları, maddeyi köpük haline getirir. Bu yapılar poliollerin içerisine karıştırılır. Yapının köpük halinde bulunması poliüretanın hafif olmasını sağlamanın yanında yalıtım özelliği de katar.

Poliüretan köpükleri reaksiyona su eklenmesiyle elde edilir. Reaksiyon esnasında izosiyanat molekülleri su ile reaksiyona girer ve amine dönüşür. Bu sırada karbondioksit gazı açığa çıkar. Fakat karbondioksit sistemi terk edemez. Polimer yapı içinde hapsolür ve köpük oluşturur. Alkoller ve eterler de köpürtme ajanı olarak kullanılmaktadırlar.

### **2.2.2. Poliüretanların Genel Özellikleri**

Poliüretanların genel özelliklerini polimerin omurga yapısı belirler. Poliüretanların rijit, mukavemet ya da esneklik gibi özellikleri, yüksek değerlere sahip olacak şekilde uyarlanabilirler.

- Poliüretanlar darbelere karşı oldukça dirençlidir. Düşük sıcaklıklarda dahi çatlamalara, kırılmalara, yırtılmalara ve şişmelere karşı dayanıklıdırlar.
- Poliüretanlar; madencilik, gaz ve petrol endüstrilerinde aşınmaların ciddi problem olan farklı uygulamalara aşınma direnciyle çözüm üretmektedir. Laboratuvar testleri ve saha uygulamalarında da birçok maddeye göre önemli bir aşınma avantajı göstermektedir.
- Poliüretanların döküldüğü düşük basınçlı kalıplar, genellikle daha ucuzdur. Poliüretanlar, karmaşık kalıpların boşluklarını presler veya yüksek basınçlı kalıplar olmadan doldurabilir.
- Poliüretanlar, gerilmeye ya da sıkıştırılmaya oldukça dayanıklıdırlar. Ağır yükler altında şekil değiştirebilirler. Yük ortadan kalktığında ise tekrar eski hallerine dönerler.
- Takım maliyetleri uygun ve teslim süreleri kısadır. Bu nedenle poliüretanlar tek kullanımlık parçalar ve prototipler ya da yüksek hacimli yinelenen üretim çalışmalarında tercih edilir.

### **2.2.3. Poliüretanların Çeşitleri ve Uygulama Alanları**

Poliüretanların oldukça geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Özellikle termal ve mekanik özellikleri sebebiyle birçok sektörde tercih edilmektedir. Kullanım alanlarına göre poliüretanlar dört ana gruba ayrılırlar.

#### **2.2.3.1. Poliüretan Köpükler**

Poliüretan köpükler iki kısımda incelenebilir. Bunlar sert ve esnek poliüretan köpüklerdir. Esnek olan yapılar, sağlam, düşük yoğunluklu ve dayanıklıdır. Otomobil koltukları, yataklar, oturma gruplarında tercih edilir. Ayrıca HR (High Resilience) poliüretan köpükler, visko (hafızalı) yastık ve yatak ile ofis koltuğu üretiminde kullanılır.

Rijit olarak isimlendirilen sert poliüretan köpükler de sıkışmaya karşı dirençli, ısıya karşı yalıtımlı ve su emmeyen malzemelerdir. Isı yalıtımı ve hava geçirmezlik özellikleri vardır. Bu sebeple levha sandviç panel ve boru kesitleri olarak, binalarda ve soğutucularda ısı izolasyon malzemesi olarak kullanılır. Sprey poliüretan köpük ise inşaat alanlarında püskürtme yoluyla kullanılır. Poliüretanlar yangın engelleme özelliğine sahiptir. Binaların yangına karşı dayanıklı olmasını sağlar. Bunun yanı sıra mobilya sektöründe de ahşap taklidi dekorasyon ürünlerinde kullanılmaktadırlar.

### **2.2.3.2. Poliüretan Elastomerler**

Poliüretan elastomerler, çok dayanıklıdırlar ve aşınmaya karşı yüksek dirence sahiptirler. Bu sebeple çözücü ve kimyasallardan etkilenmezler. Mühendislik malzemeleri, ağır vasıta tekerlekleri, silindir, dişli gibi malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Ayakkabı üretiminde de oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Düşük sıcaklıklarda eğilip bükülme özelliklerinden ve boyanabilir oldukları için otomotiv sektöründe siperlik ve çamurluk uzantıları üretiminde tercih edilirler.

### **2.2.3.3. Poliüretan Fiberler**

Poliüretan fiberler (lifler), hafif, esnek ve sağlamdırlar. Genelde mayo ve deniz giysisi yapımında kullanılırlar.

### **2.2.3.4. Poliüretan Kaplamalar**

Poliüretan kaplamalar, darbelere ve aşınmalara karşı dayanıklıdırlar. Bu yüzden dans ve jimnastik salonlarında yer kaplaması olarak, denizcilik, otomotiv ve havacılık malzemelerinde kullanılırlar.

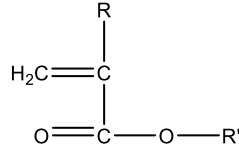
## **2.3. Akrilatlar**

Akrilik asit ve bu asidin türevlerinin tuz, ester ya da konjuge baz formundaki ürünlere akrilat adı verilir. Akrilat monomerler polimerleşerek vinil polimerleri oluştururlar. En çok kullanılan akrilat bileşik grubu metakrilatlardır. Metakrilatlar; bir ester grubuyla bağlantılı olan ve iki karbon atomunun birbirine bağlandığı vinil grupları içerir (Fink, 2018). Akrilatların en önemli fonksiyonel grubu vinil gruplarıdır. Bunun başlıca sebebi polimerleşmeye uygun olmasıdır.

Akrilatlar, yüksek darbelere karşı dayanıklı yapılardır. Isı ve yağ dirençleri yüksek ve şeffaf bileşiklerdir. Yapılarında çift bağ bulunmaz. Bu özelliği, dış etkilere ve ozona karşı dayanıklı olmalarını sağlar. Camsı geçiş sıcaklıkları oda sıcaklığından daha düşüktür.

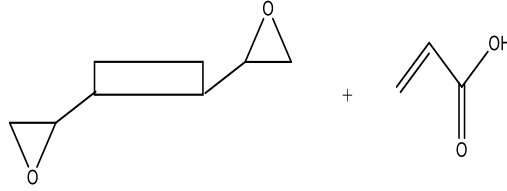
Etilen-metil akrilat, etil akrilat, metilmetakrilat, kloroetil vinil eter, hidroksietil akrilat (HEA), hidroksietil metakrilat (HEMA) en yaygın akrilat monomerlerdir. Akrilik asitler, uygun katalizörler kullanılarak alkollerle tepkimeye sokulur ve akrilat polimerleri elde edilir. Akrilatlar metakrilatlara göre daha hızlı polimerleşirler.

Akrilatların yapısı Şekil 2.13'te gösterilmektedir. R grupları akrilatlar için hidrojen atomunu, metakrilatlar içinse metil grubunu göstermektedir.

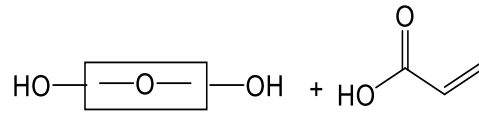


Şekil 2.13. Temel Akrilat Yapısı

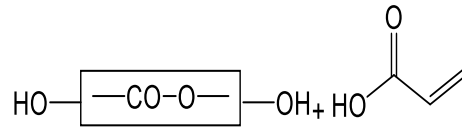
Akrilatlar kimyasal yapılarına göre dört gruba ayrılırlar. Bunlar; epoksi akrilatlar, poliester akrilatlar, polieter akrilatlar, poliüretan akrilatlardır. Şekil 2.14'te akrilat çeşitleri ve kimyasal yapıları gösterilmiştir.



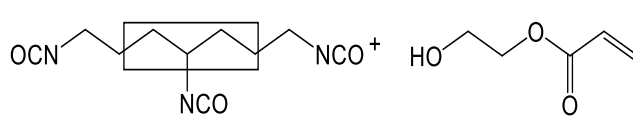
**Epoksi Akrilat (EA)**



**Polieter Akrilat (PO)**



**Poliester Akrilat (PE)**

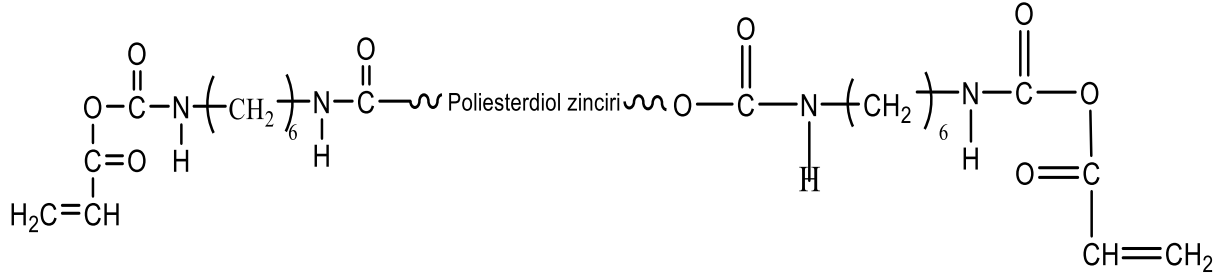


**Üretan Akrilat (UA)**

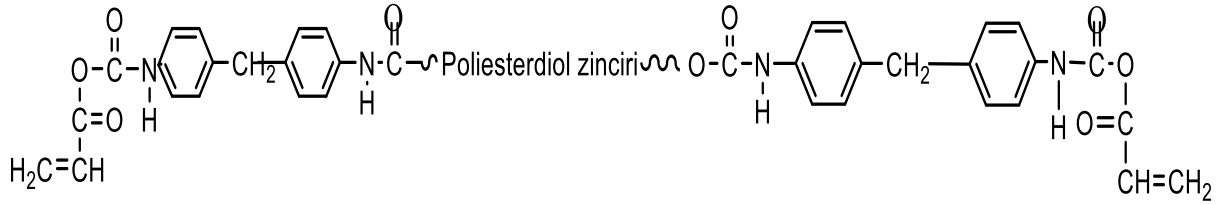
Şekil 2.14. Akrilat Çeşitleri

### 2.3.1. Poliüretan Akrilatlar

Üretan akrilatlar; hidroksialkil akrilatların izosiyanatla sonlandırılmış prepolimerlere adisyon reaksiyonuyla elde edilir. Şekil 2.15'te aromatik ve alifatik üretan akrilat örnekleri verilmiştir.



Alifatik Üretan Diakrilat Oligomeri

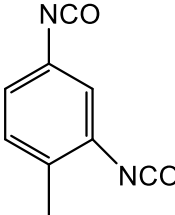
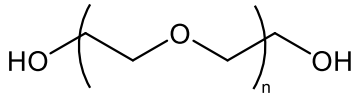
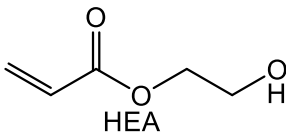
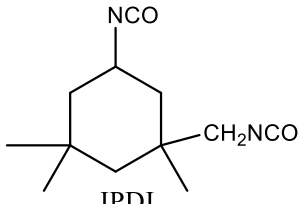
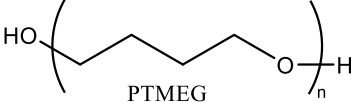
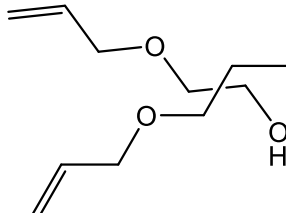
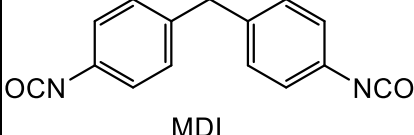
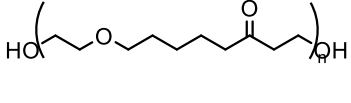
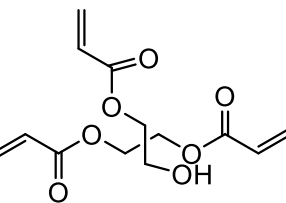
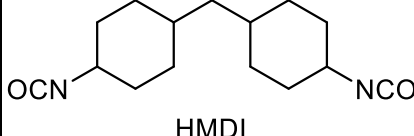
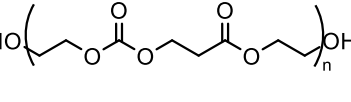
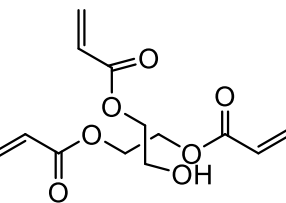
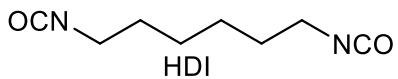
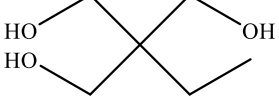


Aromatik Üretan Diakrilat Oligomeri

Şekil 2.15. Alifatik ve Aromatik Üretan Akrlat örnekleri

Üretan akrilatlar, kullanılan izosiyanatın özelliğine göre aromatik ve alifatik olarak ikiye ayrılırlar. Toluen diizosiyanat ile sentezlenen poliüretan akrilatlar aromatik, izofron ile sentezlenen poliüretan akrilatlar da alifatik poliüretan akrilatlar örnek verilebilir. Şekil 2.16'da poliüretan yapısında kullanılan monomere örnekler verilmiştir.

Poliüretan akrilatlar üç boyutlu ağ yapıdadırlar. Katıldıkları malzemeye esneklik, sertlik ve aşınmaya karşı direnç kazandırırılar. Bu özellikleri havacılık, otomotiv, kompozit cihazlar ve kaplama sektöründe tercih edilmelerine sebep olur. Oligoster bazlı poliüretan akrilatlar, oligoeter bazlı poliüretanlara göre daha yüksek sertlik, reaktiflik ve çözücü direncine sahipken daha düşük sararma eğilimine sahiptir. (Glöcker vd, 2008: 62). Oligoeter bazlı ve aromatik diizosiyanatlar ile sentezlenen poliüretan akrilatlar en sert olanlarıdır.

Diizosiynat	Poliol	Akrilat Sonlandırıcı
 <p>TDI</p>	 <p>PEG</p>	 <p>HEA</p>
 <p>IPDI</p>	 <p>PTMEG</p>	 <p>TMPDE</p>
 <p>MDI</p>	 <p>PCL</p>	 <p>PETA</p>
 <p>HMDI</p>	 <p>PCDL</p>	 <p>PETA</p>
 <p>HDI</p>	 <p>TMP</p>	

Şekil 2.16. Üretan Akrilat Bileşenleri

### 2.3.2. Silan Temelli Poliüretanlar

Silan, kimyasal olarak organosilan olarak bilinen bir bileşiktir ve genellikle silisyum atomu ile bir veya daha fazla organik grup arasında bağ kuran bir bileşik ailesini ifade eder. Silanlar, silisyum atomunun karbonla bağlantı kuran alkil veya aril grupları taşıdığı moleküllerdir. Silanda bulunan silisyum atomu, organik gruplarla (genellikle metil, etil, fenil gibi) bağ yapar ve bu bağlar, silanın özelliklerini ve kullanım alanını etkiler. Silanlar, özellikle yüzey modifikasyonu, su itici (hidrofobik) kaplamalar ve bazı polimerlerin yapısal bileşenleri olarak yaygın şekilde kullanılır.

Silan temelli tiyol, kimyada, silan (silisyum) ve tiyol (-SH grubu) arasındaki bir bileşiği ifade eder. Bu tür bileşiklerde, bir silan molekülü, bir veya daha fazla tiyol grubu ile bağlanmış

olur. Silan temelli tiyoller, genellikle organik silan bileşiklerinde tiyol grubu eklenmesiyle elde edilen bileşiklerdir.

Tiyol grubu (-SH), çok aktif bir reaktif grubu olduğundan, silan temelli tiyoller, kimyasal sentezde veya biyolojik sistemlerde kullanılan reaktif bileşiklerdir. Özellikle biyomoleküllerle etkileşimlerde, bu tür bileşiklerin kullanımı yaygındır.

Silan temelli tiyoller, polimerizasyon reaksiyonlarında veya kompozit materyallerin üretiminde de kullanılabilir. Tiyol gruplarının yüksek reaktivitesi, çeşitli polimerlerle bağlanmalarını ve kompozit materyallerin özelliklerini iyileştirmelerini sağlar. Bu tiyollerle elde edilen silan temelli poliüretanlar, özellikle inşaat ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan bir poliüretan sistemidir.

Silan poliüretanlar ise poliüretan ve silan bileşiklerinin kimyasal reaksiyonu sonucu elde edilen özel bir polimer türüdür. Diizosiyanat ve poliollerin arasında gerçekleşen reaksiyon ile elde edilen poliüretanların üretimi tamamlandıktan sonra, silan gruplarının eklenmesi için uygun bir silan bileşiği (amino silan veya metoksi silan) kullanılır. Silan grubu poliüretan zincirine kovalent bağlarla bağlanır. Bu basamak, poliüretan moleküllerine silan fonksiyonel gruplarının eklenmesini sağlar. Silan grupları, suya ve nemli ortamlara maruz kaldığında hidrolize olur ve silanol grupları oluşturur. Bu reaksiyon, silan gruplarının birbirine bağlanarak daha büyük polimer yapıların oluşmasına yol açar. Bu, poliüretan malzemenin çapraz bağlanmasına ve mekanik özelliklerinin artmasına neden olur. Silan poliüretanlar, genellikle ısıtma, nem veya kimyasal kürlenme ajanları ile kürlenir. Bu işlem malzemenin son sertliğini ve dayanıklılığını belirler.

Silan temelli poliüretanların klasik poliüretanlara göre çeşitli avantajları vardır. Bunlardan bazıları suya dayanıklılık, uv dayanıklılığı, kimyasal dayanıklılık, esneklik, hızlı sertleşmedir. Silan temelli poliüretanlar bu özelliklerinden dolayı izolasyon ve yalıtım, kaplama ve boya, otomotiv ve endüstriyel uygulamalar ve zemin kaplamalarında kullanılmaktadırlar.

#### **2.4. UV Kürlenme**

Geleneksel kaplama yöntemi, yüzeylerin korunması, dekorasyonu ve sağlamlığının artırılması amacıyla kullanılan, solvent ya da sıvı kaplama malzemelerinin uygulanıp, hava ya da ısı ile kurutulup sertleştirildiği bir kaplama türüdür. Geleneksel kaplama yöntemi vernikleme, boyama ve lak uygulamalarıyla yapılmaktadır. Bu kaplama türü ahşap, plastik, metal gibi çeşitli yüzeylere uygulanabilir. Genellikle daha pürüzsüz, esnek ve dayanıklı kaplamalar sağlamaktadır (Bauer ve Ark, 2007).

UV kürleme, ultraviyole ışınlarının kullanılarak bir malzemenin veya bileşigin sertleştirilmesi işlemidir. Bu yöntem, genellikle sıvı haldeki reçinelerin veya boyaların, UV ışınlarıyla hızla katılaşmasını sağlamak için kullanılır. UV kürleme, bir fotobaşlatıcı (ışıkla aktive olan bir kimyasal bileşik) içeren bir malzemenin UV ışığına maruz bırakılmasıyla gerçekleşir. UV ışını fotobaşlatıcıyı aktive eder ve bu da kimyasal bir reaksiyon başlatarak malzemenin hızlı bir şekilde polimerleşmesine (sertleşmesine) neden olur. Bu süreçte kullanılan malzemeler genellikle sıvı reçineler, boyalar veya kaplamalar olabilir (Li ve Ark, 2005).

UV kürleme, özellikle endüstriyel uygulamalarda, hızlı işlem süreleri ve yüksek verimlilik sağladığı için oldukça popülerdir. Başlıca kullanım alanları; baskı endüstrisi, otomotiv ve elektronik sanayi, inşaat ve yapı malzemeleri, ambalaj ve etiketleme ve dış hekimliğidir.

Geleneksel kaplama ile UV kürleme arasındaki farklar; Sertleşme ve kurutma yöntemi, Kuruma süresi, çevre dostu olma, malzeme ve performans, uygulama ve işlem süreci, uygulama alanları ve maliyet olarak incelenmiştir.

Geleneksel kaplama yönteminde kaplama malzemeleri ya da boyaları kurutmak için genellikle hava kullanılır. Bu yöntemde çoğu zaman solventler (çözücüler) kullanılır. Kaplama malzemesi havada buharlaşarak kurur. Bu süreç ortam koşullarından etkilenebilir ve biraz zaman alabilir.

UV kürleme kaplamalarında, ultraviyole ışınları kullanılarak kaplama malzemesi hemen sertleşir. Kaplama malzemesinde bulunan özel fotoinitiatörler, UV ışınları ile hemen aktive olur ve hızlı bir kimyasal tepkime başlar. Bu nedenle kaplama yüzeyi hemen sertleşir.

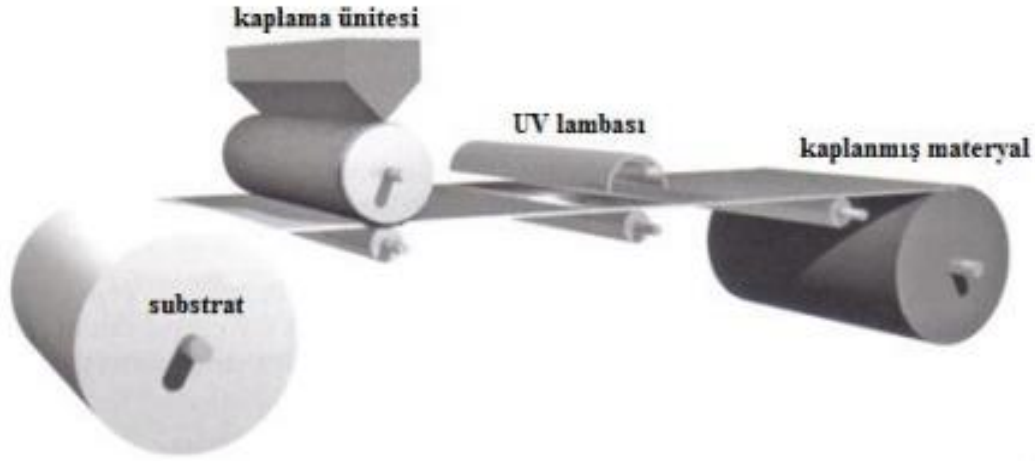
Geleneksel kaplamanın süresi genellikle uzundur. Çünkü çözücünün buharlaşması ya da kimyasal tepkimenin tamamlanması zaman alır. UV kürleme kaplamaları ise saniyeler içinde tamamlanabilir. Buda üretim sürecini büyük ölçüde hızlandırır. Kaplamalar UV ışınına maruz kaldığı andan itibaren sertleşir.

Geleneksel kaplama sistemlerinde kullanılan çözücüler çevreye zararlı maddeler yayabilir ya da hava kirliliğine neden olabilir. UV kürleme kaplamaları, çözücü içermediği için çevre dostudur ve uçucu organik bileşik emisyonlarını minimuma indirir.

Geleneksel kaplama malzemeleri oldukça esnektir ancak dayanıklılığı azdır. Yine çözücü içermesi sebebiyle kabarma, kuruma sırasında deforme olma gibi sorunlarla karşılaşılabilir. UV kürleme kaplamaları ise daha dayanıklı yapıya sahiptirler. Sert ve aynı

zamanda çizilmeye karşı dirençlidirler. Ayrıca sertleşme işlemi hızlı yapıldığı için elde edilen yüzey daha sağlamdır.

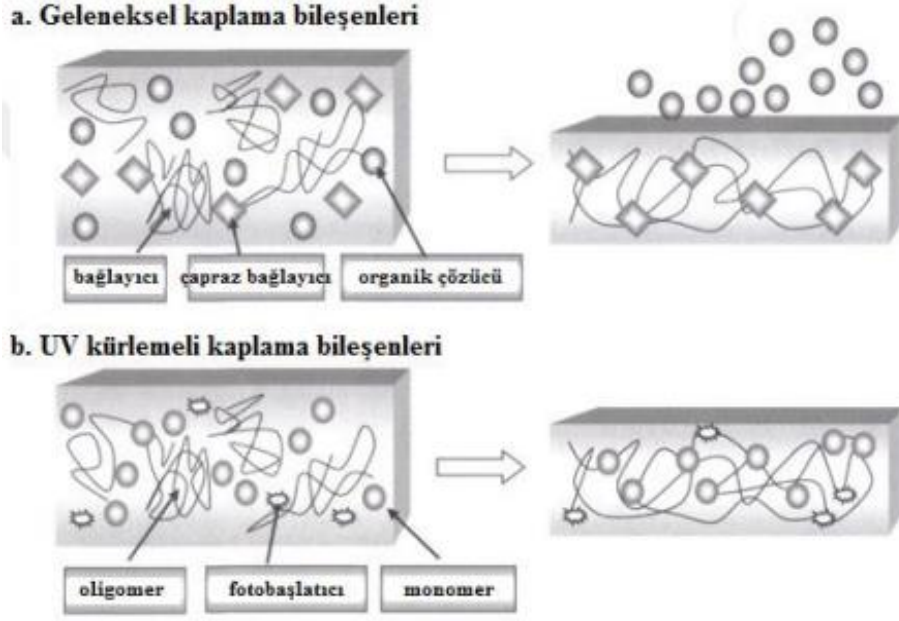
Geleneksel kaplama genelde fırça, spreya ya da rulo kullanılarak yapılır. Kuruma süresine göre de beklenmesi gerekir. UV kaplamaları daha otomatik bir süreçtir. Uygulamanın ardından UV ışığına maruz bırakılarak kısa sürede sertleşmesi sağlanır. Buda otomasyonun daha verimli kullanılmasını sağlar. Şekil 2.17’de endüstriyel uygulamalarda kullanılan ağ beslemeli UV kaplama ünitesinin şeması görülmektedir (Glöcker vd., 2008).



Şekil 2.17. Ağ Beslemeli UV kaplama Ünitesi ( Glöckner vd ., 2008: 18).

Geleneksel uygulamanın alanı oldukça geniştir. Genelde mobilya, ahşap, plastik ve metal yüzeylere uygulanabilir. UV kürleme kaplamaları, genelde hızlı üretim süreçlerinin ve yüksek performansın gerektiği uygulamalarda kullanılır. Elektronik, otomotiv, ambalaj ve dekoratif yüzeylerde tercih edilen bir uygulamadır.

