



T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**SILAN MODİFİYE EDİLMİŞ POLİETİLEN GLİKOL BAZLI POLİÜRETAN AKRİLAT
FİMLERİN TİYOL-EN KLİK REAKSİYONU İLE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RABİA BALCI

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2026
10787362

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

**SİLAN MODİFİYE EDİLMİŞ POLİETİLEN GLİKOL BAZLI POLİÜRETAN AKRİLAT
FİMLERİN TİYOL-EN KLİK REAKSİYONU İLE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RABİA BALCI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. BİLGE EREN

BİLECİK, 2026
10787362

BEYAN

“Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat filmlerin tiyol-en klik reaksiyonu ile hazırlanması 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.

Rabia Balcı

.../.../...

İmza

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yönlendiren ve her aşamada bilgi, deneyim ve rehberliğiyle bana destek olan danışmanım Prof. Dr. Bilge EREN'e gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında destek ve katkılarıyla yardımcı olan Doç. Dr. Gökhan SEVİNÇ'e, kimya teknikeri Öznur DURSUN'a ve yüksek lisans öğrencisi Sibel TAŞPINAR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın hazırlanma sürecinde sabır ve anlayışla beni her koşulda destekleyen kıymetli eşim Yener BALCI'ya ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneysel çalışmalarım sırasında karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesine verdikleri katkı ve destek için başta Dr. Beyhan ERDOĞAN olmak üzere, DYO Boya Fabrikaları Sanayi ve Ticaret A.Ş. İzmir Ar-Ge Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Rabia BALCI

2026

ÖZET

Bu tez çalışmasında, polietilen glikol (PEG) zincir uzunluğu (PEG400, PEG1000 ve PEG1500) ile akrilat uç grubunun 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve 2-hidroksietil akrilatın (HEA) silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat (SiPU) filmlerin yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hibrit polimer yapısı, 3-merkaptopropil trimetoksisilanın (MPTMS) tiyol-en klik reaksiyonu ile polimer zincirine bağlanmasıyla elde edilmiştir. Üre/üretan sert segment oluşumu, PEG yumuşak segment katkısı ve silan/siloksan hibrit polimer yapısı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile doğrulanmış; karbonil bölgesi (1760-1600 cm^{-1}) dekonvolüsyonu ile serbest üretan ile H-bağlı üretan/üre türlerinin dağılımı belirlenerek mikrofaz davranışı ve zincirler arası etkileşimler karşılaştırılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sonuçları, reaktif dilüent içermeyen filmlerde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) PEG zincir uzunluğu ile arttığını, reaktif dilüent ilavesinin ise T_g 'yi bileşime bağlı olarak belirgin biçimde değiştirdiğini göstermiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, SiPU hibrit filmlerin birinci basamakta uçucu türlerin uzaklaşmasına; ikinci ve üçüncü basamaklarda ise sırasıyla üre/üretan bağlarının parçalanması ve PEG segmentindeki eter bağlarının parçalanmasına karşılık gelen bir termal bozunma davranışına işaret eder. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri, PEG zincir uzunluğu artışı ile SiPU filmlerin kırılma davranışının kırılma morfolojiden yarı sünek-geçiş karakterli morfolojiye kaydığını göstermektedir. Ayrıca film performansı açısından parlaklık, temas açısı, kalem sertliği, jel içeriği ve kimyasal direnç sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, PEG zincir uzunluğu, akrilat ve reaktif dilüent türüne bağlı olarak yüzey özelliklerinin, su-severliğin ve kimyasal direncin anlamlı biçimde değiştiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Poliüretan Akrilat, UV kürlenebilen, Tiyol-en reaksiyonları, Silan bağlayıcı, Klik kimyası

ABSTRACT

In this thesis, the effects of polyethylene glycol (PEG) chain length (PEG400, PEG1000, and PEG1500) and acrylate end groups 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) on the structure of silane-modified polyethylene glycol-based polyurethane acrylate (SiPU) films were investigated. The hybrid polymer network was obtained by the incorporation of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) into the polymer backbone via a thiol-ene click reaction. The formation of hard urethane/urea segments, the contribution of PEG soft segments, and silane/siloxane hybrid polymer structure were confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Furthermore, deconvolution of the carbonyl region ($1760\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) enabled identification of the distribution of free urethane and hydrogen-bonded urethane/urea species, allowing a comparative evaluation of microphase behavior and interchain interactions. Differential scanning calorimetry (DSC) results showed that, in films without reactive diluent, glass transition temperature (T_g) increased with increasing PEG chain length, while the addition of reactive diluent caused pronounced, composition-dependent changes in T_g . Thermogravimetric analysis (TGA) results indicate that the SiPU hybrid films exhibit a thermal degradation behavior corresponding to the removal of volatile species in the first stage, followed by the decomposition of urea/urethane bonds and the cleavage of ether bonds in the PEG segment in the second and third stages, respectively. Scanning electron microscopy (SEM) images indicated that the fracture behaviours of SiPU films shifts from the brittle morphology to the quasi-ductile morphology. In addition, when gloss, contact angle, pencil hardness, gel content, and chemical resistance were evaluated together, it was determined that surface properties, hydrophilicity, and chemical resistance change significantly as a function of PEG chain length, acrylate and reactive diluent type.

Keywords: Polyurethane Acrylate, UV-curable, Thiol-ene reactions, Silane coupling, Click chemistry

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Poliüretanlar	3
2.1.1. Poliüretanların sentezi.....	3
2.1.2. Poliüretanların bileşenleri	4
2.1.3. Poliüretanların kullanım alanları ve özellikleri	14
2.1.4. Silan segmentli poliüretan akrilatlar	17
2.2. Klık kimyası.....	21
2.2.1. Tiyol-en klık reaksiyonları	22
2.3. UV Kürleme.....	25
2.3.1. UV kürleme prosesinin temel bileşenleri ve mekanizması	26
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar	29
3.1.1. Kimyasal maddeler	29
3.1.2. Cihazlar	30
3.2. Metot	31
3.2.1. Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat (SiPU) filmlerin sentezi	31
3.2.2. Reaktif dilüent çalışmaları	34

3.2.3. Kimyasal direnç ve jel içeriği belirleme çalışmaları	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	37
4.1. FTIR çalışmalarının değerlendirilmesi.....	37
4.2. DSC çalışmalarının değerlendirilmesi	44
4.3. TGA çalışmalarının değerlendirilmesi.....	48
4.3.1. SiPU-HEMA hibrit filmlerin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi	48
4.3.2. SiPU-HEA hibrit filmlerin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi	53
4.4. SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit numunelerinin film özellikleri.....	57
4.4.1. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği testleri.....	57
4.4.2. SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği testleri.....	59
4.4.3. SEM analizi ile SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit filmlerinin morfolojik özelliklerinin değerlendirilmesi	61
4.5. Kimyasal direncin ve jel içeriğinin değerlendirilmesi	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
5.1. Sonuçlar	66
5.2. Öneriler	68
KAYNAKÇA.....	69

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Hazırlanan SiPU filmlerin bileşenleri.....	33
Tablo 3.2. Sentezlenen SiPU filmlerin bileşen miktarları.....	34
Tablo 4.1. Sentezlenen SiPU filmlerin karakteristik FTIR dalga sayısı (cm ⁻¹).....	37
Tablo 4.2. SiPU-HEMA filmlerine ait FTIR karbonil bölgesi dekonvolüsyonu.....	39
Tablo 4.3. SiPU-HEA filmlerine ait FTIR karbonil bölgesi dekonvolüsyonu.....	42
Tablo 4.4. SiPU-HEMA filmlerinin T_g değerleri.....	45
Tablo 4.5. SiPU-HEMA filmlerinin camsı geçiş sıcaklığına HEMA reaktif dilüent miktarının etkisi.....	46
Tablo 4.6. SiPU-HEA filmlerinin T_g değerleri.....	47
Tablo 4.7. SiPU-HEA filmlerinin camsı geçiş sıcaklığına HEA reaktif dilüent miktarının etkisi.....	48
Tablo 4.8. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin termal davranışları.....	50
Tablo 4.9. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında elde edilen SiPU-HEMA hibrit filmlerinin termal davranışı.....	52
Tablo 4.10. SiPU-HEA hibrit filmlerin termal davranışları	54
Tablo 4.11. Reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında elde edilen SiPU-HEA hibrit filmlerinin termal davranışı	56
Tablo 4.12. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri.....	58
Tablo 4.13. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında elde edilen SiPU-HEMA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri.....	58
Tablo 4.14. SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri.....	59
Tablo 4.15. Reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında elde edilen SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri.....	60
Tablo 4.16. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA içeren SiPU-HEMA hibrit filmlerin % kimyasal direnç değerleri.....	64

Tablo 4.17. Reaktif dilüent olarak % 60 HEA içeren SiPU-HEA hibrit filmlerin % kimyasal direnç değerleri.....**65**

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Poliüretan- poliüre kopolimerinin sentezi.....	4
Şekil 2.2. Polieter poliölün oluşum reaksiyonu.....	10
Şekil 2.3. 1,6-Heksan diol kullanılarak polikarbonat diol sentezi.....	12
Şekil 2.4. ε-kaprolakton bazlı poliester poliollerin sentezi.....	12
Şekil 2.5. NCO-uçlu poliüretan ön polimerinin aminoalkil alkoksi silan ile tepkimesinden oluşan silan sonlandırılmış poliüretan yapısının oluşumu	19
Şekil 2.6. Hidroksil sonlandırılmış polieterin alkoksi izosiyanato silan ile tepkimesinden silan sonlandırılmış poliüretan yapısının oluşumu	19
Şekil 2.7. Tiyol-en klik reaksiyonu radikal mekanizması.....	24
Şekil 2.8. Tip I Fotobaşlatıcılar ile gerçekleşen mekanizma.....	27
Şekil 2.9. Tip II Fotobaşlatıcılar ile gerçekleşen mekanizma.....	27
Şekil 2.10. Serbest radikal polimerizasyonunun ile poli (metil metakrilat) oluşum mekanizması.....	28
Şekil 3.1. Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat (SiPU) filmlerin sentezi.....	32
Şekil 3.2. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA- HEA içeren SiPU hibrit film örnekleri.....	35
Şekil 4.1. SiPU-HEMA ve SiPU-HEA filmlerinin FTIR spektrumları.....	38
Şekil 4.2. SiPU-HEMA-400 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.3. SiPU-HEMA-1000 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu.....	41
Şekil 4.4. SiPU-HEMA-1500 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu.....	41
Şekil 4.5. SiPU-HEA-400 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu.....	43
Şekil 4.6. SiPU-HEA-1000 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış	

FTIR spektrumu.....	43
Şekil 4.7. SiPU-HEA-1500 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu.....	44
Şekil 4.8. SiPU-HEMA filmlerinin DSC eğrileri.....	45
Şekil 4.9. SiPU-HEA filmlerinin DSC eğrileri.....	47
Şekil 4.10. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin TG eğrileri.....	49
Şekil 4.11. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin DTG eğrileri.....	50
Şekil 4.12. SiPU-HEA hibrit filmlerinin TG eğrileri.....	53
Şekil 4.13. SiPU-HEA hibrit filmlerinin DTG eğrileri.....	54
Şekil 4.14. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında hazırlanan SiPU-HEMA hibrit filmlerinin kesit ve yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri	61
Şekil 4.15. Reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında hazırlanan SiPU-HEA hibrit filmlerinin kesit ve yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri	63

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

T_g: Camısı Geçiş Sıcaklığı

T_{max}: Maksimum Bozunma Sıcaklığı

AIBN: Azobisisobutyronitrile

4,4'-H₁₂MDI : 4,4'-Metilen Disikloheksil Diizosiyanat

DABCO: 1,4-Diazobisiklo (2,2,2) Oktan

Darocur 1173: 2-Hydroxy-2-Methyl-Phenylpropan-1-One

DBTDL: Dibütülin Dilaurat

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

FTIR: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

GU: Gloss Unit

HAK: Hidroksialkil Keton

HBP: Hiper Dallanmış Polimer

HBPU: Hiper Dallanmış Poliüretan

HBPUA: Hiper Dallanmış Poliüretan Akrilat

HDI: Heksametilen Diizosiyanat

HDI-biuret: Heksametilen Diizosiyanat Biüret

HEA: Hidroksietil Akrilat

HEMA: 2-Hidroksietil Metakrilat

IPDI: İzoforon Diizosiyanat

MDI: 4,4'-Metilen Difenil Diizosiyanat

MPTMS: 3-Merkaptopropiltrimetoksisilan

PETMP: Pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat)

PU: Poliüretan

PUA: Poliüretan Akrilat

PUD: Poliüretan Dispersiyonları

PEG: Polietilen Glikol

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

SiPU: Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat

TDI: Toluen Diizosiyanat

TEA: Trietilamin

TGA: Termogravimetrik Analiz

TMXDI: m-Tetrametilksililen Diizosiyanat

UV: Ultraviyole

VOC: Uçucu Organik Bileşik

1. GİRİŞ

Poliüretan esaslı polimerler; sert/yumuşak segment mimarisi, ayarlanabilir mekanik özellikleri ve geniş formülasyon esnekliği nedeniyle kaplama, yapıştırıcı ve film uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerde performans; sert segmentlerin organizasyonu, yumuşak segmentlerin hareketliliği, segmentler arası mikrofaz ayrımı ve hidrojen bağı etkileşimleri tarafından belirlenir. Bu nedenle poliüretan ağ yapısında küçük kimyasal değişiklikler dahi camsı geçiş sıcaklığını, termal kararlılığı, yüzey özelliklerini ve kimyasal dayanımı anlamlı biçimde değiştirebilir.

Son yıllarda poliüretanların özelliklerini geliştirmek için hibrit ağ tasarımları öne çıkmıştır. Özellikle silan/siloksan bileşenlerinin polimer ağına entegre edilmesi; ağ bütünlüğünü artırma, yüzey özelliklerini ayarlama ve termal/kimyasal dayanımı iyileştirme açısından etkili bir yaklaşımdır. Siloksan alt ağının oluşması, sert segmentlerle yeni etkileşim bölgeleri yaratır ve segment düzenlenmesini yeniden şekillendirir. Bununla birlikte hibrit yapı oluşum düzeyi, polimer omurgasının kimyasal yapısına ve yumuşak segmentlerin zincir mimarisine güçlü biçimde bağlıdır. Bu durum, hibrit yapı oluşum stratejisinin farklı sistemlerde farklı sonuçlar vermesine neden olur.

PEG içeren poliüretanlarda zincir uzunluğu kritik bir parametredir. PEG zincir uzunluğu arttıkça yumuşak segment oranı ve segmental hareketlilik artar. Buna karşılık sert segmentlerin görelî yoğunluğu, hidrojen bağı topolojisi ve mikrofaz ayrımı yeniden dengelenir. Bu değişim yalnızca T_g gibi termal geçişleri değil; aynı zamanda film morfolojisini, kırılma davranışını ve çözücü/kimyasal ortamlara karşı dayanımı da etkiler. PEG'in eter oksijenleri hidrojen bağlarına ve polar etkileşimlere katılabildiği için, zincir uzunluğuna bağılı olarak su tutma eğilimi ve kütle taşınımı gibi süreçler de değişir. Bu nedenle PEG zincir uzunluğunun hibrit poliüretan filmler üzerindeki etkisinin sistemli biçimde incelenmesi gerekir.

Akrilat uç grubu seçimi de ağ yapısını belirleyen ikinci temel faktördür. HEMA ve HEA gibi monomerler, benzer fonksiyonel gruplar taşımalarına rağmen farklı sterik yapı ve zincir düzenlenmesi eğilimi nedeniyle farklı ağ mimarileri oluşturur. HEMA'nın metakrilat karakteri daha rijit bir segment çevresi ve daha belirgin sert segment organizasyonu ile ilişkilendirilebilir. HEA ise daha esnek bir ağ çevresi oluşturma eğilimindedir. Bu fark; hidrojen bağı oluşumunu, mikrofaz ayrımını ve sonuçta T_g , termal bozunma davranışı ve mekanik/yüzey performansını etkileyebilir. Ayrıca reaktif dilüent olarak kullanılan monomerin türü ve miktarı, çapraz

bağlanma derecesini ve ağın etkin bağlanma merkezleri yoğunluğunu doğrudan değiştirir. Bu durum, bazı bileşimlerde özelliklerin artmasına; bazı bileşimlerde ise ağın “seyrelmesi” nedeniyle beklenmeyen düşüslere yol açabilir.

Bu tez çalışması, PEG zincir uzunluğu ile akrilat uç grubu seçiminin (HEMA ve HEA) SiPU hibrit filmlerdeki etkisini aynı çerçevede değerlendirmeyi hedeflemektedir. Hibrit ağ yaklaşımı olarak MPTMS kullanılmış ve MPTMS'nin tiyol-en reaksiyonu ile polimer zincirine kovalent olarak bağlanması sağlanmıştır. Böylece organik poliüretan ağı ile inorganik karakterli siloksan köprülerinin bir arada bulunduğu hibrit bir yapı oluşturulmuştur. Bu hibrit yapı içinde PEG zincir uzunluğu ve akrilat monomerinin türü değiştirilerek; zincir hareketliliği, hidrojen bağı düzeni, mikrofaz davranışı, termal kararlılık ve film performansı arasındaki ilişki ortaya konmuştur.

Bu kapsamda FTIR ile fonksiyonel grup doğrulamaları yapılmış, karbonil bölgesinin dekonvolüsyonu ile serbest üretan ve H-bağlı üretan/üre türlerinin dağılımı üzerinden mikrofaz davranışı ve zincirler arası etkileşimler yorumlanmıştır. DSC ile T_g değişimleri izlenmiş ve reaktif dilüent ilavesine, PEG zincir uzunluğuna ve akrilat uç grubu türüne bağlı olarak nasıl şekillendiği değerlendirilmiştir. TGA ile çok basamaklı termal bozunma profilleri incelenmiş; bozunma basamaklarının bileşime bağlı olarak yer değiştirmesi, birleşmesi veya ayrılması üzerinden ağ mimarisi ile termal davranış arasındaki ilişki tartışılmıştır. SEM ile kırılma yüzeyi ve yüzey morfolojisi değerlendirilmiş; morfolojik düzen ile yüzey/film performansı arasında bağ kurulmuştur. Buna ek olarak parlaklık, temas açısı, kalem sertliği, jel içeriği ve kimyasal direnç ölçümleri ile filmlerin uygulama açısından performans göstergeleri karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Poliüretanlar

Poliüretan (PU), ilk olarak 1937 yılında Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Çalışmalarının başlangıcında, alifatik diizosiyanat ve diamin bileşenleri kullanılarak poliüre sentezlenmiş, ancak ilerleyen çalışmalarda alifatik diizosiyanat ve glikol ile elde edilen PU'nun üstün özellikleri fark edilmiştir. II. Dünya Savaşı sonrasında, toluen diizosiyanat (TDI) ve poliester polioller kullanılarak poliüretanın endüstriyel ölçekte üretimi başlamış ve 1952 yılı geldiğinde poliizosiyanatlar ticari olarak piyasaya sunulmuştur. 1952-1954 yılları arasında ise Bayer, farklı poliester-polizosiyanat sistemleri geliştirerek poliüretan teknolojisinin gelişmesine katkı sağlamıştır (Zafar ve Sharmin, 2012: 3-4).

Poliüretanların kimyasal yapısı, hidroksil grupları (-OH) ile izosiyanat grupları (-NCO) arasında gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşan üretan bağlarına (-NH-CO-O) dayanır. Bu bağlar, polimer zincirlerinin temel yapı taşlarını oluşturur ve genellikle diizosiyanatlar ve polioller kullanılarak sentezlenirler. Yaygın kullanılan diizosiyanatlar arasında metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve TDI bulunur (Ionescu, 2005: 18-19, 36).

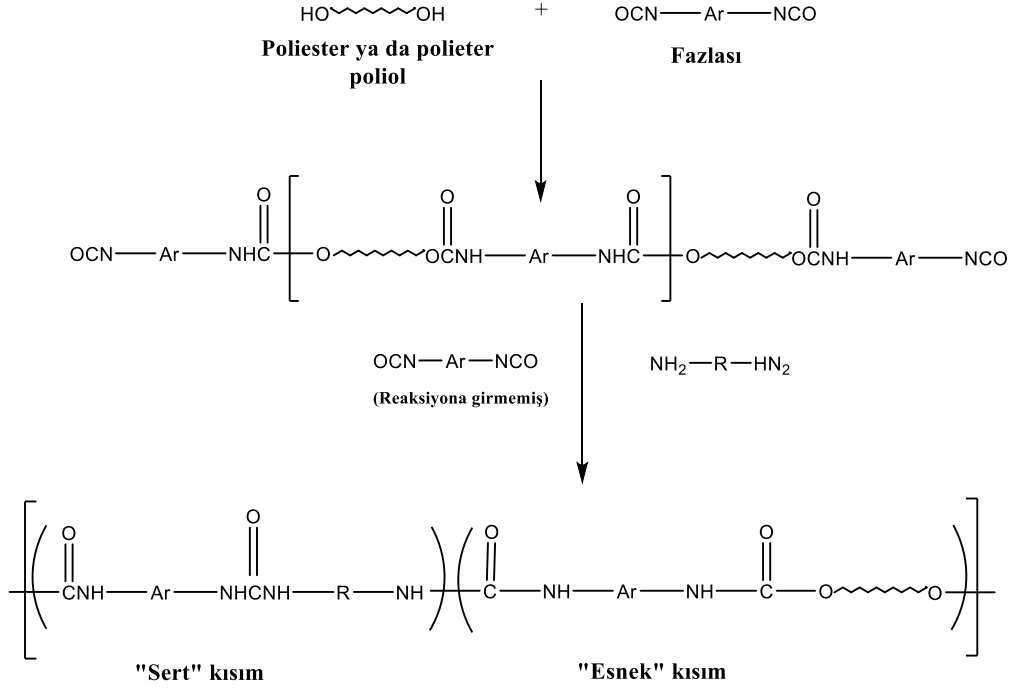
Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çeşitli ürünler elde etmek için modifiye edilebilir olmaları poliüretanlara esnek köpükler, sert köpükler, elastomerler, yapıştırıcılar ve kaplamalar gibi alanlarda uygulama imkânı sağlar (Randall ve Lee, 2002: 1-3).

2.1.1. Poliüretanların sentezi

Günümüzde termoset poliüretanların sanayide geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen, termoplastik PU da git gide daha fazla tercih edilir hale gelmektedir. PU polimerleri genellikle bir polioller ile bir diizosiyanat veya poliizosiyanatın reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. PU üretiminde kullanılan polioller ve izosiyanat bileşikler, molekül başına en az iki veya daha fazla fonksiyonel grup içermektedir.

Poliüretan sentezinin zincir uzatma basamağında düşük molekül ağırlıklı bir dioller, -NCO uç gruplarına sahip ön polimerle reaksiyona girer ve üretan bağları oluşur. Ancak zincir uzatıcı olarak bir diamin kullanıldığında, -NH₂ grupları ile -NCO uç grupları arasındaki reaksiyon sonucunda üre bağları meydana gelir. Bu durumda, en önemli poliüre sınıflarından biri olan poliüretan-poliüre kopolimerleri elde edilir. Bu yapılar, homopoliüretanlara kıyasla daha düşük plastisiteye sahiptir. Oluşan PU veya poliüretan-poliüre zincirleri, yumuşak ve sert segmentlerin dönüşümlü olarak yer aldığı kısa dizilerden oluşur. Polioller kaynaklı yumuşak

segmentler polimere elastomerik özellikler kazandırırken, sert segmentler ise izosiyanat ve zincir uzatıcı arasındaki reaksiyon sonucu oluşur ve polar yapılı olup PU yapısına mekanik özellik kazandırır. (Zafar ve Sharmin, 2012: 85). Şekil 2.1’de Poliüretan- poliüre kopolimerinin sentezine dair örnek görülmektedir.



Şekil 2.1. Poliüretan- poliüre kopolimerinin sentezi

2.1.2. Poliüretanların bileşenleri

Poliüretanların sentezinde kullanılan temel bileşenler polioller, izosiyanatlar, katalizörler ve zincir uzatıcılarıdır.

2.1.2.1. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar oldukça reaktif bileşikler olup, -NH ve -OH gibi fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek farklı kimyasal bileşiklerin sentezlenmesine imkân vermektedir. Poliüretan oluşumu için, en az iki -NCO grubu içeren izosiyanat bileşikleri gerekmektedir. Oksijen ve azot atomlarının elektronegatif özellikleri, izosiyanat grubundaki karbon atomuna güçlü elektrofilik bir özellik kazandırmaktadır. Çift bağlarının yüksek reaktivitesi ve polarizasyonu sayesinde izosiyanatlar, geniş bir kullanım alanına sahip olup çeşitli ara ürünlerin sentezinde önemli bir rol üstlenmektedir. Aromatik ve alifatik olmak üzere iki farklı türde izosiyanat bulunmaktadır.

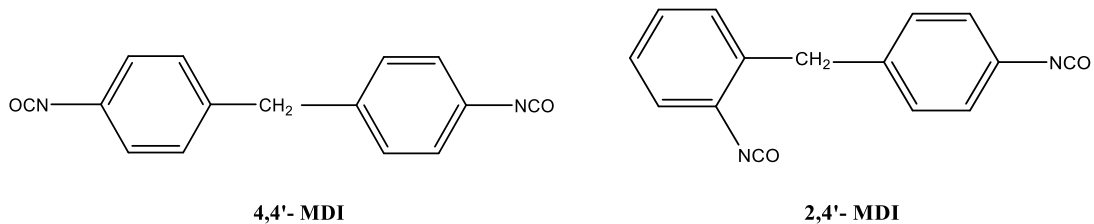
En yaygın kullanılan *aromatik izosiyanatlar* MDI ve TDI'dır. MDI, yüksek sertlik ve kimyasal direnç sağlarken, TDI esnek poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılır (Ionescu, 2005: 19-20).