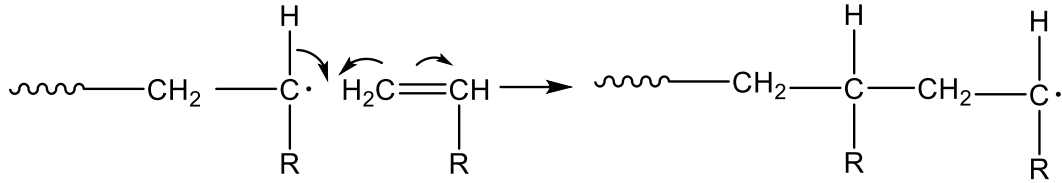
Geleneksel kaplamanın malzemelerinin fiyatları genelde düşüktür. Uzun kuruma süresi ve çözücü kullanımı maliyeti artırabilir. UV kürleme sistemlerinde kullanılan ekipmanların maliyetleri yüksektir. Ancak işlem süresinin kısa olması ve az çözücü kullanılmasından dolayı maliyet düşebilir.



Şekil 2.18. Geleneksel Kaplama ile UV Kürleme Arasındaki Farklar

#### 2.4.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

UV ışınları kullanılarak, özel kaplama malzemelerinin kısa sürede sertleştirilmesi işlemine UV kürleme denir. Bu teknoloji boya, vernik, mürekkep gibi malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. UV kürleme, kimyasal bir tepkime ile gerçekleştirilir. Bu tepkime UV ışınları ile başlatılır. UV ışınları ile kürlemenin çalışma prensibi; fotoinitiatörlerin kullanımı, radikalik reaksiyonu başlatma ve polimerleşme reaksiyonlarının gerçekleşmesine dayanır.



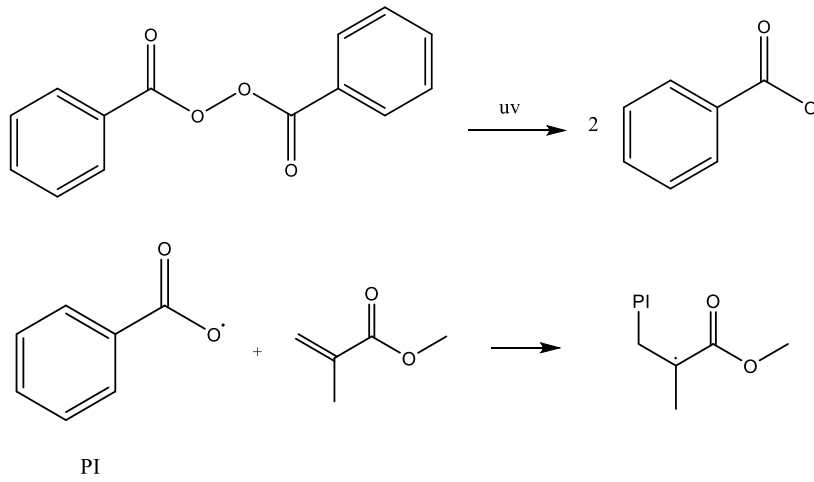
Şekil 2.19. Serbest Radikal Polimerizasyonu Mekanizması (Alay, 2010: 27)

Işık ile aktive olan ve bu aktivasyon sonucu kimyasal bir tepkime başlatan bir bileşiktir. UV kürleme sistemlerinde ışık enerjisiyle bir malzemedeki monomerlerin ya da oligomerlerin polimerleşmesini sağlarlar. Fotoinitiatörler UV ışığını emdiklerinde kimyasal bir değişim geçirerek reaktif radikal ya da iyonlar oluşturur. Bu radikaller malzemenin polimerizasyonunu başlatır. UV ışığı tarafından başlatılan serbest radikal reaksiyonu, monomerlerin birbirine bağlanmasını ve büyük, çapraz bağlı polimer zincirlerinin oluşmasını sağlar. Bu polimerleşme, malzemenin sertleşmesini ve daha dayanıklı hale gelmesini sağlar. Bu süreç malzemenin yüzeyinden derinliklerine kadar hızlıca yayılır. Böylece kaplama malzemesi hızla sertleşir.

Yapısında bir ya da birden fazla sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunduran atom veya atom gruplarına serbest radikal denir. Yüklü olamayan radikaller ortaklanmamış elektron bulundurdukları için oldukça aktif ve yüksek enerjilidirler. Hızlı bir şekilde reaksiyona girdikleri için ömürleri kısadır.

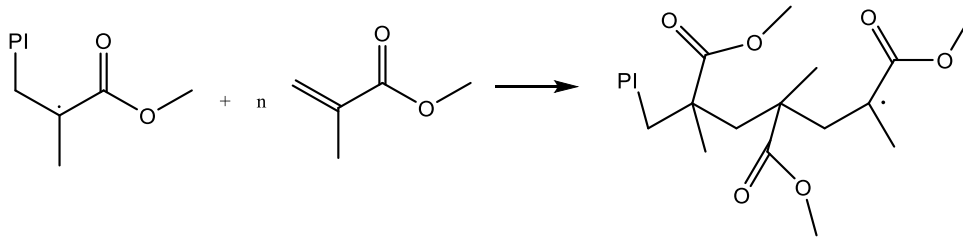
Serbest radikal polimerizasyonları üç basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar başlama, büyüme ve sonlanma şeklindedir.

Başlama basamağında UV ışını fotobaşlatıcıyı (PI) aktive eder. Fotobaşlatıcı ise başlangıç radikalleri oluşturur. Başlangıç radikalleri,  $\pi$  bağı içeren monomerlerin çift bağlarına katılır. Bu şekilde yeni radikaller oluşur.



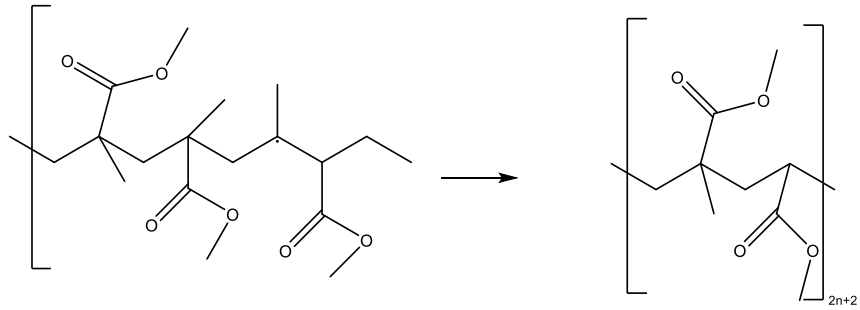
Şekil 2.20. Başlangıç Radikali Oluşumu (Gacal,2015: 10)

Büyüme basamağında monomer molekülleri ile radikaller arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Aktif radikalik merkezlere monomerlerin bağlanması ile polimer zinciri büyümektedir (Alay, 2010: 28).



Şekil 2.21. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Zincir Büyüme Basamağı

Reaktifliklerini kaybeden aktif polimer zincirleri sonlanma basamağında ölü polimer zincirlerine dönüşür.



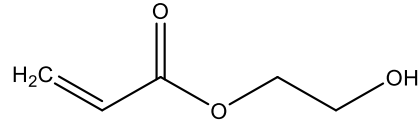
Şekil 2.22. Radikal Polimerizasyonunun Sonlanma Basamağı

### 3.MATERYAL VE METOD

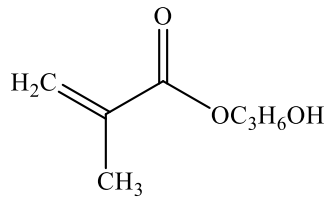
#### 3.1.Materyal

##### 3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

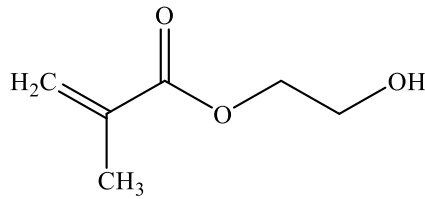
**HEA:** Hidroksietil akrilat (Sigma Aldrich, saflık %98, molekül kütlesi: 116,12g/mol)



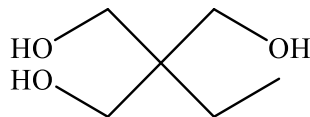
**HPMA:** Hidroksipropil metakrilat (Sigma Aldrich, saflık %98, molekül kütlesi: 144,17g/mol)



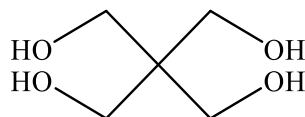
**HEMA:** 2-Hidroksietil metakrilat (Sigma Aldrich, saflık %98, molekül kütlesi: 130,14g/mol)



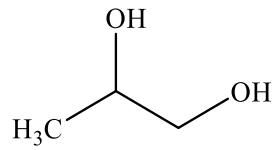
**TMP:** Trimetilolpropan (Sigma Aldrich, saflık %98, molekül kütlesi: 134,17g/mol)



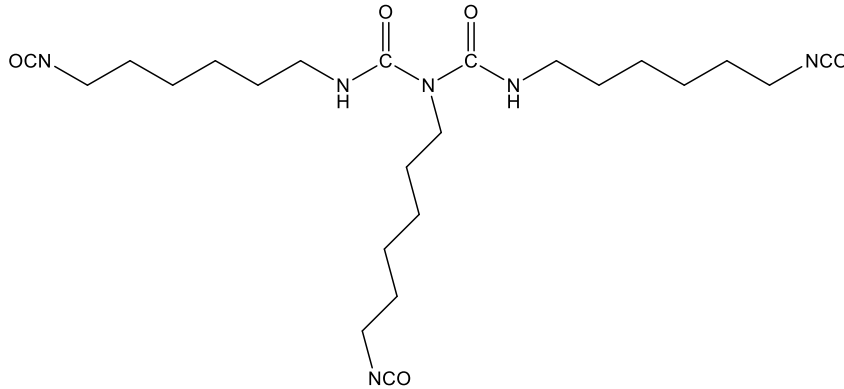
**PENTA:** Pentaeritritol (Sigma Aldrich, saflık % 98, molekül kütlesi: 136,15g/mol)



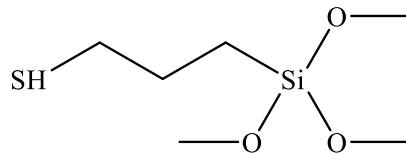
**PG:** Propilen glikol (Sigma Aldrich, saflık %99, molekül kütlesi: 76,09g/mol)



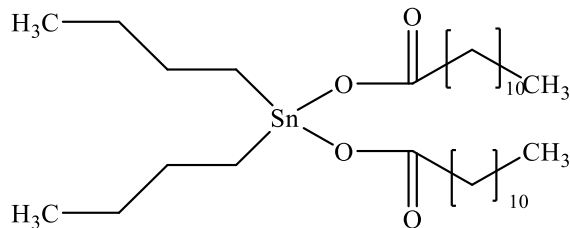
**HDI:** Hekzametilen diizosiyanat biüret (DYO boya fabrikasından temin edilmiştir. %19,6 NCO içerir.)



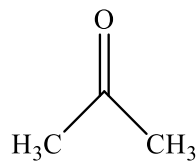
**MPTMS:** 3-(Merkaptopropil)trimetoksisilan. (Sigma Aldrich, saflık %95, molekül kütlesi: 196,37g/mol)



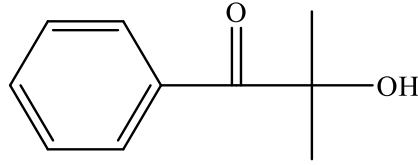
**DBTDL:** Dibütiltin Dilaurat. (Sigma Aldrich, %18,5 Sn içerir. Molekül kütlesi: 631,56g/mol)



**ASETON:** (Sigma Aldrich, saflık%99,8 molekül ağırlığı: 58,08g/mol)



**DAROCUR 1173:** 2-Hidroksi-2-metil-propiofenon. (Sigma Aldrich, saflık %99, molekül ağırlığı: 164,2g/mol)



### 3.1.2.Kullanılan Aletler ve Cihazlar

**Perkin Elmer LR 64912C FT-IR Spektrofotometresi:** 4000-650 $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ölçüm yapabilen cihazdır. Sentezlenen silan temelli poliüretan akrilatların UV ile kürlenmesinden sonra elde edilen ürünlerin IR spektrumlarının ölçülmesi ile kullanılmıştır.

**EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG Cihazı:** Elde edilen numunelerin termal gravimetrik grafikleri EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı ile çizilmiştir. Ölçümler 10°C /dk ısıtma hızı ile 1000°C ye kadar ısıtılarak kuru hava atmosferinde yapılmıştır.

**Perkin Elmer DSC 6000 Cihazı:** UV ile kürlenmiş poliüretan akrilat reçinelerin  $T_g$  değerleri DYÖ Boya Fabrika Sanayi ve Ticaret A.Ş.' nde bulunan Perkin Elmer DSC 6000 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızı ile -50°C 'den 150°C' ye kadar ısıtma yapılarak değerler belirlenmiştir.

**Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı:** Elde edilen ürünlerin parlaklık ölçümleri Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler DYÖ Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş de bulunan cihazlarla yapılmıştır.

**Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı:** Elde edilen numunelerin temas açısı değerleri Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler DYÖ Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş de bulunan cihazlarla yapılmıştır.

**ZEISS Supra 40 VP Tramalı Elektron Mikroskobu:** Elde edilen numunelerin Sem görüntüleri ZEISS Supra 40 VP Tramalı Elektron Mikroskobu ile çekilmiştir. Numuneler yapışkan karbon filmlerin üzerine yapıştırılarak, vakum ve platin kaplama yapılmış ve çeşitli odak derinliklerinde görüntülenmiştir.

**UV kabini:** Elde edilen numuneler UV kabininde 365 nm dalga boyunda kürlenmiştir.

## 3.2.Metod

### 3.2.1. Tiyol-en-Klik Reaksiyonları ile Dallanmış Poliüretan Akrilatların Sentezi

Tez çalışması kapsamında tiyol-en foto-klik kimyası kullanarak UV ışınları ile kürlenebilen silan temelli poliüretan akrilatlar (PUAS) sentez edilmiştir. Hazırlanan reçinelerin

UV kütleme işleminden sonra poliüretan akrilat film ve kaplamalar farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

PUAS sentezi üç basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta poliöl ile alifatik diizosiyanat aseton içerisinde DBTL katalizörlüğünde tepkimeye sokularak izosiyanat uçlu poliüretan ön polimerler elde edilmiştir. İkinci basamakta aktif izosiyanat uçlar bir hidroksi fonksiyonel akrilik monomerle kapatılarak PUA reçinesi elde edilmiştir. Üçüncü basamakta PUA reçine çözeltilisine yapısındaki hidroksi fonksiyonel akrilik monomere eşdeğer miktarda MPTMS ve fotobaşlatıcı ilave edilerek elde edilen karışımın UV ışınlarıyla kürlenmesi sonucu PUAS film ve kaplamalar elde edilmiştir. Poliüretan akrilatların sentezinde diizosiyanat olarak HDI, poliöl olarak PG, TMP veya PENTA, hidroksi fonksiyonel akrilik monomer olarak HEMA, HEA veya HPMA, tiyol olarak ise MPTMS kullanılmıştır. Tablo 3.1’de tez çalışması kapsamında sentezlenen PUAS filmlerin bileşenleri görülmektedir.

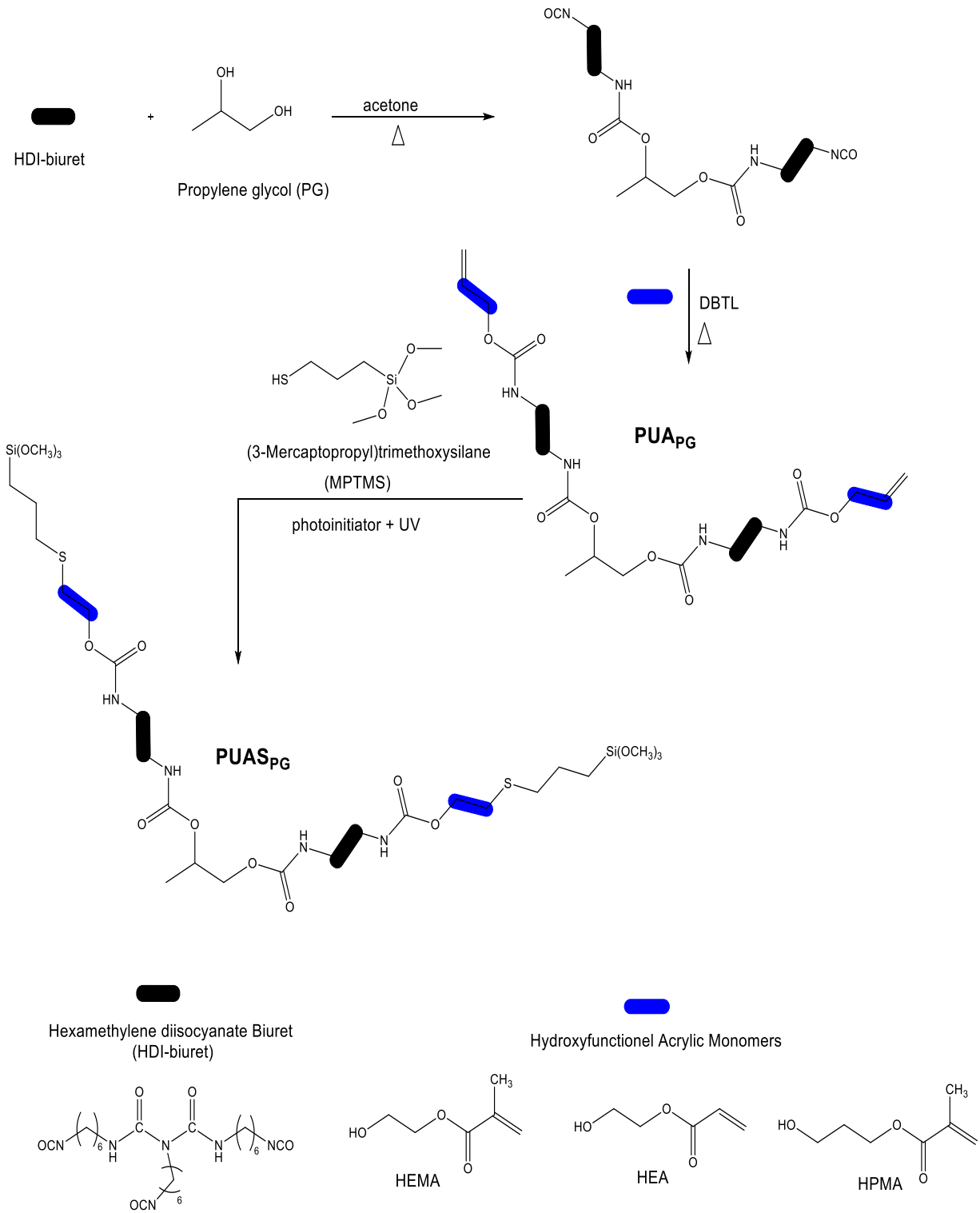
**Tablo 3.1.** Tiyol-en Klik Reaksiyonları ile Sentezlenen Silan Temelli Dallanmış Poliüretan Akrilatların (PUAS) Bileşenleri

Polimerler	Diizosiyanat	Poliöl	Hidroksi fonksiyonel akrilik monomer	Tiyol
PUAS <sub>PG/HEMA</sub>	HDI	PG	HEMA	MPTMS
PUAS <sub>PG/HEA</sub>	HDI	PG	HEA	MPTMS
PUAS <sub>PG/HPMA</sub>	HDI	PG	HPMA	MPTMS
PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	HDI	TMP	HEMA	MPTMS
PUAS <sub>TMP/HEA</sub>	HDI	TMP	HEA	MPTMS
PUAS <sub>TMP/HPMA</sub>	HDI	TMP	HPMA	MPTMS
PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	HDI	PENTA	HEMA	MPTMS
PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	HDI	PENTA	HEA	MPTMS
PUAS <sub>PENTA/HPMA</sub>	HDI	PENTA	HPMA	MPTMS

Farklı hidroksi fonksiyonel akrilik monomer ve farklı polioller kullanılarak elde edilen poliüretan akrilatların sentezinde gerçekleştirilen deney prosedürü aşağıda yer almaktadır.

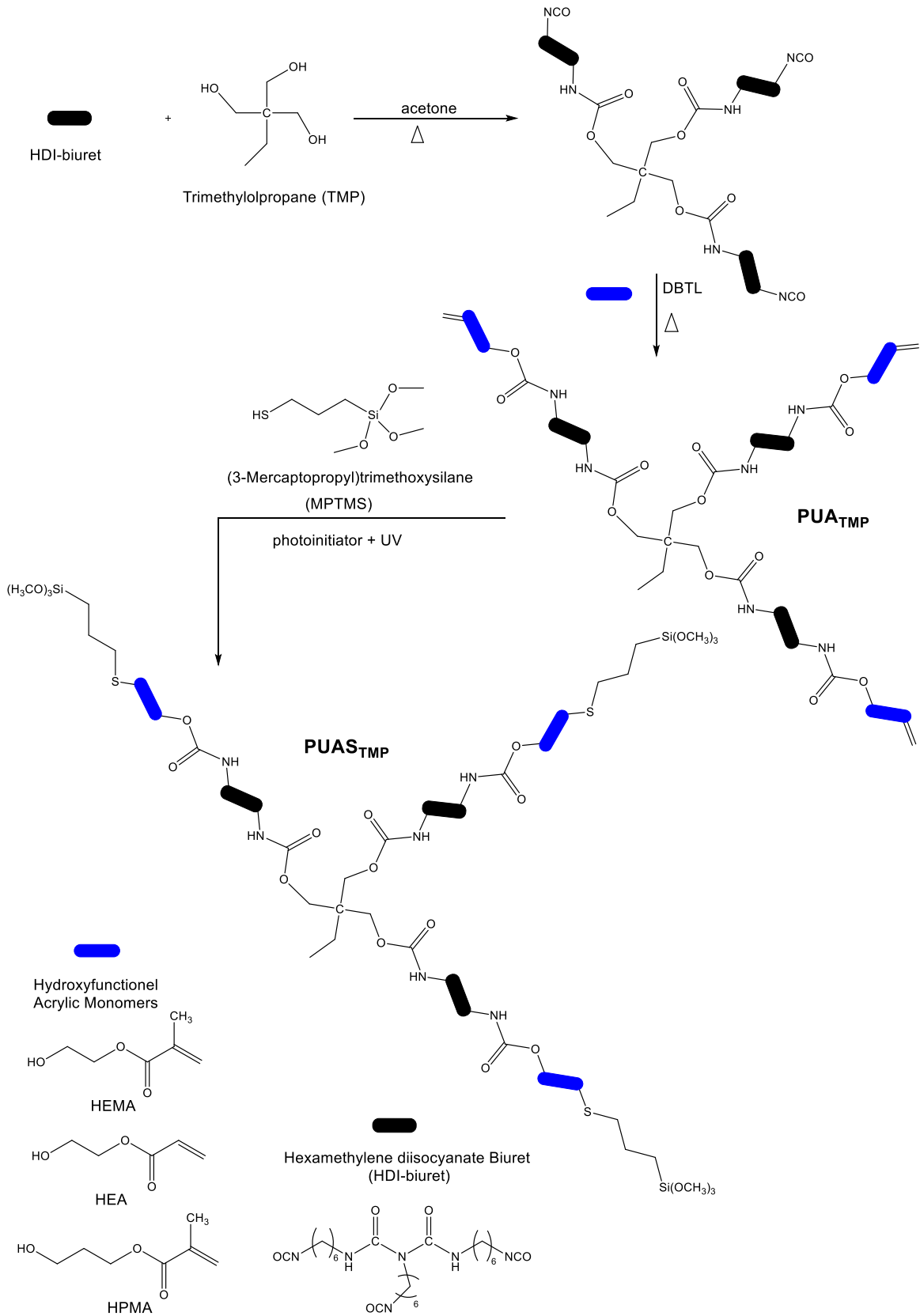
PG çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların (PUAS<sub>PG</sub>) sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir; Birinci basamakta propilen glikol (PG) (0,2652 g: 3,45 mmol) 5 ml asetonunda çözülmüş ve bir reaksiyon balonuna alınmıştır. Reaksiyon ortamı içerisinde azot gazı

geçirilerek çözülmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlandıktan sonra diğer basamaklara geçilmiştir. Bir damlatma hunisinde heksametilen diizosiyanat biuret (HDI-biuret) (3 g) 5 ml asetonda çözülerek PG çözeltisi üzerine 1 saatte ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 45°C’de geri soğutucu altında 2 saat karıştırılmıştır. Ardından damlatma hunisi içerisine alınan hidroksi fonksiyonel akrilik monomer HEMA/HEA/HPMA (0,9258 g: 6,9 mmol) 5 ml asetonda çözülerek karışım 1 saatte ilave edilmiştir. Elde edilen karışıma 1ml Dibütiltin Dilaurat (DBTL) katalizör olarak eklenmiş ve 45°C’de geri soğutucu altında 10 saat karıştırılmıştır. FT-IR ile NCO gruplarının tükendiği teyit edildikten sonra son basamağa geçilmiştir. Son basamak tiyol-en foto klik reaksiyonudur (Jeong ve Kim, 2017; Yang vd., 2010). Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra içerisine (3-Merkaptopropil) trimetoksisilane (MPTMS) (1,4263 g: 6,9 mmol) ve fotobaşlatıcı olarak toplam monomer kütlelerinin %3’ü oranında Darocure 1173 (0,177 g) ilave edilmiştir. İki saatlik karıştırmanın ardından elde edilen reçine çözeltisi silikon şablonlara dökülmüş, ayrıca ahşap /cam plaka yüzeylerine de daldırma işlemi ile uygulanmıştır. Silikon şablon, ahşap ve cam plakalar, çözücünün buharlaştırılması amacıyla bir saat boyunca 60°C’ de etüvde kurutulmuştur. Çözücüsü buharlaşan reçineler UV kabininde ( $\lambda$ : 365 nm) 20 dakika kürlenerek PUAS<sub>PG</sub> kaplamalar elde edilmiştir. Sentez basamakları Şekil 3.1’de görülmektedir.