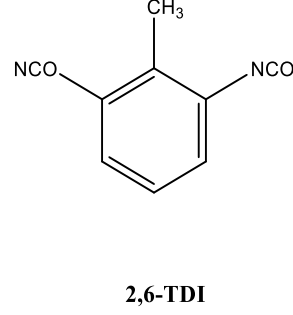
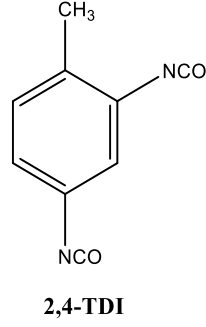
$C_{15}H_{10}N_2O_2$ kimyasal yapısına sahip MDI, üç ana izomer formunda bulunur: 4,4'-MDI, 2,4'-MDI ve 2,2'-MDI. Bunlar arasında 4,4'-MDI endüstride en yaygın kullanılanı olup, yüksek çapraz bağlanma kapasitesi sayesinde sert ve dayanıklı poliüretan malzemelerin sentezinde tercih edilmektedir (Randall ve Lee, 2002: 63-64).

MDI'nın kimyasal yapısı, iki -NCO grubunun aromatik bir fenil halkasına bağlanmasıyla oluşur. Bu yapı, bileşiğe yüksek reaktivite ve termal stabilite kazandırmaktadır. MDI ile sert ve çapraz bağlı poliüretan köpükler, elastomerler ve kaplamalar sentezlenir. MDI'nın aromatik yapısı, sentezlenen poliüretan malzemelerin sertlik, kimyasal direnci ve sıcaklığa dayanım gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir. 4,4'-MDI içeren poliüretanlar daha yüksek mekanik dayanım sağlarken, 2,4'-MDI ve 2,2'-MDI içeren poliüretanlarda esneklik ve işlenebilirlik artmaktadır (Szycher, 2012: 70). Otomotiv endüstrisinde koltuk ve iç kaplama sistemlerinde, ayakkabı sanayinde taban malzemelerinde ve elektronik sektöründe izolasyon ve kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Yılgör ve Yılgör, 2020).

TDI, poliüretan üretiminde sıkça kullanılan bir aromatik izosiyanattır ve kimyasal formülü $C_6H_4(NCO)_2$ 'dir. TDI'nın bilinen izomerleri, 2,4-TDI ve 2,6-TDI'dır. 2,4-TDI genellikle daha yaygın ve reaktif olduğundan poliüretan üretimi için daha çok tercih edilir (Randall ve Lee, 2002: 63-64).

Endüstride, TDI'nın en yaygın kullanıldığı alan poliüretan köpük üretimidir. Poliüretan köpükler, özellikle mobilya, otomotiv, inşaat ve elektronik sektörlerinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. 2,4-TDI bazlı poliüretanlar genellikle esnek köpükler için, 2,6-TDI bazlı poliüretanlar ise daha sert köpükler için kullanılır. TDI'nın reaktif doğası, hızlı ve verimli üretim süreçlerini destekler ve poliüretan malzemelerin kaliteli bir şekilde üretilmesini sağlar (Yılgör ve Yılgör, 2020). Aşağıda MDI ve TDI'nın kimyasal yapısı verilmiştir.

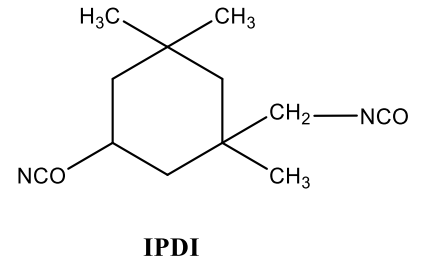
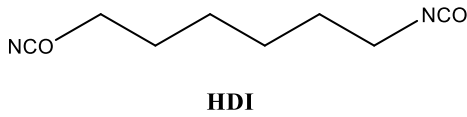


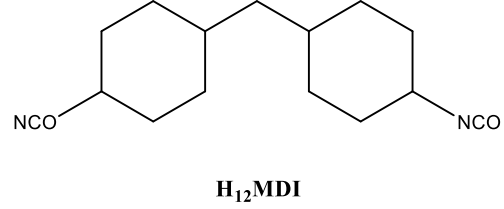
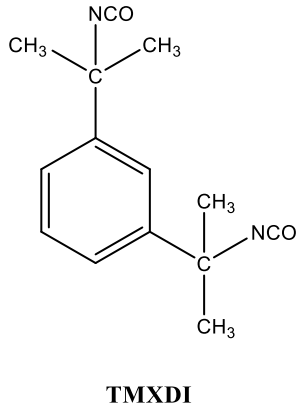


Aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlara kıyasla alkolle çok daha hızlı reaksiyona girer. Alkolün izosiyanatlarla olan reaktivitesi şu sıralamaya göre değişir: primer > sekonder > tersiyer. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen poliüretanların oluşumunda alkol çözücü olarak kullanılmamasına rağmen, özellikle izosiyanatın alifatik olduğu durumlarda, poliüretanların hazırlanmasında potansiyel bir çözücü olarak kullanılabilir (Yılgör vd., 2003).

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatların aksine, karbon zincirleri arasındaki çift bağları olmayan, doymuş ve daha az reaktif yapılar olarak tanımlanır. Bu yapıları nedeniyle, alifatik izosiyanatlar, özellikle daha yüksek mekanik özellikler, UV stabilitesi ve iyi dış mekân dayanımı gerektiren uygulamalarda tercih edilir (Randall ve Lee, 2002: 65-66). Ayrıca alifatik izosiyanatlar, poliüretan malzemelerinin kalitesini artırmak için kullanılır ve sıklıkla endüstriyel ürünlerin dayanıklılığını, estetik özelliklerini iyileştirir.

Alifatik izosiyanatlar arasında HDI (Heksametilen diisosiyanat), IPDI (İzoforon diisosiyanat), H₁₂MDI (4,4'-Metilen disikloheksil diisosiyanat) ve TMXDI (m-tetrametilksililen diisosiyanat) en yaygın olarak kullanılan izosiyanatlardır. Aşağıda poliüretanların yapısında sıklıkla kullanılan izosiyanatların kimyasal yapısı verilmiştir.





Poliüretanlar için önemli bir hammadde olan HDI, genellikle yüksek dayanıklılık ve elastikiyet isteyen uygulamalarda kullanılır. HDI bazlı poliüretanlar, özellikle mobilite, esneklik ve yüksek UV dayanıklılığı sağladığı için kaplama endüstrisi, yapıştırıcılar ve elastomerler gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılır (Yılıgör ve Yılıgör, 2020).

HDI, Yüksek reaktiviteye sahiptir ve UV dayanımı sayesinde sararma problemi oluşturmaz. HDI bazlı poliüretanlar, atmosferik koşullara karşı dirençli ve uzun ömürlüdür (Randall ve Lee, 2002: 66-68).

IPDI, daha kararlı ve yüksek performans özelliklerine sahip bir izosiyanat olup bu yönüyle özellikle silikon bazlı kaplamalarda kullanılır. Ayrıca, aşınmaya karşı yüksek direnç ve dış ortam koşullarına karşı dayanıklılık sağlar (Szycher, 2012: 359).

IPDI, simetrik olmayan yapısı ile dispersiyon sürecinde, suyun daha az düzenli bir yapıya sahip sert segmentler arasına daha kolay difüze olmasını sağlar. Ayrıca, IPDI bazlı poliüretanlar sert-yumuşak faz etkileşimlerinin yüksek oluşu nedeniyle faz ayrılmış yapıların artması sonucu üstün mekanik özelliklere sahiptir. IPDI, TDI'ya kıyasla daha düşük buhar basıncına sahip olmasıyla da avantaj sağlar (Gündüz ve Kısakürek, 2004).

H₁₂MDI, düşük uçuculuğa sahip olup oda sıcaklığında sıvı halde bulunur. Ticari H₁₂MDI, trans-trans, cis-trans ve cis-cis izomerlerinin bir karışımından oluşur. H₁₂MDI, iki sikloheksan halkasından oluşan simetrik yapısı sayesinde sert segmentte yüksek rijitlik ve termal dayanıklılık sağlayan poliüretan zincirleri oluşturur. Bu özellikleri nedeniyle dış ortam kaplamaları, şeffaf vernikler ve ışığa dayanıklı elastomerlerde yaygın olarak tercih edilerek kullanılmaktadır (Meier-Westhues vd., 2019: 32).

Alifatik izosiyanatlar olan H₁₂MDI ve TMXDI, aromatik TDI ve MDI türevlerinin aksine, -NCO grupları aromatik halka ile konjuge olmadığından UV ışığına karşı belirgin

şekilde daha kararlı, sararmaya dirençli poliüretanlar oluşturmalarıyla öne çıkarlar (Zafar ve Sharmin, 2012: 14-15).

Alifatik izosiyanatların endüstriyel kullanımı, sadece poliüretan üretimi ile sınırlı değildir. Ayrıca, elektronik malzemelerde, kaplama sistemlerinde, sızdırmazlık elemanlarında ve yapıştırıcılarda olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, daha az toksik olmaları sebebiyle çevre dostu uygulamalarda da kullanılmaktadırlar. Yüksek reaktivitesi, üretim sırasında doğru kontrol edilmesi gereken önemli bir özelliktir. Alifatik izosiyanatlarla çalışırken, genellikle ortamın nem seviyesinin düşük olması, uygun sıcaklık ve reaksiyon sürelerinin belirlenmesi gerekmektedir. (Szycher, 2012: 358-359, 410).

2.1.2.2. Polioller

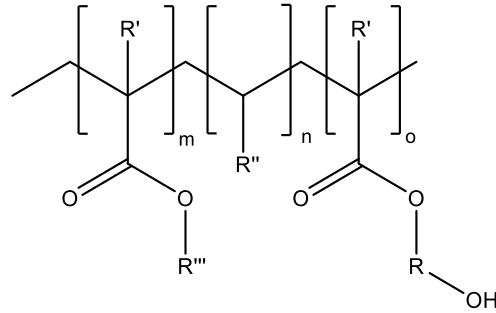
En yaygın kullanılan polioller arasında hidroksil grubu içeren polimerler bulunmakta olup, bunlar poliakrilat, poliester, polieter, polikarbonat, polikaprolakton ve poliüretan bazlı polioller olarak sınıflandırılmaktadır. Kullanılan polioller ve izosiyanat türü, kaplama ve filmlerin kuruma süresi, katı madde içeriği, parlaklık, sertlik, elastiklik, kimyasal ve çözücülere direnç ile hidroliz direnci gibi özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Meier-Westhues vd., 2019: 51-58).

Poliakrilat polioller, akrilik veya metakrilik asit esterlerinin kopolimerleri olup, genellikle hidroksil grubu içeren bileşenlerle, etil akrilat, bütül akrilat ve metil metakrilat gibi monomerlerin birleştirilmesiyle elde edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan hidroksilli monomerler arasında 2-hidroksietil metakrilat, 2-hidroksietil akrilat, hidroksipropil metakrilat ve 4-hidroksibütül akrilat bulunmaktadır. Ayrıca stiren, vinil esterler ve maleatlar gibi yardımcı monomerler de sıkça tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra başlangıçta, poliakrilatların hidroksil grubu içermeyenleri kimyasal olarak uygun şekilde modifiye edilmesiyle de hidroksil fonksiyonelliği kazandırılabilir (Meier-Westhues vd., 2019: 52).

Endüstride, solvent bazlı iki bileşenli poliüretan teknolojisinde kullanılan poliakrilat polioller, serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmektedir. Bu polimerizasyon süreci, organik çözücüler içinde veya doğrudan monomerlerin kendisi içerisinde gerçekleştirilmektedir. İkinci yöntem, kütle (bulk) veya kütleli radikal polimerizasyon olarak adlandırılmaktadır. Poliakrilat poliollerinin sentezinde yaygın olarak peroksit bazlı başlatıcılar veya azo bileşikler kullanılmaktadır. Örneğin, azo-bis-izobütironitril (AIBN) ve t-bütül peroksi-2-etil heksanoat başlıca kullanılan başlatıcılardandır (Meier-Westhues vd., 2019: 52-53).

Poliakrilat poliollerin iki bileşenli solvent bazlı PU formülasyonlarındaki kullanımı gelişmiş bir teknoloji olup, üretimin büyük bir kısmı kaplama şirketleri tarafından doğrudan

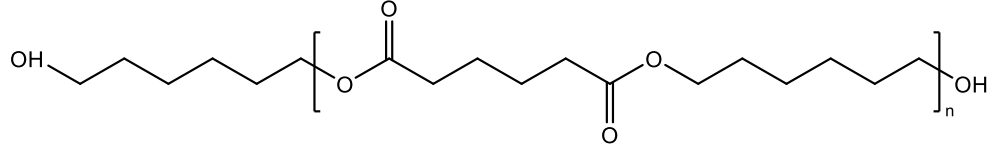
gerçekleştirilerek maliyetlerin kontrol edilmesine imkân vermektedir. Poliakrilat polioller ve bunlara dayalı poliüretan kaplamaların özellikleri; kullanılan yardımcı monomere, hidroksil içeriğine, moleküler ağırlığına ve T_g 'ye bağlı olarak değişmektedir. Moleküler ağırlık, polimerizasyon sıcaklığı, başlatıcı tipi ve miktarı ile zincir transfer ajanlarının (örneğin, tiyoller) kullanımı gibi değişkenlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı ise polimerizasyon sırasında kullanılan sertleştirici ve yumuşatıcı monomerlerin türüne ve oranına bağlı olarak değişirken, hidroksil içeriği doğrudan kullanılan hidroksilli monomer miktarı ile ilişkilidir (Meier-Westhues vd., 2019: 52-53). Aşağıda bir poliakrilat poliölün temel yapısı verilmiştir.



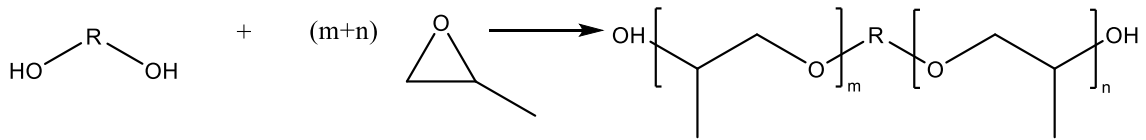
Bir başka poliöl sınıfını oluşturan *Poliester polioller*, yüksek mekanik dayanıklılık ve iyi kimyasal direnç özellikleri sebebiyle elastomerler ve sert poliüretan köpüklerin üretiminde kullanılmakta olup diol ve çok fonksiyonlu karboksilik asitler ile aşırı miktarda polifonksiyonel alkoller (polioller) içeren bir polikondenzasyon reaksiyonu ile üretilirler. Bu bileşikler, aromatik asitler (örneğin, ftalik asit ve izoftalik asit), alifatik asitler (örneğin, adipik asidi ve maleik asit) ve sikloalifatik asitler (örneğin, tetrahidroftalik asit ve heksahidroftalik asit) gibi farklı asitleri içerir. Hammaddede kullanılan monomerik polifonksiyonel alkoller, alifatik dioller (örneğin, etan diol, 1,2-propandiol, 1,6-hekzandiol, neopentil glikol), trifonksiyonel polioller (örneğin, gliserol ve trimetilolpropan) ve sikloalifatik alkoller (örneğin, 1,4-sikloheksandiol) gibi çeşitleri bulunur. Ayrıca, zincir sonlandırıcı olarak monofonksiyonel alkoller veya mono-karboksilik asitler (örneğin, 2-etilheksanol veya 2-etilheksanoik asit) de kullanılabilir. Poliester polioller gibi, birçok poliester poliöl de kaplama ve yapıştırıcı üreticileri tarafından kendi kullanımları için üretilmektedir.

Poliester üretimi için iki ana ticari proses vardır. Birincisi erime kondensasyonu olup, bileşenlerin yaklaşık 160-260 °C'de eriyik halde reaksiyona girdiği işlemidir. Reaksiyon, suyu uzaklaştırmak için vakum altında veya inert gaz akışında gerçekleştirilir. İkinci işlem ise; su ile

azeotrop oluşturabilen organik çözücülerin kullanıldığı azeotropik esterleşme işlemidir (Meier-Westhues vd., 2019: 53-54). Aşağıda 1,6-hekzan diol/adipik asit temel alınarak oluşturulmuş bir lineer poliester polioller yapısının örneği verilmiştir.



Polieter polioller, belirli uygulamalarda eş-reaktan olarak kullanılmasının yanı sıra yapıştırıcılar, sprey elastomerler ve poliüretan dispersiyonlar gibi geniş bir ürün yelpazesinin yapı taşlarını oluşturur. Polieter polioller, genellikle polifonksiyonel başlangıç moleküllerine (çoğunlukla çok değerli alkoller veya aminler) alkilen oksitlerin (örneğin etilen oksit veya propilen oksit) eklenmesiyle sentezlenir. Alkilen oksit ilavesi genellikle potasyum hidroksit (KOH) gibi bazların kullanıldığı alkali bir ortamda gerçekleştirilir. Alternatif olarak, çinko hekza(siyano)kobaltat bazlı çift metal siyanür katalizörleri ile de sentezlenebilir. Bu yöntem, istenmeyen yan reaksiyonları (örneğin su eliminasyonu) en aza indirerek, yüksek molekül ağırlıklı polioller üretmeye olanak tanır. Buna karşılık, KOH katalizli süreçte, hidroksil grubu yerine oluşan allil gruplarının miktarı önemli ölçüde artar ve bu durum sürecin yaklaşık 2000 g/mol molekül ağırlığa kadar olan poliollerle sınırlı kalmasına neden olur. Şekil 2.2’de bir polieter poliollerin oluşum reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 2.2. Polieter poliollerin oluşum reaksiyonu

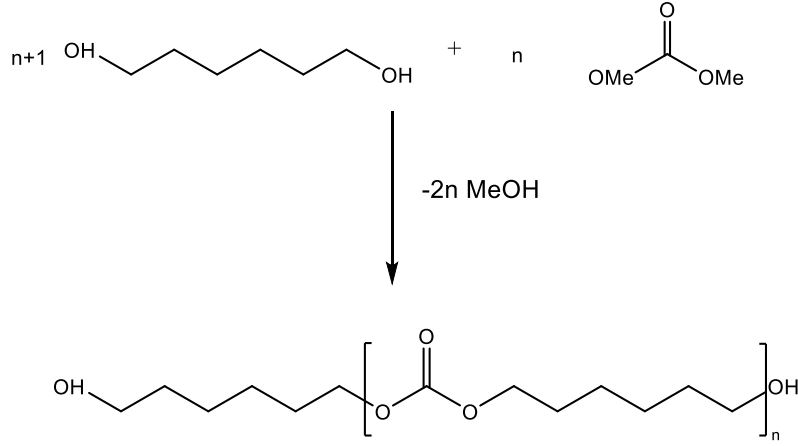
Polieter diollerin molekül ağırlığı 154 g/mol ile 18.000 g/mol arasında değişirken, trifonksiyonel polioller 300 g/mol ile 6.000 g/mol arasında değişen zincir uzunluklarına sahiptir. Yüksek molekül ağırlıklı polioller, özellikle sızdırmazlık uygulamalarında önemli olan mükemmel mekanik ve dinamik özellikler kazandırır.

Polieterlerin önemli özellikleri (T_g , viskozite, hidrofilitik ve poliizosiyanatlarla uyumluluk), propilen oksit ile etilen oksit oranının yanı sıra başlangıç moleküllerinin miktarı değiştirilerek kontrol edilebilir. Düşük viskoziteleri nedeniyle, çözücüsüz kaplama sistemlerinde de kullanılabilirler. Ancak, zayıf hava koşullarına dayanıklılıkları sebebiyle UV maruziyeti sınırlı uygulamalarda tercih edilirler. Bununla birlikte, hidroliz direnci ve mekanik kararlılıkları oldukça yüksektir, bu yüzden beton gibi mineral yüzeylerin kaplamalarında, özellikle inşaat sektöründe yaygın olarak kullanılırlar (Meier-Westhues vd., 2019: 55).

Polikarbonat polioller, karbonik asidin poliollerle reaksiyona girmesiyle oluşan esterleşme ürünleri olup, poliester polioller grubunun özel bir alt kategorisini meydana getirir. Endüstride, karbonat yapısı genellikle dialkil karbonatların karbonil kaynağı olarak kullanıldığı transesterifikasyon yöntemiyle sentezlenmektedir.

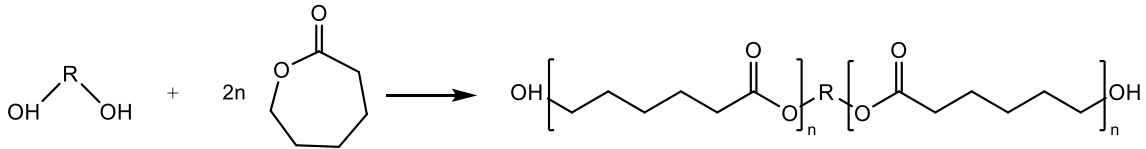
Lineer alifatik polikarbonat polioller, yüksek performanslı poliüretan kaplamaların bağlayıcısı olarak ve poliüretan dispersiyonlarının üretiminde poliüretan bağlayıcıların önemli bir bileşeni olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle 1,6-heksan diol bazlı polikarbonat dioller, diğer poliester poliollere nispeten çok daha iyi hidrolitik stabiliteye sahip olup, polieter poliollere göre daha yüksek hava koşullarına dayanıklılık ve mekanik sağlamlık göstermektedir. Böylece her iki polioller türünün avantajlarını bir araya getiren dengeli özellikler sunmaktadır (Meier-Westhues vd., 2019: 56-57). Bununla birlikte, üretim süreçlerinin karmaşıklığı nedeniyle maliyetleri görece daha yüksektir.

1,6-heksan diol bazlı polikarbonat dioller oda sıcaklığında genellikle katı halde bulunur ve izosiyanatlarla reaksiyona girdiklerinde katı veya yüksek viskoziteli yapıda nihai ürünler oluştururlar. Dallanmış dioller veya farklı diollerin karışımları kullanılarak elde edilen sıvı polikarbonat polioller de mevcuttur; ancak bu yapı, elde edilen poliüretanların mekanik sağlamlığında bir miktar azalmaya yol açabilir. Alternatif olarak, ϵ -kaprolakton-heksan diol karbonat poliesterleri içeren sıvı ürünler geliştirilmiştir, ancak bu yapıların mükemmel hidrolitik dayanım açısından belirli ödümler vermesi gerekebilmektedir. Şekil 2.3'te 1,6-heksan diol kullanılarak polikarbonat diol sentezi örneği verilmiştir.



Şekil 2.3. 1,6-Heksan diol kullanılarak polikarbonat diol sentezi

Polikaprolakton polioller, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen ve bu yönüyle poliester polioller ailesinin bir alt grubunu oluşturan bileşiklerdir.. Bu sentezde başlangıç molekülleri olarak etilen glikol, 1,2-propandiol, gliserol ve trimetilolpropan gibi çok işlevli alkoller tercih edilmektedir. Bu yöntemle düşük viskoziteli ve belirli fonksiyonellikte ürünler elde edilmesi mümkündür. Şekil 2.4'te ϵ -kaprolakton bazlı poliester poliollerin sentezine örnek verilmiştir.



Şekil 2.4. ϵ -kaprolakton bazlı poliester poliollerin sentezi

Polikaprolakton polioller, yüksek katı madde içeriğine sahip veya solvent içermeyen iki bileşenli kaplama sistemlerinde hem ana bağlayıcı hem de reaktif inceltici olarak kullanılmaktadır (Meier-Westhues vd., 2019: 57). Ayrıca, yüksek moleküler ağırlıklı poliüretanların sentezinde poliöl yapı taşı olarak da önemli bir rol oynamaktadırlar. Bunun yanı sıra, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu, poliakrilat polioller gibi daha yüksek moleküler ağırlığa sahip poliollerin modifikasyonunda da tercih edilmektedir.

Bu poliollerin en belirgin avantajları arasında esneklikleri, hava koşullarına karşı yüksek dirençleri ve diğer poliester poliollere kıyasla daha düşük viskoziteleri bulunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle, otomotiv sektöründe plastik yüzeylere yönelik iki bileşenli poliüretan

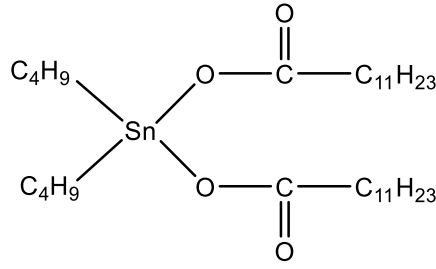
kaplamalarda ve yapı malzemeleri için geliştirilen solvent içermeyen kaplama sistemlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte bazı dezavantajlarada sahiptir. Bunlar, nispeten düşük hidroliz dirençleri ve üretim maliyetlerinin yüksek olması, kullanım alanlarını sınırlar.

Poliüretan polioller, diizosiyanatların dioller veya polioller ile reaksiyona girdiği diizosiyanat poliaddisyon süreciyle üretilir. Bu ürünler, yüksek viskoziteleri nedeniyle solvent-bazlı kaplama sistemlerinde pek yaygın olarak kullanılmamakta, ancak yapıştırıcı uygulamalarında önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Meier-Westhues vd., 2019: 57-58).