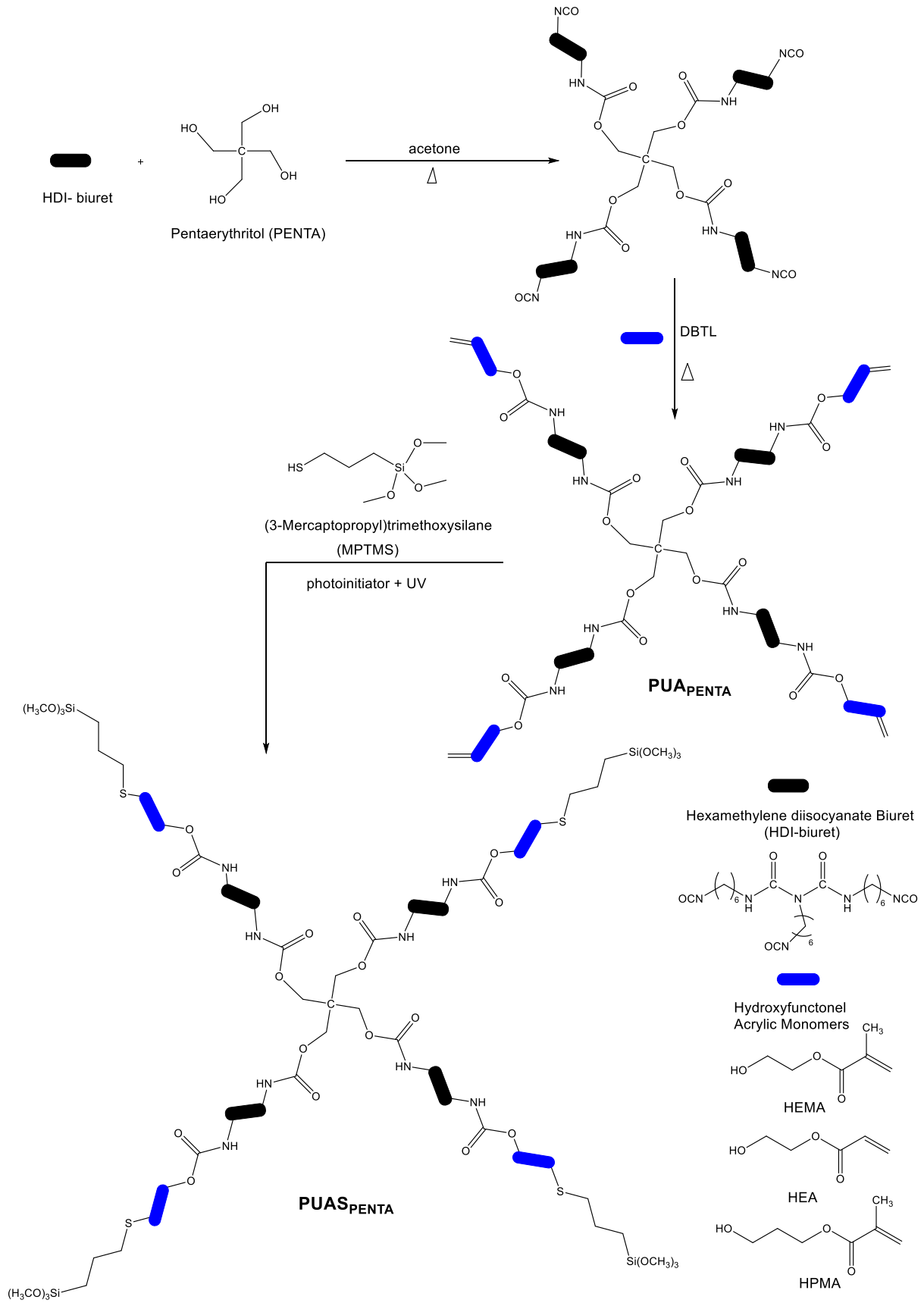
**Şekil 3.1.** PG çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların Tiyol-en klik reaksiyonu ile sentez şeması

TMP çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların (PUAS<sub>TMP</sub>) sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir; Birinci basamakta trimetilol propan (TMP) (0,315 g: 2,3 mmol) 5 ml asetonunda çözülmüş ve bir reaksiyon balonuna alınmıştır. Reaksiyon ortamı içerisinde azot gazı geçirilerek çözülmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlandıktan sonra diğer basamaklara geçilmiştir. Bir damlatma hunisinde heksametilen diizosiyanat biuret (HDI-biuret) (3 g) 5 ml asetonunda çözülerek TMP çözeltisi üzerine 1 saatte ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 45°C’de geri soğutucu altında 2 saat karıştırılmıştır. Ardından damlatma hunisi içerisine alınan hidroksi fonksiyonel akrilik monomer HEMA/HEA/HPMA (0,9258 g: 6,9 mmol) 5 ml asetonunda çözülerek karışım 1 saatte ilave edilmiştir. Elde edilen karışıma 1ml Dibütülin Dilaurat (DBTL) katalizör olarak eklenmiş ve 45 °C’de geri soğutucu altında 10 saat karıştırılmıştır. FT-IR ile NCO gruplarının tükendiği teyit edildikten sonra son basamağa geçilmiştir. Son basamak tiyol-en foto klik reaksiyonudur (Jeong ve Kim, 2017; Yang vd., 2010). Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra içerisine (3-Merkaptopropil)trimetoksisilane (MPTMS) (1,4263 g: 6,9 mmol) ve fotobaşlatıcı olarak toplam monomer kütlelerinin %3’ü oranında Darocure 1173 (0,177 g) ilave edilmiştir. İki saatlik karıştırmanın ardından elde edilen reçine çözeltisi silikon şablonlara dökülmüş, ayrıca ahşap /cam plaka yüzeylerine de daldırma işlemi ile uygulanmıştır. Silikon şablon, ahşap ve cam plakalar, çözücünün buharlaştırılması amacıyla bir saat boyunca 60°C’de etüvde kurutulmuştur. Çözücüsü buharlaşan reçineler UV kabininde ( $\lambda$ : 365 nm) 20 dakika kürlenerek PUAS<sub>TMP</sub> kaplamalar elde edilmiştir. Sentez basamakları Şekil 3.2’de, polimer içerikleri ise Tablo 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.2. TMP çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatın Tiyol-en klik reaksiyonu ile sentez şeması

PENTA çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların (PUAS<sub>PENTA</sub>) sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir; Birinci basamakta pentaerythritol (PENTA) (0,2362 g: 1,7 mmol) 5 ml asetonda çözülmüş ve bir reaksiyon balonuna alınmıştır. Reaksiyon ortamı içerisinde azot gazı geçirilerek çözülmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlandıktan sonra diğer basamaklara geçilmiştir. Bir damlatma hunisinde heksametilen diizosiyanat biuret (HDI-biuret) (3 g) 5 ml asetonda çözülerek PENTA çözeltisi üzerine 1 saatte ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 45°C’de geri soğutucu altında 2 saat karıştırılmıştır. Ardından damlatma hunisi içerisine alınan hidroksi fonksiyonel akrilik monomer HEMA/HEA/HPMA (0,9258 g: 6,9 mmol) 5 ml asetonda çözülerek karışım 1 saatte ilave edilmiştir. Elde edilen karışıma 1ml Dibütülin Dilaurat (DBTL) katalizör olarak eklenmiş ve 45°C’de geri soğutucu altında 10 saat karıştırılmıştır. FT-IR ile NCO gruplarının tükendiği teyit edildikten sonra son basamağa geçilmiştir. Son basamak tiyol-en foto klik reaksiyonudur (Jeong ve Kim, 2017; Yang vd., 2010). Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra içerisine (3-Mercaptopropyl)trimetoksisilane (MPTMS) (1,4263 g: 6,9 mmol) ve fotobaşlatıcı olarak toplam monomer kütlelerinin %3’ü oranında Darocure 1173 (0,177 g) ilave edilmiştir. İki saatlik karıştırmanın ardından elde edilen reçine çözeltisi silikon şablonlara dökülmüş, ayrıca ahşap /cam plaka yüzeylerine de daldırma işlemi ile uygulanmıştır. Silikon şablon, ahşap ve cam plakalar, çözücünün buharlaştırılması amacıyla bir saat boyunca 60°C’ de etüvde kurutulmuştur. Çözücüsü buharlaşan reçineler UV kabininde ( $\lambda$ : 365 nm) 20 dakika kürlenerek PUAS<sub>PENTA</sub> kaplamalar elde edilmiştir. Sentez basamakları Şekil 3.3’de görülmektedir.



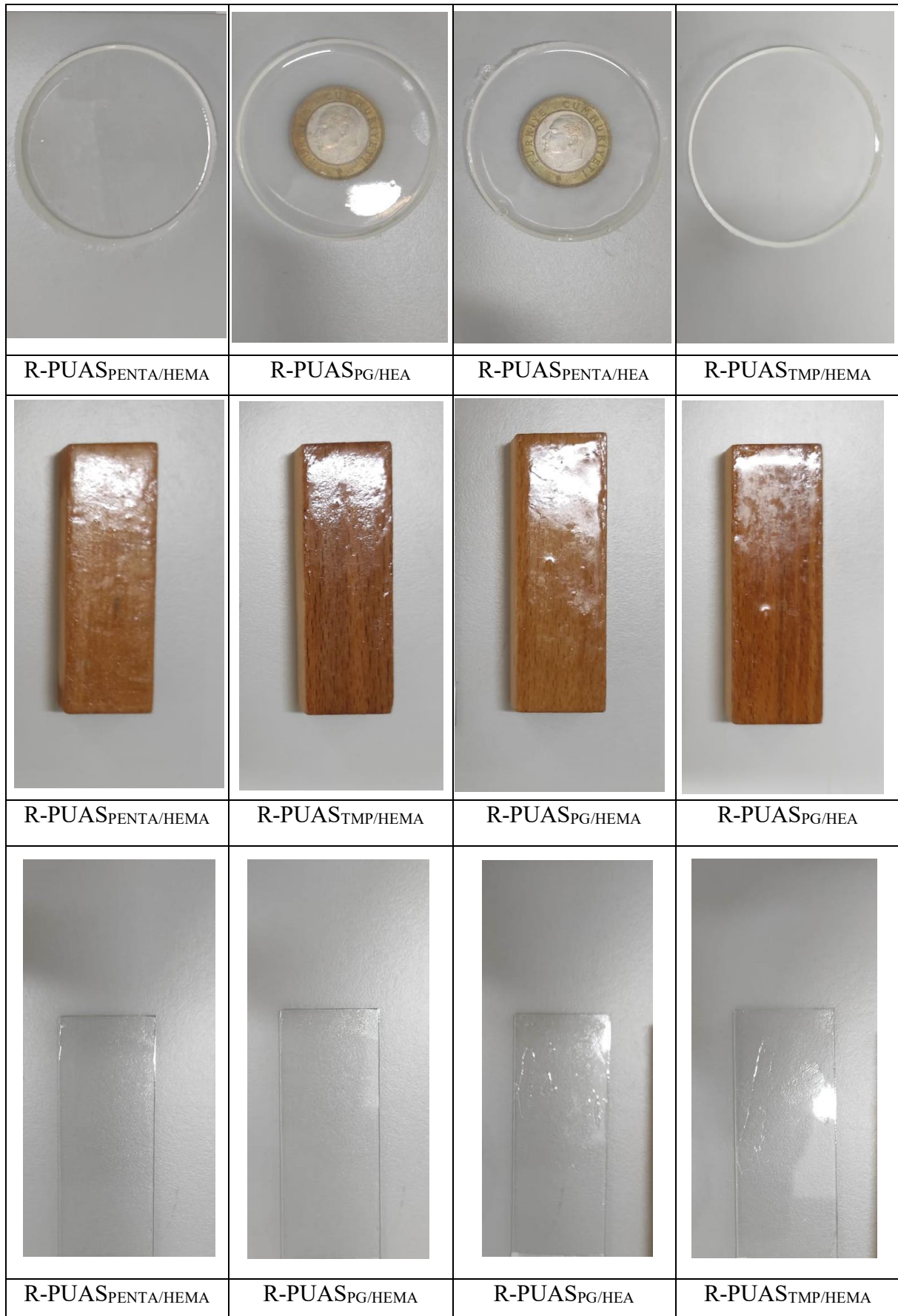
Şekil 3.3. PENTA çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların Tiyol-enклик reaksiyonu ile sentez şeması

UV kütleme işlemi sonrası elde edilen PUAS filmler ve ahşap ve cam plaka yüzeylerdeki PUAS kaplama numunelerine; temas açısı, parlaklık ve kalem sertliği analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri, FT-IR, DSC ve TGA analizleri ise silikon kalıplara dökülerek hazırlanan PUAS filmlerden yapılmıştır.

### 3.3. Reaktif Dilüent Çalışmaları

Reaktif dilüent olarak kaplamaların yapılarında bulunan hidroksifonksiyonel akrilik monomerden PUAS yapısında bulunan toplam monomerin kütlece %60 oranında ilavesiyle gerçekleştirilmiş ve film ve kaplama karakterizasyonları yapılmıştır. Reaktif dilüent çalışmaları için uygulanan deney prosedürü örnek olarak PUAS<sub>TMP</sub> türevleri için aşağıda yer almaktadır.

TMP çekirdekli dallanmış poliüretan akrilatların (PUAS<sub>TMP</sub>) sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir; Birinci basamakta trimetilol propan (TMP) (0,945 g: 6,9 mmol) 25 ml asetonda çözülmüş ve bir reaksiyon balonuna alınmıştır. Bir damlatma hunisinde heksametilen diizosiyanat biuret (HDI-biuret) (9 g) 25 ml asetonda çözülerek TMP çözeltisi üzerine 1 saatte ilave edilmiştir. Oluşan çözelti 45°C’de geri soğutucu altında 2 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamı içerisinden azot gazı geçirilerek çözülmüş oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması sağlandıktan sonra diğer basamaklara geçilmiştir. Ardından damlatma hunisi içerisine alınan HEMA (2,7774 g: 20,7 mmol) 25 ml asetonda çözülerek karışım 1 saatte ilave edilmiştir. Elde edilen karışıma 1ml Dibütildin Dilaurat (DBTL) katalizör olarak eklenmiş ve 45 °C’de geri soğutucu altında karıştırılarak FT-IR ile NCO gruplarının tükendiği teyit edildikten sonra son basamağa geçilmiştir. Tiyon-en klik reaksiyonu için karışım soğutulduktan sonra içerisine (3-Merkaptopropil)trimetoksisilane (MPTMS) (1,4263 g: 13,8 mmol) ve fotobaşlatıcı olarak Darocure 1173’den 0,4459 gram ilave edilmiştir. İki saatlik karıştırmanın ardından reaktif dilüent çalışmasına başlanmıştır. İlk olarak yapıda bulunan toplam monomerin (TMP, HDI, HEMA ve McPTMS) kütlece %60’ı oranında HEMA ve fotobaşlatıcı olarak Darocure çözeltiye ilave edilmiştir. Sonrasında karışım filmlerin eldesi için ilk kalınlık 0,5 cm olacak şekilde silikon şablona dökülmüş, ahşap ve cam yüzeylere ise daldırma yöntemiyle uygulanmıştır. 60°C de etüvde tutularak kurutulmuştur. Reçine silikon şablonlar, UV kabininde (dalga boyu: 365 nm) 20 dakika, ahşap ve cam levha yüzeyleri ise 5 er dakika süreyle kürlenerek R-PUAS film ve kaplamalar elde edilmiştir. HPMA ile gerçekleştirilen PUAS sentezlerinde ikinci aşama olan izosiyanat gruplarının HPMA ile kapatılması sırasında jelleşme ve koagülasyonun engellenememesi ve zincir homojenliğinin düşük olma ihtimali sebebiyle HPMA bağlı PUAS yapılarda reaktif dilüent etkisi çalışılmamıştır.



Şekil 3.4. UV kürleme sonrası elde edilen R-PUAS film ve kaplamara örnekler

### **3.4. Sol-Jel Çalışmaları**

PUAS filmler üzerinde sol-jel reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile reçinelerde çapraz bağ oluşumu sağlanarak termal özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Sol-jel çalışmalarında kullanılan deney prosedürü aşağıda yer almaktadır.

200 ml etanol içerisinde 50 ml su ve 5 ml amonyak eklenerek sol-jel reaksiyonu için gereken çözelti elde edilmiştir. PUAS filmlerden belirli miktarlarda kesilerek deney tüplerinin içerisine konulmuş ve üzerlerine 5 er ml sol-jel çözeltisi ilave edilmiştir. Deney tüpleri su banyosuna koyularak 60 °C’de beş saat ısıtılmıştır. Süre sonunda numuneler tüplerden çıkarılmış ve 24 saat 50 °C’de etüvde kurutularak S-PUAS filmler elde edilmiştir.

### **3.5. Kimyasal Direnç Çalışmaları**

Sol-jel ve reaktif dilüent çalışmaları ile elde edilen S-PUAS ve R-PUAS filmlerin kimyasal dirençlerini ölçmek için gerçekleştirilen deney prosedürü aşağıda yer almaktadır.

S-PUAS filmlerin kimyasal dirençlerini ve jel içeriklerini belirlemek amacıyla aseton, %10 luk asetik asit, %10 luk sodyum hidroksit çözeltileri, R-PUAS filmlerin kimyasal direnç ve jel içeriklerini belirlemek için ise aseton, ksilen, metanol, %10 luk asetik asit çözeltisi, %10 luk sodyum hidroksit çözeltisi ve %10 luk hidroklorik asit çözeltisi kullanılmıştır. S-PUAS ve R-PUAS numunelerinden benzer boyutlarda kesilerek deney tüpleri içerisine ayrı ayrı konulmuştur. Daha sonra hazırlanan çözeltilerden deney tüplerine 5 er ml koyularak 24 saat bekletilmiştir. Bu sürenin ardından numuneler tüplerden çıkartılarak 30°C de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Numunelerin ilk ve son kütleleri arasındaki farktan % kimyasal dirençleri ve aseton içerisinde meydana gelen kayıp miktarlarından ise % jel içerikleri belirlenmiştir.

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

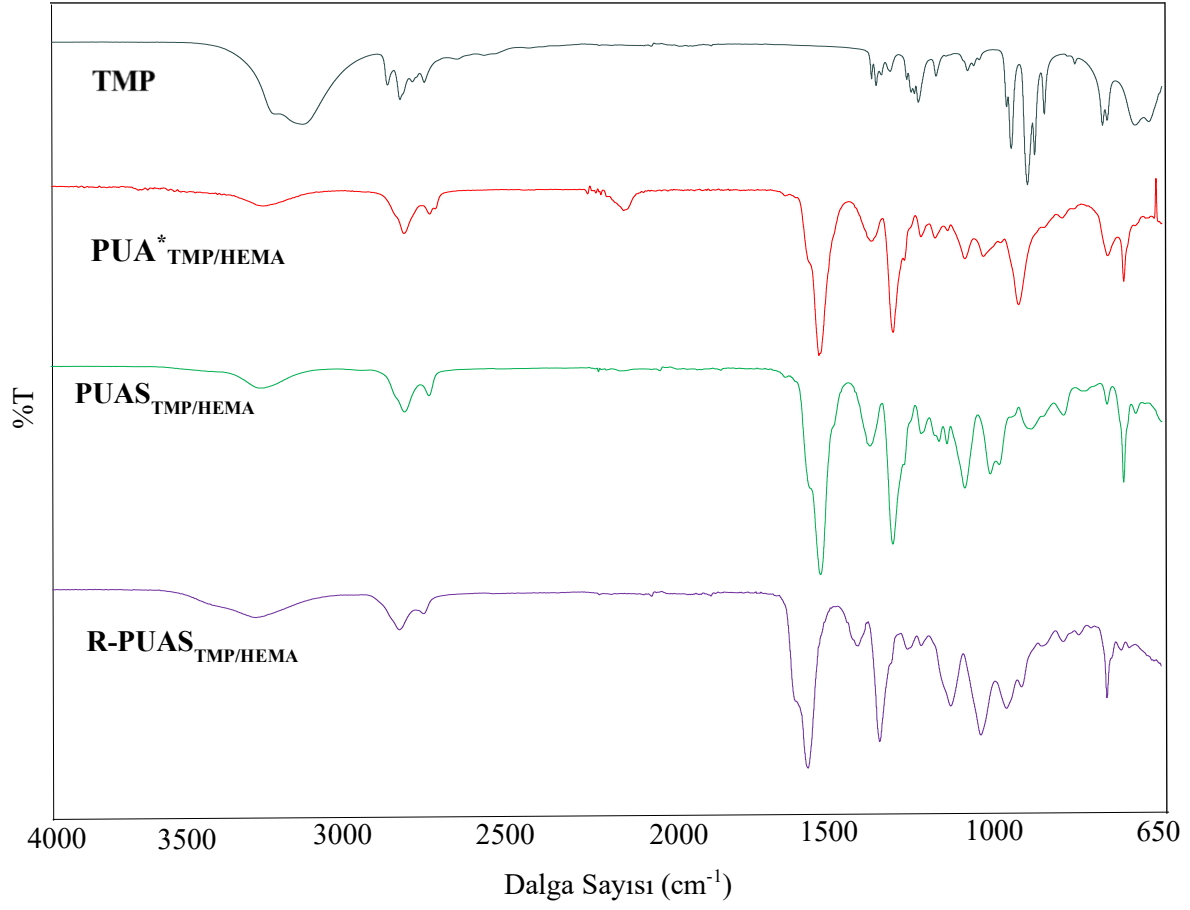
### 4.1. Spektroskopik Bulguların Değerlendirilmesi

Tez çalışmasında elde edilen PUAS filmlerin kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ile değerlendirilmiştir. Poliüretanların içerdikleri fonksiyonel grupların karakteristik IR soğurma değerleri Tablo 4.1’de yer almaktadır. (McCreath vd., 2022:6).

**Tablo 4.1.** Poliüretan Fonksiyonel Grupların IR Soğurmaları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )
Serbest N-H (üretan-üre)	3600-3500
H-bağlı N-H (üretan-üre)	3360-3300
CH <sub>2</sub> simetrik gerilmesi	2870
CH <sub>2</sub> 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)	1180-1280
C-N gerilmesi (üretan)	1260-1330

Sentez basamaklarının takibi FT-IR spektroskopisi ile yapılmış olup spektrumlarda meydana gelen değişimler PUAS<sub>TPM/HEMA</sub> filmi için örnek olarak Şekil 4.1’de, sentez basamaklarında kaydedilen spektrumlarda belirlenen IR soğurmaları ise Tablo 4.2’de yer almaktadır.



**Şekil 4.1.** TMP çekirdekli ve HEMA bağlı filmlerin tüm sentez basamaklarındaki FT-IR spektrumları (\*; PUA<sub>TMP/HEMA</sub> erken evre)

**Tablo 4.2.** PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> nın gözlenen FT-IR spektrumlarına ait titreşim frekansları

Titreşim	TMP	PUA <sub>TMP/HEMA</sub>	PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	R- PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>
O-H gerilmesi	3231(g)	-	-	-
H bağlı N-H gerilmesi	-	3372 (g)	3376 (g)	3376 (g)
C-H gerilmesi	2933, 2859	2934, 2860	2935, 2859	2936, 2865
N=C=O gerilmesi	-	2278	-	-
C=O gerilmesi (Amit I)	-	1679	1681	1683
N-H eğilmesi (Amit II)	-	1530	1530	1529
C-N gerilmesi (Amit III)	-	1322	1335	1336
CH <sub>2</sub> eğilmesi	1432, 1347	1461, 1376	1462, 1377	1462,1378
C-O-C gerilmesi	-	1244	1243	1245
Si-O-Si gerilmesi	-	-	1138	1152
Si-O eğilmesi	-	-	765	765

*g: geniş*

TMP' nin FT-IR spektrumunda hidroksil gruplarına ait H bağlı O-H gerilmesi 3231 cm<sup>-1</sup> de oldukça geniş bir bant halinde gözlenmektedir. TMP ile HDI'nın reaksiyonu sonrası ara basamakta oluşan (PUA<sub>TMP/HEA</sub>) ve PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> spektrumlarında bu bant kaybolarak yerine H bağlı N-H gerilmesine karşılık gelen ~ 3370 cm<sup>-1</sup>'deki banda bırakmıştır. Ayrıca ~ 1680 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen şiddetli pik üretan fonksiyonel grubunun karakteristik karbonil (C=O) gerilmesine karşılık gelmekte olup 2.basamak ve sonrası oluşan tüm PUA polimer, PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerde görülmektedir. Bu iki durum üretan yapısının başarılı bir şekilde oluştuğunu işaret eder. Şekil 4.1'de verilen PUA\*<sub>TMP/HEMA</sub> spektrumu PUA<sub>TMP/HEMA</sub> sentezinin 2. basamak erken evresinde reaksiyon ortamından alınan PUA<sub>TMP/HEMA</sub> polimerinin infrared spektrumuna karşılık gelmekte olup 2278 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik N=C=O gerilmesine karşılık

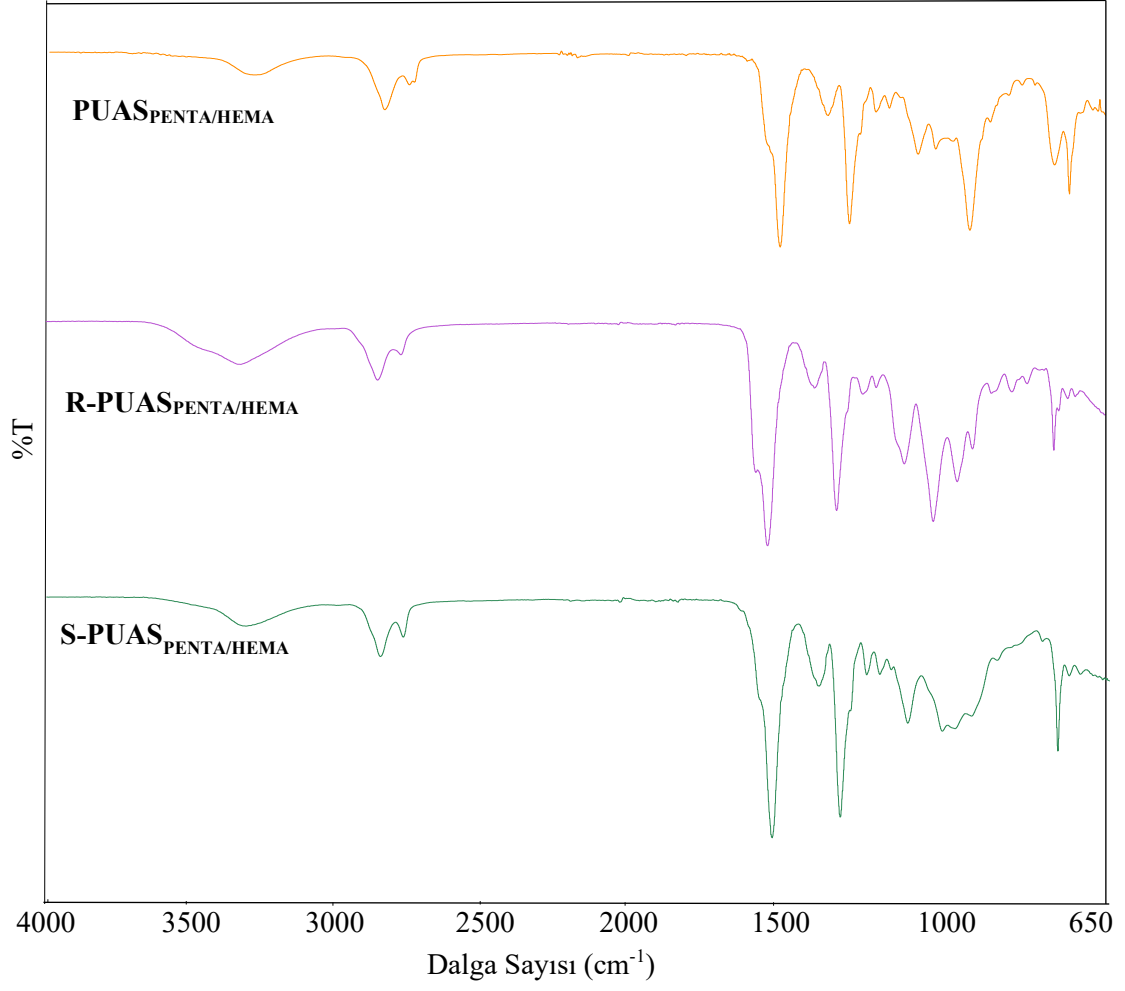
gelmektedir. Tüm izosiyanat uçlarının HEMA tarafından tüketilmediğini yani reaksiyonun henüz tamamlanmadığını göstermekte olup bu pik kaybolana kadar reaksiyona devam edilmiştir. Deneyin sonraki basamaklarında elde edilen PUAS ve R-PUAS filmlerde bu pik gözlenmemektedir.

PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> ve R-PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> yapılarında N-H eğilme (Amit II) titreşimleri sırasıyla 1530 cm<sup>-1</sup>, 1529 cm<sup>-1</sup>'de, C-N gerilme (Amit III) titreşimleri ise sırasıyla 1335 cm<sup>-1</sup>, 1336 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş olup poliüretan zincirinin oluşumunu destekleyen diğer bantlardır.

PUAS<sub>TMP/HEMA</sub>' in spektrumunda HDI ve HEMA ve MPTMS yapılarındaki CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub> birimlerinin asimetrik ve simetrik CH gerilmeleri 2935 cm<sup>-1</sup> ve 2859 cm<sup>-1</sup> de gelmiş olup reaktif dilüent ilavesiyle elde edilen R-PUAS filmlerde de benzer frekanslarda gözlenmektedir. C=O gerilmesi 1681 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. 2270 cm<sup>-1</sup> civarında herhangi bir pik görülmemesi yapıda bulunan –NCO gruplarının tamamen kapatıldığını desteklemektedir.

PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> ve R-PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> filmlerin FT-IR spektrumlarında sırasıyla 1138cm<sup>-1</sup> ve 1152 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiş olan zayıf pikler Si-O-Si eğilmelerine atfedilebilir. Bu durum UV ile kürlenme esnasında MPTMS yapısındaki Si-OCH<sub>3</sub> birimlerinin çapraz bağlanmayla Si-O-Si siloksan yapılarına kısmen dönüşümlerin başlamış olduğuna işaret etmektedir.

Reaktif dilüent ilavesi ve sol-jel reaksiyonunun PUAS filmleri FT-IR spektrumlarında meydana getirdiği değişimlerin görülebilmesi için örnek olarak PENTA çekirdekli ve HEMA bağlı PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin FT-IR spektrumları bir arada Şekil 4.2'de ve pik atamaları Tablo 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. PENTA çekirdekli ve HEMA bağlı PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin FT-IR spektrumları

**Tablo 4.3.** PENTA çekirdekli ve HEMA bağı PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin FT-IR titreşim frekansları

Titreşim	PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	R- PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	S- PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>
O-H gerilmesi	-	-	-
H bağı N-H gerilmesi	3348 (g)	3375 (g), 3506 (om)	3362 (g)
C-H gerilmesi	2936, 2858	2936, 2861	2932, 2859
C=O gerilmesi (Amit I)	1682	1684	1679
N-H eğilmesi (Amit II)	1530	1534	1528
C-N gerilmesi (Amit III)	1335	1336	1334
CH <sub>2</sub> eğilmesi	1462, 1378	1463, 1378	1460, 1376
C-O-C gerilmesi	1244	1245	1245
Si-O-Si gerilmesi	1188	1153	1134
Si-O eğilmesi	764	765	764

Reaktif dilüent ilavesiyle elde edilen R-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub>' ın FT-IR spektrumunda aynı fonksiyonel gruplar olması sebebiyle gerilme titreşim değerlerinde çok büyük farklılıklar görülmemekle birlikte parmak izi bölgesinin PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> filminden oldukça farklı oluşu dikkat çekmektedir. PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub>'da 3348 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen N-H gerilmesi, R-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub>' da daha geniş bir bant olarak 3375 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Ayrıca 3506 cm<sup>-1</sup>'de omuz oluşumu gözlenmektedir. Bu durum reaktif dilüent yapılarındaki hidroksil gruplarının H bağı O-H gerilmelerinin üretilen N-H gerilmesiyle çakışmış olduğunu düşündürmektedir.

Sol-jel çalışmasıyla elde edilen S-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> 'ın spektrumu incelendiğinde PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> spektrumunda 3348cm<sup>-1</sup>'de gelen N-H gerilme bandının S-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> için 3362 cm<sup>-1</sup> de geldiği gözlenmiştir. Sol-jel reaksiyonu ile meydana gelen maviye kayma hidrojen bağı etkileşimlerinin azaldığı bunun yerine kovalent bağı siloksan ağ yapının oluştuğunu kanıtlar. İlâveten S-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> yapısında 1134 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen Si-O-Si gerilme titreşimlerinin ve 764 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen Si-O eğilme titreşimlerinin şiddetinde PUAS analoguna kıyasla artma meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca ~1300 cm<sup>-1</sup>'den daha düşük frekanstaki parmak izi bölgesinde değişme meydana geldiği, PUAS filmlere kıyasla S-PUAS filmlerde ince yapının kaybolduğu göze çarpmaktadır.

Tablo 4.4'te tez çalışmaları kapsamında elde edilen tüm PUAS filmlere, Tablo 4.5'te ise sol-jel reaksiyonu sonrası ele geçen tüm S-PUAS filmlere ait FT-IR spektrumlarında belirlenen titreşim frekansları verilmiştir.

**Tablo 4.4.** PUAS filmlerin FT-IR titreşim frekansları

Titreşim	PUAS	PUAS	PUAS	PUAS	PUAS	PUAS	PUAS	PUAS	PUAS
	PG /HEMA	PG /HEA	PG /HPMA	TMP /HEMA	TMP /HEA	TMP /HPMA	PENTA /HEMA	PENTA /HEA	PENTA /HPMA
Hidrojen bağlı N-H gerilmesi	3363(g)	3376(g)	3364(g)	3376(g)	3363(g)	3364(g)	3348(g)	3335(g)	3374(g)
C-H gerilmesi	2933	2934	2929	2935	2936	2937	2936	2929	2937
C=O gerilmesi	2857	2858	2857	2859	2859	2864	2858	2859	2860
N-H eğilmesi (Amit I)	1680	1682	1678	1681	1681	1685	1682	1681	1682
C-N gerilmesi (Amit II)	1529	1528	1524	1530	1530	1525	1530	1557	1529
CH <sub>2</sub> eğilmesi	1461	1461	1460	1462	1462	1462	1462	1463	1462
C-O-C gerilmesi	1377	1375	1376	1377	1376	1377	1378	1374	1375
Si-O-Si gerilmesi	1243	1244	1243	1243	1243	1243	1244	1251	1245
Si-O eğilmesi	1188	1169	1158	1138	1189	1189	1188	1171	1170
	764	765	765	765	764	765	764	764	765

PUAS filmlerin FT-IR spektrumlarında 3335 cm<sup>-1</sup>-3376 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki geniş bant H bağlı N-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. Üretan fonksiyonel grubunun karakteristik karbonil (C=O) gerilmesine karşılık gelen şiddetli pik PUAS filmlerde tepe noktası yaklaşık 1680 cm<sup>-1</sup> civarında olup yaklaşık 1725 cm<sup>-1</sup> civarında omuz içeren görünümündedir. Bu iki durum üretan yapısının başarılı bir şekilde oluştuğunu işaret eder. Karbonil gerilme bölgesi bir sonraki bölümde dekonvolüsyon işlemiyle araştırılmış ve hidrojen bağı, çapraz bağlanma ve faz davranışları açıklanmıştır.

PUAS filmlerin N-H eğilme (Amit II) titreşimleri Tablo 4.4'te görüldüğü gibi 1524 cm<sup>-1</sup> – 1557 cm<sup>-1</sup> aralığında, C-N gerilme (Amit III) titreşimleri ise 1330 cm<sup>-1</sup>-1375 cm<sup>-1</sup> gözlenmiş olup poliüretan zincirinin oluşumunu destekleyen diğer bantlardır. Tüm filmlerde zincir yapısındaki fonksiyonel grupların benzer olması sebebiyle gerilme titreşim değerlerinin benzer olması beklenmektedir.

PUAS filmlerin FT-IR spektrumlarında  $1138\text{ cm}^{-1}$  -  $1189\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiş olan zayıf pikler Si-O-Si gerilmelerine atfedilebilir. Bu durum UV ile kürlenme esnasında MPTMS yapısındaki Si-OCH<sub>3</sub> birimlerinin çapraz bağlanmayla Si-O-Si siloksan yapılarına kısmen dönüşümlerin başlamış olduğuna işaret etmektedir. Bunlara ilaveten Tablo 4.4'te  $764\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen ve Si-O eğilmesine karşılık gelen titreşimler de bu sonucu desteklemektedir.

**Tablo 4.5.** S-PUAS filmlerin FT-IR titreşim frekansları

Titreşim	S-PUAS	S-PUAS	S-PUAS	S-PUAS	S-PUAS	S-PUAS	S-PUAS	S-PUAS
	PG /HEMA	PG /HEA	PG /HPMA	TMP /HEMA	TMP /HPMA	PENTA /HEMA	PENTA /HEA	PENTA /HPMA
O-H gerilmesi	-	-	-	-	-	-	-	-
Hidrojen bağlı N-H gerilmesi	3360	3374	3371	3319 3256 (om)	3362	3362	3347	3319
C-H gerilmesi	2932	2933	2934	2932	2933	2932	2931	2935
C=O gerilmesi (Amit I)	2859	2860	2860	2858	2860	2859	2858	2860
N-H eğilmesi (Amit II)	1677	1681	1681	1679	1678	1679	1678	1681
C-N gerilmesi (Amit III)	1528	1529	1530	1532	1524	1528	1536	1529
CH <sub>2</sub> eğilmesi	1334	1335	1334	1341	1334	1334	1335	1335
C-O-C gerilmesi	1459 1377	1462 1376	1462 1376	1460 1369	1460 1377	1460 1376	1461 1377	1462 1380
Si-O-Si gerilmesi	1242	1245	1245	1245	1243	1245	1245	1245
Si-O eğilmesi	1134	1135	1132	1137	1128	1134	1130	1128
	764	765	765	765	764	764	764	765

H bağlı N-H gerilme titreşimleri PUAS filmlerin sol-jel reaksiyonu sonrası genelde çok az değişmekle birlikte bazı filmlerde belirgin maviye kayma göstermektedir. Örneğin PUAS<sub>PG/HPMA</sub> için N-H gerilmesi  $3364\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken S-PUAS<sub>PG/HPMA</sub> için N-H gerilmesi  $3371\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymaktadır. Benzer şekilde PUAS<sub>PENTA/HEA</sub> için N-H gerilmesi  $3335\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken S-PUAS<sub>PENTA/HEA</sub> için N-H gerilmesi  $3347\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymaktadır. Bu durum sol-jel reaksiyonu ile hidrojen bağlanmasında hafif azalmaya karşılık gelmekte olup siloksan ağ

yapısının oluşumu sebebiyle meydana gelen sterik engelin N-H grubu ile moleküller arası etkileşimi sınırlandırması ile açıklanabilir.

Sol-jel reaksiyonu öncesinde PUAS filmlerde Si-O-Si gerilmeleri  $1138\text{ cm}^{-1}$ - $1189\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken sol-jel reaksiyonu sonrasında S-PUAS'larda  $1128\text{ cm}^{-1}$ - $1135\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. Değerlerdeki sol-jel sonrası meydana gelen kırmızıya kayma siloksan ağ yapısının daha yoğunlaştığını ve kalıcı hale geldiğini göstermektedir. Sol-jel ile bazı polimer zincirlerinde Si-OH gruplarının oluşmuş olabileceği ve bu durumun H bağı etkileşimini arttırmış olduğu da düşünülebilir. Spektrumlarda sol-jel sonrası  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 'den daha düşük frekanstaki parmak izi bölgesinde değişme meydana geldiği, PUAS filmlere kıyasla S-PUAS filmlerde ince yapının kaybolduğu göze çarpmaktadır. Bu durum toplu olarak değerlendirildiğinde sol-jel reaksiyonu ile poliüretan zincirlerinin kimyasal çevrelerinde belirgin değişmelerin olduğu söylenebilir.

Bu sonuçlar; organik-inorganik hibrit ağ oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Spektral kaymalar sol-jel reaksiyonuyla siloksan segmentlerin entegrasyonunu, hidrojen bağında ve çapraz bağ yoğunluğunda akrilat monomer yapısına bağlı olarak değişmekte olan bir artış meydana geldiğini doğrulamaktadır. Mikroyapısal özellikler ile ilgili daha derin bilgi edinmek için karbonil IR bantlarına dekonvolüsyon uygulanmış olup Bölüm 4.2'de verilmiştir.

#### **4.2. Karbonil IR Bantlarının Dekonvolüsyonu ile PUAS, R-PUAS ve S-PUAS Filmlerin Faz Davranışlarının İncelenmesi**

Poliüretan akrilat sistemlerdeki hidrojen bağı ve çapraz bağlama ve mikrofaz davranışını açıklamak için PG, TMP ve PENTA çekirdekli ve zincir yapılarında HEMA, HEA ve HPMA monomerleri içeren PUAS'ların, sol-jel ve reaktif dilüentle modifiye edilmiş analoglarının karbonil gerilme bölgesi ( $1760$ - $1600\text{ cm}^{-1}$ ) FT-IR spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Çakışan bantları çözmek ve serbest ve H-bağlı üretan karbonillerinden, tek dişli hidrojen bağı üre ve iki dişli üre yapılarından gelen farklı katkıları belirlemek için Gaussian eğri uyum analizi kullanılmıştır. İlgili çözülmüş FT-IR spektrumları ekler bölümünde (Ek 1-4) verilmiştir. PUAS, S-PUAS ve R-PUAS filmlerin karbonil bölgesi dekonvolüsyon verileri sırasıyla Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'da görülmektedir. Pik atamalarında, PUA çalışmalarında benzer gözlemleri bildiren literatür çalışmaları dikkate alınmıştır (McCreath vd. 2022, Cakic vd. 2014, Santhosh vd 2006).

**Tablo 4.6.** PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının Gaussian uyum analizi kullanılarak elde edilen dekonvolüsyon verileri.

Polimer	C=O								
	HBI	Serbest üretan		H-bağlı üretan		Tek dişli H-bağlı üre		Çift dişli H-bağlı üre	
		cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan
PUAS <sub>PG</sub> /HEMA		1724,34	1,2200	-	-	1681,26	7,4997	-	-
PUAS <sub>PG</sub> /HEA		1725,71	2,7097	-	-	1681,35	11,2856	-	-
PUAS <sub>PG</sub> /HPMA		1720,76	1,8185	-	-	1680,19	10,1023	-	-
PUAS <sub>TMP</sub> /HEMA		1722,69	2,4726	-	-	1682,09	10,5459	-	-
PUAS <sub>TMP</sub> /HEA	0,34	1728,99	2,3417	1713,91	0,8041	1681,83	12,9558	-	-
PUAS <sub>TMP</sub> /HPMA	0,30	1729,90	1,4769	1716,37	0,4340	1684,11	10,6986	-	-
PUAS <sub>PENTA</sub> /HEMA		1725,01	2,6313	-	-	1682,19	11,5978	-	-
PUAS <sub>PENTA</sub> /HEA		1726,12	-	-	-	1680,13	5,0549	-	-
PUAS <sub>PENTA</sub> /HPMA		1724,76	2,1067	-	-	1681,52	11,7811	-	-

**Tablo 4.7.** S-PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının Gaussian uyum analizi kullanılarak elde edilen dekonvolüsyon verileri.

Polimer	C=O								
	Serbest üretan		H-bağlı üretan		Tek dişli H-bağlı üre		Çift dişli H-bağlı üre		
	cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Area	cm <sup>-1</sup>	Alan	
S-PUAS <sub>PG</sub> /HEMA	1725,95	1,0012	-	-	1679,25	8,7258	-	-	
S-PUAS <sub>PG</sub> /HEA	1725,85	1,7198	-	-	1680,07	10,3629	-	-	
S-PUAS <sub>PG</sub> /HPMA	1725,88	0,3662	-	-	1680,36	3,7114	-	-	
S-PUAS <sub>TMP</sub> /HEMA	1722,81	0,7794	-	-	1680,03	4,6779	-	-	
S-PUAS <sub>TMP</sub> /HEA	-	-	-	-	-	-	-	-	
S-PUAS <sub>TMP</sub> /HPMA	1725,49	1,3184	-	-	1679,96	14,5258	-	-	
S-PUAS <sub>PENTA</sub> /HEMA	-	-	1719,59	2,2109	1679,79	9,0876	1643,07	1,7765	
S-PUAS <sub>PENTA</sub> /HEA	1723,38	-	-	-	1679,69	14,3818	-	-	
S-PUAS <sub>PENTA</sub> /HPMA	1726,34	0,9434	-	-	1680,43	8,1110	-	-	

**Tablo 4.8.** R-PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının Gaussian uyum analizi kullanılarak elde edilen dekonvolüsyon verileri.

Polimer	C=O								
	HBI	Serbest üre tan		H-bağlı üre tan		Tek dişli H-bağlı üre		Çift dişli H-bağlı üre	
		cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan	cm <sup>-1</sup>	Alan
R-PUAS <sub>PG/HEMA</sub>		1724,23	2,3230	-	-	1682,03	10,6744	-	-
R-PUAS <sub>PG/HEA</sub>		1727,22	3,4971	-	-	1682,03	10,2708	-	-
R-PUAS <sub>PG/HPMA</sub>		-	-	-	-	-	-	-	-
R-PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>		1725,39	1,5042	-	-	1683,93	6,3111	-	-
R-PUAS <sub>TMP/HEA</sub>		1723,79	3,1762	-	-	1679,11	16,7057	-	-
R-PUAS <sub>TMP/HPMA</sub>		-	-	-	-	-	-	-	-
R-PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>		1726,43	2,7208	-	-	1684,58	12,1401	-	-
R-PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	0,50	1730,46	3,6448	1712,32	1,8177	1683,55	9,4160	1651,69	2,1916
R-PUAS <sub>PENTA/HPMA</sub>		-	-	-	-	-	-	-	-

FT-IR karbonil dekonvolüsyonu ile poliüretan akrilatların hidrojen bağı etkileşimleri ve mikro yapısal organizasyonu (faz ayrımı veya karışması) hakkında daha derin bilgi elde edilebilmektedir. Dekonvolüsyon, serbest üre tan karbonilleri, hidrojen bağı üre tan grupları, tek dişli üre ve iki dişli üre türleri arasında ayırım yapılmasına izin vererek her sistemin faz yapısı ve bağlanma ortamı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Serbest üre tan karbonil bandının alanı ( $S_{\text{serbest}}$ ), hidrojen bağı üre tan karbonil bandının alanı ( $S_{\text{H-bağlı}}$ ) olmak üzere  $S_{\text{H-bağlı}}/S_{\text{serbest}}$  oranından HBI (hidrojen bağı indeksi) hesaplanabilmektedir. Üre tan zincir yapısı sert (üre tan bölgeleri, zincir uzatıcılar, yüksek  $T_g$ 'li akrilik monomerler) ve yumuşak segmentlerden (düşük  $T_g$ 'li polieter poliöl, izosiyanat zinciri vb.) meydana gelmektedir. Zincir yapısında bulunan üre tan NH'ı bir başka zincirdeki yine üre tan karbonili (C=O) ile H-bağı yaparsa sert gruplar bir araya geleceğinden mikrofaz ayrılması, buna bağı olarak HBI değerinde artış ve  $T_g$  değerinde azalma beklenir. Tersine üre tan NH'ı yumuşak segmentlerde bulunan polar gruplarla (eter -C-O- grubu vb.) etkileşirse mikrofaz karışması ve buna bağı olarak HBI değerinde artış meydana gelecektir (Chattopadhyay ve Raju, 2007; Molavi vd. 2018).

Genel olarak PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının büyük oranda  $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen ve biüret yapıdaki HDI'ya ait tek dişli H-bağı üre karbonilinden ve kısmen de  $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen serbest üre tan karbonilinden meydana geldiği görülmektedir. Bunlara ilaveten HEA ve HPMA bağı PUAS<sub>TMP</sub> filmlerde  $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$  civarında H-bağı üre tan karbonili de gözlenmekte olup hidrojen bağı indeksleri  $\sim 0.3$  hesaplanmıştır. TMP

çekirdekli bu yapılarda daha yüksek oranda mikrofaz ayrılması meydana geldiği söylenebilir. Bu durum HEA ve HPMA bağlı PUAS<sub>TMP</sub> filmlerin HEMA bağlı analoglarına oranla daha düşük  $T_g$  değerleri ile de uyumludur.

PUAS filmlerin karbonil bandı içerisinde H-bağlı üre karbonilinin serbest ürean karboniline oranı reaktif dilüent eklenmesi ile çok değişmezken sol jel reaksiyonu sonrası artmaktadır. Bu durum beklendiği gibi, sol jel reaksiyonu ile organik polimer matrisi ve inorganik siloksan ağı arasında artan hidrojen bağı sonucu daha güçlü etkileşimler olduğunu göstermektedir. PENTA çekirdekli S-PUAS yapılarda bu durum daha belirgindir. Serbest ürean formları ya tamamen kaybolmuş ya da yalnızca omuz şeklinde gözlenmiş olup ilaveten S-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> filmde 1643  $\text{cm}^{-1}$ 'de çift dişli H-bağlı üre formu da gözlenebilmiştir. Bununla birlikte PUAS<sub>TMP/HEA</sub> ve PUAS<sub>TMP/HPMA</sub> yapılarda gözlenen H- bağı ürean formlarının sol jel reaksiyonu sonrası kaybolması yaygın H- bağı etkileşimlerinin yerine Si-O-Si kovalent bağı ağı örgülerinin oluşumuna atfedilebilir.

PUAS<sub>PENTA/HEA</sub> polimerine %60 oranında HEA'nın reaktif dilüent olarak eklenmesi ile elde edilen R-PUAS<sub>PENTA/HEA</sub> filmde hem ürean hem de üre karbonillerinde H-bağlı ve çift dişli H-bağlı kuvvetli formlar oluşmuştur. Ürean üzerinden hesaplanmış HBI değeri 0,5 olup (Tablo 4.8.) reaktif dilüent ile hazırlanan filmler arasında en fazla mikrofaz ayrımı gösteren H-bağlı yapıdır ve bu durum SEM'de paralel katmanlı lamellar görüntüsünü ve nispeten düşük  $T_g$  değerini de açıklamaktadır. Reaktif dilüent olarak eklenen HEA'nın sterik engeli en az yan zincire sahip oluşu polimerde serbest hacmi azaltmış, bu da verimli paketlenmeyi ve yoğun hidrojen bağı ağları oluşturma yeteneği nedeniyle güçlü faz ayrımına sahip yapının oluşumunu desteklemiş olmalıdır.

Bu spektral değişimler, sol-jel işleminin hidrojen bağlarını ve ağı yoğunluğunu artırdığını, çapraz bağlanma ve üre etkileşiminin derecesinin kullanılan akrilat monomerinin türüne bağlı olarak değiştiğini doğrulamaktadır (Chattopadhyay ve Raju, 2007; Chibac vd., 2012).

#### **4.3. Termogravimetrik Analiz Çalışmalarının Değerlendirilmesi**

Tez çalışmasında elde edilen PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin termal davranışları  $\text{N}_2$  atmosferi altındaki termogravimetrik analiz eğrilerinden belirlenmiştir. Sentezlenen PUAS filmlerin TG eğrileri Şekil 4.3 – 4.5'te yer almaktadır. Bu uygulamadaki amaç PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin termal kararlılıklarını belirlemekle beraber içeriğinde bulunan uçucu maddelerin fraksiyonlarının değerlendirilmesidir. Sentezlenen PUAS, R-PUAS ve S-PUAS

filmler için elde edilen veriler Tablo 4.10'da gösterilmiştir. Tabloda belirtilen  $T_{%10}$ ,  $T_{%30}$ ,  $T_{%50}$  değerleri elde edilen PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmler için başlangıç kütlelerinin %10, %30 ve %50 bozunmaya uğradığı sıcaklıkları belirtmektedir.