2.1.2.3. Katalizörler

PU üretiminde, formülasyona eklenen katkı malzemeleri; katalizörler, stabilizatörler, çapraz bağlayıcılar, yüzey aktif maddeler, alev geciktiriciler, dolgu malzemeleri, pigmentler ve solventler gibi çeşitli yardımcı bileşenlerden oluşur. Bu bileşenlerin içinde özellikle katalizörler, reaksiyonun başlaması ve kontrol edilebilir bir hızda ilerlemesi açısından kritik öneme sahiptir. Katalizörler kimyasal reaksiyon hızını artırmakla birlikte; zincir uzaması, moleküler yapıdaki büyüme, çapraz bağ oluşumu ve elde edilen poliüretan malzemenin mekanik, kimyasal ve termal özelliklerini de doğrudan etkiler.

PU sentezinde kullanılan katalizörler iki ana gruba ayrılır. Bunlar, tersiyer aminler ve organik metal bazlı katalizörlerdir. Endüstride çoğunlukla bu katalizörlerin birlikte kullanıldığı hibrit sistemler tercih edilmektedir. Tersiyer amin katalizörlerine örnek olarak trietilendiamin, dimetiletanolamin, tetrametilbütandiamin, trietilamin (TEA) ve 1,4-diazabisiklooktan (DABCO) verilebilir. Amin katalizörleri üretan reaksiyonunu özellikle hidroksil grubunu aktive ederek hızlandırır. Organometalik katalizörlere ise dibütülin dilaurat (DBTDL) ve kalay oktoat yaygın kullanılan bileşiklerdir. Metal katalizörler izosiyanat grubunu aktive ederek üretan reaksiyonunu hızlandırır. Bu katalizörlerin formülasyonda kullanım oranı genellikle ham madde toplamının %0,1-0,5 aralığında olmalıdır. Belirtilen miktarın üzerinde kullanım, sistemde hızlı viskozite artışına neden olarak uygulama zorluklarına ve istenmeyen kürlenme davranışlarına yol açabilir (Savaş, 2014). DBTDL, oksidasyonla kürlenmiş bağlayıcılar için kurutucu olarak kullanılan çinko oktoat ile birlikte sıklıkla kullanılmaktadır ve yapısı aşağıda görülmektedir.



2.1.2.4. Zincir Uzaticılar

Zincir uzaticılar, iki fonksiyonlu dioller, glikoller, diaminler veya hidrosil aminler olabilir. -NCO uç grupları içeren poliüretan zincirleri, düşük moleküler ağırlıklı bir diol ile reaksiyona girdiğinde üretan bağları meydana gelirken, zincir uzatıcı olarak bir diamin kullanıldığında ise üre bağları meydana gelir (Zafar ve Sharmin, 2012: 15-17). Zincir uzaticıları, polimer zincirlerinin uzunluğunu ve çapraz bağlanma derecesini artırmak için kullanılır.

Dioller, etilen glikol ve 1,4-bütanediol gibi dioller, polimer zincirlerinin uzamasına katkıda bulunur ve poliüretanların esnekliğini artırır (Güner vd., 2006). Polikarbonat dioller, üstün hidroliz direnci ve oksidatif stabilite sunarak yüksek performanslı yapıştırıcıların formülasyonunda önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Bu tür polioller, yapıştırıcı sistemlerinin dayanıklılığını artırır fakat, en büyük dezavantajlarından biri yüksek maliyetleridir. Diaminler, çapraz bağlanma reaksiyonlarını teşvik eder ve poliüretanların sertliğini artırır (Ionescu, 2005: 20-21).

2.1.3. Poliüretanların kullanım alanları ve özellikleri

Poliüretanlar, farklı kimyasal bileşenlerin bir araya gelmesiyle çok çeşitli mekanik ve fiziksel performans düzeylerine ulaşabilen bir polimer grubudur. Polioller yapısı, izosiyanat türü ve kullanılan katkı maddelerinin değiştirilmesiyle sertlik, esneklik, kimyasal dayanım veya yüzey özellikleri büyük oranda kontrol edilebildiğinden, bu malzemeler birçok sektörde uyarlanabilir sistemler olarak değerlendirilmektedir (Zafar ve Sharmin, 2012: 11-13). Özellikle kaplama teknolojisinde poliüretanların sağladığı film dayanımı, dış etkilere karşı yüksek performans göstermeleri ve farklı yüzeylere güçlü yapışma özellikleri, bu malzemeleri endüstriyel metal kaplamalardan otomotiv üst kat kaplamalarına kadar geniş bir kullanım alanına taşımaktadır. Alifatik izosiyanatlarla formüle edilen iki bileşenli sistemler, UV ışığı altında sararmaya dayanıklı olmaları nedeniyle dış ortam koşullarının zorlayıcı olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir.

Yapıştırıcı ve sızdırmazlık ürünleri de poliüretan kimyasının yoğun biçimde kullanıldığı alanlardandır. Nemle kürlenerek tek bileşenli yapıştırıcılar, farklı yüzeylere iyi nüfuz etmeleri ve kür sonrası esnek fakat dayanıklı bir yapı oluşturmaları sayesinde özellikle ahşap ve yapı malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok bileşenli poliüretan yapıştırıcılar ise metal, kompozit ve otomotiv parçalarının birleştirilmesinde sağladıkları yüksek tutunma kuvveti ve elastikiyet avantajlarıyla öne çıkar. Bu tür sistemlerin hem darbe dayanımı hem de yorulma davranışı birçok geleneksel yapıştırıcıdan daha üstün olabilmektedir.

Poliüretanların bir diğer önemli kullanım alanı elastomer uygulamalarıdır. Aşınma direnci, darbe dayanımı ve kalıcı deformasyona karşı gösterdikleri direnç sayesinde tekerlek kaplamaları, contalar, titreşim sönmüleyiciler ve madencilik ekipmanlarında uzun süreli kullanım sunarlar. Köpük formundaki poliüretanlar ise iki kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar, esnek köpükler ve sert köpükler. Esnek köpükler; mobilya, yatak ve otomotiv koltuklarında konfor ve şekil geri kazanımı açısından ideal bir malzeme oluştururken, sert poliüretan köpükler ise; düşük ısı iletim katsayısıyla yapı sektöründe ve soğutucu sistemlerde yüksek verimli bir yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır (Zafar ve Sharmin, 2012: 18-21).

Bu temel alanların dışında poliüretanlar tekstil kaplamaları, biyomedikal ürünler, elektriksel enkapsülasyon malzemeleri, suni deri ve spor ekipmanları gibi pek çok özel uygulamada da önemli bir yer tutar. Bu geniş kullanım yelpazesi, poliüretanların kimyasal olarak kolay modifiye edilebilen yapısından, farklı üretim tekniklerine uyum sağlamalarından ve kullanım ortamına göre özel performans gösterebilmelerinden kaynaklanmaktadır.

Polietilenglikol (PEG) bazlı PU, PEG'in hidrofiliklik, esneklik ve zincir düzenliliği gibi özelliklerini, üretan bağlarının sağladığı mekanik dayanım ve kimyasal kararlılık ile birleştirmeleri nedeniyle önemli segmentli polimer ailelerinden birini oluşturur (Wang vd., 2008; Vakili vd., 2020). PEG omurgasındaki tekrarlayan eter oksijen atomlarının varlığı, üretan sert segmentlerindeki N-H ve C=O gruplarıyla hidrojen bağları oluşmasına olanak tanır ve böylece mikro-faz ayrımı ile kristallenme davranışını belirler (Chattopadhyay vd., 2006). Bu etkileşimler, PEG bazlı poliüretanları, makroskopik mekanik ve termal özelliklerin yumuşak segment uzunluğu, sert segment içeriği ve çapraz bağlanma kimyası gibi moleküler düzeydeki tasarım parametreleri ile modifiye edilebilir malzemeler hâline getirir.

Yapısal açıdan bakıldığında PEG, benzersiz bir ikili işlevsellik kazandırır. Hedef uygulamaya bağlı olarak tersinir kristallenme yeteneğine sahip esnek bir yumuşak segment olarak görev yapar ve aynı zamanda su tutulumunu, iyon taşınımını veya biyouyumluluğu kolaylaştıran hidrofilik bir bölge oluşturur (Erekkath ve Sreejalekshmi, 2018). Bu ikili karakter,

PEG'in çok geniş bir uygulama alanında benimsenmesine yol açmıştır. Biyomedikal ve farmasötik sistemlerde PEG-modifiye poliüretanlar, düşük protein adsorpsiyonu ve immünojenite göstermemeleri nedeniyle ilaç salımı için basınca duyarlı yapıştırıcılar (Chen vd., 2009) ve doku mühendisliğinde elastomerik matrisler olarak kullanılmaktadır. Enerjiyle ilişkili malzemelerde PEG, katı polimer elektrolitlerde iyonik iletim yolları sağlar ve hiper dallanmış poliüretan faz değişim malzemelerinde gizli ısı depolamaya katkıda bulunur (Sundararajan vd., 2017, 2019). Kaplamalarda ise hibrit PEG-silan veya PEG-akrilat sistemleri, geliştirilmiş optik ve mekanik özelliklere sahip esnek, UV ile kürlenebilir filmler oluşturur (Liu vd., 2021). Dolayısıyla PEG içeren poliüretanların geniş tasarım alanı, PEG'in kontrol edilebilir kristalliğinden, polaritesinden ve hem segmentler arası hem segment içi hidrojen bağı oluşturmaya olanak tanıyan yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Aynı derecede önemli bir özellik, PEG'in molekül ağırlığına bağlı davranışdır. Daha kısa PEG zincirleri ($M_n \leq 1000 \text{ g mol}^{-1}$), sert ve yumuşak segmentler arasındaki karışmayı artırarak genellikle homojen ve amorf morfolojileri teşvik ederken, daha uzun PEG'ler ($M_n \geq 4000 \text{ g mol}^{-1}$) mikro-faz ayrımını ve yarı kristalliği destekler; bu durum boyutsal kararlılığı veya şekil-hafıza davranışını artırabilir (Erekath ve Sreejalekshmi, 2018; Mondal ve Hu, 2006). PEG bölgeleri içindeki esneklik ve düzen arasındaki denge, hem mekanik dayanıklılığın hem de termal tepkinin istenen şekilde ayarlanmasını sağlar. Ayrıca polar eter bağlarının varlığı, PEG bazlı PU doğası gereği CO_2 sever hâle getirir. Bu durum, PEG bazlı PU yapısının zincir hareketliliği ve segmental polaritenin difüzyon seçiciliğini kontrol ettiği gaz ayırma membranlarındaki artan önemini açıklar (Pournaghshband Isfahani vd., 2017; Ghadimi vd., 2019).

PEG bazlı poliüretanların morfolojisi ve faz davranışı, termal geçişlerine doğrudan yansır; bu durum DSC'yi bu alanda en güçlü ve en yaygın kullanılan karakterizasyon araçlarından biri hâline getirir. DSC, T_g , kristallenme (T_c) ve erime (T_m) gibi geçişlerle ilişkili ısı akışını ölçerek mikro-faz ayrımının, kristalliğin ve segmental hareketliliğin derecesi hakkında nicel bilgi sağlar (Wang vd., 2013). PEG bazlı PU çoğu zaman hem amorf hem de yarı kristal yumuşak fazlar içerdiğinden, DSC eğrileri genellikle belirli yapısal durumlara veya hidrojen bağı kopmalarına karşılık gelen çoklu ve üst üste binen geçişler sergiler (Cakić vd., 2014). Örneğin, düşük sıcaklıklı bir T_g (-40 ila 60°C), amorf yumuşak fazın hareketliliğini gösterirken, 40-60°C civarındaki erime endotermi ise şekil hafızalı veya enerji depolama sistemlerinde fiziksel çapraz bağ görevi gören PEG kristallerinin erimesini temsil eder (Sundararajan vd., 2017).

Bu geçişlerin yorumlanması, kimyasal mimarinin faz organizasyonunu nasıl etkilediğinin anlaşılmasını gerektirir. Sert segment yapısındaki (aromatik ve alifatik diizosiyanatlar) değişme, zincir uzatıcılar veya çapraz bağlayıcı ajanlar, hidrojen bağı kuvvetini değiştirir ve böylece DSC piklerinin genişliğini ve şiddetini etkiler (Chattopadhyay vd., 2006; Erekkath ve Sreejalekshmi, 2018). Ayrıca PEG'in poli(propilen glikol) (PPG) veya polikaprolakton (PCL) ile karıştırılması ya da kopolimerleştirilmesi, sterik ve polarite etkileri yoluyla kristallliği etkiler ve çoğu zaman PEG kristallenmesini baskılayarak gelişmiş gaz taşınımı veya esneklik sağlayan amorf morfolojilerin oluşumuna yol açar (Vakili vd., 2020; Pournaghshband Isfahani vd., 2017). PEG kristallliğinin bu şekilde baskılanması, DSC eğrilerinde keskin erime endotermelerinin kaybolması ve daha düşük sıcaklıklarda tek, geniş bir camsı geçişin ortaya çıkmasına yol açar.

Termal karakterizasyon, ayrıca DSC'yi tamamlayan termogravimetrik analiz (TGA) gibi yöntemleri de kapsar. TGA, segmentli poliüretanlara özgü çok basamaklı bir bozunma sürecini ortaya koymaktadır. İlk olarak üretan bağlarının ayrışması ($\approx 250-300^{\circ}\text{C}$), ardından yumuşak segmentlerin parçalanması ($\approx 350-450^{\circ}\text{C}$) ve PEG'in kömürleşmesi (char) veya oksidasyonu şeklinde ilerler (Ng vd., 2017; Ghadimi vd., 2019).

DSC ve ilgili termal analizler bu nedenle yalnızca sıcaklık geçişlerinin belirlenmesinin ötesinde moleküler mimari ile makroskopik işlev arasında bir köprü görevi görür. Biyomedikal yapıştırıcılarda, ortam sıcaklığının altındaki T_g , cilt üzerinde uyum sağlayabilirlik sunarken aynı zamanda kohezyon bütünlüğünü korur (Chen vd., 2009). Şekil hafızalı poliüretanlarda yumuşak segmentin erime geçişi, sabitleme ve geri kazanım döngüleri için anahtarlama sıcaklığını tanımlar (Jafari vd., 2020). Hibrit ya da inorganik modifiye PEG-PU sistemlerinde ise sol-jel veya silan içeriğinin eklenmesinden sonra T_g 'nin veya bozunma sıcaklığının yükselmesi, ağ rijitliğinin ve çapraz bağ kararlılığının arttığını gösterir (Liu vd., 2021; Ghadimi vd., 2019). Sonuç olarak, DSC ve TGA analizleri PEG bazlı poliüretan araştırmalarında yapı-özellik ilişkisinin temelini oluşturur.

2.1.4. Silan segmentli poliüretan akrilatlar

Silan segmentli poliüretan akrilatlar, poliüretan ve akrilat kimyasının karakteristik özelliklerini, organosilanların yüzey reaktivitesi ve nemle kürlenme mekanizmasıyla birleştiren hibrit bağlayıcı sistemlerdir. Poliüretan zincir yapısı, esneklik, darbe dayanımı ve yüksek mekanik performans kazandırırken; akrilat fonksiyonları UV altında çok hızlı polimerizasyon sağlayarak yüksek üretim hızına imkân tanır. Silan uç gruplarının eklenmesi ise hem inorganik yüzeylere güçlü kimyasal bağlanma hem de nemle aktive olan ek çapraz bağlanma özelliği

kazandırır. Silanla sonlandırılmış poliüretan zincirleri nemle kürlendiğinde siloksan (Si–O–Si) ağları oluşturur, bu da kaplama ve yapıştırıcı sistemlerinde hem adezyon hem de film bütünlüğünü güçlendirmektedir (Meier-Westhues vd., 2019: 367-368). Üretan (met)akrilat esaslı UV-kürlenebilir reçinelerde fonksiyonel silan katkılarının, özellikle cam, metal ve seramik gibi mineral yüzeylere tutunmayı belirgin biçimde iyileştirdiği bildirilmektedir (Szycher, 2012: 516). Silan kimyasının temelini oluşturan alkoksisisilanların hidroliz ve kondenzasyon süreçlerinde, hidroliz sonrası oluşan silanol gruplarının yoğun kondenzasyon reaksiyonlarıyla dayanıklı ve üç boyutlu (Si–O–Si) ağ yapıları meydana getirdiği bilinmektedir (Seymour ve Carraher, 2013: 492-493). Silan kimyasının temeli olan alkoksisisilanların hidroliz ve kondenzasyon süreçleri, silan segmentli poliüretan akrilatların kaplama teknolojilerinde neden yüksek performans sunduğunu açıklamaktadır.

PU omurgasına fonksiyonel grupların eklenmesi, performans olanaklarını genişletmiştir. Yumuşak segmentlerde amit birimleri ve sert segmentlerde üre içeren PU elde edilmiş olup bu yapı 120°C’de gelişmiş mekanik özellikler ve mükemmel termal kararlılık sağlamıştır (Jing vd., 2021). Bir başka çalışmada fosfor-silisyum esaslı alev geciktiriciler kullanarak su bazlı PU akrilatların yangın direnci artırılmış, %25,6 sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) elde edilmiş ve tepe ısı yayım hızları önemli ölçüde düşürülmüştür (Liang vd., 2023). Siloksan ve terpen gruplarıyla yapılan yüzey modifikasyonları hidrofobisiteyi ve dayanımı geliştirmiştir. PU akrilatlarla tris(trimetilsiloksi)silil yan gruplar eklenerek 105°’nin üzerinde temas açılarına ve etkili tekstil yağ-su ayırımına ulaşılmıştır (Yu vd., 2020). Qian vd. terpen fonksiyonelleştirilmiş polisiloksan modifiye PU hazırlayarak çekme dayanımını iki katına çıkarmış ve su absorpsiyonunu %50’den fazla azaltmıştır (Qian vd., 2023). Peruzzo vd. nanosilika ilavesinin, özellikle prepolimer oluşumu sırasında yapılması durumunda, PPG esaslı PU termal davranışının iyileştiğini ve mikro-faz ayırımını arttığını göstermiştir (Peruzzo vd., 2016).

Silanla modifiye edilmiş poliüretan akrilatlar, düşük uçucu organik bileşik (VOC) emisyonları, yüksek mekanik performans, iyi yapışma özellikleri ve çevre dostu olma avantajları nedeniyle birçok farklı uygulama alanında tercih edilmektedir. Bu özellikler, malzemelerin hem çevresel sürdürülebilirlik hem de performans gereksinimlerini karşılamada önemli bir seçenek haline gelmesine olanak tanımaktadır.

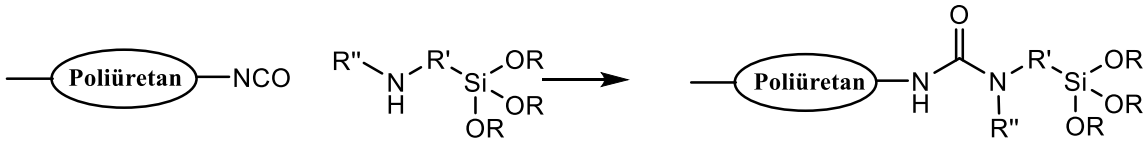
2.1.4.1. Silan segmentli poliüretan akrilatların sentezleri

Silan segmentli poliüretan akrilatların genel yapısı aşağıda görülmekte olup, sentezi poliüretan akrilat oligomerlerin ve silan fonksiyonlu uç grupların kontrollü biçimde

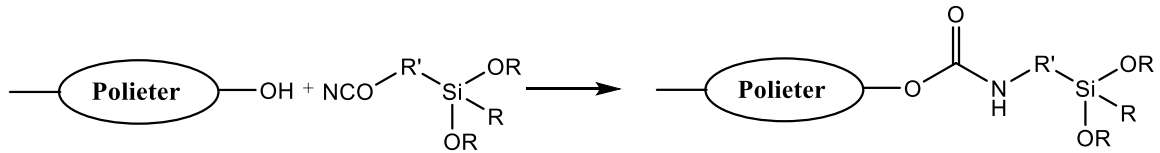
birleştirilmesine dayanır. Silan modifikasyonu ile eklenen reaktif organosilan grupları poliüretana hem UV kürlenebilirlik hem de nemle kürlenebilirlik özelliklerini birarada kazandırır.



Silanla sonlandırma -NCO uçlu poliüretan önpolimerlerin aminoalkil alkoksi silanlarla reaksiyonu veya poliollerin izosiyanato-silan gruplu bileşiklerle sonlandırılması gibi iki ana yöntemle gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde prepolimer zincirinin uçlarında bulunan izosiyanat grupları silanın amino grubu ile tepkimeye girerek yeni bir üretan bağlantısı oluşturur (Şekil 2.5). İkinci yöntemde ise izosiyanato fonksiyon zaten silan bileşiğinin üzerinde bulunduğu için polioller ile reaksiyon sonucu doğrudan silan uçlu poliüretan elde edilir (Şekil 2.6). Bu iki yaklaşım, zincirin fonksiyonelliği ve reaktivitesi üzerinde farklı etkiler yaratır; özellikle α -silanların daha yüksek reaktivite gösterdiği ve endüstriyel uygulamalarda daha sık tercih edildiği vurgulanmıştır (Meier-Westhues vd., 2019: 369).



Şekil 2.5. NCO-uçlu poliüretan ön polimerinin aminoalkil alkoksi silan ile tepkimesinden silan sonlandırılmış poliüretan yapısının oluşumu



Şekil 2.6. Hidroksil sonlandırılmış polieterin alkoksi izosiyanato silan ile tepkimesinden silan sonlandırılmış poliüretan yapısının oluşumu

Bu süreçlerde kullanılan silan uç grupları temel olarak alfa ve gama olmak üzere iki farklı yapıda bulunur. Gama-silan gruplarında, silikon atomu ile amino grubu arasında üç metilen grubu yer alırken, alfa-silan gruplarında yalnızca bir metilen grubu bulunmaktadır.

Alfa-silan gruplarının yüksek reaktivitesi nedeniyle, ticari uygulamalarda genellikle iki metoksi grubu içeren silanlar tercih edilmektedir (Meier-Westhues vd., 2019: 369)

Alkoksisisilanların hidrolizi sonucu oluşan silanol grupları, daha sonra polikondenzasyon yoluyla birbirleriyle veya yüzeydeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek üç boyutlu dayanıklı ağ yapıları meydana getirir (Seymour ve Carraher, 2013: 492-493). Bu mekanizma, silan segmentli poliüretan akrilatların mineral yüzeylerle iyi adezyon göstermesinin kimyasal temelini oluşturur. Böylece sentezin sonunda hem akrilat çift bağları üzerinden UV ışığıyla hızlı bir çapraz bağlanma hem de silan grupları üzerinden nem etkisiyle tamamlayıcı bir siloksan ağ yapısı elde edilmiş olur. Bu çift kür mekanizması, geleneksel poliüretan akrilatlarla kıyasla daha yüksek yapışma gücü, daha iyi kimyasal dayanım ve çok daha dengeli bir mekanik profil sunar.

2.1.4.2. Silan segmentli poliüretan akrilatların kullanım alanları

Silan segmentli poliüretan akrilatlar, yüksek mekanik performans, hızlı kürlenme, geniş alt tabaka uyumluluğu ve dayanıklı yüzey özellikleri gerektiren uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretan akrilatların UV/EB kürlü sistemlerde yaklaşık %15'lik payla en önemli bağlayıcı sınıflarından biri olduğu ve yüksek çizilme direnci, aşınma dayanımı ve kimyasal dayanım sundukları belirtilmektedir (Meier-Westhues vd., 2019: 127). Silan modifikasyonu bu performansı daha da artırarak özellikle mineral yüzeylerde ve zor yapışan alt tabakalarda belirgin avantaj sağlar.

Otomotiv endüstrisinde cam yapıştırıcıları, far koruyucu kaplamaları ve plastik yüzey kaplamaları gibi alanlarda silan segmentli poliüretan sistemler güçlü aderans ve yüksek hava koşullarına dayanım nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Silan uçlu poliüretan sistemlerin, özellikle cam yüzeylerde yüksek bağlanma dayanımı sağladığı ve tek bileşenli, nemle kürlenmiş yapıştırıcı sistemlerde endüstriyel ölçekte standart çözümler arasında yer aldığı bildirilmektedir (Meier-Westhues vd., 2019: 367-372). Bu yapıların poliüretan akrilatlarla birleşmesi, UV ile hızlı kürlenebilir yüksek dayanımlı yapıştırıcı ve kaplama sistemleri elde edilmesini sağlar.

Siloksan ağı oluşumu, özellikle dış ortam koşullarına maruz kalan kaplamalar için benzersiz avantajlar sağlar. Siloksan yapılar UV ışığına, oksidasyona ve neme karşı son derece dayanıklıdır; bu nedenle dış mekan boyaları, yapı kaplamaları, mimari cam kaplamaları ve hava koşullarına dayanıklı koruyucu filmler gibi uygulamalar silan segmentli PU akrilatların en önemli kullanım alanları arasında yer alır (Seymour ve Carraher, 2013: 493-495). Ayrıca, elektronik sektöründe nem bariyeri özelliği nedeniyle silan modifiyeli poliüretan akrilatlar sıkça tercih edilir.

Bu uygulama alanları göstermektedir ki silan segmentli poliüretan akrilatlar, poliüretan segmentlerinin sağladığı mekanik dayanımı, akrilat polimerizasyonunun hızını ve silan kimyasının yüzey reaktivitesini tek bir sistemde birleştirerek endüstride çok geniş bir kullanım alanına ulaşmıştır. Yapışma, esneklik, kimyasal dayanım, hızlı kürlenme ve yüzey sertliği gibi özellikleri dengeli biçimde sunmaları, bu hibrit yapıları geleneksel poliüretan veya akrilat sistemlerine göre oldukça üstün kılmaktadır.

Tüm bu özellikleri silan segmentli poliüretan akrilatları inşaat, otomotiv, elektronik, sağlık ve kaplama teknolojileri gibi birçok sektörde tercih edilen bir malzeme haline getirmektedir.

2.2. Klık kimyası

Klık kimyası, son yirmi yılda polimer bilimi, organik sentez, biyomalzeme mühendisliği ve fonksiyonel malzeme tasarımında hızlı şekilde gelişen ve yaygınlaşan bir kimyasal yaklaşım hâline gelmiştir. Sharpless tarafından ortaya konulan klık kimyası kavramı, yüksek verimle, seçici, modüler, kolay uygulanabilir ve yan ürün oluşturmayan reaksiyonları ifade eder. Bu yaklaşımın temelinde, tıpkı bir kemer tokasının kolayca kapanması gibi, reaksiyona giren iki kimyasal bileşenin yüksek verimle ve minimal enerji harcayarak birleşmesi fikri yer alır. Klık kimyası, polimer sentezinde istenen fonksiyonel grupların moleküler yapıya kontrollü bir biçimde eklenmesine olanak tanımakta ve bu sayede kısa sürede çok yönlü ve fonksiyonel malzemelerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Klık reaksiyonlarının, yüksek atom ekonomisi, geniş fonksiyonel grup toleransı, suya ve oksijene dayanıklılık, ortam koşullarında çalışabilme ve kolay saflaştırma gibi avantajları sayesinde araştırma laboratuvarlarından endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanılabilir hale geldiği bilinmektedir.

Klık reaksiyonlarının modern malzeme bilimi açısından cazip olmasının temel nedeni, bu reaksiyonların kinetik açıdan hızlı ilerlemesi ve termodinamik olarak son derece kararlı ürünler oluşturmasıdır. Özellikle düşük aktivasyon enerjisi gerektirmeleri ve kompleks katalizör sistemlerine ihtiyaç duymamaları, klık reaksiyonlarını polimer modifikasyonu ve ağ yapıları tasarımı için ideal hâle getirmiştir. Ayrıca klık kimyasının modüler yapısı, farklı monomerlerin, oligomerlerin veya fonksiyonel moleküllerin çok çeşitli kombinasyonlarla bir araya getirilmesine imkân tanır. Bu sayede yıldız polimerler, blok kopolimerler, dendrimerler, fonksiyonel yüzeyler gibi kontrollü moleküler mimarilerin tasarlanması kolaylaşmıştır (Hein vd, 2008).

Klik kimyası içerisinde yer alan reaksiyon türleri arasında Cu(I)-katalizli azid-alkin çevrimleri (CuAAC), Diels-Alder reaksiyonları ve özellikle tiyol-en klik reaksiyonları öne çıkmaktadır. Tiyol-en klik reaksiyonları, geniş fonksiyonel grup toleransına sahip olmaları, yüksek reaksiyon hızları ve minimum yan ürün oluşumu ile klik kimyasının en etkin reaksiyonları arasında yer almakta olup polimer sentezi, biyomalzeme fonksiyonlandırma, yüzey modifikasyonu, akıllı hidrojeller ve UV-kürlenabilir sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kazybayeva vd., 2022). Oksijen inhibisyonuna düşük hassasiyet göstermeleri ve hem radikal hem de nükleofilik/baz katalizli mekanizmalarla ilerleyebilmesi, bu reaksiyonları diğer klik reaksiyonlarına göre daha esnek ve geniş uygulanabilirlikte kılmaktadır.

Geleneksel HBP (hiper dallanmış polimer) sistemleri, yoğun fonksiyonel grupların bir arada bulunması ve sınırlı zincir dolaşıklığı nedeniyle kırılabilir ve bu durum UV ile kürlenmiş filmlerde düşük kopma uzamasına yol açar. Bunu aşmak için, tiyol-en klik kimyası, uniform, esnek ve oksijene duyarlı çapraz bağlı ağlar oluşturabilen güçlü bir strateji olarak ortaya çıkmıştır. Bir çalışmada PETMP (Pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ile hint yağı bazlı HBPU (hiper dallanmış poliüretan) kullanılarak esneklik ve UV kürlenme verimliliği artırılmıştır (Wei vd., 2019)

Son yenilikler, sürdürülebilir ve yüksek performanslı kaplamalar için tiyol-en stratejilerini poliüretan akrilat (PUA) temelli sistemlerle de birleştirmektedir (Xu ve Shi, 2005; Yang vd., 2010). Örneğin süksinik anhidrit ile modifiye edilmiş HBPUA ayarlanabilir fotopolimerizasyon davranışı göstermiştir (Xu ve Shi, 2005). Bir başka çalışmada ise bu tasarımlar geliştirilerek mekanik bütünlüğe sahip nanokompozitler ve fotorezistler elde edilmiştir (Xiang vd., 2017; Han vd., 2012). Uygulamalar ayrıca optoelektronik ve elastomer alanlarını da kapsamaktadır. Burada tiyol-en reaksiyonları yüksek dayanım ve yeniden işlenebilirlik sağlar (Jiao vd., 2021; Cao vd., 2020). MPTMS aracılığıyla inorganik-organik hibrit yapılar üretilerek poliüretan matrislerinde hidrofobisitenin ve termal dayanımın daha da artmakta olduğu rapor edilmiştir. (Ding vd., 2020; Lian vd., 2019).

Genel olarak klik kimyası, yüksek verimlilik ve seçicilik sağlayan kimyasal dönüşümler aracılığıyla fonksiyonel polimerlerin ve akıllı malzemelerin kontrollü biçimde geliştirilmesine olanak tanıyan güçlü bir araçtır.

2.2.1. Tiyol-en klik reaksiyonları

Tiyol-en klik reaksiyonu, bir tiyol grubunun (R-SH), doymamış bir karbon-karbon çift

bağına (C=C, "en") eklenmesiyle gerçekleşen bir hidrotiyolasyon sürecidir. Bu reaksiyonlar hem literatürde uzun süredir bilinen klasik hidrotiyolasyon reaksiyonlarının modern bir yorumu hem de klik kimyası kriterlerini tam karşılayan önemli bir kimyasal dönüşümdür. Tiyol-en klik reaksiyonlarının modern sentez stratejilerinde öne çıkmasının birkaç nedeni vardır. İlk olarak tiyollerin yüksek nükleofilik karakteri ve reaktivitesi, bu grupların hem elektronca zengin hem de elektronca fakir olefinlerle kolayca reaksiyona girmesini sağlar. Tiyol-en klik reaksiyonlarının olefin çeşitleriyle geniş uyumluluğu polimer modifikasyon reaksiyonlarında çoğu alternatif mekanizmaya göre daha yüksek esneklik sunmaktadır (Kazybayeva vd., 2022).

İkinci olarak tiyol-en klik reaksiyonları oldukça hızlıdır. Reaksiyon, uygun koşullarda saniyeler veya dakikalar içinde tamamlanabilir ve bu hız, özellikle UV ile başlatılan fotokürlenabilir sistemlerde büyük avantaj sağlar. Tiyol-en klik reaksiyonları UV ışığı altında başlatıldığında oksijen inhibisyonuna karşı düşük hassasiyet sergiler, bu nedenle üst yüzeylerde bile eksik kürlenme gibi problemleri en aza indirebilmektedir (Uygun, 2011). Bu özellik, UV-kürlenebilir kaplama ve yapıştırıcı sistemlerinde tiyol-en klik mekanizmasını oldukça değerli kılar.

Üçüncü olarak tiyol-en klik reaksiyonları, yan ürün oluşturmadan ilerler ve genellikle yüksek verimli, temiz ürünler verir. Tiyol-en klik reaksiyonları kolay saflaştırılabilirlik özelliği nedeniyle polimer zincirlerine fonksiyon kazandırmak için idealdir. Özellikle fotokürlenebilir kopolimerlerde hedef fonksiyonel grupların kontrollü biçimde yerleştirilmesinde etkin şekilde kullanılabilir (Çalışkan, 2015).

Tiyol-en klik reaksiyonlarının mekanizması radikal mekanizma ve baz/nükleofilik mekanizma (Michael tipi ekleme) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşebilir. Polimer kimyasında ve özellikle fotokürlenebilir sistemlerde en yaygın kullanılan yol radikal mekanizmadır.

Radikal mekanizma, UV ışığı, ısı veya radikal başlatıcılar aracılığıyla başlatılabilir. Radikal mekanizması başlama, çoğalma, zincir taşıma ve sonlanma olmak üzere dört adımda gerçekleşir.

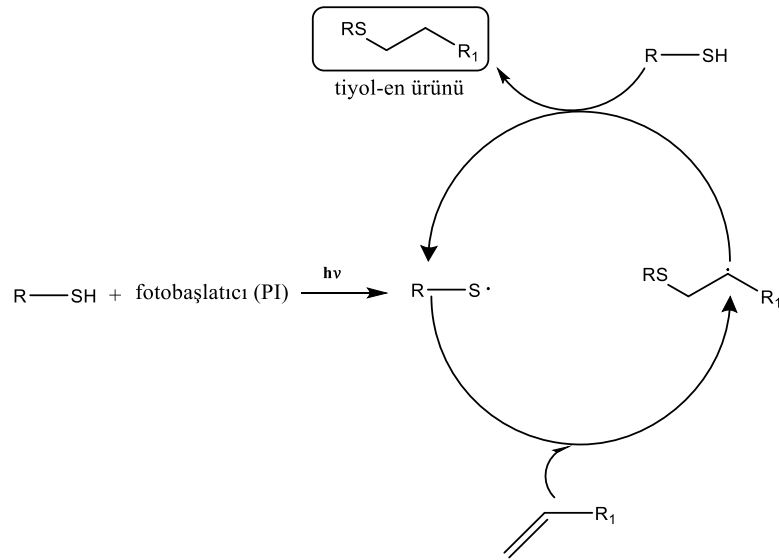
Başlama basamağında fotobaşlatıcıdan (PI) (peroksit vb.) oluşan radikal türleri, tiyolün S-H bağından hidrojen koparır ve tiyol radikali (RS•) oluşur (Uygun, 2011).

Çoğalma basamağında oluşan tiyol radikali, olefinin karbon-karbon çift bağına anti-markovnikov kuralına uygun biçimde eklenir ve kararlı bir karbon merkezli radikal ara ürünü

oluşturur. Radikal ara ürünün kararlılığı reaksiyon hızını belirleyen temel faktördür (Kazybayeva vd., 2022).

Zincir taşıma basamağında karbon merkezli radikal, başka bir tiyolden hidrojen kopararak ürünün oluşmasını ve yeni bir tiyol radikalinin döngüye girmesini sağlar. Bu özellik reaksiyonu zincir hâlinde sürdüren temel mekanizmadır (Çalışkan, 2015).

Sonlanma basamağında ise, radikal-radikal birleşmesiyle reaksiyon son bulur. Ancak bu aşama genellikle düşük oranda oluşur, çünkü zincir mekanizması tiyol varlığında kendini sürekli yeniler (Uygun, 2011). Tiyol-en klik reaksiyonu radikal mekanizması Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7. Tiyol-en klik reaksiyonu radikal mekanizması (Uygun, 2011)

Çok hızlı ilerlemesi, yan ürün oluşturmaması, oksijen inhibisyonuna düşük hassasiyet göstermesi, UV ile başlatılabilmesi nedeniyle fotokürlenabilir sistemlerle uyumluluğu radikal tiyol en- klik mekanizmasının avantajları arasında sayılabilir. Bu avantajlar özellikle UV-kürlenabilir poliüretan akrilatların formülasyonunda yaygın kullanımını açıklamaktadır.

Baz/Nükleofilik (Michael Tipi) tiyol-en klik mekanizmasında ise, olefinin elektronca fakir olduğu durumlarda reaksiyon nükleofilik tiyolat (RS⁻) üzerinden ilerler. Öncelikle baz, tiyolden proton kopararak tiyolat anyonu oluşur. Tiyolat, elektrofilik çift bağın β-karbonuna nükleofilik saldırı yapar. Oluşan karbanyon proton alarak ürünü oluşturur (Kazybayeva vd.,

2022). Bu mekanizma, özellikle kontrollü hidrojeller, biyofonksiyonel polimerler ve yüzey modifikasyon çalışmalarında tercih edilir.

Tiyol-en klik reaksiyonları, hızlı, yüksek verimli ve esnek kimyasal süreçler sunan önemli bir klik reaksiyonu türüdür. Polimer kimyası, malzeme bilimi, biyomedikal uygulamalar ve endüstriyel üretim süreçlerinde geniş kullanım alanı bulur.

2.3. UV Kürleme

UV kürleme teknolojisi, ışığa duyarlı polimer sistemlerinin UV ışığı altında birkaç saniye gibi çok kısa sürelerde tamamen sertleşmesini sağlayan fotopolimerizasyon esaslı bir yöntemdir. Termal kürleme yöntemlerinde gerekli olan yüksek sıcaklık, uzun işlem süreleri ve enerji tüketimi gibi sınırlamaları ortadan kaldırması nedeniyle UV kürleme, modern kaplama ve polimer teknolojilerinin merkezinde yer almaya başlamıştır. (Kıraylar, 2006).

Yüksek reaktiviteye ve hızlı polimerizasyon kinetiğine sahip olmaları sebebiyle UV kürleme sistemlerinde genellikle akrilik ya da metakrilik çift bağ içeren monomer ve oligomerleri kullanır. UV kürlenebilir poliüretan akrilatların özellikle düşük sıcaklıkta verimli kürlenme özellikleri nedeniyle termal olarak zarar görebilecek plastik parçalar, elektronik devre bileşenleri ve ısıya duyarlı kompozitlerde yaygın şekilde kullanılabilir. Ayrıca poliüretan akrilat yapıları, segmental esneklik ve sertlik dağılımı sayesinde hem mekanik performans hem de yüzey dayanımı açısından üstün özellikler sunar (Szycher, 2012: 496-497). Poliüretan akrilat bazlı UV sistemlerinin çizilme direnci, yüzey sertliği, kimyasal dayanım ve esneklik arasında mükemmel bir denge sunmaktadır (Meier-Westhues vd., 2019: 127).

UV kürleme teknolojisinin sürdürülebilir malzeme tasarımı açısından önemi giderek artmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobazlı poliüretan akrilat sistemlerin, UV ve UV/nem çift kürleme mekanizmalarıyla uyumlu çalışabildiği ve bu sistemlerin çevresel avantajlarının yanı sıra mekanik performans bakımından da başarılı sonuçlar sunduğu belirtilmiştir (Ding vd., 2025). Bu bulgu, UV kürlemenin çevresel açıdan sürdürülebilir üretim hedefleriyle uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır. UV kürleme teknolojisinin, geleneksel termal kürleme yöntemlerine kıyasla daha düşük enerji tüketimi gerektirdiği ve yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırdığı literatürde vurgulanmaktadır. Kürleme süresinin saniyeler mertebesine inmesi, üretim döngüsünü önemli ölçüde kısaltmakta ve ekipman gereksinimlerini sadeleştirmektedir. Bu özellikler, UV kürleme teknolojisini enerji verimliliği ve proses avantajları açısından termal sistemlere güçlü bir alternatif hâline getirmektedir (Wali vd., 2023).

Hızlı kürleme süresi, enerji verimliliği, çözücüsüz formülasyon hazırlama imkânı ve düşük çevresel etki gibi avantajları, UV kürleme teknolojisini özellikle ahşap kaplamalar, plastik yüzey işlemleri, elektronik bileşenler ve ambalaj endüstrisi gibi geniş bir uygulama alanında tercih edilen bir yöntem hâline getirmiştir. Ancak sınırlı penetrasyon derinliği ve ekipman maliyeti gibi dezavantajlar da göz önünde bulundurulmalıdır.

2.3.1. UV kürleme prosesinin temel bileşenleri ve mekanizması

UV kürleme prosesi reaktif oligomerler, reaktif dilüentler ve fotobaşlatıcılar olmak üzere üç temel bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenlerin kimyasal yapısı ve formülasyondaki oranları, polimer ağının yapısını, mekanik dayanımını, sertliğini, esnekliğini, yüzey özelliklerini ve kür hızını belirleyerek nihai performansı doğrudan etkiler.

Reaktif oligomerler, UV kürleme reçinelerinin temel yapısını oluşturan yüksek molekül ağırlıklı, genellikle viskoz malzemelerdir. Epoksi-akrilatlar, poliester-akrilatlar, poliüretan-akrilatlar ve silikon-akrilatlar gibi farklı sınıfları vardır. Polimerleşme sırasında film özelliklerinin büyük kısmını oligomerler belirler. Poliüretan akrilat oligomerlerin özellikle üstün çizilme direnci, kimyasal dayanım, esneklik ve sertlik dengesi nedeniyle UV kürlemeli sistemlerinin en çok tercih edilen oligomer sınıfı olduğu söylenebilir (Szycher, 2012: 497-501). Poliüretan segmentlerinin esneklik sağlayan yumuşak segmentler ile sert segmentler arasındaki dağılımı, polimer ağının mekanik özelliklerini belirleyici bir faktördür.

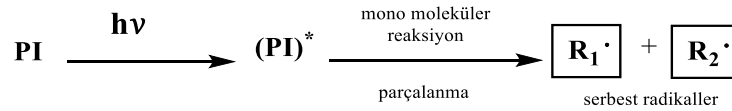
Reaktif dilüentler, oligomerlerin yüksek viskozitesini düşürmek ve formülasyonun uygulanabilirliğini artırmak amacıyla kullanılan düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir. Bu monomerler UV ışığı altında polimer ağının bir parçası hâline geldiğinden “reaktif” olarak adlandırılır. Reaktif dilüentler yalnızca viskoziteyi ayarlamakla kalmayıp, aynı zamanda çapraz bağlanma yoğunluğu ve kür hızını belirlemede kritik rol oynamaktadır (Kıraylar, 2006).

Reaktif dilüentlerin VOC içermediği için çevre dostu formülasyonların geliştirilmesinde önemli bir bileşen olduğu kaydedilmiştir (Wali vd., 2023). Dilüent türü, UV ışığının sistem içindeki yayılma verimliliğini de etkiler. Örneğin difonksiyonel akrilik monomerler daha elastik bir yapı sağlarken, trifonksiyonel monomerler daha sert bir film elde edilmesini sağlar. Düşük viskoziteli monomerlerin özellikle ince film kaplamalarında daha düzgün yüzey elde edilmesine katkı sağladığını belirtmektedir (Szycher, 2012: 505-508).

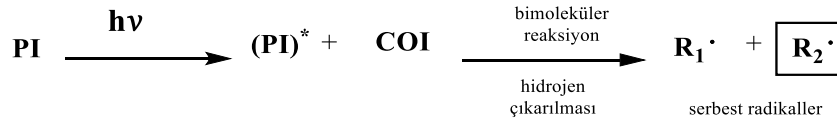
Fotobaşlatıcılar (PI), UV kürlemenin en kritik bileşenleridir. UV ışığını absorpladıktan sonra serbest radikal veya katyonik türler oluşturarak polimerizasyonun başlamasını sağlarlar. Fotobaşlatıcı seçimi, kür hızını, sararma eğilimini, yüzey sertliğini ve film performansını

doğrudan etkiler.

Tip I fotobaşlatıcılar foton absorpsiyonu sonrası bağ kırılmasıyla yüksek verimle radikal üretirken, Tip II sistemlerin ise hidrojen çıkarılması mekanizmasıyla uyarılmış haldeki PI, yardımcı başlatıcı (COI) ile etkileşime girerek radikal oluşturmaktadır. Şekil 2.8’ de Tip I fotobaşlatıcıların, Şekil 2.9’da ise Tip II fotobaşlatıcıların reaksiyonları verilmiştir (Arsu vd., 2009: 146-147). Tip I fotobaşlatıcılar hızlı kür gerektiren şeffaf filmlerde tercih edilirken, Tip II fotobaşlatıcılar pigmentli veya dolduruculu sistemlerde daha karardır. Poliüretan akrilat reçinelerinde hidroksialkil ketonlar, benzofenon türevleri ve fosfin oksit bazlı başlatıcılar geniş bir kullanım alanına sahip olup ve nihai ürünün film özellikleri büyük ölçüde bu seçime bağlıdır. (Szycher, 2012: 504-505).



Şekil 2.8. Tip I fotobaşlatıcılar ile gerçekleşen mekanizma (Arsu vd., 2009: 146-147)



Şekil 2.9. Tip II fotobaşlatıcılar ile gerçekleşen mekanizma (Arsu vd., 2009: 146-147)

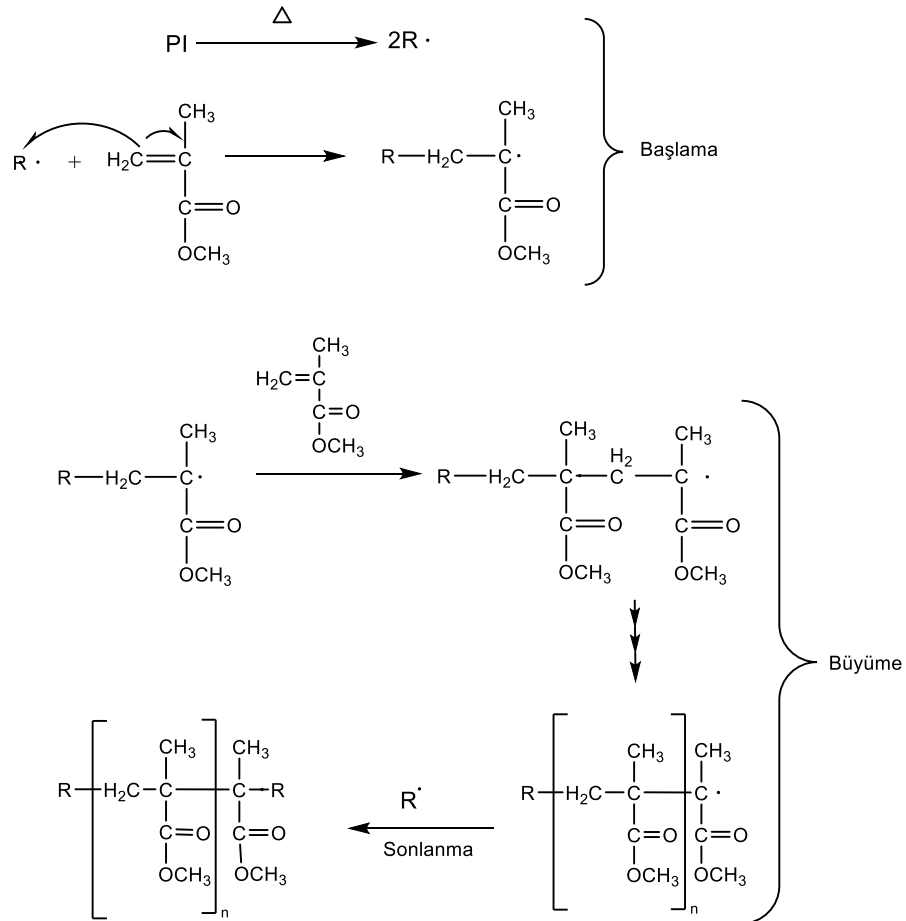
UV kütleme sistemlerinde fotobaşlatıcıların spektral özelliklerinin UV ışık kaynağıyla uyumlu olması gerektiği ve doğru başlatıcı türü seçilmediğinde kür hızının ciddi şekilde düştüğü belirtilmektedir (Wali vd., 2023). Fotobaşlatıcı konsantrasyonu da önemlidir. Fazla miktarda fotobaşlatıcı sararma, gevrekleşme ve yüzey çatlaması gibi sorunlara yol açabilir.

Serbest radikal polimerizasyon mekanizması, yüksek kür hızına sahip olması, geniş bir monomer yelpazesine uyum göstermesi ve düşük sıcaklık gereksinimi nedeniyle UV kütleme teknolojisinin temel taşıdır ve başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç temel aşamada gerçekleşir.

Başlama aşamasında, başlatıcı türlerin bozunması sonucu serbest radikaller oluşur. Büyüme aşamasında bu radikaller, monomer veya oligomer zincirlerindeki çift bağlara eklenerek aktif zincir merkezlerini oluşturur ve zincir hızla uzar. Akrilat fonksiyonel grupların

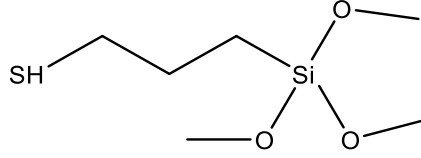
yüksek reaktivitesi nedeniyle zincir büyüme hızının son derece yüksek olur ve bu nedenle UV kirlenmenin birkaç saniye içinde tamamlanabildiği belirtilir. Zincir büyüme aşaması, formülasyonda bulunan tüm çift bağların radikal saldırısına açık olması nedeniyle oldukça hızlıdır. (Kıraylar, 2006; Alay, 2010).

Sonlanma aşaması ise zincir uçlarındaki radikallerin birbirleriyle birleşmesi ya da oksijen gibi inhibitör moleküllerle reaksiyona girerek etkinliklerini kaybetmesiyle gerçekleşir. Böylece polimerizasyon süreci tamamlanır ve kararlı polimer zincirleri meydana gelir. Oksijen inhibisyonu yüzey kirlenmesini yavaşlatabilir, ancak modern fotobaşlatıcı sistemleri bu olumsuz etkiyi büyük ölçüde dengeleyecek şekilde geliştirilmiştir. Yüzey oksijeninin etkisini azaltmak için özellikle hidroksialkil keton (HAK) türevi Tip I fotobaşlatıcıları sık tercih edildiler ve yüksek yüzey sertliği elde edilmesinde kritik rol oynamaktadır (Uygun, 2011). Şekil 2.10'da Serbest radikal polimerizasyonu ile poli (metil metakrilat) oluşum mekanizması görülmektedir. (Saçak, 2006: 273-274).