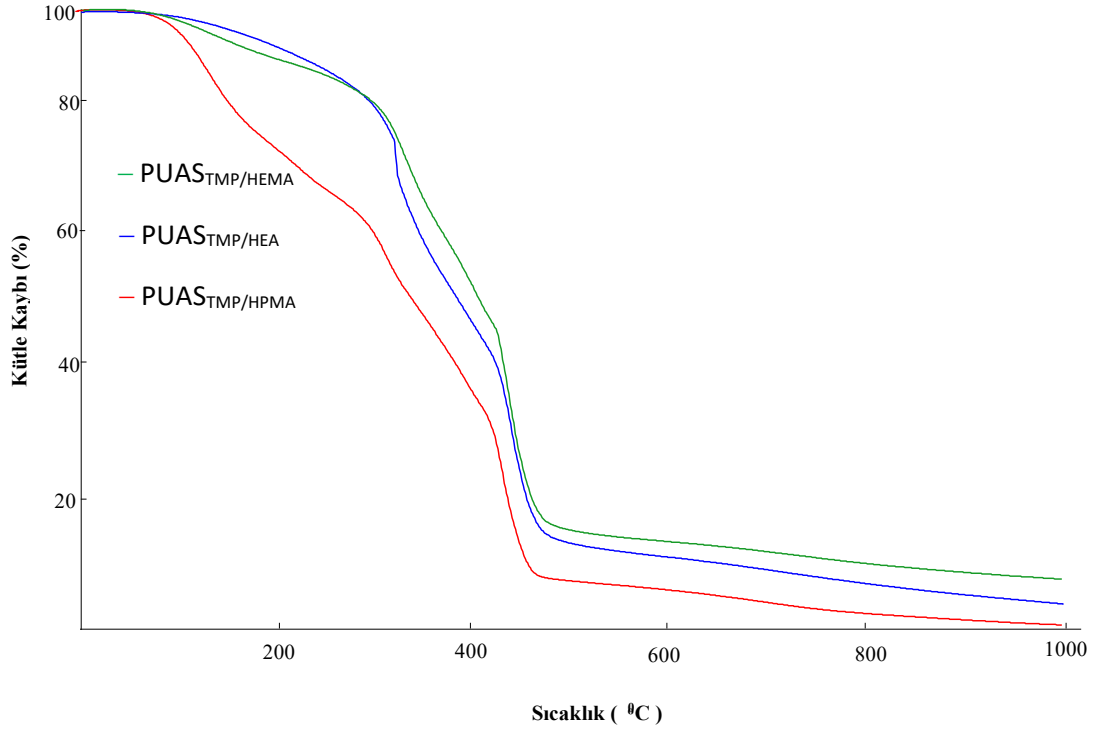
Poliüretan akrilatların bozunması genelde üç basamakta gerçekleşir. Birinci bozunma basamağında yapıda bulunan uçucu maddeler ve hava bozunmaktadır. İkinci bozunma basamağı 250-420 °C aralığında gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ikinci bozunma basamağında yapıdaki sert segmentler bozunmaktadır. Üçüncü bozunma basamağı ise 450-600°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu basamakta yumuşak segmentlerin bozunması gerçekleşir (Xiang vd.,2018:216, Paraskar vd.,2020:7). Poliüretan akrilat filmlerin yumuşak segment yapısı, yumuşak segmentin barındırdığı oksijen, üretan bağlarının oluşturduğu hidrojen bağı ve mikrofaz ayrılması termal kararlılığın belirlenmesinde oldukça önemlidir. (Fakhar vd., 2019:141, Molavi vd.,2018:179, Paraskar vd., 2020:7)

### 4.3.1. PUAS Filmlerin Termogravimetrik Analiz Çalışmalarının Değerlendirilmesi

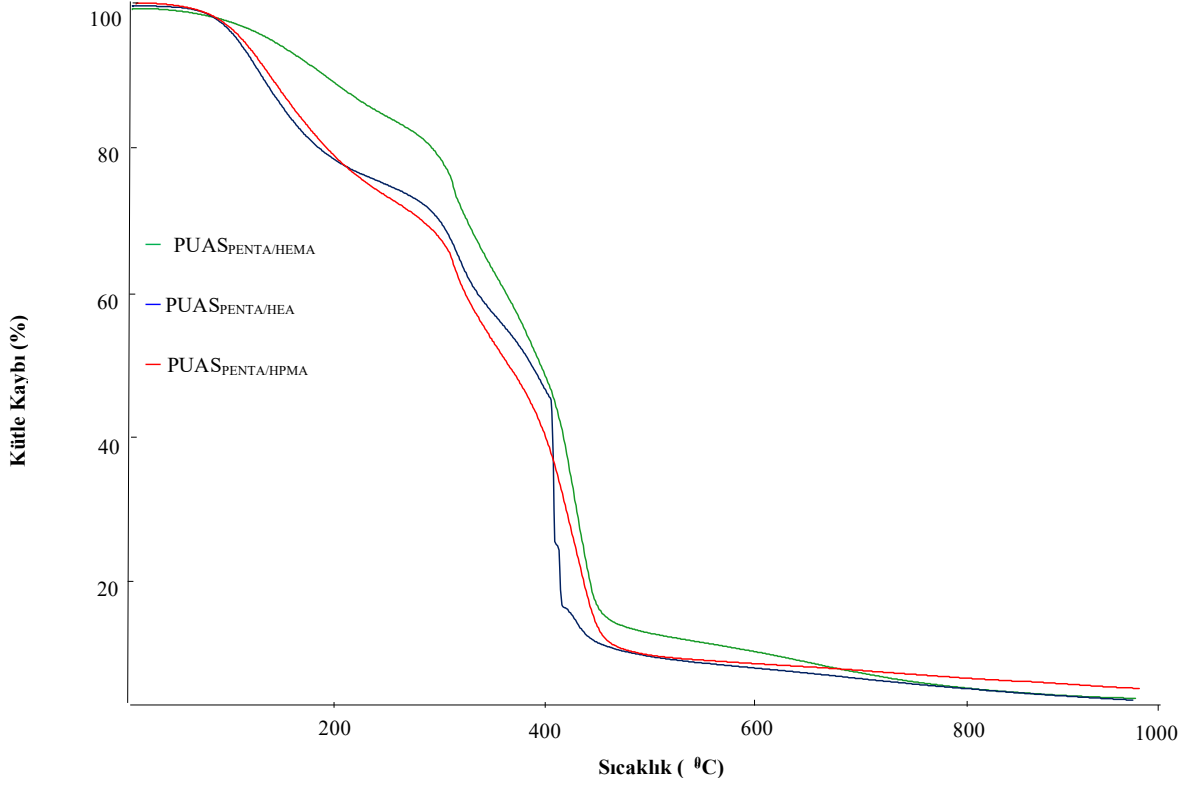
Tablo 4.9’da tez çalışmasında sentezlenen poliüretan akrilatların termal bozunma basamaklarına ait değerler yer almaktadır.

**Tablo 4.9.** PUAS Filmlerin Termal Bozunma Basamakları

PUAS	Termal Bozunma Basamağı	$T_{max}/^{\circ}C$	$(dw/dt)_{max}$ (%dk <sup>-1</sup> )	$T_{%10}$ / <sup>o</sup> C	$T_{%30}^{\circ}C$	$T_{%50}/^{\circ}C$
PUAS <sub>PG/HEMA</sub>	I	178	0,69			
	II	369	3,13	261	369	440
	III	455	10,77			
PUAS <sub>PG/HEA</sub>	I	167	2,71			
	II	344	2,98	151	287	376
	III	459 (425 om)	7,78 (2,88)			
PUAS <sub>PG/HPMA</sub>	I	153	2,55			
	II	336	6,59	142	251	363
	III	449	7,63			
PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	I	151	0,80			
	II	353	4,50	257	366	427
	III	458 (421 om)	10,56 (3,52)			
PUAS <sub>TMP/HEA</sub>	I	197	0,68			
	II	343	22,76	275	347	405
	III	457	9,63			
PUAS <sub>TMP/HPMA</sub>	I	160	2,98			
	II	336	3,89	159	270	364
	III	458 (414 om)	9,67 (3,11)			
PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	I	223	1,19			
	II	344	7,27	219	352	418
	III	462	9,34			
PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	I	155	2,82			
	II	350	4,12	152	297	384
	III	442	90,22			
PUAS <sub>PENTA/HPMA</sub>	I	169	2,28			
	II	340	5,45	159	287	380
	III	463	6,46			



Şekil 4.3. HDI ve TMP ile Sentezlenen PUAS Filmlerin TG Eğrileri



Şekil 4.4. HDI ve PENTA Kullanılarak Sentezlenen PUAS Filmlerin TG Eğrileri

PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> polimerinde III. Bozunma basamağı 443°C-540°C aralığında, PUAS<sub>TMP/HEA</sub> polimerinde 419°C-549°C aralığında ve PUAS<sub>TMP/HPMA</sub> da ise 428°C-574°C aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Yumuşak segment yapısının aynı olduğu bu polimerlerde beklenen bir durumdur.

Literatürde de belirtildiği gibi III. Bozunma basamağı üretilen yapıdaki yumuşak segmente karşılık gelen poliollerin parçalanmasına karşılık gelmektedir. Sentezlenen PUAS filmlerin termal kararlılığının poliollerin yapısına bağlılığı PG, TMP ve PENTA filmlerin bozunma davranışlarından belirlenebilir. Bu filmlerde III. Basamak *T<sub>mak</sub>* değerlerine bakıldığında PG<TMP<PENTA sıralaması görülmektedir. Örneğin PUAS<sub>PG/HEMA</sub>, PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> ve PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> filmlerinin *T<sub>mak3</sub>* değerleri sırasıyla 455°C, 458°C ve 462°C dir. Yine PUAS<sub>PG/HPMA</sub>, PUAS<sub>TMP/HPMA</sub> ve PUAS<sub>PENTA/HPMA</sub> filmlerinin *T<sub>mak3</sub>* değerleri sırasıyla 449°C, 458°C ve 463°C dir. Dolayısıyla deneysel sonuçlar çekirdekdeki poliollerin yapısında bulunan OH grubu arttıkça oluşan çapraz bağlı poliüretan akrilatın III. basamak bozunmasının geciktiği termal kararlılığının arttığını göstermiştir. Sert segmentlerde oluşan hidrojen bağları, yumuşak segmentte bulunan eter ve üretilen grupları arasındaki etkileşimi azaltır. Bu durum mikrofaz ayrılmasını gerçekleştirir. Bunun sonucunda inhibe edici etki artarak III. bozunma basamağının termal kararlılığının artmasını sağlamıştır. Yumuşak segmentlerin termal kararlılıklarındaki artış polüretan akrilatların artan hidrojen bağı ve çapraz bağlarla stabilizasyon etkisinden de kaynaklanabilmektedir (Wang vd., Hsieh., 1997:95).

II. bozunma basamaklarının literatürle uyumlu olarak poliüretan zincirindeki sert segmente karşılık gelen izosiyanat zincirinin parçalanmasına karşılık geldiği düşünülürse yapıların hepsinde HDI kullanıldığından tüm yapılarda benzer aralıklarda olması beklenir. Ancak izosiyanat uçların kapatılmasında kullanılan hidroksi fonksiyonel akrilik monomer yapısından etkilendiği beklenebilir. Çekirdeklerinde PG, TMP veya PENTA içermelerinden bağımsız olarak tüm gruplarda *T<sub>mak2</sub>* değeri HEMA>HEA>HPMA şeklinde azalmakta olup yapıda bulunan izosiyanat gruplarının bozulmasını geciktirmede en etkili monomerin HEMA olduğu görülmektedir. Örneğin PUAS<sub>PG/HEMA</sub>, PUAS<sub>PG/HEA</sub> ve PUAS<sub>PG/HPMA</sub> filmlerinin *T<sub>mak3</sub>* değerleri sırasıyla 369°C, 344°C ve 336°C dir. Yine PUAS<sub>TMP/HEMA</sub>, PUAS<sub>TMP/HEA</sub> ve PUAS<sub>TMP/HPMA</sub> filmlerinin *T<sub>mak3</sub>* değerleri sırasıyla 353°C, 343°C ve 336°C dir.

Çekirdeklerinde bulunan poliollerin PG, TMP veya PENTA olmasından bağımsız olarak PUAS filmlerin T<sub>30</sub> ve T<sub>50</sub> bozunma sıcaklıkları hidroksi fonksiyonel akrilik monomer yapısına bağlı olarak HEMA>HEA>HPMA şeklinde azalmaktadır. Buna göre termal kararlılık sıralamasının HPMA<HEA<HEMA şeklinde olduğu görülür.

### 4.3.2. R-PUAS ve S-PUAS Filmlerin Termal Analiz Çalışmalarının Değerlendirilmesi

R-PUAS ve S-PUAS filmlerin termal bozunma basamaklarına ait bilgiler Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’ de yer almaktadır.

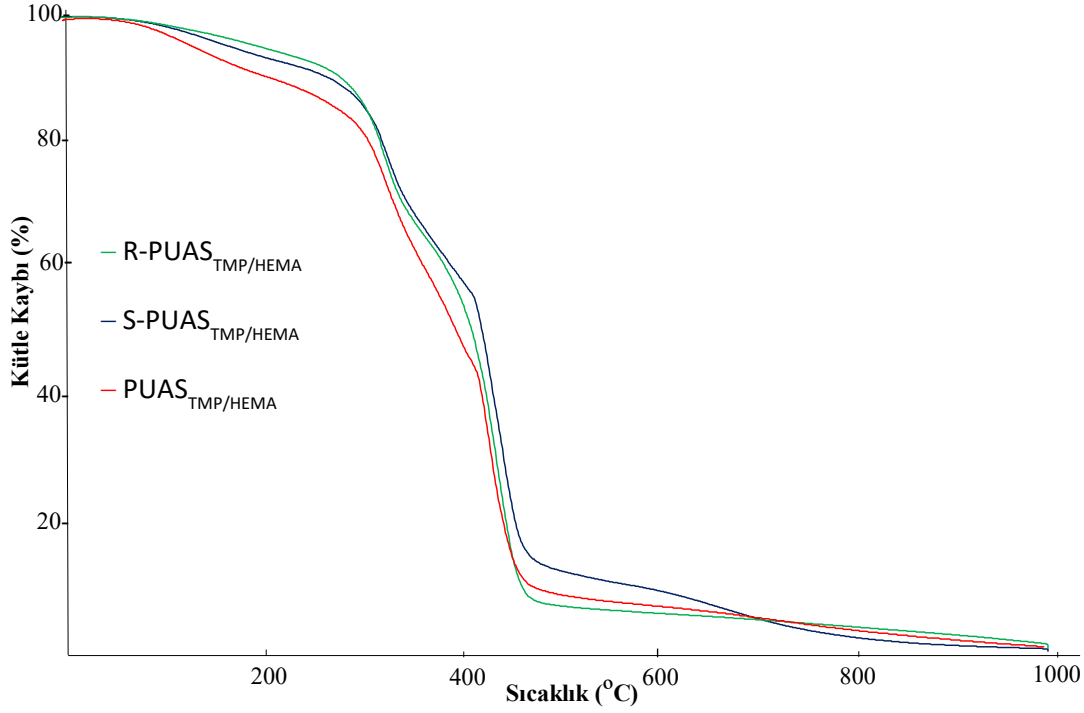
**Tablo 4.10.** R-PUAS filmlerin termal bozunma basamakları

R-PUAS	Termal Bozunma Basamağı	$T_{max}/^{\circ}C$	$(dw/dt)_{max}$ (%dk <sup>-1</sup> )	$T_{%10}/^{\circ}C$	$T_{%30}/^{\circ}C$	$T_{%50}/^{\circ}C$
R-PUAS <sub>PG/HEMA</sub>	I	180	0,42	355	441	464
	II	348	4,11			
	III	458	12,83			
R-PUAS <sub>PG/HEA</sub>	I	140	0,36	295	366	446
	II	343	4,54			
	III	459	12,21			
	IV	624	1,01			
R-PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	I	155	0,58	311	369	427
	II	346	5,36			
	III	464	10,74			
R-PUAS <sub>TMP/HEA</sub>	I	170	0,35	306	365	439
	II	344	4,88			
	III	455	10,54			
R-PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	I	348	4,13	355	435	462
	II	432	2,97			
	III	460	11,13			
R-PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	I	195	0,68	279	361	445
	II	343	4,60			
	III	456	1,47			
	IV	674	0,73			

**Tablo 4.11.** S-PUAS Filmlerin Termal Bozunma Basamakları

S-PUAS	Termal Bozunma Basamağı	$T_{max}/^{\circ}C$	$(dw/dt)_{max}$ (%dk <sup>-1</sup> )	$T_{%10}/^{\circ}C$	$T_{%30}/^{\circ}C$	$T_{%50}/^{\circ}C$
S-PUAS <sub>PG/HEMA</sub>	I	164	0,54			
	II	343	3,36	300	384	447
	III	458	11,93			
S-PUAS <sub>PG/HEA</sub>	I	180	0,92			
	II	342	9,34	178	328	414
	III	456	13,78			
S-PUAS <sub>PG/HPMA</sub>	I	42	1,19			
	II	275	3,05	207	348	464
	III	393	9,28			
S-PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	I	170	0,56			
	II	345	5,04	301	375	447
	III	463	10,14			
S-PUAS <sub>TMP/HPMA</sub>	I	167	1,35			
	II	352	4,67	205	353	421
	III	468	8,88			
S-PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	I	174	0,63			
	II	345	3,27	299	390	447
	III	463	10,92			
S-PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	I	170	0,62			
	II	344	5,33	292	380	446
	III	470	10,19			
S-PUAS <sub>PENTA/HPMA</sub>	I	180	0,92			
	II	342	9,34	237	356	457
	III	445	29,01			

PUAS filmlerin termal davranışına reaktif dilüent ve sol-jel reaksiyonunun etkisi şekil 4.5’de TMP/HEMA nın R-PUAS ve S-PUAS filmlerinin TG eğrilerinin bir arada değerlendirilmesi amacıyla verilmiştir.



Şekil 4.5. PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin TG eğrileri

PUAS<sub>TMP/HEMA</sub>, R-PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> ve S-PUAS<sub>TMP/HEMA</sub>' in %50 lik kütle kayıpları için sıcaklık değerleri sırasıyla 418°C, 432°C ve 447°C olarak ölçülmüştür. Bu değerlere göre sol-gel çalışmasıyla elde edilen S-PUAS<sub>TMP/HEMA</sub>' in termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre sol-jel işleminin ve reaktif dilüent ilavesiyle kütleme işleminin reçinelerin termal kararlılığında yaklaşık 20-30°C artış meydana getirdiği görülmektedir. Tüm PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin TGA değerlerine bakıldığında ( $T_{%10}$ ,  $T_{%30}$ ,  $T_{%50}$  bozunma değerleri ve bozunma hızları), S-PUAS ve R-PUAS filmlerin değerleri kendi aralarında değişmekle beraber PUAS bileşiklerine göre daha yüksek sıcaklık değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum sol-jel yönteminin çapraz bağlanmaları arttırdığı anlamına gelir. Ayrıca sol-jel reaksiyonuyla Si-O-Si bağları oluşturularak numunenin termal kararlılığını arttırdığını açıkça göstermiştir. R-PUAS filmlerde hidroksi fonksiyonel akrilik monomer oranının artması polimerlerin termal kararlılıklarının artmasına yol açmıştır.

Reaktif seyreltici oranının artması çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu nedenle bozunma sıcaklıklarında yükselme görülmektedir (Paraskar vd., 2020:7). R-PUAS filmlerin termal kararlılıklarındaki artış eklenen akrilik monomerin çift bağlarının polimerize olarak daha kararlı polimer zincirinin oluştuğunu göstermiştir.

#### 4.4. DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

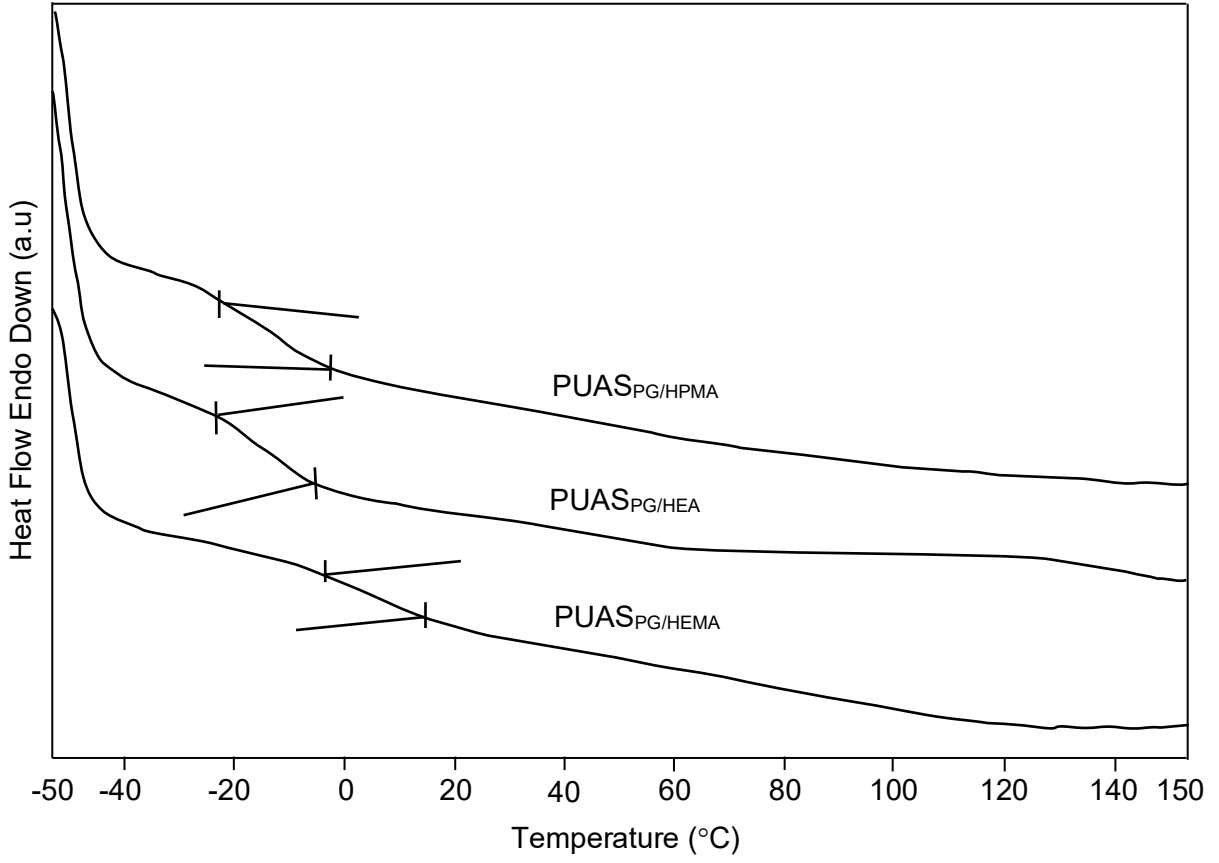
Tiyol-en foto-klik reaksiyonları ile elde edilen silan temelli dallanmış poliüretan akrilat filmlerin (PUAS), PUAS filmlerin sol-jel reaksiyonu sonucu elde edilen S-PUAS filmlerin ve %60 reaktif dilüent ilavesi ile elde edilen R-PUAS filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) -50 °C ile 150 °C aralığında kaydedilen DSC eğrilerinden (Şekil 4.6-4.11) belirlenmiş olup Tablo 4.12’de verilmiştir. PUAS filmlerin  $T_g$  değerlerine genel olarak bakıldığında polimer çekirdeğini oluşturan polioller yapısına belirgin bir bağlılık göstermediği, daha çok NCO uçlarına bağlanan hidroksi-fonksiyonel akrilik monomer yapısına bağlı olduğu görülmektedir.

HEMA sert bir monomer olup homopolimeri için literatürdeki farklı kaynaklarda verilen  $T_g$  değerleri 103°C, 83°C, 57 °C şeklindedir. HEMA ile bağlanmış PUAS<sub>PG/HEMA</sub>, PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> ve PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub>, filmlerin  $T_g$  değerleri sırasıyla 4,56 °C, 3,82 °C ve 5,56 °C olarak belirlenmiş olup beklendiği gibi en yüksek  $T_g$  değerine sahip polimerlerdir. Eren vd. 2025, benzer yolla hazırlanmış olduğu TMP-HDI-HEMA (1:3:3) poliüretan filmin  $T_g$  değerini -1.09 °C olarak vermiştir. Bu çalışmada elde edilen PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> filminde yapıya tiyol-en klik ile eklenmiş MPTMS birimi sebebi ile  $T_g$  değeri 3,82 °C’ye artmıştır. Yüksek  $T_g$  değerleri MPTMS monomerinden siloksan ağ yapısının UV kürleme esnasında da oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir. Bu durum PUAS filmlerin IR spektrumlarında 1138 cm<sup>-1</sup> - 1189 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen Si-O-Si gerilme pikleri ile de uyumludur. Buna karşılık daha yumuşak bir monomer olan HEA ( $T_g$ -poli-HEA= -52 °C) bağlı PUAS filmlerin  $T_g$  değerleri ise beklendiği gibi oldukça düşük ölçülmüştür. poli-HPMA için  $T_g$  değeri literatürde 76 °C olarak verilmiştir (Sigma-Aldrich (2025)). Buna rağmen HPMA bağlı PUAS filmler de düşük  $T_g$  değeri göstermiştir. Bu durumun HPMA yapısındaki nispeten daha uzun olan CH<sub>2</sub> gruplarının zincir hareketlerini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak daha önce belirtildiği gibi sentezlerinde izosiyanat gruplarının HPMA ile kapatılması basamağında jelleşme ve koagülasyonun engellenememesi ve zincir homojenliğinin düşük olmasının da sebep olabileceğini belirtmek gerekir. Bu sebeple HPMA bağlı PUAS yapılarda reaktif dilüent etkisi çalışılmamıştır.

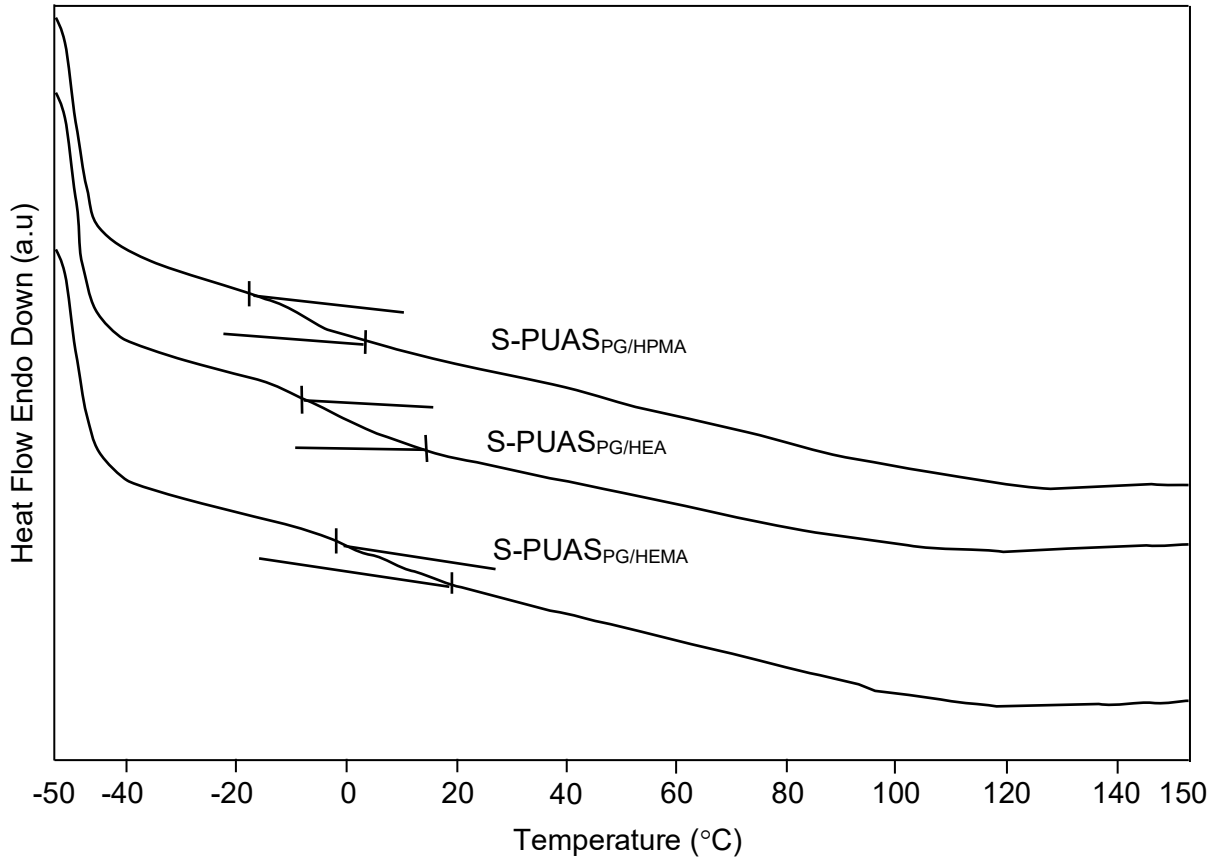
Poliüretan filmlerin tamamında benzer olarak sol-jel reaksiyonu sonrası  $T_g$  değerlerinde beklendiği gibi artış meydana gelmiştir. Bu durum sol-jel reaksiyonu ile inorganik silika ağ yapısının başarılı bir şekilde oluştuğu, zincir hareketlerinin engellendiği ve oluşan hibrit kaplamada termal rijitliğin arttığı sonucunu doğrulamakta olup literatürle uyumludur (Chibac vd., 2012). PG, TMP ve PENTA ile elde edilen PUAS gruplarının hepsinde benzer olarak sol-jel reaksiyonu ile  $T_g$  değerindeki artış trendi benzerdir. Bu durum akrilik monomer yapısının

sol-jel verimliliği üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. İncelenen akrilik monomerler içerisinde HPMA'nın sol-jel prosesi ile sağlam ve termal olarak kararlı silika ağ yapılı PUA oluşturmada en etkili monomer olduğu görülmektedir. Örneğin PUAS<sub>PENTA/HPMA</sub> polimerin  $T_g$  değeri sol-jel prosesi ile -13,52 °C'den 90 °C'ye yükselmiştir. HEMA bağlı PUAS filmlerin sol-jel reaksiyonu sonrası  $T_g$  değerlerindeki değişim miktarı daha azdır. Örneğin PUAS<sub>PG/HEMA</sub> filmin  $T_g$  değeri sol-jel prosesi ile 4,59 °C'den 5,90 °C'ye artarken PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> filmin  $T_g$  değeri 3,82 °C'den 5,85 °C'ye artmıştır. HEMA bağlı PUAS filmlerin yeterli çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması sebebiyle sol-jel prosesi ile ağ yapısında belirgin bir değişim oluşmaması anlamlıdır.

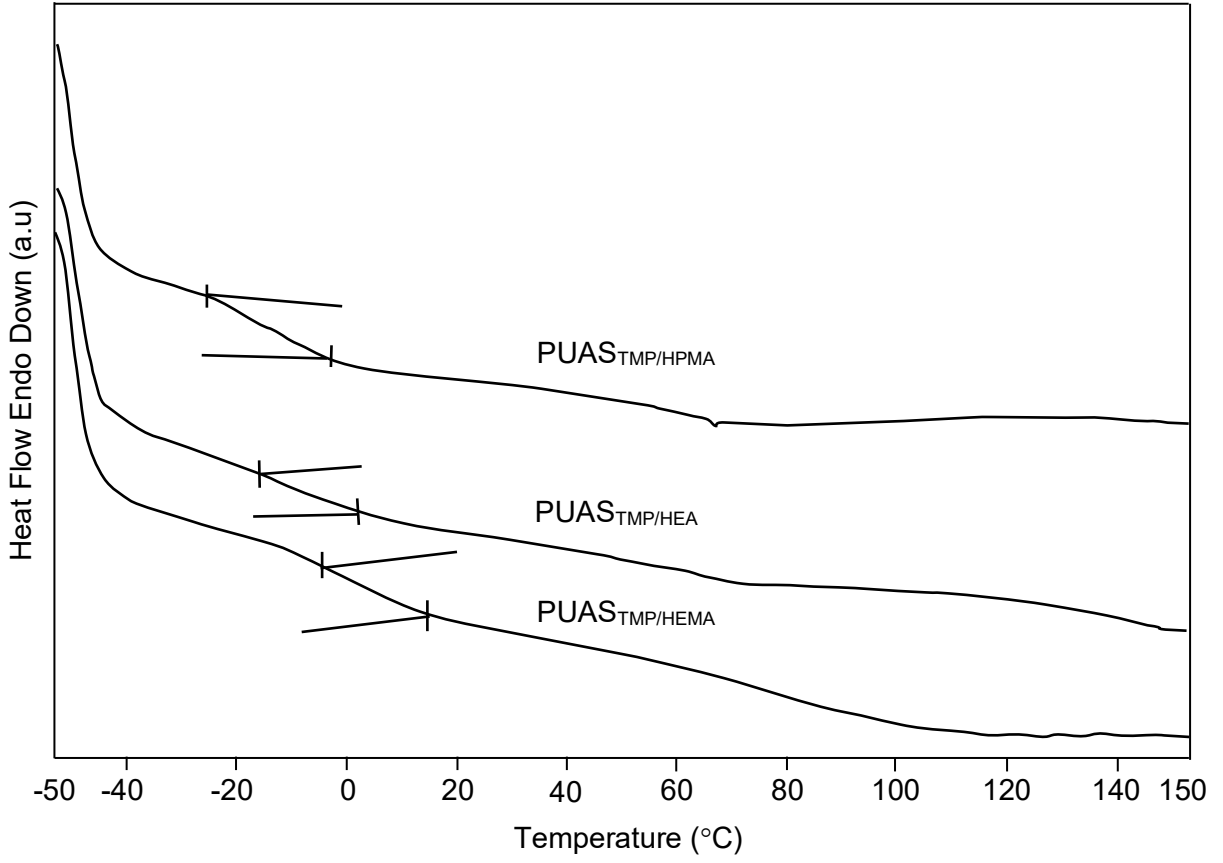
Toplam monomer kütlelerinin %60'ı oranında zincirinde bulunan hidroksi-fonksiyonel akrilik monomerden reaktif dilüent olarak eklenmesi ve UV kürleme ile elde edilen R-PUAS filmlerin  $T_g$  değerlerinin beklendiği gibi PUAS filmlere göre oldukça yüksektir. Bu durum akrilik monomerin UV ile radikalik katılma polimerizasyonu sonucu zincir hareketlerinin kısıtlandığı, moleküller arası H-bağı, çapraz bağ oluşumu ile uyumludur. HPMA bağlı PUAS yapılarda reaktif dilüent etkisi çalışılmamıştır. İncelenen hidroksi-fonksiyonel akrilik monomerler içerisinde HEMA'nın reaktif dilüent ilavesi ile sağlam ve kararlı ağ yapılı PUA oluşturmada en etkili monomer olduğu görülmüştür. Bu durum HEMA homopolimerinin diğerlerine kıyasla en sert polimer oluşu ile uyumludur. Dilüent olarak HEMA içeren polimerlerin  $T_g$  değerlerinde 35-20 °C, HEA içeren polimerlerin  $T_g$  değerlerinde ise 20-10 °C artış meydana gelmektedir. (Eren vd., 2022 ve 2023)



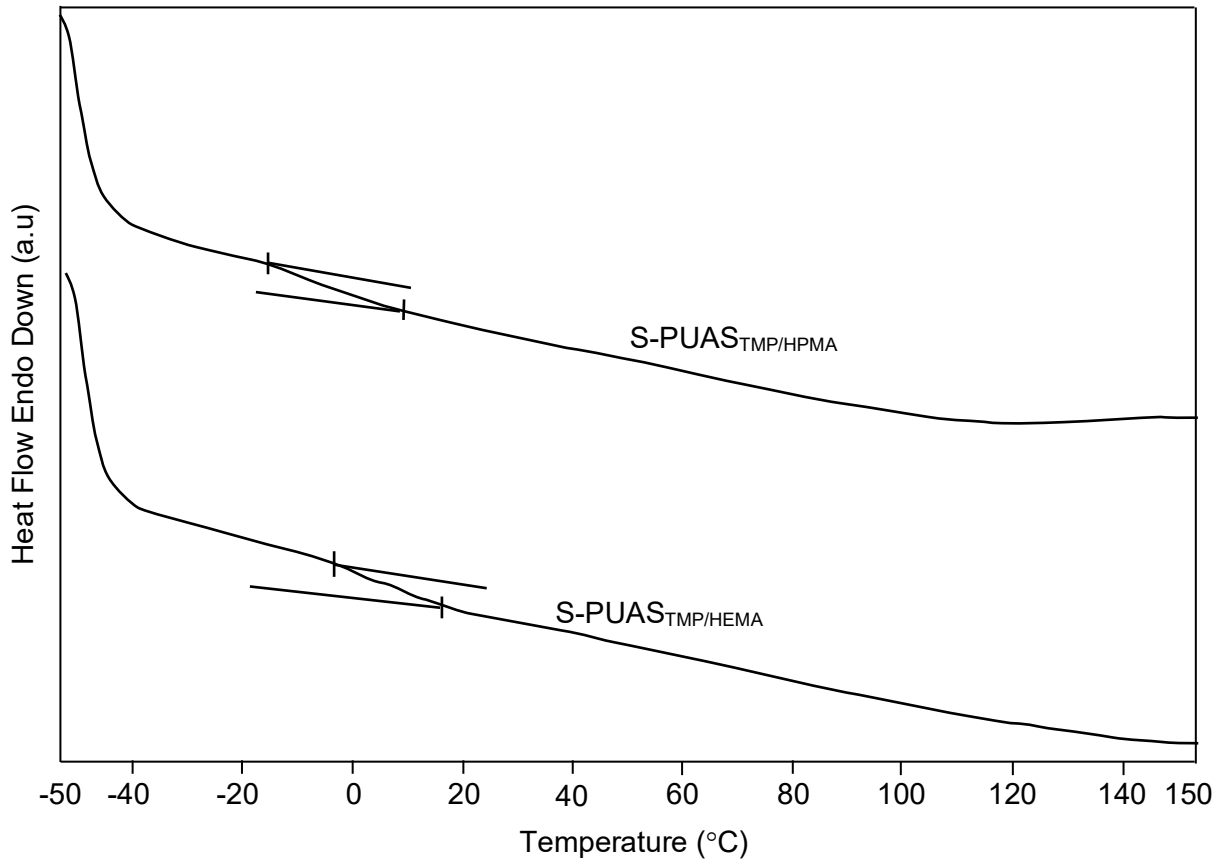
Şekil 4.6. PUAS<sub>PG</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.



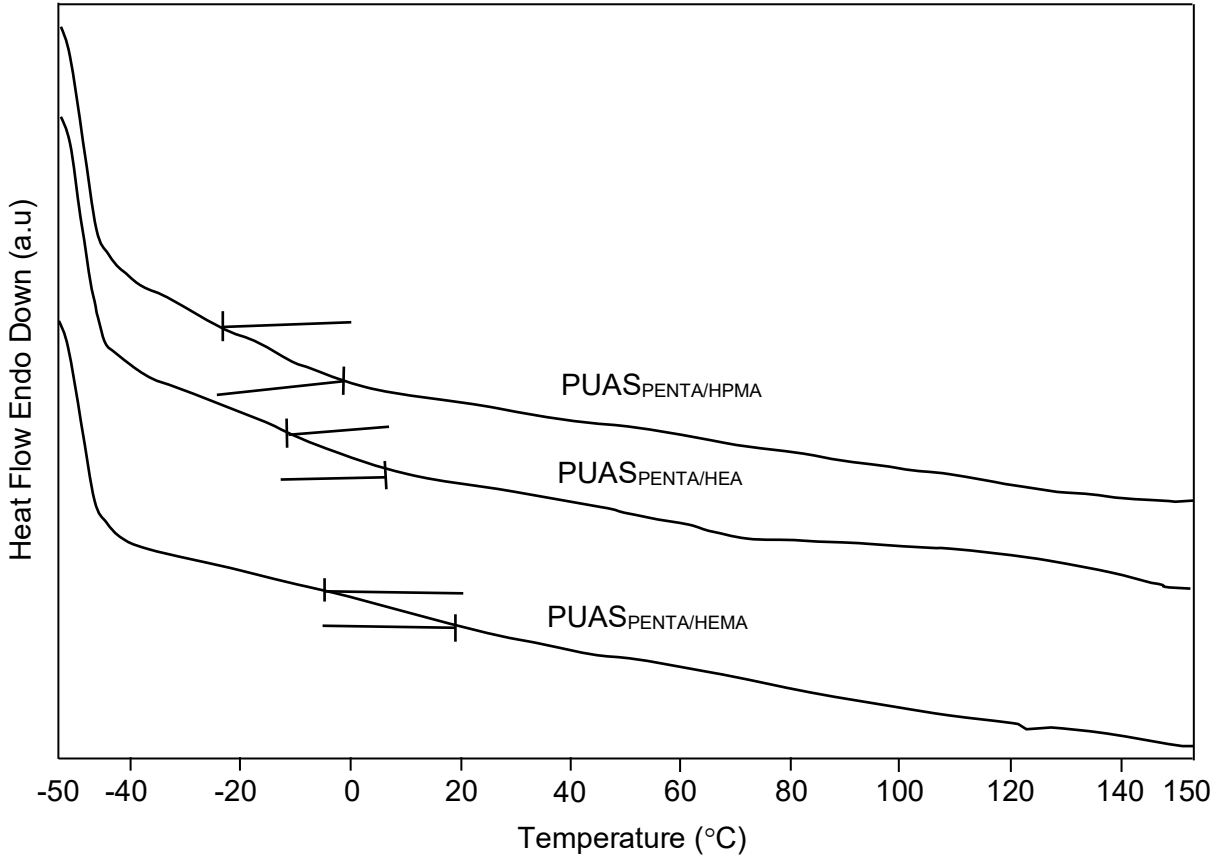
Şekil 4.7. S-PUAS<sub>PG</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.



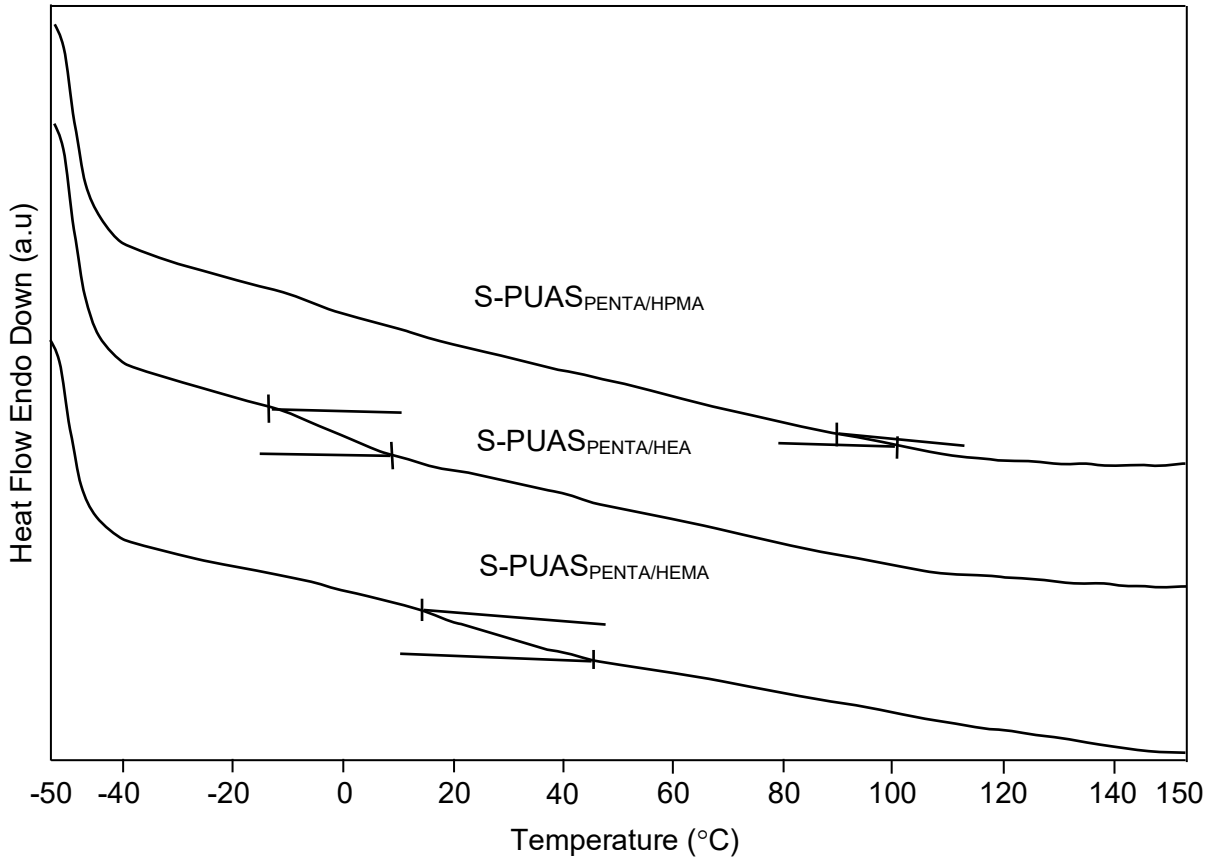
Şekil 4.8. PUAS<sub>TMP</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.



Şekil 4.9. S-PUAS<sub>TMP</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.



Şekil 4.10. PUAS<sub>PENTA</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.



Şekil 4.11. S-PUAS<sub>PENTA</sub> filmlerin DSC eğrilerine akrilik monomer yapısının etkisi.

**Tablo 4.12.** PUAS filmlerin  $T_g$  (°C) değerlerine reaktif dilüent ilavesi ve sol jel reaksiyonu etkisi

Monomerler	PUAS	S-PUAS	R-PUAS
PG/HEMA	4,56	5,90	33,27
PG/HEA	-14,82	1,40	6,33
PG/HPMA	-11,97	-7,48	-
TMP/HEMA	3,82	5,85	24,59
TMP/HEA	-8,92	-	1,19
TMP/HPMA	-14,40	-3,60	-
PENTA/HEMA	5,60	27,55	40,75
PENTA/HEA	-9,37	-2,84	7,86
PENTA/HPMA	-13,52	90,00	-

#### 4.5. Temas Açısı Verilerinin Değerlendirilmesi

PUAS ve R-PUAS kaplamaların yüzey hidrofobitesinin monomer yapısına ve uygulandığı yüzeye bağlılığını değerlendirmek amacıyla farklı yüzeylere uygulanarak temas açısı değerleri belirlenmiş olup Tablo 4.13'te görülmektedir.

Eren vd. 2025, benzer yolla hazırlamış olduğu TMP-HDI-HEMA (1:3:3) poliüretan filmin cam yüzeyden ölçülen temas açısını  $73^\circ$  olarak bildirmiştir. Bu çalışmada elde edilen PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> filminde farklı olarak yapıya tiyol-en klik ile eklenmiş MPTMS birimindeki hidrofobik SiOCH<sub>3</sub> grubu beklendiği gibi temas açısı değerinde artış meydana getirmiştir. Bu sebeple PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> polimerinin cam yüzeye uygulanması ile elde edilen temas açısı  $103^\circ$  ahşap yüzeyde ise  $79^\circ$ 'dir. PUAS reçinelerin ahşap yüzeylerde nispeten daha hidrofilik yüzeyli filmler meydana getirmiş olup bu durumun ahşabın cama oranla daha pürüzlü bir yapıya sahip oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toplam monomer kütlelerinin %60'ı oranında zincirinde bulunan hidroksi-fonksiyonel akrilik monomerden reaktif dilüent olarak eklenmesi ve UV kütleme ile elde edilen cam yüzeylerdeki R-PUAS kaplamaların temas açısı değerlerinin PUAS kaplamalar göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur (Chibac vd., 2012). Reaktif dilüent olarak yapılar eklenen hidroksi fonksiyonel akrilik monomerler yapılarında hidrofilik OH grupları barındırmaktadır. Ancak genel olarak, ahşap yüzeylerdeki R-PUAS kaplamaların temas açısı değerlerinin PUAS kaplamalara göre beklenmedik bir şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Bu davranışın birkaç sebebi olabilir. Reaktif dilüent olarak eklenen hidroksi

fonksiyonel akrilik monomer reçinenin ahşap yüzeye daha iyi bağlanmasına sebep olduğu, ahşap yüzeyde UV ışınları ile daha etkili kürlenmenin meydana geldiği ve PUA ağı içindeki daha hidrofobik bir yüzeye yol açan MPTMS biriminin ek çapraz bağlamasına atfedilebilir. Artan çapraz bağlama muhtemelen daha yoğun ve daha kompakt bir film yapısına neden olur. Bu değişiklik, daha düşük yüzey enerjisine sahip olan çapraz bağlı segmentlerin filmin dış yüzeyine doğru göç etmesine, yüzey polaritesinin azalmasına ve hidroksi fonksiyonel akrilik monomerin hidrofilik yapısına rağmen temas açısında artışa neden olmuş olabilir. Buradan daha hidrofobik ahşap kaplamalar isteniyorsa reaktif dilüent ilaveli PUAS reçinelerin kullanımının daha uygun olduğu söylenebilir.

PUAS ve R-PUAS kaplamalar arasında PG çekirdekli olanlar nispeten daha hidrofob yüzeyli kaplamalar meydana getirmiştir.  $PUA_{PG/HEMA}$  cam yüzeyde  $121^\circ$  ahşap yüzeyde ise  $93^\circ$  olup hazırlanan kaplamalar arasında en hidrofob olanıdır. Hidrofobisitenin monomer yapısına bağlılığını değerlendirmek gerekirse HEMA, HEA ve HPMA bağlı formülasyonların hepsinin hidrofob yüzey verimliliğinin benzer olduğu ve çapraz bağlı hidrofob silan ağ yapılarının oluştuğu anlaşılmaktadır.

**Tablo 4.13.** Cam ve ahşap yüzeylere uygulanan PUAS ve R-PUAS kaplamaların temas açısı ( $^\circ$ ) değerleri

Monomerler	PUAS		R-PUAS	
	cam	ahşap	cam	ahşap
PG/HEMA	121	93	74	93
PG/HEA	110	87	96	100
PG/HPMA	110	80	-	-
TMP/HEMA	103	79	93	92
TMP/HEA	105	86	98	92
TMP/HPMA	108	96	-	-
PENTA/HEMA	111	80	66	90
PENTA/HEA	91	91	80	82
PENTA/HPMA	93	94	-	-

#### 4.6. Kalem Sertliği ve Parlaklık Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kaplamalı film endüstrisinde, belirli bir maddeyle kaplanmış yüzeylerin bozulmaya ya da çizilmeye karşı gösterdiği dirence kalem sertliği denir. Kalem sertliği ölçeği 9B' den 9H' ye kadar olan bir değer aralığına sahiptir. En yumuşak değer 9B, en sert değer ise 9H dir. Derecelerin sert yapıdan orta yumuşak yapıya sıralaması 5H, 4H, 3H, 2H, H, F, HB şeklinde

iken orta yapılıdan yumuşak yapıya doğru sıralaması B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B ve 8B şeklinde olmaktadır. Prosedürde sertliği bilinen bir kurşun kalemle belirli açılarda sabit bir kuvvet uygulanmaktadır. Çizme girişiminden sonra kaplamanın yüzey estetiği değerlendirilmektedir. Filmi kesmeden bırakan en sert kalem, kaplamanın kalem sertliği değerini belirlemektedir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen PUAS kaplamaların parlaklıkları 20°, 60° ve 85° lik açılarla ölçülmüştür.

Tablo 4.14’de cam ve ahşap yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların kalem sertliği değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.14.** Cam ve ahşap yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların kalem sertliği değerleri

PUAS	KALEM SERTLİĞİ				
	CAM	AHŞAP	R-PUAS	CAM	AHŞAP
PUAS <sub>PG-HEMA</sub>	B	B	R- PUAS <sub>PG-HEMA</sub>	H	3H
PUA <sub>PG-HEA</sub>	B	HB	R- PUA <sub>PG-HEA</sub>	H	H
PUAS <sub>PG-HPMA</sub>	HB	HB	-	-	-
PUAS <sub>TMP-HEMA</sub>	B	B	R-PUAS <sub>TMP-HEMA</sub>	H	H
PUAS <sub>TMP-HEA</sub>	HB	B	R- PUAS <sub>TMP-HEA</sub>	F	F
PUAS <sub>TMP-HPMA</sub>	HB	2B	-	-	-
PUAS <sub>PENTA-HEMA</sub>	F	HB	R-PUAS <sub>PENTA-HEMA</sub>	H	2H
PUAS <sub>PENTA-HEA</sub>	2B	HB	R- PUAS <sub>PENTA-HEA</sub>	H	H
PUAS <sub>PENTA-HPMA</sub>	F	F	-	-	-

PUAS kaplamaların ahşap ve cam yüzeylerde ölçülen kalem sertliği değerleri 2B-F aralığında değişmekte olup camsı geçiş sıcaklıkları ve SEM görüntüleri ile uyumlu olarak yeterli sertlikte yüzeylerin oluştuğu görülmüştür. Reaktif dilüent ilavesiyle kaplamaların sertliğinde beklendiği gibi belirgin artışlar meydana gelmiş olup R-PUAS kaplamaların sertlik değerleri ahşap yüzeylerde F-3H, cam yüzeylerde ise F-H arasında değişmektedir.

Yapılan ölçümler R-PUAS kaplamaların ahşap ve cam yüzeylerde gözlenen kalem sertliği değerlerinin PUAS kaplamalara göre 1-5 kademe daha yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bu durum yapıya eklenen hidroksi fonksiyonel akrilik monomerin akrilik çift bağlara katılmasıyla daha sağlam, sert ve kararlı ağ yapıların oluştuğunu doğrular. Kullanılan akrilik monomerin yumuşak ya da sert oluşuyla uyumlu olarak kalem sertliği değerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Daha sert bir monomer olan HEMA'nın reaktif dilüent olarak eklenmesiyle oluşan R-PUAS kaplamaların HEA katkılı analoglarına göre kalem sertliği değerinde daha büyük artışlar meydana geldiği gözlenmiştir. Örneğin PG çekirdekli PUAS kaplamalardan HEMA bağlı yapının sertliği reaktif dilüent ilavesiyle B'den 3H'a yükselirken HEA bağlı yapının sertliği HB'den H'a yükselmiştir. Yine TMP çekirdekli PUAS kaplamalardan HEMA bağlı yapının sertliği reaktif dilüent ilavesiyle B'den H'a yükselirken, HEA bağlı yapının sertliği B'den F'ye yükselmiştir.