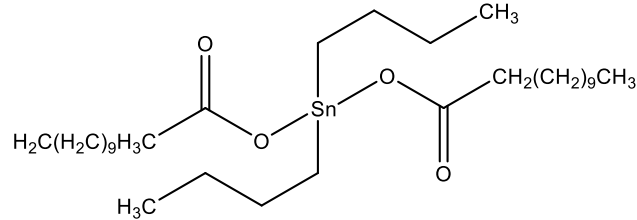


Şekil 2.10. Serbest radikal polimerizasyonu ile poli (metil metakrilat) oluşum mekanizması (Saçak, 2006: 274)

3-(Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTMS) (Sigma Aldrich, %95, 196,37g/mol), silanla modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilatların tiyol-en klik reaksiyonları ile SiPU türevlerinin sentezinde olarak kullanılmıştır.



Dibütiltin Dilaurat (DBTDL) (Sigma Aldrich, Sn içeriği: %18,5, 631,56 g/mol), poliüretan akrilatların sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır.



Aseton (Sigma Aldrich, %99,8), polimerleşme reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılmıştır.

2-Hidroksi-2-metil-propiofenon (Darocur 1173), (Sigma Aldrich, %99) DY0 Boya Fabrikalarından temin edilmiş olup poliüretan akrilatların UV ile kurlenme işlemlerinde fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Cihazlar

Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı: SiPU polimerlerin termal kararlılığı, EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazı kullanılarak belirlenmiştir. TGA eğrileri 10°C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferinde 1000°C'ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir.

FTIR Spektrofotometresi: Sentezlenen polimerlerin fonksiyonel gruplarını belirlemek ve yapısal karakterizasyonlarını yapmak amacıyla, IR spektrumları Perkin Elmer LR 64912C Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometresi (FTIR) kullanılarak 4000-650 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Cihazı: Sentezlenen polimerlerin T_g'leri, DY0 Boya Fabrikalarında bulunan Perkin Elmer DSC 6000 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. DSC eğrileri azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızıyla -50°C-150°C aralığında kaydedilmiştir.

Tramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojisi,

ZEISS Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

UV Kabini: Elde edilen SiPU reçinelerin UV kürleme işlemleri, UV kabini içerisinde 365 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Parlaklık Ölçüm Cihazı: UV kürleme işlemiyle elde edilen kaplamaların parlaklık analizleri, DYO Boya Fabrikaları'nda bulunan Byk Micro Parlaklık Ölçüm Cihazı kullanılarak 20°, 60° ve 85° açılarla kaydedilmiştir.

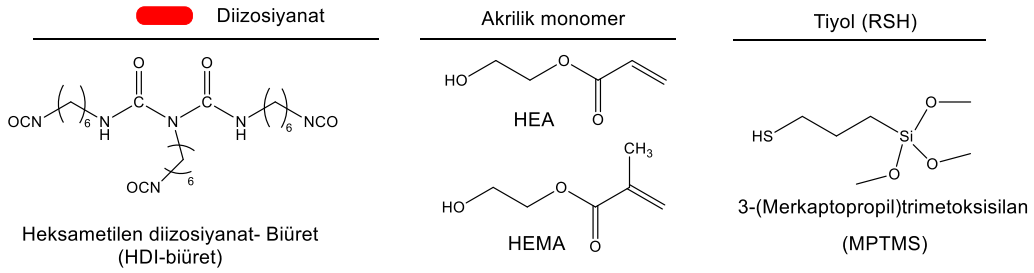
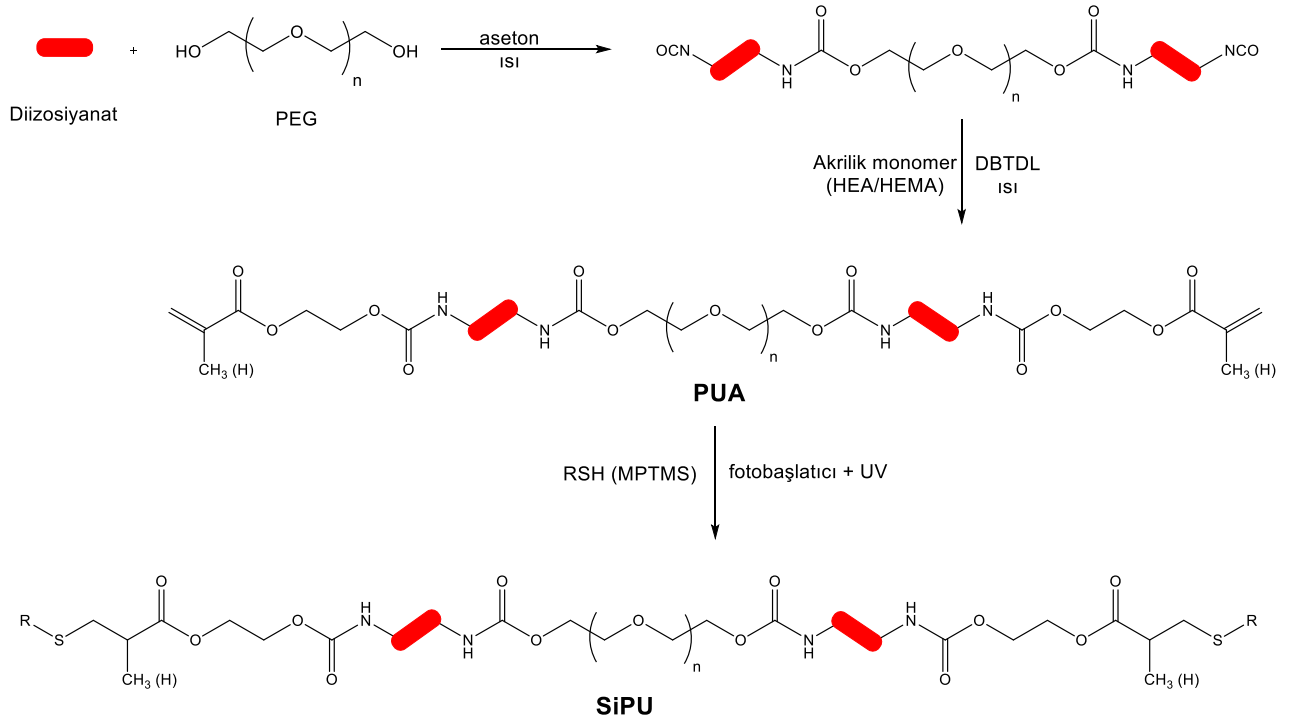
Temas Açısı Ölçüm Cihazı: UV kürleme yöntemiyle elde edilen kaplamaların temas açısı değerleri, DYO Boya Fabrikalarında bulunan Attension Theta Lite Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat (SiPU) filmlerin sentezi

Bu tez çalışmasında, tiyol-en klik reaksiyonu kullanılarak silan bazlı bir tiyol ile modifiye edilmiş, SiPU filmler sentezlenmiştir. Ayrıca SiPU reçinelere farklı oranlarda HEMA ya da HEA eklenerek elde edilen filmlerde reaktif dilüent oranının meydana getirdiği etki incelenmiştir.

SiPU sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta, farklı moleküler ağırlıklara sahip polietilen glikol türleri (PEG400, PEG1000 ve PEG1500) ve alifatik bir diizosiyanat olan HDI reaksiyona sokularak aktif izosiyanat uçlara sahip ön polimer elde edilmiştir. İkinci basamakta, ön polimer ile bir çeşit hidroksi fonksiyonel akrilik monomer (HEMA ya da HEA) ile reaksiyona sokularak PUA reçinesi elde edilmiştir. Üçüncü basamakta ise, elde edilen PUA reçinesinde yer alan çift bağların, UV ışınları etkisiyle silan yapılı bir tiyol olan (MPTMS) ile tiyol-en klik reaksiyonu sonucu SiPU elde edilmiştir. Şekil 3.1'de, ise SiPU sentezine ilişkin genel reaksiyon şeması görülmektedir.



Şekil 3.1. Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat (SiPU) filmlerin sentezi

Silan modifiye edilmiş polietilen glikol bazlı poliüretan akrilat filmler SiPU-X-Y biçiminde sembolize edilmiştir. Sembolde: “X” kullanılan akririk monomeri (HEMA veya HEA), “Y” ise diol olarak kullanılan PEG molekül ağırlığını (400, 1000 veya 1500) temsil etmekte olup hazırlanan SiPU filmlerde bulunan diizosiyanat, diol, akririk monomer ve tiyol bileşenleri Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1. Hazırlanan SiPU filmlerin bileşenleri

SiPU	Diizosiyanat	Diol	Akrilik Monomer	Tiyol
SiPU-HEMA-400	HDI	PEG400	HEMA	MPTMS
SiPU-HEMA-1000	HDI	PEG1000	HEMA	MPTMS
SiPU-HEMA-1500	HDI	PEG1500	HEMA	MPTMS
SiPU-HEA-400	HDI	PEG400	HEA	MPTMS
SiPU-HEA-1000	HDI	PEG1000	HEA	MPTMS
SiPU-HEA-1500	HDI	PEG1500	HEA	MPTMS

Örnek olarak SiPU-HEA-400 için sentez prosedürü şu şekildedir; 2 g HDI-biüret, 10 mL aseton içerisinde çözülerek reaksiyon balonuna alınmış ve üzerine 10 mL aseton içerisinde çözülmüş 0,93 g PEG400 karıştırma yapılarak yavaş bir şekilde eklenmiştir. Reaksiyon balonu 40°C’de bir saat karıştırıldıktan sonra, 10 mL aseton içerisinde çözülmüş 4,66 mmol HEA (0,57 g), 30 dakikada sisteme ilave edilmiştir. Ardından toplam monomer miktarının %0,05’i oranında DBTDL katalizörü sisteme ilave edilmiş ve 40°C’de, geri soğutucu eşliğinde 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada FTIR spektroskopisi ile ortamdan alınan örneklerde 2250-2300 cm^{-1} aralığındaki karakteristik -NCO pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı doğrulanmıştır.

Bir sonraki basamakta SiPU-HEA-400 reçinesi içerisinde bulunan hidroksi fonksiyonel akrilik monomer (HEA) miktarına eşdeğer mol oranında 4.66 mmol MPTMS (0,96 g), 5 mL aseton içinde çözülerek sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Ardından toplam monomer miktarının %3’ü oranında fotobaşlatıcı olarak Darocure 1173 eklenmiş ve sistem 40°C’de bir saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışımdan silikon kalıplara 20’şer mL dökülerek ve cam yüzeylere daldırma yöntemiyle uygulanarak solventin uzaklaştırılması amacıyla 60°C’deki etüvde bir saat bekletilmiştir. Ardından 365 nm dalga boyuna sahip UV kabininde silikon kalıptaki filmler 20 dakika, cam yüzeyler ise 5 dakika kürlenmiştir.

PEG400, PEG1000, PEG1500 kullanılarak hazırlanan SiPU-HEMA ve SiPU-HEA filmlerin sentezi, örnekte verilen deneysel yöntemle göre gerçekleştirilmiş olup kullanılan

bileşenlerin miktarları Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. Sentezlenen SiPU filmlerin bileşen miktarları

SiPU	Diizosiyanat	Diol	Akrilik Monomer	Tiyol (MPTMS)
SiPU-HEMA-400	2 g HDI	0,93 g PEG400	4,66 mmol (0,62 g) HEMA	4,66 mmol (0,96 g)
SiPU-HEMA-1000	2 g HDI	2,33 g PEG1000	4,66 mmol (0,62 g) HEMA	4,66 mmol (0,96 g)
SiPU-HEMA-1500	2 g HDI	3,50 g PEG1500	4,66 mmol (0,62 g) HEMA	4,66 mmol (0,96 g)
SiPU-HEA-400	2 g HDI	0,93 g PEG40	4,66 mmol (0,57 g) HEA	4,66 mmol (0,96 g)
SiPU-HEA-1000	2 g HDI	2,33 g PEG1000	4,66 mmol (0,57 g) HEA	4,66 mmol (0,96 g)
SiPU-HEA-1500	2 g HDI	3,50 g PEG1500	4,66 mmol (0,57 g) HEA	4,66 mmol (0,96 g)

UV kürleme sonrasında elde edilen SiPU filmlerden FTIR, TGA, DSC, SEM ve kimyasal direnç analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca cam plaka yüzeyindeki SiPU filmlerden parlaklık, kalem sertliği ve temas açısı analizleri yapılmıştır.

3.2.2. Reaktif dilüent çalışmaları

SiPU filmlerin özelliklerine reaktif dilüent miktarının etkisini incelemek amacıyla SiPU yapısında bulunan hidroksi fonksiyonel akrilik monomerden farklı oranlarda (%40, %60 veya %80) reaktif dilüent olarak eklenmesiyle farklı numuneler hazırlanmıştır.

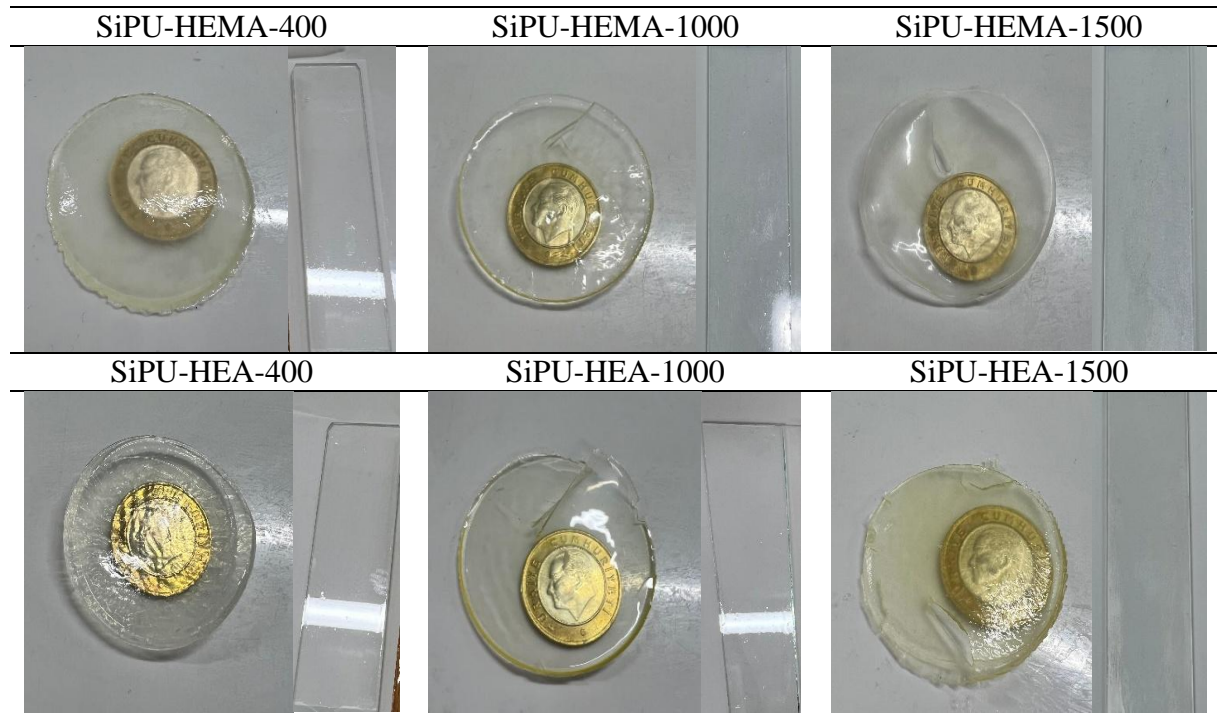
Örnek olarak reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEA-400 için sentez prosedürü şu şekildedir; 6 g HDI- biüret, 30 mL aseton içerisinde çözülerek reaksiyon balonuna alınmış ve üzerine 30 mL aseton içerisinde çözülmüş 2,79 g PEG400 karıştırma yapılarak yavaş bir şekilde eklenmiştir. Reaksiyon balonu 40°C’de bir saat karıştırıldıktan sonra, 30 mL aseton içerisinde çözülmüş 13,98 mmol HEA (1,71g), 30 dakikada sisteme ilave edilmiştir. Ardından toplam monomer miktarının %0,05’i oranında DBTDL katalizörü sisteme ilave edilmiş ve 40°C’de, geri soğutucu eşliğinde 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Bir sonraki basamakta 6,99 mmol (1,44 g) MPTMS, 10 mL aseton içinde çözülerek sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Ardından toplam monomer miktarının %3’ü oranında fotobaşlatıcı olarak Darocure 1173 eklenmiş ve sistem 40°C’de bir saat karıştırılmıştır.

Sonraki basamakta, elde edilen karışım 3 eşit hacime bölünerek 3 farklı reaksiyon balonuna alınmıştır. Karışımlar üzerine SiPU-HEA-400 (%40 HEA) için balonda bulunan toplam monomer kütlelerinin %40'ı oranında HEA, SiPU-HEA-400 (%60 HEA) için balonda bulunan toplam monomer kütlelerinin %60'ı oranında HEA, SiPU-HEA-400 (%80 HEA) için balonda bulunan toplam monomer kütlelerinin %80'i oranında HEA ilave edilmiştir. Ardında ilave edilen HEA kütlelerinin %3'ü oranında Darocure 1173 reaksiyon balonlarına eklenerek 10 dk boyunca karıştırılma işlemine devam edilmiştir.

Elde edilen reaktif dilüent ilaveli reçineler silikon kalıplara dökülmüş ve daldırma yöntemiyle cam yüzeylere uygulanmıştır. Uygulanan örnekler, solventin uzaklaştırılması amacıyla 60°C'deki etüvde bir saat bekletilmiştir. Ardından 365 nm dalga boyuna sahip UV kabininde silikon kalıptaki filmler 20 dakika cam yüzeyler ise 5 dakika kürlenmiştir.

Cam plaka yüzeylerindeki reaktif dilüent ilaveli SiPU reçinelerin UV kürlenmesi sonrasında elde edilen filmlerin parlaklık, kalem sertliği ve temas açısı analizleri yapılmıştır. Ayrıca elde edilen filmlerden FTIR, TGA, DSC, SEM ve kimyasal direnç analizleri gerçekleştirilmiştir. UV kürleme sonrası elde edilen reaktif dilüent ilaveli SiPU film örnekleri Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA-HEA içeren SiPU hibrit film örnekleri

3.2.3. Kimyasal direnç ve jel içeriği belirleme çalışmaları

Kimyasal direnç testi, farklı çözeltilerde polimer yapılarının kararlılığını değerlendirmek amacıyla sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu bölümde reaktif dilüent olarak %60 oranına HEMA içeren SiPU-HEMA ve %60 oranına HEA içeren SiPU-HEA filmlerin kimyasal direnç performansları değerlendirilmiştir. Bu amaçla, deneylerde aseton, ksilen, metanol, %10'luk asetik asit çözeltisi, %10'luk sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve %10'luk hidroklorik asit (HCl) çözeltisi kullanılmıştır. Polimerlerin aseton, ksilen, metanol çözücülerindeki kimyasal dirençlerinden aynı zamanda jel içerikleri de değerlendirilmiştir. Sonuçta SiPU filmlerin kimyasal direncinin PEG molekül ağırlığına (PEG400 -PEG1000 - PEG1500) ve akrilik monomer yapısına (HEMA veya HEA) göre değişimi araştırılmıştır.

Reaktif dilüent varlığında elde edilen film örneklerinden yaklaşık 2,5 cm² boyutlarında kesilen numuneler, her biri hazırlanan çözeltileri içeren deney tüpleri içerisine yerleştirilmiştir. Tüpler, oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve bu sürenin sonunda numuneler tüplerden çıkarılarak saf su dan geçirilmiş ardından 30 °C etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

SiPU filmlerin kimyasal dirençleri ve jel içerikleri F.1 formülü kullanılarak hesaplanmış olup elde edilen sonuçlar filmlerin çapraz bağ yoğunlukları açıklamakta kullanılmıştır.

m_{ilk} = ilk kütle değeri

m_{son} = son kütle değeri

% m_{net} = kalan kütle yüzdeleri

$$\% m_{net} = \frac{m_{son}}{m_{ilk}} \times 100 \quad (F.1)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. FTIR çalışmalarının değerlendirilmesi

SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit filmlerinin yapısı, FTIR spektrumları kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen SiPU filmlerin karakteristik FTIR dalga sayıları Tablo 4.1’de görülmektedir. Şekil 4.1’de verilmiş olan SiPU-HEMA ve SiPU-HEA filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde merkez noktaları 3356-3383 cm^{-1} aralığında bulunan geniş bant, üretan/üre gruplarına ait N–H gerilmesini göstermekte ve sert segmentlerin oluştuğunu doğrulamaktadır. 2932-2862 cm^{-1} aralığındaki pikler PEG ve HDI yapısındaki alifatik zincirlere ait $-\text{CH}_2$ gerilmelerine karşılık gelmekte ve yumuşak segment katkısını işaret etmektedir. Tüm örneklerde 2250-2300 cm^{-1} aralığındaki karakteristik $-\text{NCO}$ pikinin bulunmaması poliüretan omurgasının oluştuğu ve 2560 cm^{-1} civarında $-\text{SH}$ gerilme bandının gözlenmemesi, MPTMS’nin tiyol-en reaksiyonu ile tamamen tüketildiğini ve polimer zincirine kovalent bağlı olarak katıldığını göstermektedir. 1685-1682 cm^{-1} aralığında gözlenen titreşim bantları serbest ve H-bağlı üretan/üre tipi $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine karşılık gelmekte olup her bir türün katkısı karbonil bölgesi (1760-1600 cm^{-1}) dekonvolüsyonu ile belirlenmiştir (Li vd., 2020; Yu vd., 2020).

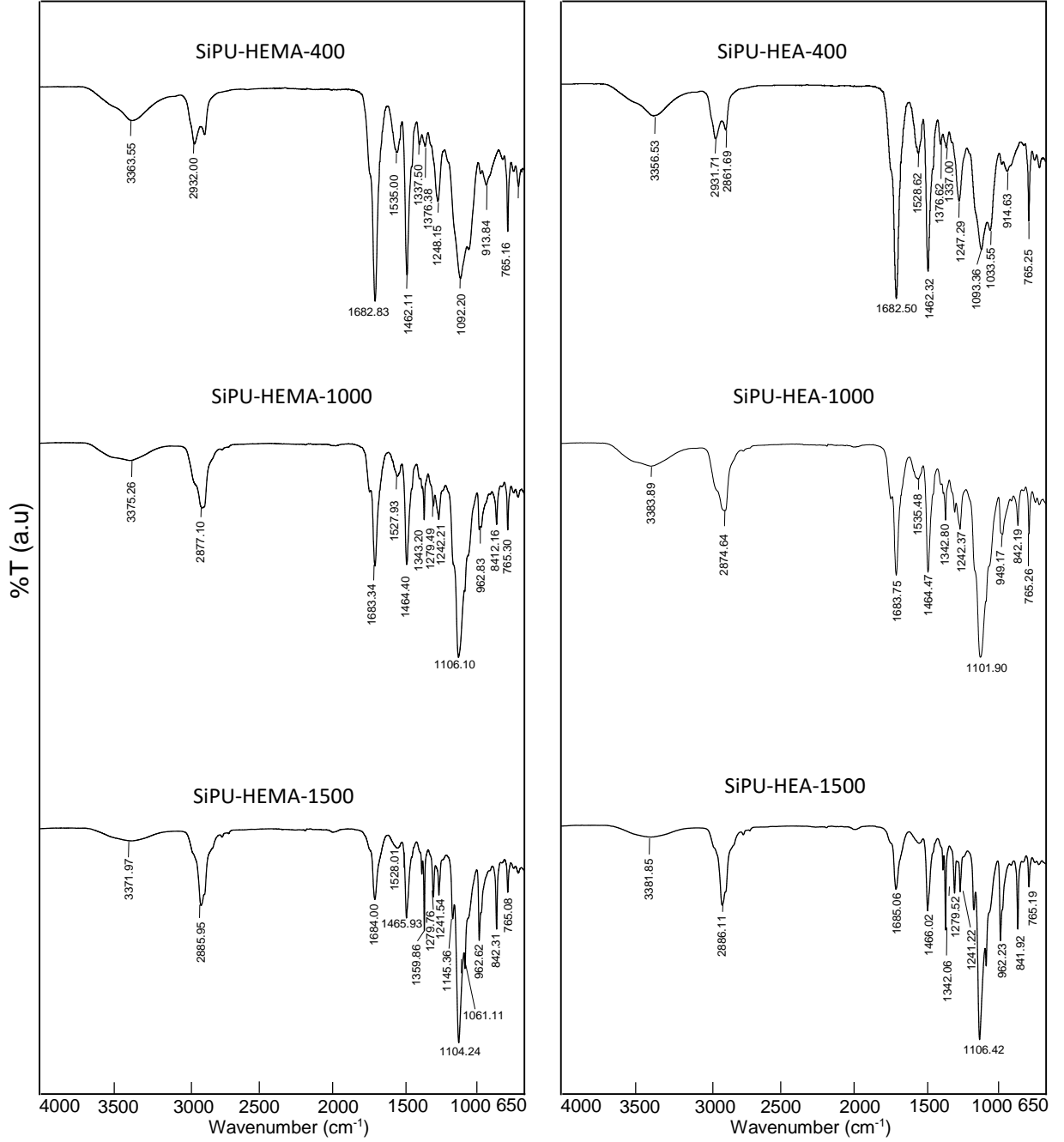
Tablo 4.1. Sentezlenen SiPU filmlerin karakteristik FTIR dalga sayıları (cm^{-1})

Fonksiyonel Grup	SiPU-HEMA-400	SiPU-HEA-400	SiPU-HEMA-1000	SiPU-HEA-1000	SiPU-HEMA-1500	SiPU-HEA-1500
N–H gerilme; O–H gerilme	3363	3356	3375	3383	3371	3381
C–H simetrik ve asimetrik gerilme	2932, 2863	2932, 2862	2877	2874	2885	2886
Üretan/üre C=O gerilmesi (Amit I)	1682	1682	1683	1683	1684	1685
Amid II (N–H eğilmesi)	1535	1528	1527	1535	1528	1522
CH_2 eğilmesi	1462	1462	1464	1464	1465	1466
C–N gerilmesi	1376	1376	1343	1342	1359	1342
C–O–C eter gerilmesi	1092	1093	1106	1101	1104	1106
Si–O–Si asimetrik gerilme	1032	1033	1034 ^{sh}	1037 ^{sh}	1061	1060
Si–O eğilmesi	913	914	963	949	962	962
$-\text{SH}$ gerilmesi (tiyol)	-	-	-	-	-	-
$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (izosiyanat)	-	-	-	-	-	-

^{sh}: omuz

Hibrit yapıların oluştuğunun (silan/siloksan yapısı) kanıtı, 1061 cm^{-1} civarında gözlenen Si–O–Si asimetrik gerilme ve 910-965 cm^{-1} aralığında gözlenen Si–O eğilme titreşim bantlarıdır. Bu bantlar MPTMS’nin polimer zincirine kovalent olarak bağlandığını

doğrulmaktadır. PEG zincirine ait 1100 cm^{-1} civarındaki C–O–C gerilme ve $1030\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ aralığında Si–O–Si asimetrik gerilme titreşim bantları kısmen örtüşmektedir. Bu nedenle, 1100 cm^{-1} civarındaki bandın şiddet ve şekil bozulmaları PEG eter bağları ile siloksan köprülerinin birlikte katkısını yansıtmaktadır. Sonuç olarak FTIR bantları, her iki polimer grubunda da (i) üretan/üre sert segment oluşumunu, (ii) tiyol-en reaksiyonu ile MPTMS'nin polimer zincirine katıldığını, (iii) MPTMS kaynaklı Si–O–Si hibrit yapının oluşumunu ve (iv) PEG yumuşak segment varlığını doğrulamaktadır



Şekil 4.1. SiPU-HEMA ve SiPU-HEA filmlerinin FTIR spektrumları

FTIR spektrumdaki karbonil titreşim bandının dekonvolüsyonu yapılarak poliüretan akrilat zincirleri arasındaki hidrojen bağı türü, mikrofaz ayrılması ve faz karışması aydınlatılmaktadır. Poliüretan yapısı sert segment ile tanımlanan zincir üzerindeki üretan yapısı, zincir uzatıcılar, yüksek T_g 'li akrilik monomerlerden ve yumuşak segment olarak tanımlanan düşük T_g 'li polieter poliöl, alifatik zincirlerden meydana gelmektedir. Zincir yapısında bulunan üretan NH'ı bir başka zincirdeki yine üretan karbonili (C=O) ile H-bağı yaparsa sert gruplar bir araya geleceğinden mikrofaz ayrılması oluşur. Üretan NH'ı yumuşak segmentlerde bulunan polar gruplarla (eter -C-O- grubu vb.) etkileşirse faz karışması meydana gelecektir (Chattopadhyay ve Raju, 2007; Molavi vd. 2018). Poliüretan filmlerin yapışma, yırtılma, elastikiyet, camsı geçiş sıcaklığı, termal dayanım gibi fiziksel özellikleri faz yapılarına bağlı olarak değişir.

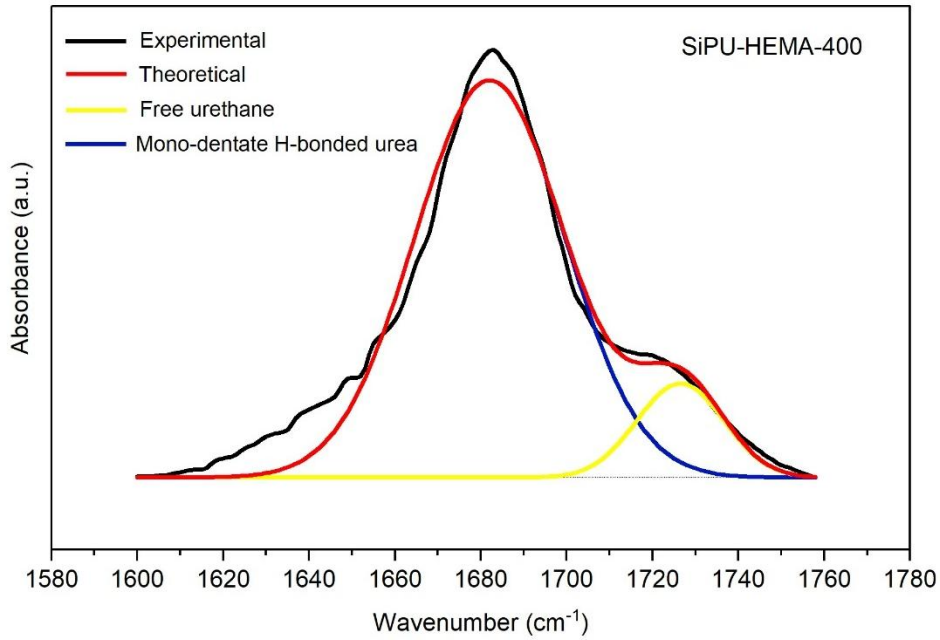
PEG zincir uzunluğunun SiPU-HEMA polimerlerinin mikrofaz davranışı, üre/üretan gruplarının oluşumu ve zincirler arası H-bağı oluşumuna etkisi, dekonvolüsyon tekniği kullanılarak $1760-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki karbonil bandı vasıtasıyla incelenmiştir (Tablo 4.2 ve Şekil 4.2-4). Bu aralıktaki çakışan bantları çözmek ve farklı karbonil türlerinden gelen katkıları belirlemek için Gaussian eğri uyum analizi kullanılmıştır. Literatürde karbonil bölgesinde $1740-1730\text{ cm}^{-1}$ serbest üretan, $1730-1710\text{ cm}^{-1}$ H-bağlı üretan, $1710-1690\text{ cm}^{-1}$ serbest üre, $1690-1655\text{ cm}^{-1}$ tek dişli H-bağlı üre ve $1655-1620\text{ cm}^{-1}$ çift dişli H-bağlı üre katkılarına atfedilmektedir (McCreath vd., 2022; Cakic vd. 2014; Santhosh vd., 2006). Tablo 4.2'de görüldüğü gibi sentezlenen Si-PU-HEMA filmlerin dekonvolüsyon sonuçları, polimer zincirlerinde serbest üretan, tek dişli H-bağlı üre ve çift dişli H-bağlı üre gruplarının varlığına işaret etmektedir.

Tablo 4.2. SiPU-HEMA filmlerine ait FTIR karbonil bölgesi dekonvolüsyonu

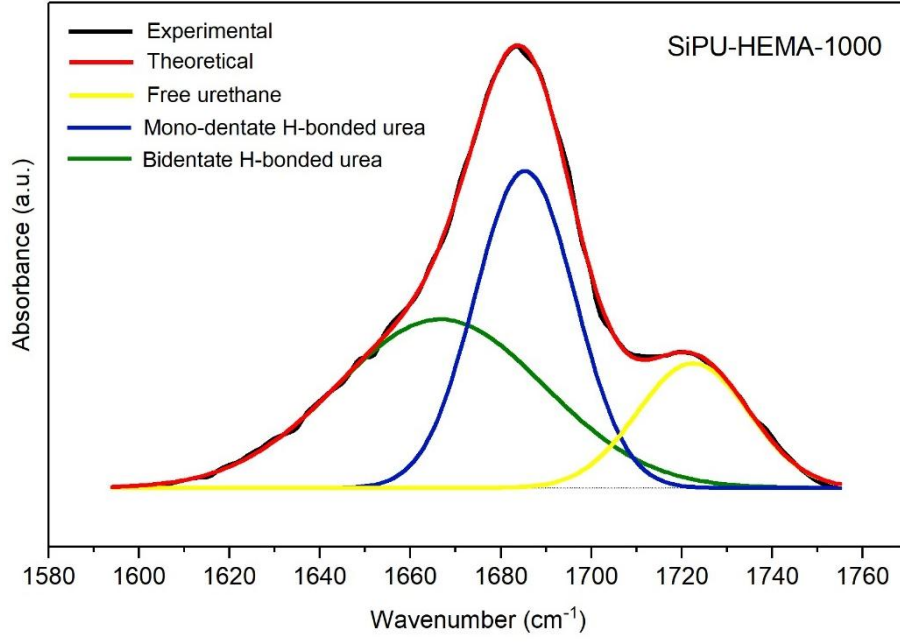
SiPU	Serbest üretan		Tek dişli H-bağlı üre		Çift dişli H-bağlı üre		R ²
	cm ⁻¹	Alan	cm ⁻¹	Alan	cm ⁻¹	Alan	
SiPU-HEMA-400	1726,51	1,4324	1682,09	10,4097	-	-	0,972
SiPU-HEMA-1000	1722,51	1,3437	1685,32	3,0678	1666,67	3,3919	0,999
SiPU-HEMA-1500	1723	-	1683,65	4,1666	1643,12	0,8109	0,962

SiPU-HEMA-400 numunesinde $1682,09\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli bant tek dişli H-bağlı üreye, $1726,51\text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf bant ise serbest üretana aittir. Çift dişli H-bağlı üre bandı gözlenmemiştir. SiPU-HEMA-1000 numunesinde $1722,51\text{ cm}^{-1}$ 'de serbest üretan bandı görülürken, $1685,32\text{ cm}^{-1}$ 'deki tek dişli H-bağlı üre bandının şiddeti zayıflayarak $1666,67$

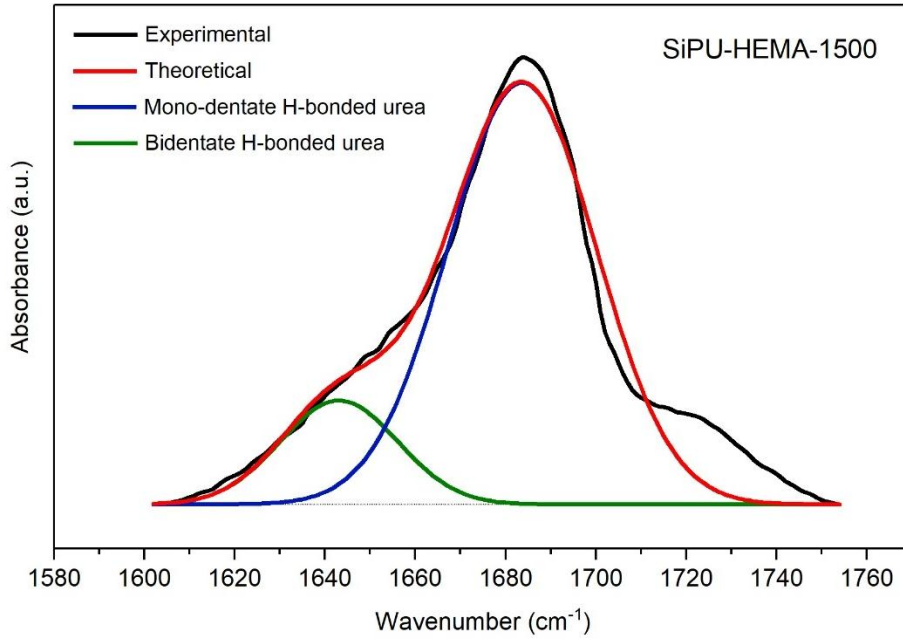
cm^{-1} 'de belirgin çift dişli H-bağlı üre bandı ortaya çıkmıştır (Li vd., 2020; Yu vd., 2020; Eren vd., 2025). Bu sonuç, PEG1000 varlığında polimer zincirleri arasındaki mikrofaz ayrılmasının azalarak kısmen faz karışmasının tercih edildiğini göstermektedir. SiPU-HEMA-1500 numunesinde $1683,65 \text{ cm}^{-1}$ 'de tek dişli H-bağlı üre bandı tekrar baskın hâle gelmiştir. Çift dişli H-bağlı üre bandı $1643,12 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymış ve şiddeti azalmıştır. Çift dişli H-bağlı üre bandının daha düşük dalga sayısına kayması daha güçlü H-bağlarına işaret etse de bant şiddetinin azalması polimer zincirlerindeki düzenlenmenin mikrofaz ayrılmasından faz karışmasına kaydığını göstermektedir (McCreath vd., 2022; Cakic vd. 2014; Santhosh vd., 2006).



Şekil 4.2. SiPU-HEMA-400 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu



Şekil 4.3. SiPU-HEMA-1000 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu



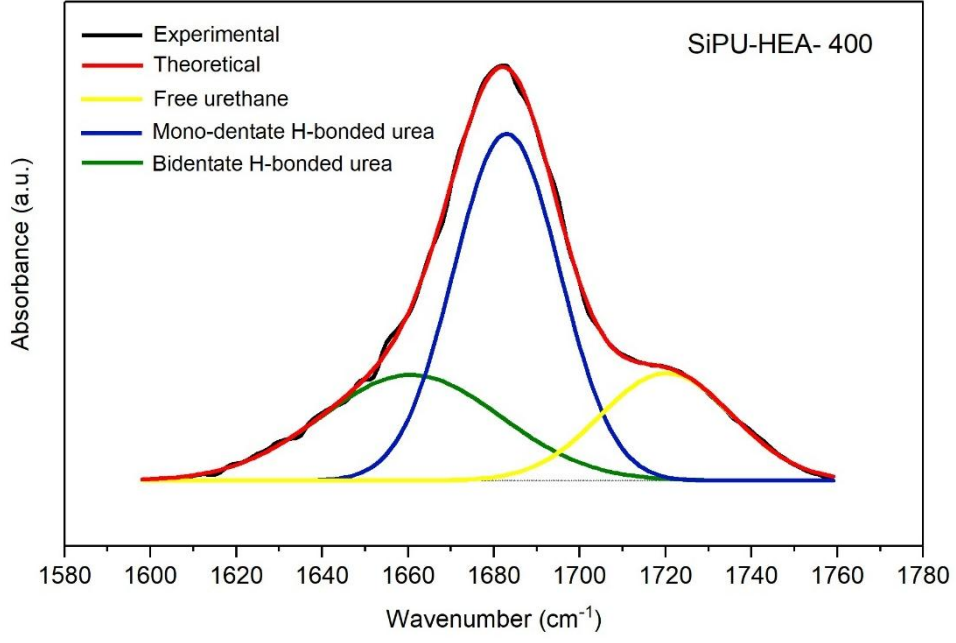
Şekil 4.4. SiPU-HEMA-1500 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu

SiPU-HEA polimerleri için dekonvolüsyon tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.5-7’de sunulmuştur. Tablo 4.3’te görüldüğü gibi sentezlene Si-PU-HEA filmlerin dekonvolüsyon sonuçları, polimer zincirlerinde serbest ürean, tek dişli H-bağlı üre ve çift dişli H-bağlı üre gruplarının varlığına işaret etmektedir.

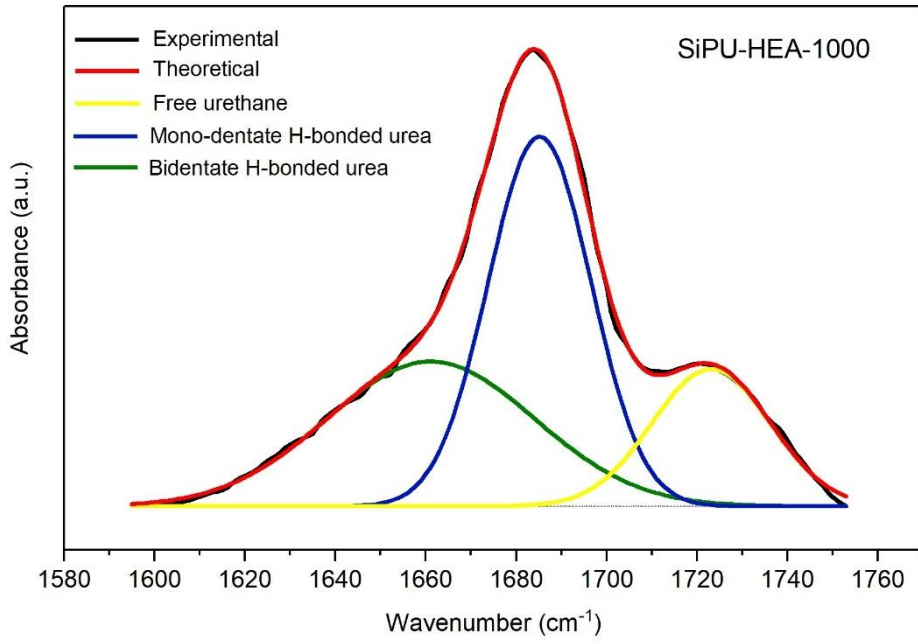
Tablo 4.3. SiPU-HEA filmlerine ait FTIR karbonil bölgesi dekonvolüsyonu

SiPU Numune	Serbest ürean		Tek dişli H-bağlı üre		Çift dişli H-bağlı üre		R ²
	cm ⁻¹	Alan	cm ⁻¹	Alan	cm ⁻¹	Alan	
SiPU-HEA-400	1720,20	2,8458	1682,98	7,4112	1660,72	3,8209	0,999
SiPU-HEA-1000	1723,10	1,5578	1685,17	3,6874	1661,12	2,9047	0,999
SiPU-HEA-1500	1725	-	1683,27	3,0655	1644,03	0,7869	0,963

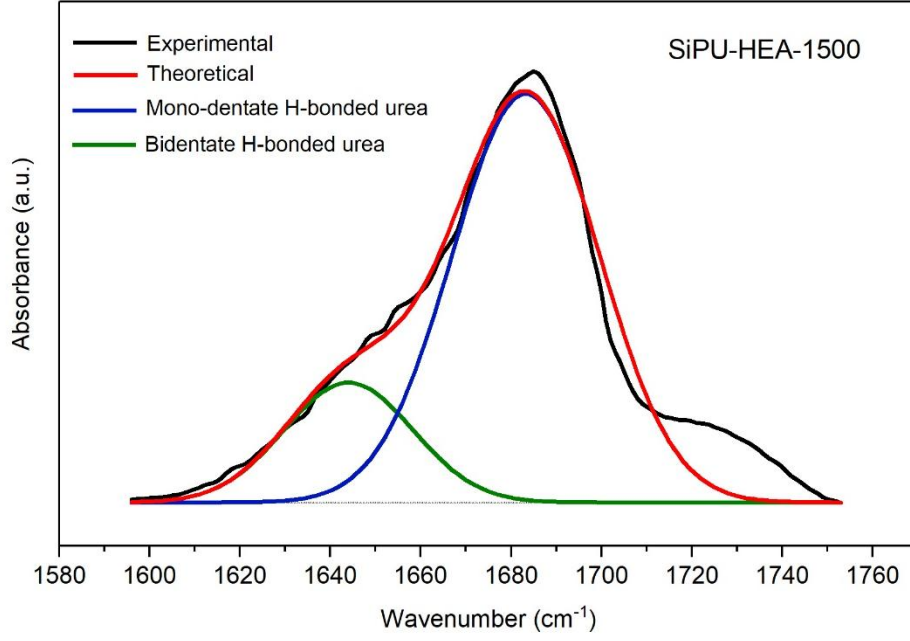
SiPU-HEA-400 numunesinde 1720,20 cm⁻¹’deki serbest ürean bandının şiddeti, SiPU-HEMA-400 numunesine göre daha yüksektir. Bu numunede 1682,98 cm⁻¹’de tek dişli H-bağlı üre bandı temel bant iken, 1660,72 cm⁻¹’de çift dişli H-bağlı üre bandı belirgin düzeydedir. Bu durum, HEA uç grubunun daha esnek zincir yapısı nedeniyle hem serbest ürean yapısının hem de çift dişli üre yapısının oluşabildiğini göstermektedir. SiPU-HEA-1000 numunesinde 1723,10 cm⁻¹’de serbest ürean bandının şiddeti azalırken, 1685,17 cm⁻¹’de tek dişli H-bağlı üre bandı ve 1661,12 cm⁻¹’de çift dişli H-bağlı üre bandı birlikte gözlenmiştir. SiPU-HEA-1500 numunesinde 1683,27 cm⁻¹’de tek dişli H-bağlı üre bandı gözlenmiştir. Çift dişli H-bağlı üre bandı 1644,03 cm⁻¹’e kaymış ve şiddeti azalmıştır. Bu sonuç, PEG zincir uzunluğu arttıkça SiPU-HEMA numunelerinde de gözlendiği gibi polimer zincirlerindeki düzenlenmenin mikrofaz ayrılmasından faz karışmasına kaydığını göstermektedir.



Şekil 4.5. SiPU-HEA-400 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu



Şekil 4.6. SiPU-HEA-1000 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu



Şekil 4.7. SiPU-HEA-1500 örneğinin karbonil gerilme bölgesindeki dekonvolüsyon uygulanmış FTIR spektrumu.

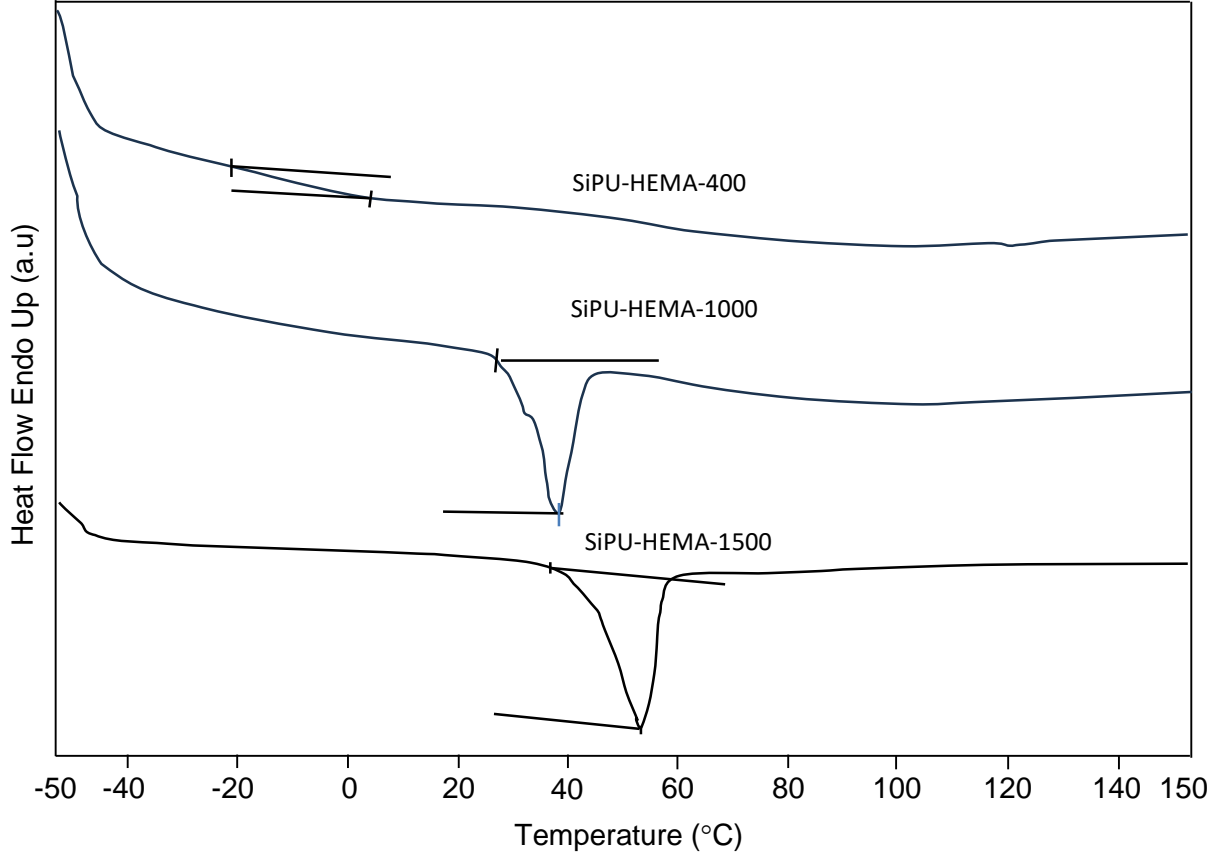
HEMA ve HEA serileri birlikte değerlendirildiğinde, serbest ürean bandının şiddetinin özellikle SiPU-HEA-400'de (2,8458) SiPU-HEMA-400'e (1,4324) göre daha yüksek olması, HEA içeren polimer zincirinin daha esnek yapıda olduğunu ve mikrofaz ayrımına ilaveten faz karışımı olduğunu göstermektedir. Tek dişli H-bağlı üre grubu her iki polimer türünde de temel bant olarak gözlenirse de SiPU-HEMA-400'deki yüksek bant şiddeti (10,4097) HEMA içeren polimer zincirinin artan mikrofaz ayrımına işaret eder.

Benzer şekilde SiPU-HEMA-1500 numunesinde gözlenen tek ve çift dişli H-bağlı üre gruplarının bant şiddetleri, SiPU-HEA-1500 numunesinin karşılık gelen bant şiddetlerinden yüksektir. Bu durum, HEMA sert segmenti içeren polimer zincirlerinin PEG1500 varlığında artan mikrofaz ayrımına işaret eder. Sonuç olarak Tablo 4.2-4.3, PEG zincir uzunluğu ve akrilat uç grubunun değişiminin SiPU hibrit filmlerde hidrojen bağı tipini ve mikrofaz ayrımını kontrol ettiğini ortaya koymaktadır (Kucuk vd., 2020).

4.2. DSC çalışmalarının değerlendirilmesi

SiPU-HEMA filmlerinde PEG zincir uzunluğu ve reaktif dilüent (HEMA) miktarının zincir hareketliliği ve mikrofaz davranışı üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Tablo 4.4'te reaktif dilüent içermeyen SiPU-HEMA

filmlerinin DSC eğrilerinden belirlenen T_g değerleri verilmiştir ve T_g 'nin PEG zincir uzunluğu arttıkça yükseldiği görülmektedir; SiPU-HEMA-400 için T_g -10,23°C iken SiPU-HEMA-1000 için 33,46°C'ye, SiPU-HEMA-1500 için ise 46,32°C'ye çıkmıştır. PEG zincir uzunluk artışı ile T_g değerlerinde gözlenen paralel artış sentezlenen polimer zincirleri arasında artan moleküller arası etkileşimleri göstermektedir.