Kaplamaların kalem sertliği değerlerinin uygulandıkları yüzeyin cinsine bağlılığı değerlendirildiğinde PUAS kaplamaların sertlik değerlerinin uygulandıkları yüzeyin cinsine bağlı olarak belirgin bir fark oluşturmadıkları görülmektedir. Bununla birlikte reaktif dilüent ilaveli R-PUAS kaplamaların sertlik değerlerinin PUAS kaplamalara kıyaslandığında ahşap yüzeylerde sertlik miktarlarındaki değişimin cam yüzeylere kıyasla daha çok olduğu belirlenmiştir. Reaktif dilüent ilavesiyle cam yüzeylerde sertlik 1-3 kademe artarken, ahşap yüzeylerde bu artış 2-5 kademeye yükselmiştir. Benzer durumla daha önce bahsedildiği gibi temas açısı ölçümlerinde de karşılaşılmış olup hidroksil gruplu reaktif dilüentin ahşap yüzeye daha iyi bağlanmasına, UV ışınları ile daha etkili kürlenmeye ve hidrofobik MPTMS birimiyle ek çapraz bağlanmasına atfedilebilir. Örneğin PUAS<sub>PG/HEMA</sub> ahşap yüzeyde reaktif dilüent ilavesiyle B'den 3H'a, cam yüzeyde ise B'den H'a yükselmiştir. PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> reaktif dilüent ilavesiyle ahşap yüzeyde HB'den 2H'a, cam yüzeyde ise F'den H'a yükselmiştir.

Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da sırasıyla cam ve ahşap yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların parlaklık değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.15.** Cam yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların parlaklık değerleri

PUAS	PARLAKLIK (CAM)						
	20°	60°	85°	R-PUAS	20°	60°	85°
PUAS <sub>PG-HEMA</sub>	106	139	95	R- PUAS <sub>PG-HEMA</sub>	126	144	94
PUA <sub>PG-HEA</sub>	105	128	100	R- PUA <sub>PG-HEA</sub>	106	162	100
PUAS <sub>PG-HPMA</sub>	89	115	99	-	-	-	-
PUAS <sub>TMP-HEMA</sub>	117	149	90	R-PUAS <sub>TMP-HEMA</sub>	120	139	94
PUAS <sub>TMP-HEA</sub>	88	116	98	R- PUAS <sub>TMP-HEA</sub>	155	159	97
PUAS <sub>TMP-HPMA</sub>	100	116	99	-	-	-	-
PUAS <sub>PENTA-HEMA</sub>	78	133	92	R-PUAS <sub>PENTA-HEMA</sub>	94	124	84
PUAS <sub>PENTA-HEA</sub>	80	106	89	R- PUAS <sub>PENTA-HEA</sub>	71	100	76
PUAS <sub>PENTA-HPMA</sub>	78	98	95	-	-	-	-

*bz: belirsiz***Tablo 4.16.** Ahşap yüzeylerdeki PUAS ve R-PUAS kaplamaların parlaklık değerleri

PUAS	PARLAKLIK (AHŞAP)						
	20°	60°	85°	R-PUAS	20°	60°	85°
PUAS <sub>PG-HEMA</sub>	7	45	60	R- PUAS <sub>PG-HEMA</sub>	8	33	59
PUA <sub>PG-HEA</sub>	4	27	62	R- PUA <sub>PG-HEA</sub>	5	18	17
PUAS <sub>PG-HPMA</sub>	4	26	31	-	-	-	-
PUAS <sub>TMP-HEMA</sub>	16	74	73	R-PUAS <sub>TMP-HEMA</sub>	2	11	18
PUAS <sub>TMP-HEA</sub>	8	54	60	R- PUAS <sub>TMP-HEA</sub>	4	13	12
PUAS <sub>TMP-HPMA</sub>	4	28	33	-	-	-	-
PUAS <sub>PENTA-HEMA</sub>	12	63	72	R-PUAS <sub>PENTA-HEMA</sub>	11	43	55
PUAS <sub>PENTA-HEA</sub>	4	26	21	R- PUAS <sub>PENTA-HEA</sub>	4	3	28
PUAS <sub>PENTA-HPMA</sub>	7	37	63	-	-	-	-

Uygulanan test metodunda parlak yüzeyler için ( $>70\text{GU}$ ) düşük açılardaki ( $20^\circ$ ) parlaklık ölçümleri daha doğru sonuçlar verirken, parlaklığı düşük yüzeyler için ( $<10\text{GU}$ ) yüksek açılardaki ( $85^\circ$ ) değerler daha doğru sonuçlar vermektedir. (Sönmez, 2020:)

Tablo 4.17’de MPI’ ya (Painter Institute) göre parlaklık birimlerine (GU) bağlı olarak parlaklık sınıfları verilmiştir (Sönmez, 2020: 81). Tablo 4.16’ya genel olarak bakıldığında ahşap yüzeydeki PUAS filmlerin ipek-mat veya yarı parlak sınıfında, R-PUAS filmlerin ise yumurta kabuğu ve ipek mat sınıfında yer aldığı söylenebilir.

**Tablo 4.17.** MPI’ ya (Painter Institute) göre parlaklık birimlerine (GU) bağlı olarak parlaklık sınıfları

60 ° de ölçülen parlaklık	85 ° de ölçülen parlaklık	Parlaklık sınıfı
$>5\text{GU}$	$>5\text{ GU}$	Geleneksel Mat
$>10\text{ GU}$	10-25 GU	Kadifemsi
10-25 GU	10-25 GU	Yumurta Kabuğu
20-35 GU	$<35\text{ GU}$	İpek-mat
35-70 GU		Yarı-parlak
70-85		Parlak
$>85\text{ GU}$		Çok parlak

Eren vd. 2025, benzer yolla hazırlamış olduğu TMP-HDI-HEMA (1:3:3) poliüretan filmin cam yüzeyden ölçülen parlaklık birimlerini  $20^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $85^\circ$  derecelerde sırasıyla  $152^\circ$ ,  $155^\circ$  ve  $102^\circ$  olarak bildirmiştir. Bu çalışmada elde edilen  $\text{PUAS}_{\text{TMP/HEMA}}$  filminde yapıya tiyol-enklik ile eklenen MPTMS birimi eklenmiş olup parlaklık değerlerinin Tablo 4.16’da verildiği gibi  $117^\circ$ ,  $149^\circ$ ,  $90^\circ$  derecelere gerilediği görülmektedir. Bu durum yapıya eklenen inorganik  $\text{SiOCH}_3$  grubu ve meydana gelen siloksan ağ örgülü yapının oluşmasına atfedilebilir. Aynı çalışmada TMP-HDI-HEMA (1:3:3) polimerine %60 oranında HEMA ilavesiyle elde edilen UV kürlenmiş cam kaplamaların parlaklık birimleri  $20^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $85^\circ$  derecelerde sırasıyla  $156^\circ$ ,  $154^\circ$  ve  $105^\circ$  olarak bildirmiştir. Bu çalışmada ise benzer şekilde elde edilen  $\text{R-PUAS}_{\text{TMP/HEMA}}$ ’nın cam yüzeydeki filmi parlaklıkları  $120^\circ$ ,  $139^\circ$ ,  $94^\circ$  şeklinde gözlenmektedir.

Nispeten parlaklığı yüksek bir yüzey olan cam kaplamaların  $20^\circ$  parlaklık birimlerinde kıyaslama yapılacaktır. Tablo 4.16’ya bakıldığında PUAS kaplamalardan HEMA bağlı

olanların nispeten daha parlak yüzeyler meydana getirdiği söylenebilir. Tüm kaplamalara genel olarak bakıldığında reaktif dilüent ilavesinin 20° parlaklık birimlerinde belirgin artma meydana getirdiği görülmektedir. Bu durum reaktif seyrelticilerin UV ile kürlenmiş yapıların çapraz bağlanma yoğunluğunu artırması ve daha pürüzsüz yüzeyler oluşturması şeklinde açıklanabilir (Pathan vd., Ahmad vd., 2013:14231).

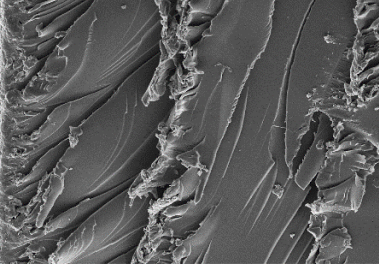
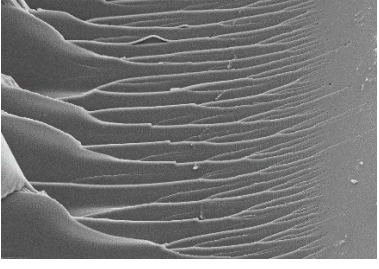
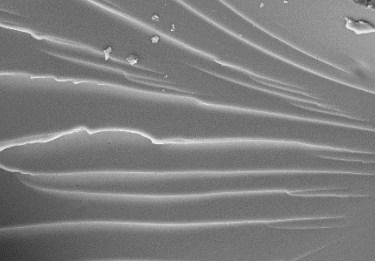
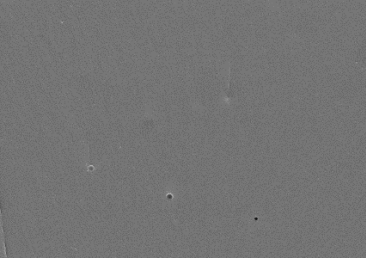
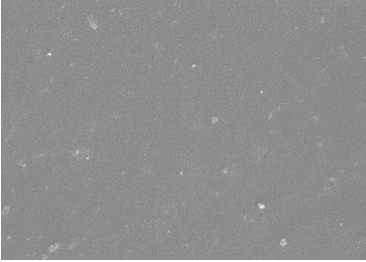
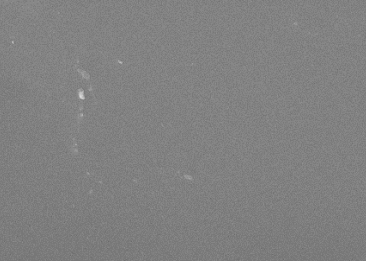
Örneğin PUAS<sub>PG/HEMA</sub> 106° iken R-PUAS<sub>PG/HEMA</sub> 126°, PUAS<sub>TMP/HEA</sub> 88° iken R-PUAS<sub>TMP/HEA</sub> 155° olarak ölçülmüştür.

Nispeten parlaklığı yüksek bir yüzey olan cam kaplamaların 85° parlaklık birimlerinde kıyaslama yapılacaktır. Tablo 4.17'ye bakıldığında PUAS kaplamalardan HEMA bağlı olanların nispeten daha parlak yüzeyler meydana getirdiği söylenebilir. Tüm kaplamalara genel olarak bakıldığında reaktif dilüent ilavesinin 85° parlaklık birimlerinde belirgin azalma meydana getirdiği görülmektedir. Örneğin PUAS<sub>PG/HEA</sub> 62° iken R-PUAS<sub>PG/HEMA</sub> 17°, PUAS<sub>TMP/HEMA</sub> 73° iken R-PUAS<sub>TMP/HEA</sub> 18° olarak ölçülmüştür. Bu durum ahşap yüzeylerde reaktif dilüent ilavesiyle meydana gelen büyük miktardaki kalem sertliği artışıyla da uyumludur.

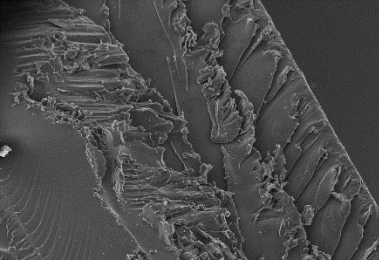
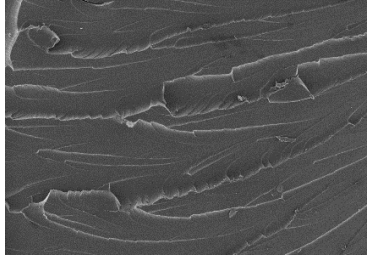
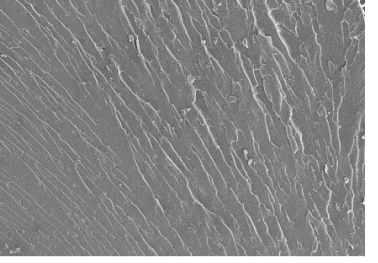
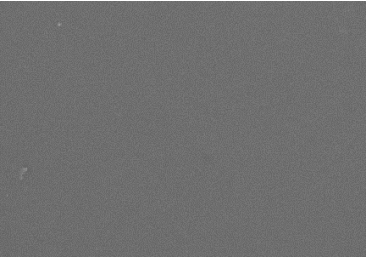
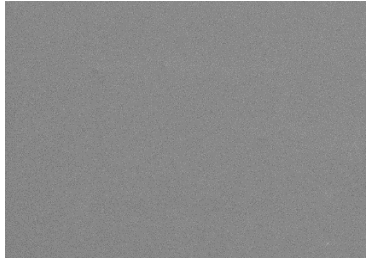
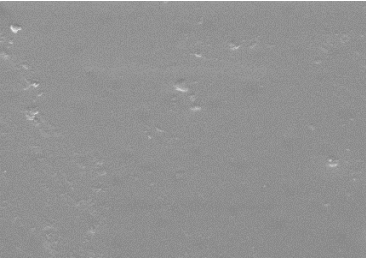
#### **4.7. PUAS ve R-PUAS filmlerin SEM görüntülerinin değerlendirilmesi**

PG, TMP ve PENTA çekirdekli ve zincir yapılarında HEMA, HEA ve HPMa monomerleri içeren UV ile kürlenmiş R-PUAS kaplamaların kesit ve yüzey morfolojisini değerlendirmek için SEM görüntüleri kullanılmıştır. Tablo 4.18, Tablo 4.19 ve Tablo 4.20'de sırasıyla PG, TMP ve PENTA çekirdekli R-PUAS filmlerin SEM görüntüleri içerdikleri hidroksi fonksiyonel akrilik monomer belirtilerek verilmiştir. HPMa bağlı PUAS yapılarda reaktif dilüent etkisi çalışılmamış olduğundan PUAS filmin kendisine ait SEM görüntüsü yer almaktadır.

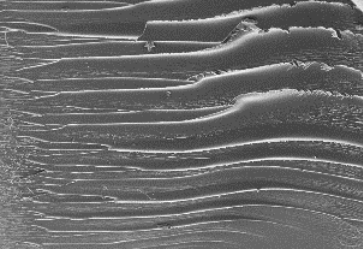

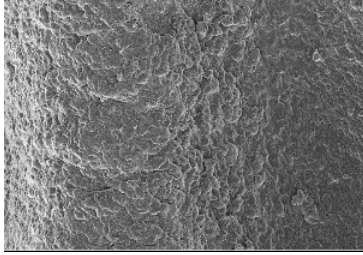
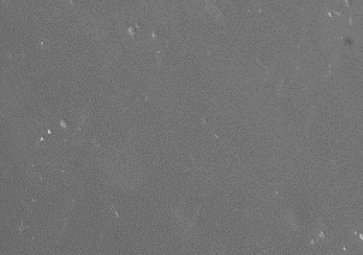
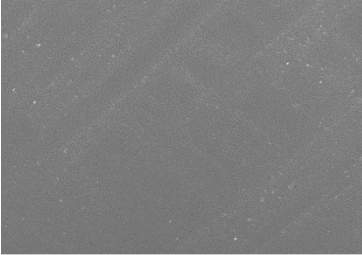
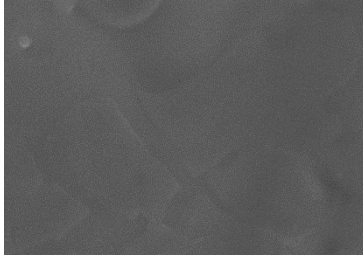
**Tablo 4.18.** PG çekirdekli filmlerin SEM görüntüleri

HEMA	HEA	HPMA
Kesit morfolojisi (büyütme x 200-900)		
		
Yüzey morfolojisi (büyütme x2K)		
		

**Tablo 4.19.** TMP çekirdekli filmlerin SEM görüntüleri

HEMA	HEA	HPMA
Kesit morfolojisi (büyütme x 110-175)		
		
Yüzey morfolojisi (büyütme x 3.5K-5K)		
		

**Tablo 4.20.** PENTA çekirdekli filmlerin SEM görüntüleri

HEMA	HEA	HPMA
Kesit morfolojisi (büyütme x120-160)		
		
Yüzey morfolojisi (büyütme x3K)		
		

Hazırlanan R-PUAS filmlerin genelinde minimum boşluk veya düzensizliklere sahip sürekli, paralel katmanlar, film kalınlığı boyunca düzgün polimerizasyon ve verimli kürlenmeyi önermektedir. Mikro çatlakların, delaminasyon bölgelerinin veya faz ayrılmış bölgelerin yokluğu, kaplamanın yüksek kohezyonunu ve homojenliğini desteklemektedir (Liu vd. 2020). Bu morfolojik özellikler, HEMA ile hazırlanmış R-PUAS kaplamaların bildirilen nispeten yüksek Tg ve sertlik değerleriyle uyumludur ve yapısal kompaktlığının mekanik sertliğe ve termal performansa doğrudan katkıda bulunduğunu doğrulamaktadır.

HEA ile hazırlanmış R-PUAS kaplamanın kesitsel SEM görüntüsü, HEMA tabanlı sisteme kıyasla daha az kompakt ve daha dokulu bir iç morfoloji sergilemektedir. Yapı, ara sıra mikro boşluklar ve yüzey dalgalanmaları ile daha geniş, daha az belirgin lamellere sahiptir ve bu da daha gevşek bir ağ organizasyonu ve daha düşük paketleme yoğunluğunu göstermektedir. Bu morfolojik özellikler, nispeten daha esnek bir zincir yapısına atfedilebilir. Bu esneklik, hidrojen bağı ve moleküller arası etkileşimlerin kapsamını azaltarak serbest hacmin artmasına ve çapraz bağlama yoğunluğunun azalmasına yol açar. Elde edilen polimer matris, daha fazla zincir hareketliliği ve segmental hareket ile daha uyumludur ve bu, gözlemlenen yüzey

pürüzlülüğüne ve iç heterojenliğe yansır. Mikro yapısal düzensizlikler, HEA tabanlı formülasyon için kaydedilen nispeten düşük Tg ve kalem sertliği değerleriyle uyumludur.

HPMA bağlı PUAS filmlerin SEM görüntüleri yoğun bir şekilde paketlenmiş, oldukça sıkı ve granüler bir içyapı ile reaktif dilüentli sistemlerden belirgin şekilde farklı bir morfoloji sergilemektedir. Enine kesit, HEMA ve HEA R-PUAS filmlerin daha pürüzsüz tabakalı görünümünden farklı, engebeli ancak sürekli bir dokuya sahiptir. Bu granüler morfoloji HPMA'nın daha hacimli hidroksipropil yan zincirlerinin getirdiği sterik engel ve artmış zincir karmaşıklığından kaynaklanabileceği gibi sentezi sırasında karşılaşılan koagülasyon ve heterojenliğin bir sonucu olabilir. Bu yoğun mikro yapı, HPMA bağlı PUAS filmlerin mekanik testlerde elde edilen yüksek sertlik değerleriyle (F, HB) ilişkilidir ve daha pürüzlü görsel görünüme rağmen sağlam film oluşumunu gösterir.

#### 4.8. Kimyasal Direnç ve Jel içeriği Sonuçlarının Değerlendirilmesi

R-PUAS filmlerin kimyasal direnç çalışmalarında hidroklorik asit, asetik asit, metanol, aseton, ksilen, ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmıştır. Tablo 4.21'de R-PUAS filmlerin farklı çözeltilerdeki % kimyasal direnç değerleri görülmektedir.

**Tablo 4.21.** R-PUAS filmlerin farklı çözeltilerdeki % kimyasal direnç değerleri

S-PUAS	HCl	Asetik Asit	Metanol	Aseton	Ksilen	NaOH
R-PUAS <sub>PG/HEMA</sub>	99,77	100	100	100	99,08	100
R-PUAS <sub>PG/HEA</sub>	99,94	100	97,68	100	99,51	bz
R-PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	99,63	100	100	100	99,41	100
R-PUAS <sub>TMP/HEA</sub>	99,93	100	100	100	99,70	69,90
R-PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	99,46	100	91,83	94,10	99,48	100
R-PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	98,78	99,09	94,71	100	99,35	84,32

\*bz: Belirsiz

R-PUAS filmlerden HEMA bağlı filmlerin diğerlerine kıyasla incelenen çözeltilerin tümüne karşı en dayanıklı yapılar olduğu görülmektedir. Aseton içerisinde kütlelerini yaklaşık hiç kaybetmemeleri HEMA bağlı filmlerin jel içeriğinin de olmadığını göstermektedir. Bu durum termal ve mekanik kararlılık (kalem sertliği) verileri ile de uyumludur. DSC çalışmaları hidroksi fonksiyonel akrilik monomer içerisinde HEMA'nın reaktif dilüent ilavesiyle yüksek

$T_g$ ' li sağlam ve kararlı ağ yapılı PUA oluşturmada en etkili monomer olduğunu göstermiş olup kimyasal dirençleriyle de uyumludur.

HEA bağlı filmlerin sodyum hidroksit çözeltisindeki kimyasal dirençleri çekirdeğinde PG, TMP ve PENTA olmak üzere sırasıyla bz., %69,90 ve %84,32 olarak ölçülmüştür. Kütle kaybının yanı sıra ürünlerin yapısında da yumuşama tarzı değişimler gözlenmiştir. Bu durum hidroksietil akrilat yapısının metakrilat yapılarına kıyasla baza karşı daha dayanıksız olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte Tablo 4.22'de aynı yapıların NaOH teki kararlılıkları sol-jel sonrası %99' un üzerine çıktığı görülmektedir. Bu sonuç sol-jel reaksiyonunun kimyasal dirençlerini arttırmakta verimli bir yol olduğunu göstermektedir.

R-PUAS<sub>PENTA/HEMA</sub> filmi polar çözücüler olan metanol ve aseton içerisindeki kimyasal dirençleri sırasıyla %91,83 ve %94,10 olup diğer filmler içerisinde en kararsız yapılardır. Bu film jel içeriği olarak da %5,9 ile R-PUAS filmler arasında tek jel içeriğine sahip yapıdır.

S-PUAS polimerleri asetik asit, aseton ve sodyum hidroksit çözeltilerine konularak kimyasal direnç çalışması yapılmıştır. S-PUAS polimerlerin farklı çözeltilerdeki % kimyasal direnç değerleri Tablo 4.22'de yer almaktadır.

**Tablo 4.22.** S-PUAS filmlerin farklı çözeltilerdeki % kimyasal direnç değerleri

R-PUAS	Asetik Asit	Aseton	NaOH
S-PUAS <sub>PG/HEMA</sub>	99,80	100	99,71
S-PUAS <sub>PG/HEA</sub>	99,49	90,12	99,94
S-PUAS <sub>PG/HPMA</sub>	98,55	87,05	99,24
S-PUAS <sub>TMP/HEMA</sub>	99,80	100	99,91
S-PUAS <sub>TMP/HPMA</sub>	99,26	92,86	98,31
S-PUAS <sub>PENTA/HEMA</sub>	99,75	100	100
S-PUAS <sub>PENTA/HEA</sub>	99,64	92,19	99,02
S-PUAS <sub>PENTA/HPMA</sub>	99,61	89,03	97,37

S-PUAS polimerlerinin aseton içerisinde meydana gelen kütle kaybı jel içeriğine karşılık gelmektedir. Sol-jel reaksiyonu ile elde edilen HEA ve HPMA bağlı S-PUAS filmlerin jel içeriği sırasıyla %8 ile %13 arasında görülmektedir. HEMA bağlı S-PUAS filmler de ise jel içeriği bulunmamaktadır.

Genel olarak S-PUAS filmlerin kimyasal direncini zayıf asit ve bazlarda yaklaşık %99'un üzerinde olduğu gör÷lmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi reaktif dilüent içerikli olmalarına rağmen bazik dirençleri düşük olan HEA bağlı polimerlerin dahi sol-jel işleminin sonucu direnç değeri yükselmiştir. Bu sonuç sol-jel reaksiyonunun kimyasal direncini arttırmakta verimli bir yol olduğunu göstermektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Bu çalışma tiyol-en foto-klik reaksiyonları ile PG, TMP ve PENTA çekirdekli ve zincir yapılarında HEMA, HEA ve HPMA monomerleri içeren silan temelli dallanmış poliüretan akrilat filmler (PUAS), PUAS filmlerin sol-jel reaksiyonu sonucu elde edilen S-PUAS filmler ve %60 reaktif dilüent ilavesi ile elde edilen R-PUAS filmler hazırlanmış ve spektroskopik, morfolojik özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıkları, camsı geçiş sıcaklıkları, temas açısı, parlaklık ve kalem sertliği gibi özellikleri bir arada değerlendirilmiştir.
- FT-IR yapı spektrumları PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin yapılarını doğrulamaktadır.
- PUAS, R-PUAS ve S-PUAS filmlerin hidrojen bağı ve çapraz bağlama davranışını açıklamak için FT-IR karbonil gerilme bölgesine ( $1760-1600\text{ cm}^{-1}$ ) dekonvolüsyon işlemi uygulanmış ve serbest ve H-bağlı üretan karbonillerinden, tek dişli hidrojen bağı üre ve iki dişli üre yapılarından gelen farklı katkılar belirlenmiştir. Genel olarak PUAS filmleri için C=O gerilme bantlarının büyük oranda  $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen ve biüret yapıdaki HDI'ya ait tek dişli H-bağlı üre karbonilinden ve kısmen de  $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen serbest üretan karbonilinden meydana geldiği görülmüştür.
- Çekirdeklerinde bulunan poliolün PG, TMP veya PENTA olmasından bağımsız olarak PUAS filmlerin  $T_{30}$  ve  $T_{50}$  bozunma sıcaklıkları hidroksi fonksiyonel akrilik monomer yapısına bağlı olarak HEMA>HEA>HPMA şeklinde azalmaktadır. Buna göre termal kararlılık sıralamasının HPMA<HEA<HEMA şeklinde olduğu değerlendirilmiştir.
- PUAS filmlerin termal kararlılığının poliol yapısına bağlılığı poliüretan akrilatların yumuşak segment parçalanmasına karşılık gelen III. Basamak  $T_{mak}$  değerleri ile değerlendirilmiş olup PG<TMP<PENTA sıralaması görülmektedir. Buna bağlı olarak termal kararlılığın PENTA>TMP>PG sıralamasında azaldığı değerlendirilmiştir.
- Çekirdeğinde bulunan polialkolden bağımsız olarak HPMA bağı poliüretan akrilatların genel olarak diğerlerine kıyasla düşük bozunma sıcaklığı ve yüksek bozunma hızına sahip ve bu sebeple termal kararlılığı en düşük olan filmler olduğu söylenebilir. Bu durum DSC çalışmalarına göre HPMA bağı PUAS 'ların en düşük  $T_g$  değerlerine sahip olması ile uyumludur.
- PUAS, R-PUAS ve S-PUAS poliüretan akrilatlarının TGA değerlerine bakıldığında sol-jel ve reaktif dilüent çalışmasıyla elde edilen bileşiklerin kararlılıkları

kıyaslanamamakta fakat PUAS bileşiklerine göre beklendiği gibi termal kararlılıklarının (yaklaşık 20-30 °C) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum sol-jel reaksiyonu ile çapraz bağlanma ve Si-O-Si ağlarının oluşumun, reaktif dilüent çalışmasında ise eklenen hidroksi fonksiyonel akrilik monomerin çift bağlarının polimerizasyonu ve çapraz bağlanmasına atfedilir.

- PUAS filmlerin  $T_g$  değerlerine genel olarak bakıldığında polimer çekirdeğini oluşturan poliöl yapısına belirgin bir bağlılık göstermediği, daha çok NCO uçlarına bağlanan hidroksi-fonksiyonel akrilik monomer yapısına bağlı olduğu görülmektedir.
- PUAS filmlerinden HEMA monomeri içerenler en yüksek  $T_g$  değerlerine sahiptir. HEA ve HPMA bağlı PUAS filmler ise daha düşük  $T_g$  li yumuşak filmler meydana getirmiştir.
- Poliüretan filmlerin tamamında benzer olarak sol-jel reaksiyonu sonrası  $T_g$  değerlerinde beklendiği gibi artış meydana gelmiştir. Bu durum sol-jel reaksiyonu ile inorganik silika ağ yapısının başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermektedir.
- Akrilik monomer yapısının sol-jel reaksiyonu verimliliği üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Özellikle HPMA bağlı termal kararlılığı düşük ve düşük  $T_g$  li filmlerin sol-jel sonrası  $T_g$  değerlerinde en fazla artış meydana gelen filmler olduğu söylenebilir. HEMA bağlı yeterli çapraz bağ yoğunluğuna sahip filmlerin  $T_g$  değerinde ise sol-jel sonrası daha az değişimler meydana gelmiştir.
- Reaktif dilüent ilavesi ile elde edilen R-PUAS filmlerin  $T_g$  değerleri de beklendiği gibi PUAS filmlere göre oldukça yüksektir. İncelenen hidroksi-fonksiyonel akrilik monomerler içerisinde sert bir monomer olan HEMA'nın reaktif dilüent olarak ilavesi ile sağlam ve kararlı ağ yapılı PUA oluşturmada en etkili monomer olduğu görülmüştür. Dilüent olarak HEMA içeren polimerlerin  $T_g$  değerlerinde 35-20 °C, HEA içeren polimerlerin  $T_g$  değerlerinde ise 20-10 °C artış meydana gelmektedir.
- Tiyol-en klik reaksiyonu ile HEMA akrilik çift bağına eklenen MPTMS biriminin hidrofobik SiOCH<sub>3</sub> grubundan veya meydana getirdiği silika ağ yapısından dolayı UV kürlenmiş kaplamanın temas açısı değerinde 30° gibi bir artış meydana getirmekte olup hidrofobik yüzey oluşturmada etkili olduğunu göstermektedir.
- Hidrofobisitenin kaplamanın uygulandığı yüzeye bağlılığı incelendiğinde PUAS reçinelerin ahşapta cama oranla daha hidrofilik kaplamalar meydana getirdiği görülmüştür.
- Hazırlanan silan temelli kaplamaların cam yüzeylerde temas açısı 91°-121° aralığında, ahşap yüzeylerde ise 80°-94° aralığında değişmekte olup belirgin hidrofob yüzeylerin meydana geldiği anlaşılmaktadır.

- Propilen glikol çekirdekli PUAS kaplamaların en hidrofob yüzeyler oluşturduğu söylenebilir.
- Reaktif dilüent ilavesi ile kaplamaların hidrofobisiteleri cam yüzeylerde beklendiği gibi azalırken ahşap yüzeylerde beklenmedik bir şekilde artmaktadır. Bu sebeple hidrofobik ahşap kaplamalar isteniyorsa reaktif dilüent ilaveli PUAS reçinelerin kullanımının daha uygun olduğu önerilir.
- PUAS reçinelerin ahşap ve cam yüzeylerdeki kaplamalarının ölçülen kalem sertliği değerleri 2B-F aralığında değişmekte iken R-PUAS kaplamaların sertlik değerleri ahşap yüzeylerde F-3H, cam yüzeylerde ise F-H arasında değişmektedir. Reaktif dilüent ilavesinin kaplamanın sertliğini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca reaktif dilüent HEMA'nın kalem sertliğini arttırmada daha etkili olduğu söylenebilir.
- Kalem sertliğinin kaplamanın uygulandığı yüzeye bağlılığı incelendiğinde Reaktif dilüent ilavesi ile kaplamaların kalem sertliği değerleri incelendiğinde ahşap yüzeylerde meydana gelen artışın daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sebeple kalem sertliği yüksek kaplamalar isteniyorsa ahşap yüzeylerde reaktif dilüent ilaveli PUAS reçinelerin kullanımının daha uygun olduğu önerilir.
- PUAS kaplamaların parlaklık ölçümleri HEMA bağlı kaplamaların hem cam hem de ahşap yüzeylerde daha parlak kaplamalar meydana getirdiğini göstermiştir.
- Reaktif dilüent ilavesiyle cam yüzeylerde parlaklık birimi artarken ahşap yüzeylerde azalmaktadır. Bu durum kaplamaların ahşap yüzey uygulamalarında artmış sertlik değerleriyle uyumludur.
- Hazırlanan R-PUAS filmlerin morfolojik özellikleri yüzey ve kesit SEM görüntülerinden belirlenmiştir. R-PUAS filmlerin genelinde minimum boşluk veya düzensizliklere sahip sürekli, paralel katmanlı yapıları, film kalınlığı boyunca düzgün polimerizasyon ve verimli kürlenmeyi önermektedir. Mikro çatlakların, delaminasyon bölgelerinin veya faz ayrılmış bölgelerin yokluğu, kaplamanın yüksek kohezyonunu ve homojenliğini desteklemekte olup mekanik testlerde elde edilen yüksek sertlik (H, F), termal ve kimyasal kararlılık değerleriyle de uyumludur.
- Numunelerin asit, baz ve çözücü dirençleri, reaktif dilüentli ve sol-jel reaksiyonu sonrası elde edilen filmlerden belirlenmiş olup oldukça fazla olduğu ve jel içeriklerinin düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte reaktif dilüent ilavesiyle elde edilen HEMA içerikli filmlerin kimyasal direnci en yüksek ve jel içermeyen filmler olduğu söylenebilir.

- Akrilat yapısındaki HEA bağlı filmlerin metakrilat yapılarına kıyasla baza karşı daha dayanıksız oldukları ancak sol-jel sonrası iyileştiği belirlenmiş olup, sol-jel reaksiyonunun kimyasal direnci arttırmakta verimli bir yol olduğu söylenebilir.
- Genel olarak S-PUAS filmlerin kimyasal dirençlerinin zayıf asit ve bazlarda yaklaşık %99' un üzerinde olduğu görölmektedir.

## 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.
- Alter S. (2011). *Atom Transfer Radikal Polimerizasyon ve Klik Kimyası Yöntemlerinin Birleştirilmesi ile Makrofotobaşlatıcıların Eldesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Austin, A. (2014). *Polyurethane Magazine International*, 11(1), 25.
- Malafaia A., Sobreiro R., Rodrigues J.,Joao R., Mano J. (2025). Thiol-ene Click Chemistry: Enabling 3D Printing of Natural-based Inks For Biomedical Applications. *Biomaterials Advances*, 167, 214105
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Ernst, H., Naumov, S. ve Buchmeiser, M.R. (2007). UV curing of nanoparticle reinforced acrylates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 265, 87-91.
- Cakic, S. M., Ristic, I. S., Krakovský, I., Stojiljkovic, D. T., Petr Belský, Kollová, L. (2014). Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: Influence of mixed soft segment block, *Materials Chemistry and Physics* 144, 31-40.
- Christopher, D.H., Xin-Ming, L., Dong, W., (2008). Click Chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences. *Pharmaceutical Research*, 25(10), 2216-2230.
- 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.
- Çalışkan, E., (2015). *Klik Kimyası ile Ftalosiyanın Fonksiyonlu Fotokürlenebilir Kopolimer Sentezi ve Polimer Dağılmış Sıvı Kristal Film Hazırlanması*. (Yüksek lisans tezi).Hitit Üniversitesi
- Campidelli, S., Ballesteros, B., Filpramo, A., Diaz, D.D., de la Torre, G., Torres, T., (2008). Facile decoration of functionalized single-wall carbon nanotubes with phthalocyanines via click chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 11503–11509.
- Chattopadhyay, D.K., Raju, K.V.S.N. (2007) *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications Prog. Polym. Sci.* 32, 352-418.
- Chibac, A., Melinte, V., Buruiana, T., Balan, L., Buruiana, E. C. (2012) One-pot synthesis of photocrosslinked sol–gel hybrid composites containing silver nanoparticles in urethane-acrylic matrixes. *Chemical Engineering Journal* 200–202 577–588
- Durmaz, H., (2010). *Diels-Alder Click Reaction in Macromolecular Structures*. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi, İstanbul.
- 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.
- Eren, B., Çınar, H., & Erdoğan, B. (2022). Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate content on the emulsion polymerization process of styrene–butyl acrylate–acrylic acid: Chemical, thermal and film properties of polymer latex. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 147(23), 13289–13299.

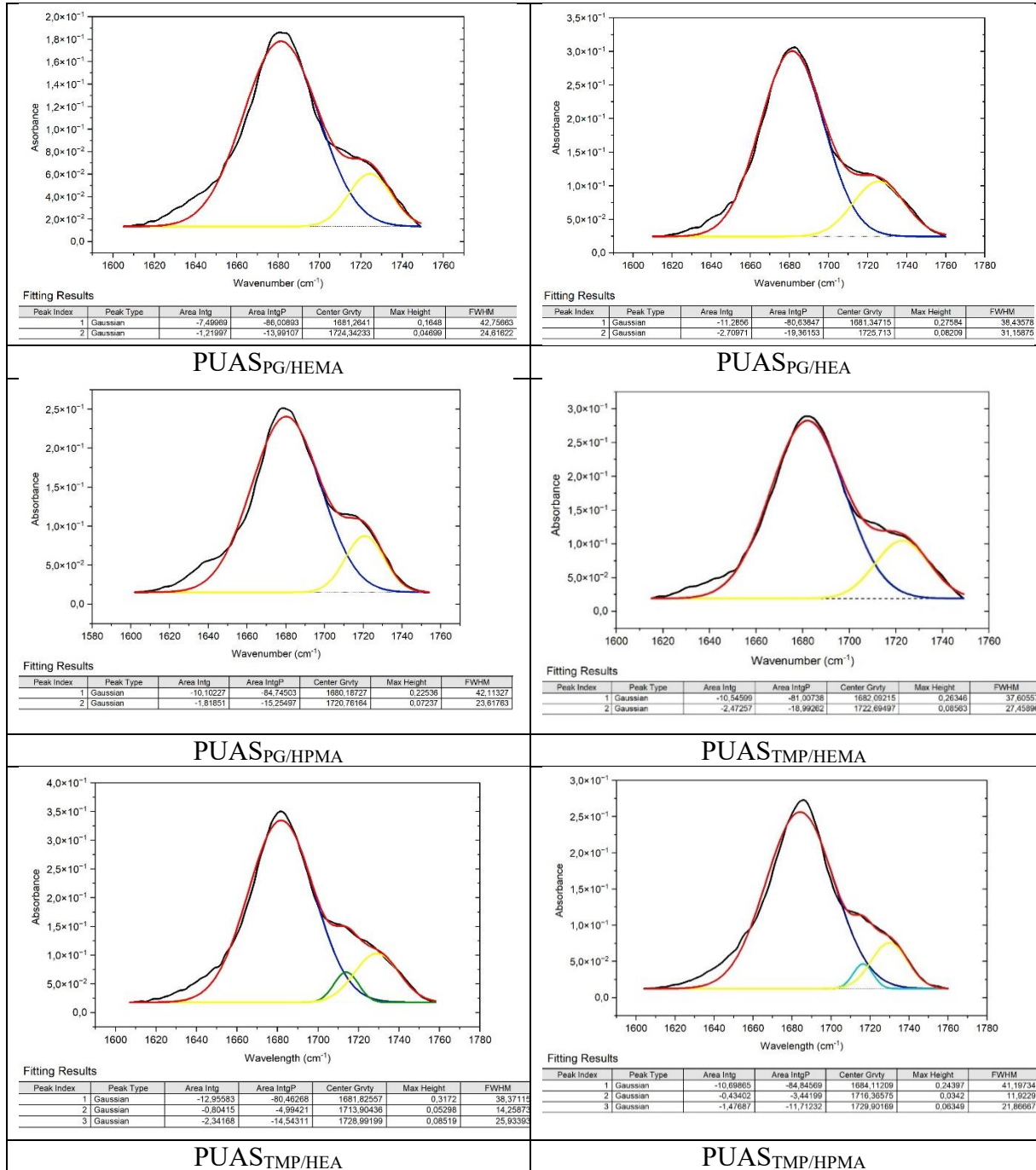
- Eren, B., Demir Karaçoban, E., Erdoğan, B., & Eren, E. (2023). Effect of PEG molecular mass and HEMA capping on the thermal, morphological, and hydrophilic properties of isocyanate-terminated polyurethane acrylate films. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 148(21), 11683–11694.
- Eren B, Karaçoban ED, Erdogan B. (2025). Trimetilolpropan ve hidroksietil akrilatlardan türetilen UV ile kürlenebilen poliüretan akrilatların sentezi ve karakterizasyonu. *PolymerEngineeringAnd Science*,65(1). 327-337
- 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.
- FuJ, Yu H, Wang L, Lin L, Khan RU. (2020). Preparation and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate hard coatings. *Prog Org Coat.* 144, 105635.
- Glöckner, P., Jung, T., Struck, S., Studer, K., (2008), Radiation Curing-Coatings and Printing Inks-Technical Basics, Applications and Trouble Shooting, *Vincentz Network, Hannover*
- Gogolewski, S. (1989). Selected Topics in Biomedical Polyurethanes. A Review. *Colloid and Polymer Science*, 267(9), 757-785.
- Hoyle, C.E., Bowman, C.N., (2010). Thiol-ene click chemistry. *Angewandte ChemieInternational Edition*, 49, 1540-1573
- 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. *Constr Build Mater.* 284:122388.
- Hu Y, Feng G, Shang Q. (2019). Bio-based reactive diluent derived from cardanol and its application in polyurethane acrylate (PUA) coatings with high performance. *J Coat Technol Res.* 16, 499-509.
- Jiao X, Liu J, Jin J. (2021). UV-cured transparent silicone materials with high tensile strength prepared from hyperbranched silicon-containing polymers and polyurethane-acrylates. *ACS Omega*, 6, 2890-2898.
- Koo, S. P. S., Stamenović, M. M., Prasath, R. A., Inglis, A. J., Du Prez, F. P., BarnerKowollik, C., Van Camp, .W. and Junkers, T., (2010). Limitations of Radical Thiol-ene Reactions for Polymer-Polymer Conjugation, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 48 (8), 1699-1713.
- Kök C. (2019). *Tiyol-en Klik Kimyası Yoluyla Çapraz Bağlanabilir Polimerik İnce Filmlerin Elektrokromik Cihaz Uygulamaları*. (Yüksek Lisans Tezi). On Sekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Liu, F., Liu, A., Tao, W., Yang, Y. (2020) Preparation of UV curable organic/inorganic hybrid coatings-a review. *Progress in Organic Coatings* 145, 105685.
- Li, S., Boyter, Jr., H. ve Qian, L. (2005). UV curing for encapsulated aroma finish on cotton. *Journal of Textile Institute*, 96, 407-411.
- 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 CO<sub>2</sub> Separation. *Polymer*, 149, 178-191.
- Moses, E.J., Moorhouse, A.D. (2007). The growing application of click chemistry, *Chemical Society Reviews*, 36, 1249-1262.
- Paraskar PM, Hatkar VM, Kulkarni RD. (2020). Yenilenebilir dimer asit bazlı ürethan akrilat oligomerinin kolay sentezi ve karakterizasyonu ve UV ile kürlenen kaplamalarda kullanımı. *Prog Org Coat*. 149:105946
- Paraskar, P.M., Hatkar, V.M., & Kulkarni, R.D. (2021). 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.
- Pektaş K. (2016). *Kapsül Esaslı Maddelerin Tekstil Materyallerine Fiksaj İşlemlerinde UV Kürlenenin Etkisi*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Santhosh, P., Vasudevan, T., Gopalan, A., Kwang-Pill, L. (2006). Preparation and properties of new cross-linked polyurethane acrylate electrolytes for lithium batteries. *Journal of Power Sources* 160, 609–620.
- Singh, R. (1994). A sensitive assay for maleimide groups. *Bioconjugate Chemistry*, 5, 348-351.
- Wang, F., Hu, JQ. ve Tu, WP. (2008). UV ile kürlenen poliüretan akrilat filmlerin mikro yapısı üzerine çalışma. *Organik Kaplamalarda İlerleme* 62, 245-250.
- Sönmez S. (2020). *Current researches in engineering sciences*. Duvar publishing, Türkiye.
- Wang TL, Hsieh TH. (1997).Segmentli poli(üretanürelerin) termal kararlılığı üzerinde poliöl yapısı ve moleküler ağırlığın etkisi. *Polym Degrad Stab*. 1997;55:95–102
- 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.
- 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.
- Xu J, Pang W, Shi W. (2006). UV ile kürlenebilen organik-inorganik hibrit ürethan akrilatların sentezi ve kürlenmiş filmlerin özellikleri. *İnce Katı Filmler* 514, 69–75.
- 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.
- Zhang, XY Zhang, JB Dai, CY Bai, (2008) Çözücü içermeyen yöntemle PDMS modifiye su bazlı poliüretan-akrilik hibrit emülsiyonunun sentezi ve özellikleri *Prog. Org. Coat*. 63, 38–244.

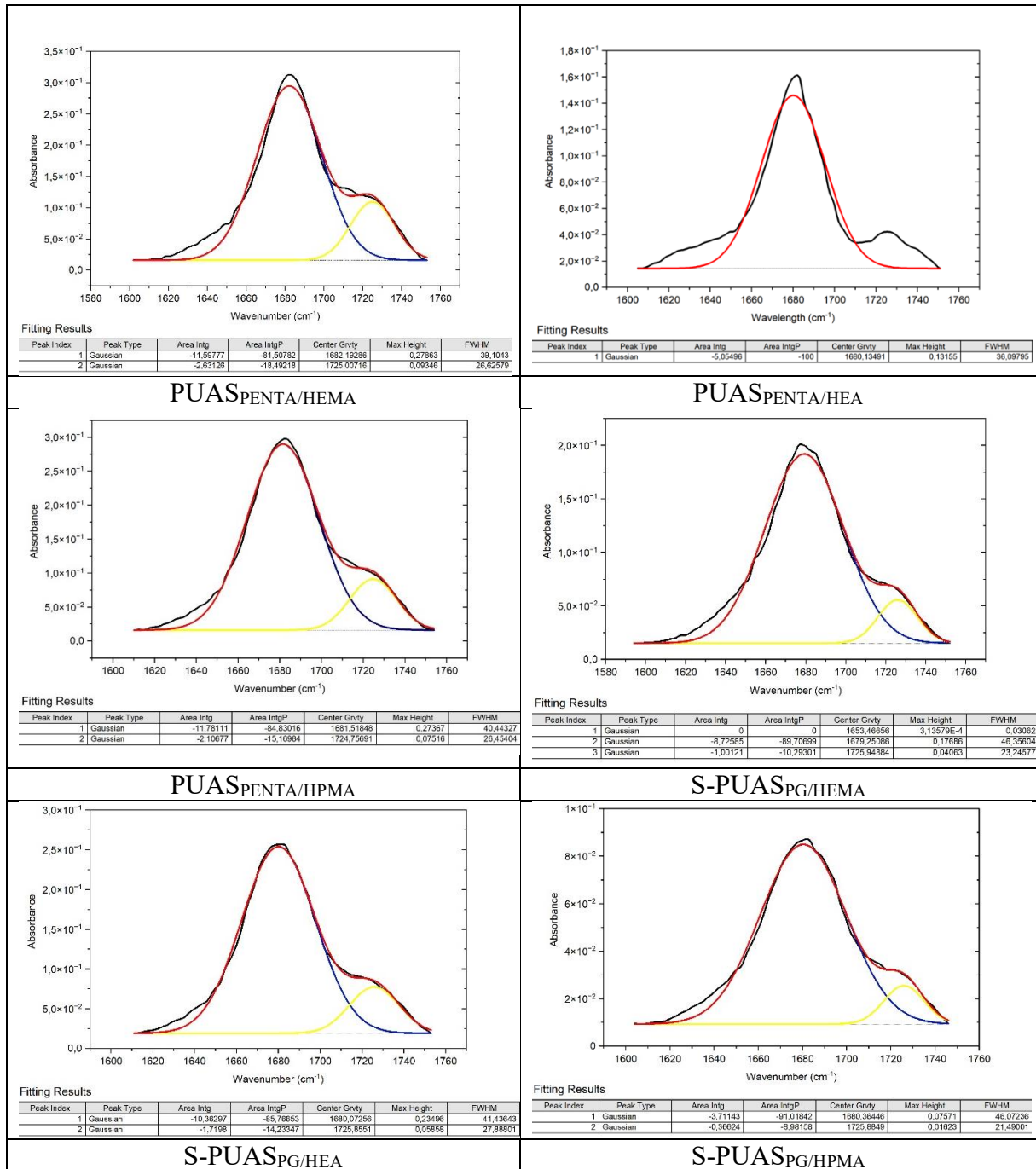
Sigma-Aldrich (2025). *Homopolimerlerin Termal Geçişleri: Cam Geçişi ve Erime Noktası, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Polimer Sentez Teknikleri*, [Erişim: 05.05.2025, <https://www.sigmaaldrich.com/TR/>]

# **EKLER**

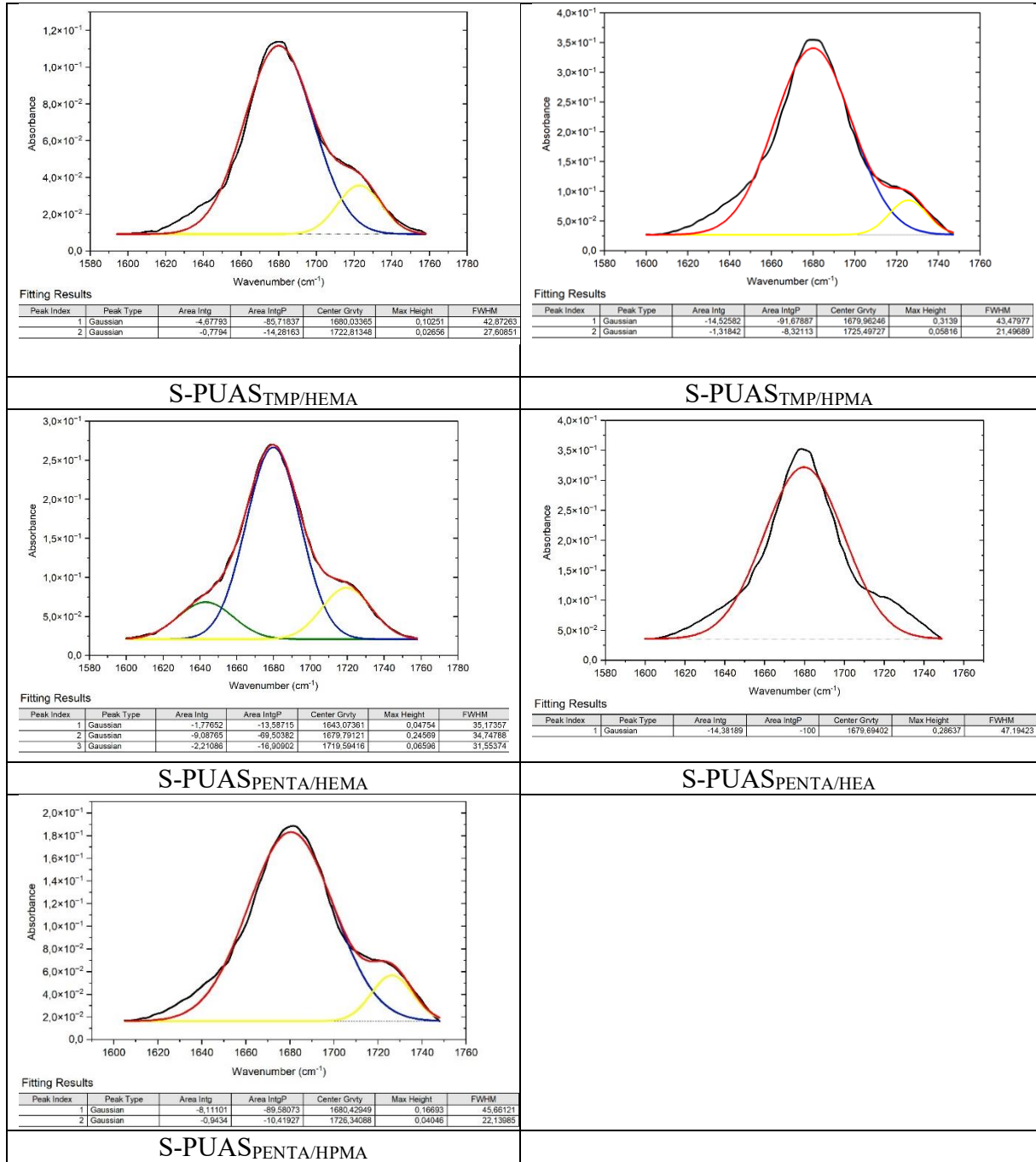
## EK-1: PUAS filmlerin karbonil gerilme bölgesinde dekonvolüsyon uygulanmış FT-IR Spektrumları ve eğri uyum analizi sonuçları



**EK-2:** PUAS ve S-PUAS filmlerin karbonil gerilme bölgesinde dekonvolüsyon uygulanmış FT-IR Spektrumları ve eğri uyum analizi sonuçları



**EK-3: S-PUAS filmlerin karbonil gerilme bölgesinde dekonvolüsyon uygulanmış FT-IR Spektrumları ve eğri uyum analizi sonuçları**



**EK-4: R-PUAS filmlerin karbonil gerilme bölgesinde dekonvolüsyon uygulanmış FT-IR Spektrumları ve eğri uyum analizi sonuçları**