Şekil 4.8. SiPU-HEMA filmlerinin DSC eğrileri

Tablo 4.4. SiPU-HEMA filmlerinin T_g değerleri

SiPU	T_g (°C)
SiPU-HEMA-400	-10,23
SiPU-HEMA-1000	33,46
SiPU-HEMA-1500	46,32

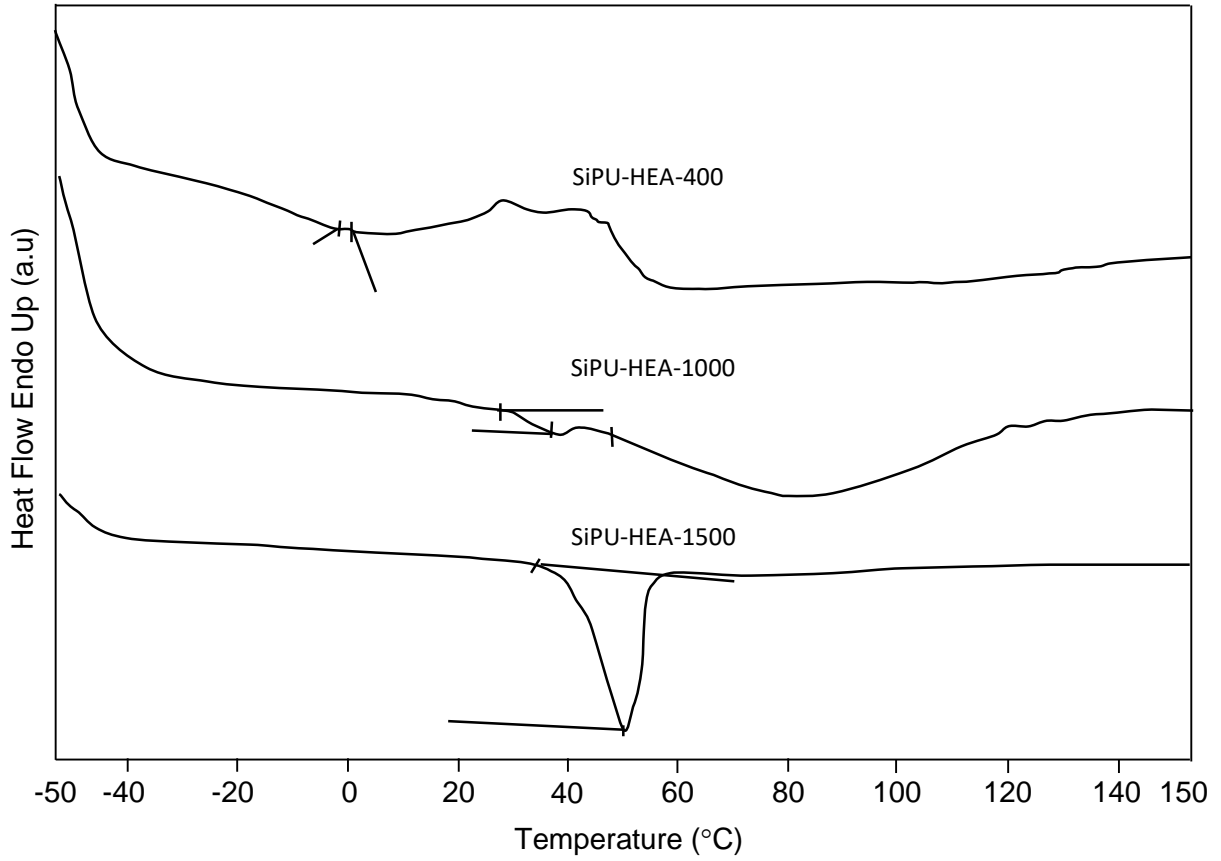
Tablo 4.5'te HEMA'nın reaktif dilüent olarak ilavesiyle T_g 'nin belirgin biçimde değiştiği görülmektedir. SiPU-HEMA-400 sisteminde HEMA oranının %40'tan %80'e artırılması T_g 'yi 16,65°C'den 59,81°C'ye ve 103,04°C'ye yükseltmiş, PEG400 varlığında

HEMA'nın polimer zincir hareketliliğini azalttığını ve etkin çapraz bağlanma derecesini artırdığını göstermiştir (Kunwong vd., 2011; Hu vd., 2019; Choi vd., 2019; Hu vd., 2018; Maurya vd., 2017; Feng ve Ye, 2019). T_g 'nin bu belirgin değişmesi HEMA serisinde PEG400 zincirli sistemde FTIR dekonvolüsyonu ile gözlenen daha güçlü H-bağı organizasyonu ile uyumludur. SiPU-HEMA-1000 örneklerinde T_g , %40 HEMA'da 51,61°C iken %60 HEMA'da 52,99°C'ye yükselmiş, %80 HEMA'da ise 64,66°C'ye çıkarak reaktif dilüent miktarındaki artışın T_g üzerinde artırıcı bir etkisi olduğunu göstermiştir. Buna karşılık SiPU-HEMA-1500 sisteminde T_g , %40 HEMA'da 44,78°C ve %60 HEMA'da 45,73°C iken %80 HEMA'da 41,53°C'ye düşmüştür. T_g 'deki bu düşüş, reaktif dilüent miktarı çok arttığında SiPU-HEMA-1500 yapısında birim kütlede etkin çapraz bağlanabilecek merkez sayısının yetersiz kalmasına ve dolayısıyla etkin çapraz bağ yoğunluğunun artmak yerine azalmasına ve zincir hareketliliğinin artmasına işaret eder.

Tablo 4.5. SiPU-HEMA filmlerinin camsı geçiş sıcaklığına HEMA reaktif dilüent miktarının etkisi

Reaktif dilüent HEMA (%)	T_g (°C)		
	40	60	80
SiPU-HEMA-400	16,65	59,81	103,04
SiPU-HEMA-1000	51,61	52,99	64,66
SiPU-HEMA-1500	44,78	45,73	41,53

SiPU-HEA filmlerinde PEG zincir uzunluğunun zincir hareketliliği ve mikrofaz davranışı üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Tablo 4.6'da SiPU-HEA filmlerinin DSC eğrilerinden belirlenen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri verilmiştir. T_g 'nin PEG zincir uzunluğu arttıkça beklendiği şekilde yükseldiği görülmektedir; SiPU-HEA-400 için T_g -1,14°C iken SiPU-HEA-1000 için 31,09°C'ye, SiPU-HEA-1500 için ise 43,96°C'ye çıkmıştır.



Şekil 4.9. SiPU-HEA filmlerinin DSC eğrileri

Tablo 4.6. SiPU-HEA filmlerinin T_g değerleri

SiPU Numuneler	T_g (°C)
SiPU-HEA-400	-1,14
SiPU-HEA-1000	31,09
SiPU-HEA-1500	43,96

Tablo 4.7’de HEA’nın reaktif dilüent olarak ilavesiyle T_g ’nin numune türüne bağlı olarak değiştiği görülmektedir. SiPU-HEA-400 sisteminde, %40-%80 HEA aralığında T_g değerlerinin yaklaşık -17,5 ile -19,2°C aralığında olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, SiPU-HEA-400 numenesinde reaktif dilüent miktarındaki artış ile birlikte polimer zincir hareketliliğinin hemen hemen sabit kaldığını göstermektedir.

Tablo 4.7. SiPU-HEA filmlerinin camsı geçiş sıcaklığına HEA reaktif dilüent miktarının etkisi

Reaktif dilüent HEA (%)	T_g (°C)		
	40	60	80
SiPU-HEA-400	-17,70	-17,46	-19,23
SiPU-HEA-1000	55,98	62,72	53,42
SiPU-HEA-1500	43,91	46,69	42,95

SiPU-HEA-1000 numunesinde T_g , %40 HEA'da 55,98°C iken %60 HEA'da 62,72°C'ye yükselmiş, %80 HEA'da ise 53,42°C'ye düşmüştür. Bu sonuç, %60'a kadar reaktif dilüent miktarının etkin çapraz bağlanmayı artırarak zincir hareketliliğini azalttığını, ancak HEA oranı %80'e çıktığında birim kütlede etkin çapraz bağlanabilecek merkez sayısının yetersiz kalması nedeniyle etkin çapraz bağ derecesinin azaldığını ve T_g 'nin düştüğünü göstermektedir. SiPU-HEA-1500 polimerinde T_g , %40 HEA'da 43,91°C ve %60 HEA'da 46,69°C iken %80 HEA'da 42,95°C'ye düşmüştür. Bu sonuç, %80 HEA varlığında reaksiyon ortamdaki yeterli çapraz bağlanma merkezi olmaması nedeniyle daha esnek bir yapı oluştuğunu gösterir.

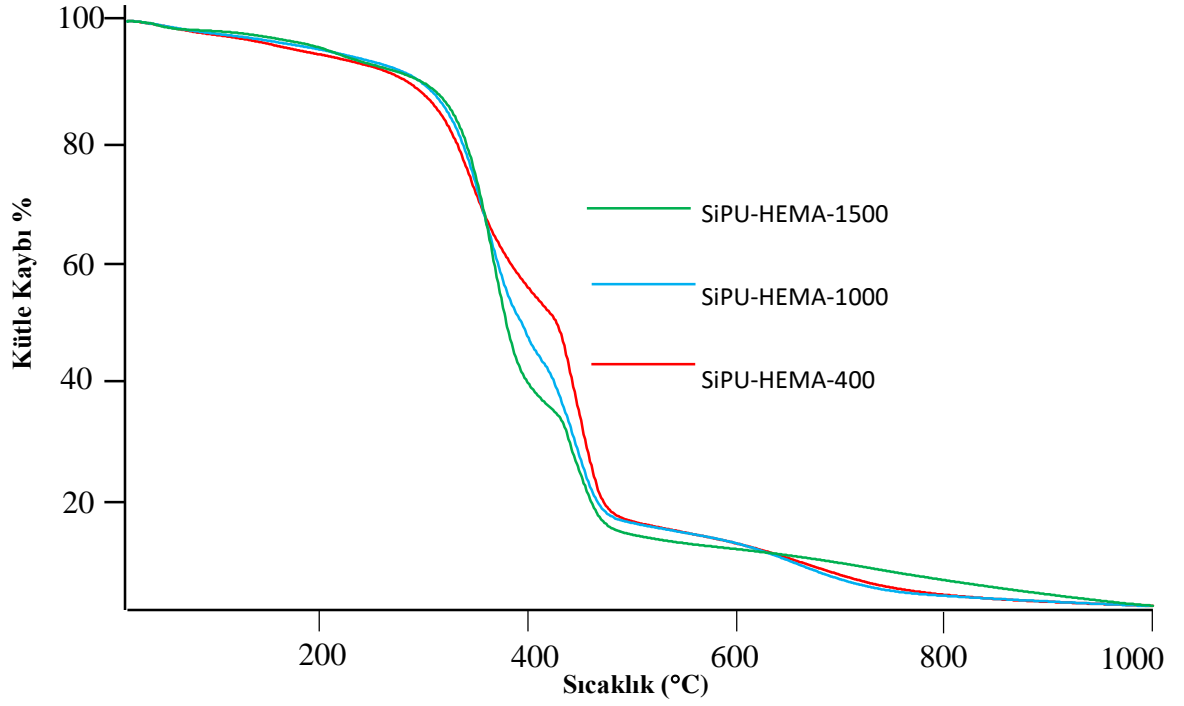
DSC çalışmaları termal özellikleri iyileştirilmiş polimer yapısının %60 reaktif dilüent varlığında sağlanması sebebiyle polimerlerin film özelliklerinin %60 reaktif dilüent varlığında incelenmesinin uygun olacağını göstermiştir.

4.3. TGA çalışmalarının değerlendirilmesi

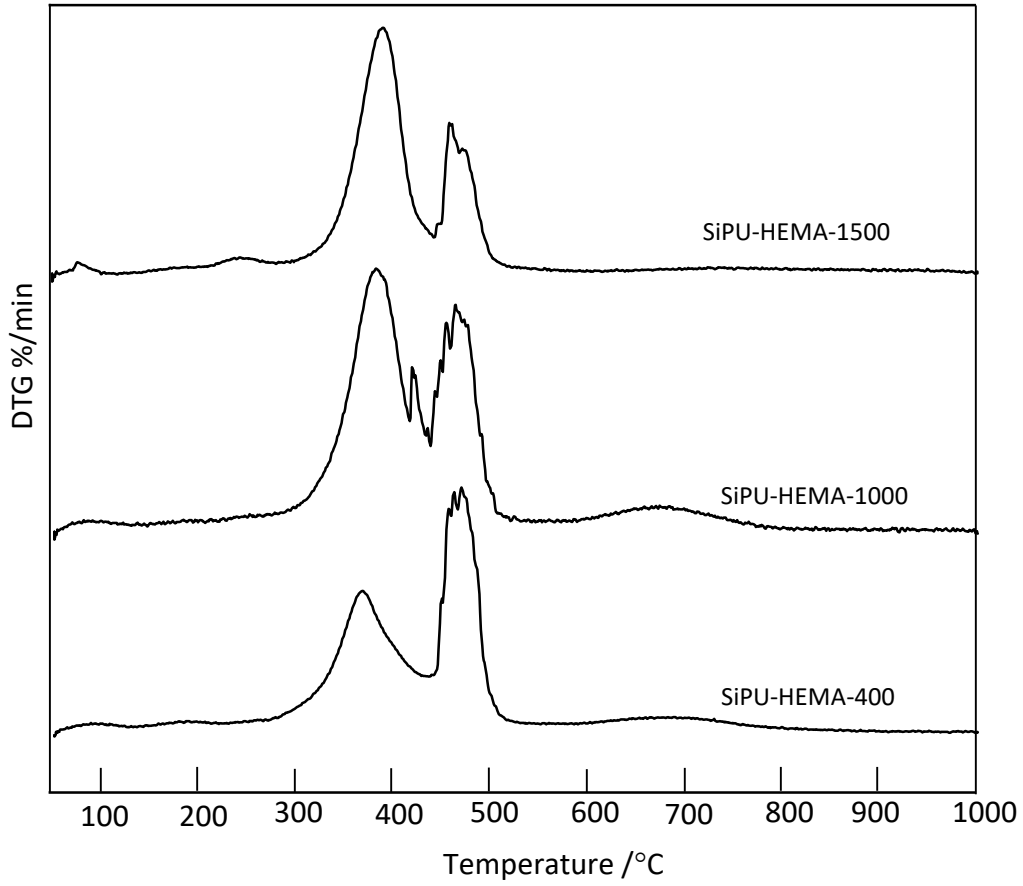
4.3.1. SiPU-HEMA hibrit filmlerin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

Şekil 4.10-4.11'de SiPU-HEMA filmlerinin azot atmosferinde incelenen termal bozunma davranışına ait TG/DTG eğrileri sunulmuştur. SiPU-HEMA sistemlerinde TG/DTG profilleri genel olarak üç basamaklı termal bozunma mekanizmasına işaret etmektedir. Birinci basamak, düşük sıcaklık bölgesinde gerçekleşmekte olup kimyasal bağ kırılmasından ziyade polimer matrisi içinde fiziksel olarak tutunmuş su ve uçucu çözücü/gaz bileşenlerinin desorpsiyonu ile ilişkilidir. İkinci basamak, poliüretan yapıda termal olarak daha kararsız olan üre/üretan bağlarının parçalanmasıyla sert segment bozunmasının başladığı ana bozunma bölgesine karşılık gelmekte; bu süreçte izosiyanat ve alkol türevlerinin oluşabildiği bilinmektedir (Paraskar vd., 2020; Molavi vd., 2018; Xiang vd., 2018; Wang vd., 1997). Üçüncü basamak ise yumuşak segmente ait PEG zincirlerindeki eter bağları ve alifatik

omurganın ileri sıcaklıklarda bozunmasıyla ilişkilidir (Paraskar vd., 2020). TG/DTG eğrilerinden elde edilen belirli kütle kayıplarına karşılık gelen $T_{10\%}$, $T_{30\%}$ ve $T_{50\%}$ sıcaklıkları ile maksimum kütle kayıp hızlarının $(dw/dt)_{max}$ gözlemlendiği T_{max1} , T_{max2} ve T_{max3} değerleri Tablo 4.8’de sunulmuştur.



Şekil 4.10. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin TG eğrileri



Şekil 4.11. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin DTG eğrileri

Tablo 4.8. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin termal davranışları

SiPU Numuneler	Termal bozunma basamağı	T_{max} /°C	$(dw/dt)_{max}$ (% min ⁻¹)	$T_{10\%}$ /°C	$T_{30\%}$ /°C	$T_{50\%}$ /°C
SiPU-HEMA-400	I	70	0,352			
	II	353	5,074	293	362	434
	III	459	8,771			
SiPU-HEMA-1000	I	70	0,343			
	II	371	7,278	304	365	399
	III	454	6,726			
SiPU-HEMA-1500	I	53	0,525			
	II	376	9,846	301	364	386
	III	448	6,093			

SiPU-HEMA-400 ve SiPU-HEMA-1000 numuneleri için birinci termal bozunma basamağı T_{max1} 70°C civarında iken SiPU-HEMA-1500 numunesinde ise 53°C’de gözlenmiştir.

Bu basamaktaki kütle kaybı polimer zincirleri arasında bulunan düşük miktardaki zayıf bağlı su ve aseton (çözücü) moleküllerinin uzaklaşması ile ilişkilidir. Bu basamakta, SiPU-HEMA-1500 numunesinde gözlenen daha yüksek bozunma hız sabiti değeri ($0,525 \% dk^{-1}$), PEG zincir uzunluğu ile artan su-severlik özelliği nedeniyle zincirlere fiziksel olarak tutunmuş suyun uzaklaşmasına karşılık gelmektedir.

Sert segment termal bozunmasına karşılık gelen ikinci basamakta, SiPU-HEMA-400, SiPU-HEMA-1000 ve SiPU-HEMA-1500 numuneleri için elde edilen T_{max2} değerleri sırası ile 353, 371, 376 °C'dir. Bu sonuç Bölüm 4.1'de sunulan FTIR karbonil bölgesi dekonvolüsyon sonuçlarıyla da uyumludur. Dekonvolüsyon çalışmaları üre ve üretan bağlarının birlikte bulunduğunu göstermiştir. Bu iki üre/üretan bağı türü farklı parçalanma enerjilerine sahip olması nedeniyle farklı termal bozunma sıcaklıkları ortaya çıkmıştır. İkinci basamakta gözlenen maksimum bozunma hızının SiPU-HEMA-1500'de en yüksek değere ulaşması ($T_{max2} = 376^{\circ}C$; $(dw/dt)_{max} = 9,846 \% dk^{-1}$), PEG eter oksijenlerindeki artışın sert segment bozunmasına katkı sunarak bozunmanın daha hızlı gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Üçüncü basamakta ise SiPU-HEMA-400, SiPU-HEMA-1000 ve SiPU-HEMA-1500'de elde edilen T_{max3} değerleri sırası ile 459, 454, 448 °C'dir. Bu sonuçlar, üçüncü basamaktaki yumuşak segment bozunma sıcaklığının PEG zincir uzunluğundaki artış ile beklendiği gibi azaldığını ispat etmektedir. DTG eğrisinde üçüncü bozunma bölgesinde gözlenen omuzlar bu sonucu desteklemektedir.

Kütle kayıplarının %10 ve %30 ($T_{10\%}-T_{30\%}$) olduğu maksimumlarındaki termal bozunma davranışı incelendiğinde, $T_{10\%}$ (293-304°C) ve $T_{30\%}$ (362-365°C) değerlerinin oldukça dar bir sıcaklık aralığında olduğu görülmektedir. Bu sonuç, PEG zincir uzunluğu değişmesine rağmen %10 ve %30 kütle kayıplarının benzer bir mekanizma üzerinden ilerlediğine işaret eder. Başka bir ifadeyle, ikinci termal bozunma adımında olan %10 ve %30 kütle kaybı sert segmentteki üre/üretan bağlarının parçalanmasına karşılık gelmekte ve PEG zincir uzunluğu bu bozunma basamağında sınırlı bir etkiye neden olmaktadır.

Tablo 4.8 verileri incelendiğinde, $T_{50\%}$ değerlerinin PEG zincir uzunluğuna bağlı olarak belirgin biçimde azaldığı ve bu değişimin $T_{10\%}-T_{30\%}$ 'a kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığı görülmektedir. SiPU-HEMA-400 numunesinde $T_{50\%} = 434^{\circ}C$ ile en yüksek değere ulaşılırken, SiPU-HEMA-1000 ve SiPU-HEMA-1500 numunelerinde $T_{50\%}$ sırasıyla 399°C ve 386°C'ye düşmüştür. Bu durum, %50 kütle kaybı bölgesinde bozunma davranışının artık yalnızca sert segment bozunmasıyla sınırlı kalmayıp, PEG yumuşak segmentinin termal bozunmaya olan katkısı ile açıklanabilir. Daha uzun PEG zincirleri yapısındaki eter oksijenlerinin bağlı katkısının artmasıyla termal bozunma kolaylaşmıştır.

Tablo 4.9, reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında farklı PEG zincir uzunluklarına sahip SiPU-HEMA hibrit filmlerinin azot atmosferindeki termal bozunma davranışını göstermektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde gözlenen birinci bozunma basamağı ($T_{\max 1} = 80-106^{\circ}\text{C}$), kimyasal bağ kırılmasından ziyade numune yapısında bulunan fiziksel olarak tutunmuş olan uçucu bileşenlerin (uçucu gazlar ve su gibi) desorpsiyonu ile ilişkilidir.

Tablo 4.9. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında elde edilen SiPU-HEMA hibrit filmlerinin termal davranışı.

SiPU Numuneler	Termal bozunma basamağı	T_{\max} / $^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{\max}$ (% min^{-1})	$T_{10\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}$ / $^{\circ}\text{C}$
SiPU-HEMA-400	I	90	0,442	257	356	401
	II	417	7,421			
SiPU-HEMA-1000	I	106	0,462	298	360	400
	II	361	6,156			
	III	668	0,556			
SiPU-HEMA-1500	I	80	0,533	301	368	399
	II	398	7,903			
	III	454	5,951			

Reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEMA-400 numunesinde ikinci basamak, 417°C 'de tek bir DTG maksimumu olarak gözlenmiş ve $(dw/dt)_{\max} = 7,421\% \text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Tablo 4.9). Bu numunede ayrı bir üçüncü basamak ($T_{\max 3}$) tespit edilmemiştir. Bu durum, sert segmente ait bozunma ile PEG400 içeren yumuşak segmente ait bozunmanın aynı sıcaklık aralığında üst üste binerek tek bir maksimum altında toplanabildiğini göstermektedir.

Reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEMA-1000 numunesinde ikinci basamak 361°C 'de izlenirken, $T_{\max 3} = 668^{\circ}\text{C}$ 'de farklı bir bozunma basamağı olarak ortaya çıkmıştır. Bu farklı üçüncü basamak, yüksek sıcaklık bölgesinde oluşan char-coal benzeri kalıntının bozunmasına karşılık gelmekte olup, bu durum numunede reaktif dilüentin sebep olduğu artan çapraz bağ derecesi ile daha kararlı bir char-coal yapısının oluştuğuna işaret etmektedir.

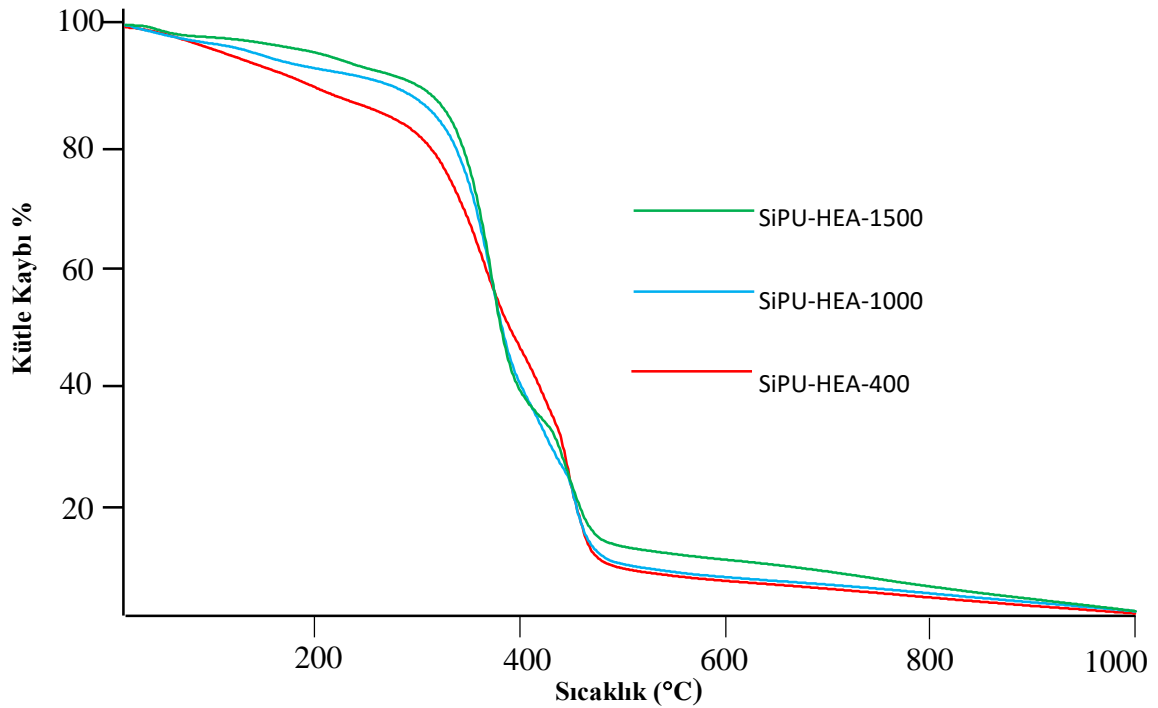
Reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEMA-1500 numunesinde ikinci basamak $T_{\max 2} = 398^{\circ}\text{C}$ 'de ve üçüncü basamak $T_{\max 3} = 454^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenmiştir. Bu durum, uzun PEG zinciri

varlığında yumuşak segmente ait bozunmanın daha belirgin hâle geldiğini ve bozunma basamaklarının ayrıştığını göstermektedir.

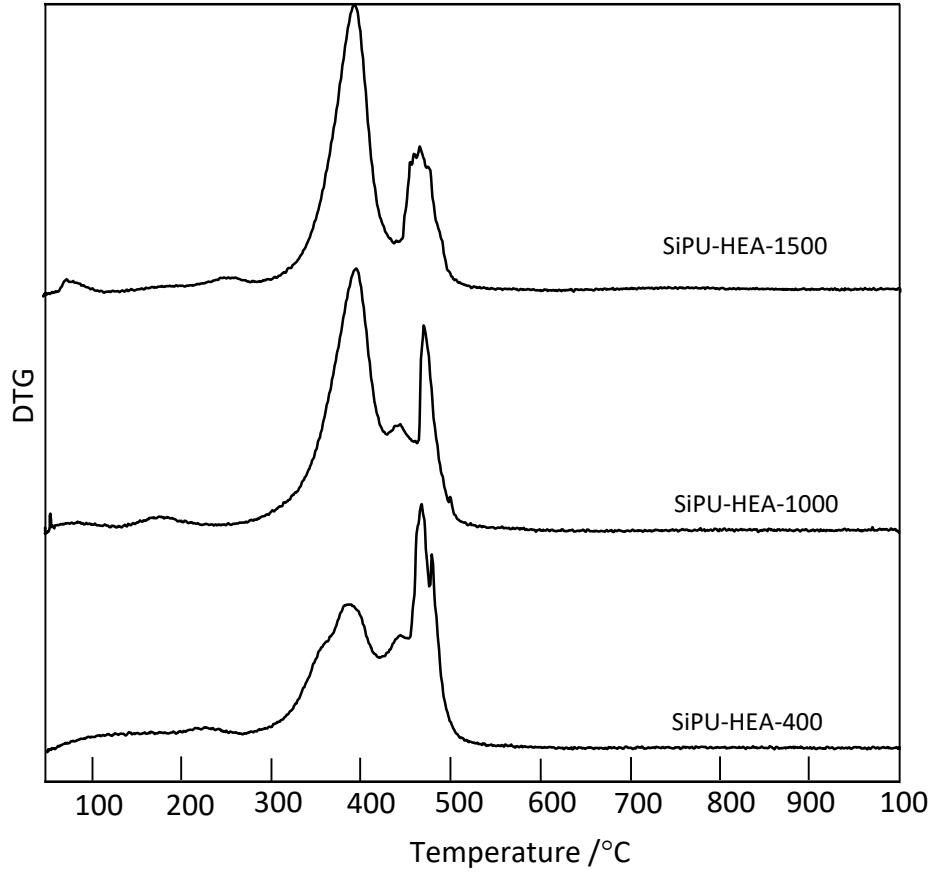
Numunelerin %10, %30 ve %50 kütle kayıplarındaki termal bozunma davranışı incelendiğinde, $T_{10\%}$ değerleri SiPU-HEMA-400, SiPU-HEMA-1000 ve SiPU-HEMA-1500 için sırasıyla 257, 298 ve 301°C olduğu görülmektedir. Bu sonuç, $T_{10\%}$ değerinin PEG zincir uzunluğuna bağlı olarak değiştiğini ve reaksiyona girmemiş monomer ve/veya uçucu bileşenlerin uzaklaşmasına ve erken ikinci termal bozunma basamağına karşılık geldiğini göstermektedir. Polimerlerin $T_{30\%}$ değerlerinin 356-368°C aralığında olması polimer yapısından bağımsız olarak ikinci termal bozunma basamağına olduğunu gösterir. $T_{50\%}$ değerleri ikinci ve üçüncü termal bozunma basamaklarının çakıştığı 399-401°C aralığında bulunmaktadır.

4.3.2. SiPU-HEA hibrit filmlerin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

Şekil 4.12-13'de SiPU-HEA hibrit filmlerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozunma davranışına ait TG/DTG eğrileri gösterilmiştir. SiPU-HEA sistemlerinde termal bozunma genel olarak çok basamaklı olup, birinci basamakta kütle kaybı numune yapısında zayıf etkileşimlerle tutunmuş uçucu türlerin uzaklaşmasına işaret etmektedir (Tablo 4.10). SiPU-HEA-1000 ve SiPU-HEA-1500 numunelerinde birinci bozunma basamağı sırasıyla $T_{max1} = 67^\circ\text{C}$ ve 55°C 'de gözlenirken SiPU-HEA-400 numunesinde birinci basamak için T_{max1} gözlenmemiştir.



Şekil 4.12. SiPU-HEA hibrit filmlerinin TG eğrileri



Şekil 4.13. SiPU-HEA hibrit filmlerinin DTG eğrileri

Tablo 4.10. SiPU-HEA hibrit filmlerinin termal davranışları

SiPU Numuneler	Termal bozunma basamağı	T_{max} /°C	$(dw/dt)_{max}$ (% min ⁻¹)	$T_{10\%}$ /°C	$T_{30\%}$ /°C	$T_{50\%}$ /°C
SiPU-HEA-400	I	-	-			
	II	376	5,172	212	356	400
	III	458	8,679			
SiPU-HEA-1000	I	67	0,387			
	II	386	8,606	293	371	397
	III	465	6,723			
SiPU-HEA-1500	I	55	0,57			
	II	383	10,51	311	370	392
	III	458	5,38			

DTG maksimumları incelendiğinde ikinci ve üçüncü basamakların maksimum bozunma sıcaklık ve hızlarında farklılıklar gözlenmektedir. İkinci basamak $T_{\max 2}$, SiPU-HEA-400'de 376°C, SiPU-HEA-1000'de 386°C ve SiPU-HEA-1500'de 383°C olarak belirlenmiştir. $T_{\max 2}$ 'deki bu dalgalanma, FTIR karbonil bölgesi dekonvolüsyonunda (Tablo 4.3) aynı yapıda üretan ve üre türlerinin birlikte tespit edilmesi ile uyumludur. Aynı polimer yapısında birlikte bulunan bu bağların farklı termal parçalanma enerjilerine sahip olması nedeniyle farklı bozunma sıcaklıklarında katkı vermesiyle açıklanabilir. Ayrıca PEG zincir uzunluğu ile artan eter oksijenleri nedeni ile sert segment bozunmasının hızlandığı görülmektedir.

Üçüncü basamak $T_{\max 3}$ değerleri 458-465°C aralığında yer almakta olup, SiPU-HEA-400 ve SiPU-HEA-1500'de 458°C, SiPU-HEA-1000'de 465°C olarak belirlenmiştir. Bu bölgede gözlenen dalgalanma, bazı bileşimlerde geciken ikinci basamak bozunması ile yumuşak segmente ait bozunmanın (PEG üzerindeki C–O–C bağlarının parçalanması) kısmen üst üste binmesiyle ilişkilendirilebilir.

SiPU-HEA-400 numunesinde $T_{10\%} = 212^\circ\text{C}$ ile diğer numunelere kıyasla belirgin şekilde daha düşük bir sıcaklık elde edilmiştir. Bu kütle kaybı, kimyasal bağ kırılmasından ziyade HEA içeren yapıda reaksiyona girmemiş monomer ve/veya uçucu türlerin (uçucu gazlar ve su gibi) uzaklaşmasına bağlanabilir. SiPU-HEA-1000 ve SiPU-HEA-1500 numuneleri için $T_{10\%}$ değerleri sırasıyla 293°C ve 311°C olması PEG zincir uzunluğu arttıkça erken bozunmanın geciktiğini göstermektedir. SiPU-HEA numunelerinde %30 ve %50 kütle kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar değerlendirildiğinde, $T_{30\%}$ ve $T_{50\%}$ değerlerinin çok dar bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, PEG zincir uzunluğu farklı olsa da %30-%50 kütle kaybı aralığında bozunmanın temelde benzer bir mekanizma üzerinden ilerlediğine işaret etmektedir. Numuneler arasında gözlenen küçük sapmalar ise, PEG yumuşak segmentindeki eter oksijenlerinin bağıl katkısı ile değişen kütle kayıp hızı ile açıklanabilir.

Tablo 4.11'de görüldüğü gibi reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında hazırlanan SiPU-HEA hibrit filmlerinin azot atmosferindeki termal bozunma davranışı PEG zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 4.11. Reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında elde edilen SiPU-HEA hibrit filmlerinin termal davranışı.

SiPU Numuneler	Termal bozunma basamağı	T_{max}	$(dw/df)_{max}$	$T_{10\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$
		$^{\circ}C$	(% min^{-1})	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$
SiPU-HEA-400	I	89	0,494			
	II	353	5,199	257	355	412
	III	466	8,812			
SiPU-HEA 1000	I	88	0,603			
	II	465	6,082	239	358	398
	III	824	0,503			
SiPU-HEA 1500	I	65	0,619			
	II	424	7,578	236	359	402
	III	871	0,468			

Reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEA numunelerinde birinci bozunma basamağı tüm numunelerde aynı mekanizmaya karşılık gelmekte olup, düşük sıcaklık bölgesinde uçucu gazlar ve su gibi türlerin fiziksel desorpsiyonu ile ilişkilidir. SiPU-HEA-400 numunesinde sert segmente ait üre/üretan bağlarının bozunması ile PEG yumuşak segmentindeki eter bağlarının (C–O–C) bozunmasını gösteren ikinci ve üçüncü basamaklar net biçimde gözlenmektedir.

Reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEA-1000 ve SiPU-HEA-1500 numunelerinde, sert segment bozunması ile PEG kaynaklı eter bozunması sıcaklık aralıkları birbirine yaklaşmış ve daha geniş bir bozunma bölgesi oluşturarak kısmen çakışmıştır. Bu nedenle T_{max2} , yalnızca sert segment bozunmasını temsil eden daha düşük sıcaklık bölgesinde kalmak yerine, yumuşak segment bozunmasının gerçekleştiği daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymış ve SiPU-HEA-1000 numunesinde $465^{\circ}C$ 'de ve SiPU-HEA-1500 numunesinde ise $424^{\circ}C$ 'de tek bir basamak olarak gözlenmiştir. Bu duruma, PEG zincir uzunluğunun artmasıyla eter oksijenlerinin termal bozunmaya katkısının artması ve reaktif dilüentin sebep olduğu artan çapraz bağ etkisiyle sert/yumuşak segment bozunmalarının aynı sıcaklık aralığında üst üste binmesinin sebep olduğu düşünülmektedir.

Poliüretanlarda yumuşak segmente ait termal bozunmanın genellikle $\approx 500^{\circ}C$ civarında büyük ölçüde tamamlanması dikkate alındığında, reaktif dilüent varlığında SiPU-HEA-1000 ve

SiPU-HEA-1500 numunelerinde 550°C üzerinde gözlenen T_{max3} değerleri, klasik yumuşak segment bozunmasından ziyade artan çapraz bağ yoğunluğu sayesinde yüksek sıcaklıkta kararlı kalabilen char-coal benzeri kalıntıların oluşumu ve/veya ileri bozunması ile ilişkilidir. Nitekim bu numunelerde $T_{max3} = 824^{\circ}\text{C}$ (SiPU-HEA-1000) ve $T_{max3} = 871^{\circ}\text{C}$ (SiPU-HEA-1500) olarak izlenen maksimumlar, yapıda yüksek sıcaklıklarda kararlı kalan char-coal benzeri kalıntının bozunmasına karşılık gelmektedir. Char-coal benzeri kalıntının bozunmasına ait maksimum hızın SiPU-HEA-1500'de daha düşük olması (SiPU-HEA-1000: 0,503 % dk⁻¹, SiPU-HEA-1500: 0,468 % dk⁻¹), artan çapraz bağ yoğunluğu ile uyumludur.

%60 HEA varlığındaki SiPU-HEA numunelerinde $T_{10\%}$, $T_{30\%}$ ve $T_{50\%}$ değerleri genel olarak dar bir aralıkta yer almakta ve bu durum %10, %30 ve %50 kütle kayıplarının aynı termal bozunma basamağında meydana geldiğini dolayısı ile benzer bozunma mekanizmasını takip ettiğini gösterir. Numuneler arasındaki küçük farklar ise PEG zincir uzunluğuna bağlı olarak eter oksijenlerinin bağlı katkısının değişmesiyle kütle kayıp profilinin sınırlı ölçüde değişmesiyle açıklanabilir.

4.4. SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit numunelerinin film özellikleri

4.4.1. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği testleri

PEG zincir uzunluğu ve reaktif dilüent (HEMA) varlığının film yüzey özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla SiPU-HEMA numunelerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.12-4.13'te sunulmuştur.

Kalem sertliği ölçeği 9B ile 9H arasında değerler alabilir 9B en yumuşak değeri 9H ise en sert değeri gösterir. Sert yapıdan yumuşak yapıya doğru sırasıyla 5H, 4H, 3H, H, F, HB, B 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B şeklinde sıralanır.

Tablo 4.12'de görüldüğü gibi SiPU-HEMA filmlerinin parlaklık değerleri PEG zincir uzunluğu arttıkça keskin biçimde düşmüştür. Bu sonuç, PEG zincir uzunluğuna paralel olarak artan yüzey heterojenliği nedeniyle ışığın daha fazla saçılmasından kaynaklanır.

Tablo 4.12. SiPU-HEMA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri

SiPU Numune	Parlaklık (GU)			Temas açısı (°)	Kalem Sertliği
	20°	60°	85°		
SiPU-HEMA-400	171	157	114	64	2H
SiPU-HEMA-1000	105	128	92	58	3H
SiPU-HEMA-1500	31,7	52,9	85,5	55	4H

PEG zincir uzunluğu artmasına rağmen temas açısı değerlerinin 54–64° gibi dar bir aralıkta kalması, yüzey yeniden düzenlenmesi sırasında PEG grubu içeren hidrofilik segmentlerin büyük ölçüde yüzeyin altında kalacak şekilde yerleştiğini; dolayısıyla yüzeyin etkin kimyasal bileşiminin belirgin biçimde değişmemesi nedeniyle temas açısında yalnızca sınırlı farklılıklar oluştuğunu göstermektedir.

Yüzey kalem sertliğinin PEG zincir uzunluğuna paralel olarak artması, PEG zinciri taşıyan yumuşak segmentlerin büyük ölçüde alt bölgelerde kalması sonucunda yüzeyde sert segment (üre/üretan) ile siloksan/hibrit ağ karakterinin daha baskın hâle geldiği şeklinde açıklanabilir.

Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında hazırlanan SiPU-HEMA hibrit filmlerin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği sonuçları Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında elde edilen SiPU-HEMA hibrit filmlerin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri

SiPU Numune	Parlaklık (GU)			Temas açısı (°)	Kalem Sertliği
	20°	60°	85°		
SiPU-HEMA-400	154	149	107	45	2H
SiPU-HEMA-1000	144	143	100	40	4H
SiPU-HEMA-1500	82	65,7	60,1	35	2B

Tablo 4.12 ve Tablo 4.13 kıyaslandığında %60 HEMA ilavesiyle SiPU-HEMA-1000 ve SiPU-HEMA-1500'de parlaklık artmış, SiPU-HEMA-400'de ise azalmıştır. Bu durum, reaktif dilüent HEMA ilavesinin genellikle yüzeyi homojenleştirip ışık saçılmasını azaltırken, PEG400 gibi kısa zincirli yapılarda yüzeyi heterojenleştirip saçılmayı artırabildiğini gösterir.

%60 HEMA varlığında temas açısı değerlerinin 35-45° gibi dar bir aralıkta toplanması ve reaktif dilüent içermeyen seriye kıyasla belirgin biçimde azalması, HEMA'nın getirdiği hidroksil grupları ile ağ yapısının daha polar olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte, temas açısındaki değişimin beklenenden daha sınırlı kalması ve değerlerin dar bir aralıkta toplanması, PEG zincir uzunluğu artsa dahi PEG hidrofilitik segmentlerin büyük ölçüde yüzey altında konumlandığını göstermektedir.

Sertliği açısından %60 HEMA varlığında belirgin bir “optimum PEG” davranışı gözlenmektedir. SiPU-HEMA-1000 numunesinin 4H ile en yüksek sertliği vermesi, bu bileşimde çapraz bağlı hibrit ağın yüzeyde daha etkin bir şekilde rijitlik kazandırdığını göstermektedir. Buna karşılık SiPU-HEMA-1500’de sertliğin 2B’ye düşmesi, PEG1500 zincirlerinin HEMA ile karışabilirliğinin artması sonucu plastikleştirici etkinin baskın hâle gelmesi ve bunun yüzeyde yumuşamaya yol açmasıyla açıklanabilir.

4.4.2. SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği testleri

Tablo 4.14’te SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, PEG zincir uzunluğunun film yüzey morfolojisi ve mekanik yüzey direnci üzerinde belirgin bir etkisi olduğu görülmektedir. Parlaklık değerleri PEG zincir uzunluğu arttıkça keskin biçimde azalmıştır (SiPU-HEA-400 > SiPU-HEA-1000 >> SiPU-HEA-1500). Bu eğilim, artan PEG zincir uzunluğuyla birlikte yüzey heterojenliğinin/pürüzlülüğün artması sonucu ışığın daha fazla saçılmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.14. SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri

SiPU Numune	Parlaklık (GU)			Temas açısı (°)	Kalem Sertliği
	20°	60°	85°		
SiPU-HEA-400	172	158	118	71	2H
SiPU-HEA-1000	139	143	101	57	3H
SiPU-HEA-1500	41	64	91	46	B

Temas açısı SiPU-HEA-400’de 71° iken, SiPU-HEA-1000’de 57°’ye ve SiPU-HEA-1500’de 46°’ya düşmüştür. Temas açısında gözlenen keskin azalma, zincir uzunluğu artması ile hidrofilitik yumuşak segmentlerin yüzeyde konumlandıklarını ve hidrofilitikte artış oluşturabildiklerine işaret etmektedir.

Yüzey kalem sertliği sonuçları da PEG zincir uzunluğu arttıkça azalma eğilimi göstermiştir (SiPU-HEA-400: 2H, SiPU-HEA-1000: 3H, SiPU-HEA-1500: B). Özellikle SiPU-HEA-1500’de sertliğin B seviyesine düşmesi, PEG zincir uzunluğu ile artan plastikleştirici etkinin baskın hâle gelerek yüzey sertliğini azalttığını göstermektedir. Genel olarak Tablo 4.14, HEA bazlı SiPU filmlerde PEG zincir uzunluğunun artmasının parlaklık, temas açısı ve sertlikte belirgin azalmaya yol açtığını ortaya koymaktadır.

Tablo 4.15, reaktif dilüent olarak %60 HEA ilavesinin SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, ıslanabilirliği ve yüzey mekanik direnci üzerinde PEG zincir uzunluğuna bağlı olarak belirgin değişimler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 4.15. Reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında elde edilen SiPU-HEA hibrit filmlerinin parlaklık, temas açısı ve kalem sertliği değerleri

SiPU Numune	Parlaklık (GU)			Temas açısı (°)	Kalem Sertliği
	20°	60°	85°		
SiPU-HEA-400	151	147	108	52	F
SiPU-HEA-1000	164	154	111	41	8B
SiPU-HEA-1500	143	139	101	29	4H

Tablo 4.14 ve Tablo 4.15 kıyaslandığında reaktif dilüent HEA ilavesinin de HEMA’ya benzer şekilde genellikle yüzeyi homojenleştirip ışık saçılmasını azaltarak parlaklıkta artışa sebep olduğu, ancak PEG400 gibi kısa zincirli yapılarda yüzeyi heterojenleştirip saçılmayı artırabildiğini göstermektedir.

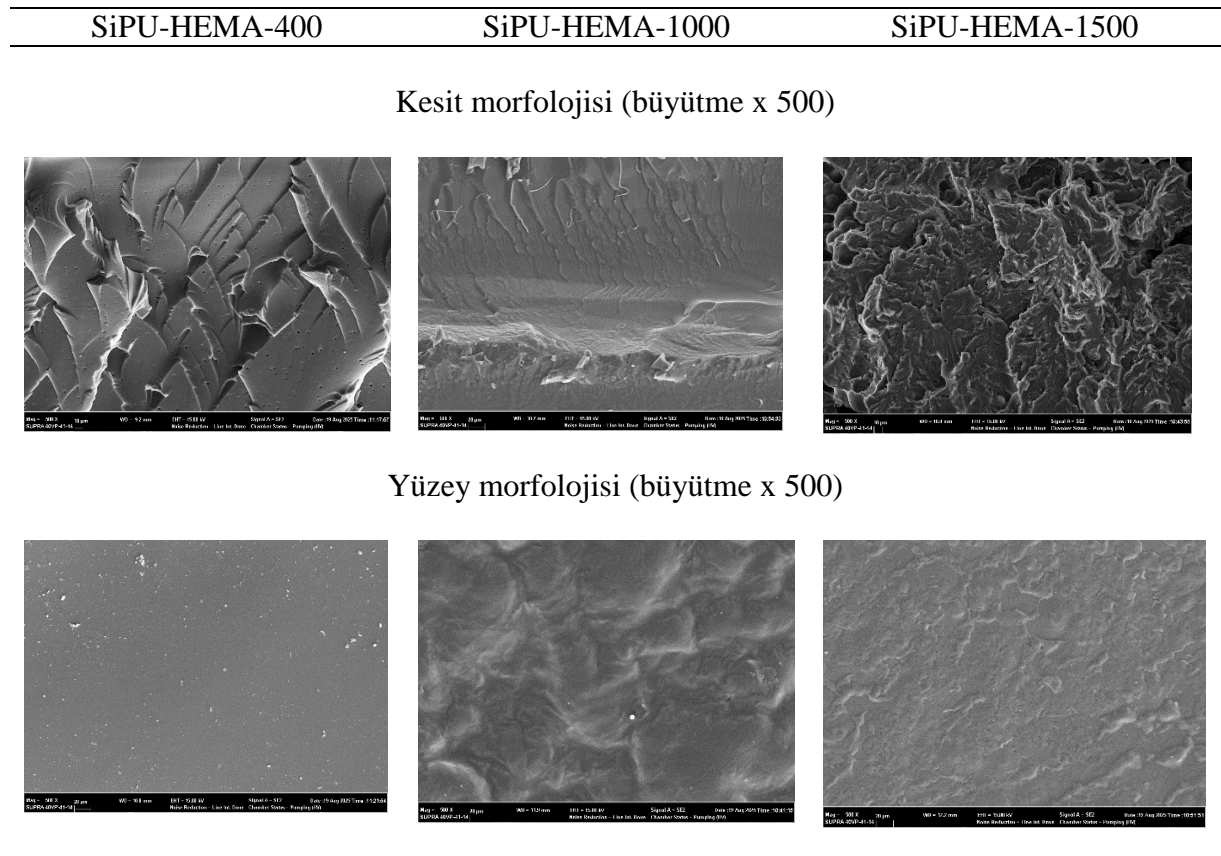
Reaktif diüentli numuneler arasında SiPU-HEA-1000 en yüksek parlaklığı verirken, SiPU-HEA-400 ve SiPU-HEA-1500 numunelerinde parlaklığın daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, %60 HEA varlığında PEG1000 zincir uzunluğunun yüzeyde daha homojen bir morfoloji oluşturduğunu ve ışık saçılmasını azaltarak parlaklığı artırdığını göstermektedir.

%60 HEA ilavesiyle temas açısı değerlerinin reaktif dilüent içermeyen numunelere göre daha azalarak 29-52° aralığına düşmesi, ağ yapısının daha polar hâle geldiğini göstermektedir. Ayrıca temas açısının SiPU-HEA-1500’de en düşük değere inmesi, uzun PEG zincirleriyle birlikte polar grupların yüzeye yakın bölgede daha etkin hâle gelmesi ve yüzeyde daha kolay yeniden düzenlenebilmesiyle uyumludur.

Yüzey sertliği sonuçları, %60 HEA varlığında yüzey mekanik davranışının PEG zincir uzunluğu ile doğrusal biçimde değişmediğini; tersine segment dağılımı ve yüzeyde baskın hâle gelen fazın belirleyici olduğunu göstermektedir. SiPU-HEA-400 ve SiPU-HEA-1000 numunelerinde azalan yüzey sertliği polimer zinciri ile HEA arasındaki etkileşim ve karışabilirlik sonucunda yüzeyde plastikleştirici etkinin daha belirgin olduğunu göstermektedir. SiPU-HEA-1500 numunesinde artan yüzey sertliği ise yüzeyde sert segment/siloksan-hibrit yapısı düzenlenmesinin baskın olması ile açıklanabilir.

4.4.3. SEM analizi ile SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit filmlerinin morfolojik özelliklerinin değerlendirilmesi

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te, reaktif dilüent olarak sırasıyla %60 HEMA ve %60 HEA varlığında hazırlanan SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit filmlerinin -24°C kırılarak elde edilen kesit ve yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri sunulmaktadır. SEM analizleri, PEG zincir uzunluğuna ve akrilat monomer yapısına bağlı olarak kırılma mekanizmasının ve yüzey özelliklerinin belirgin şekilde değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA varlığında hazırlanan SiPU-HEMA hibrit filmlerinin kesit ve yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri

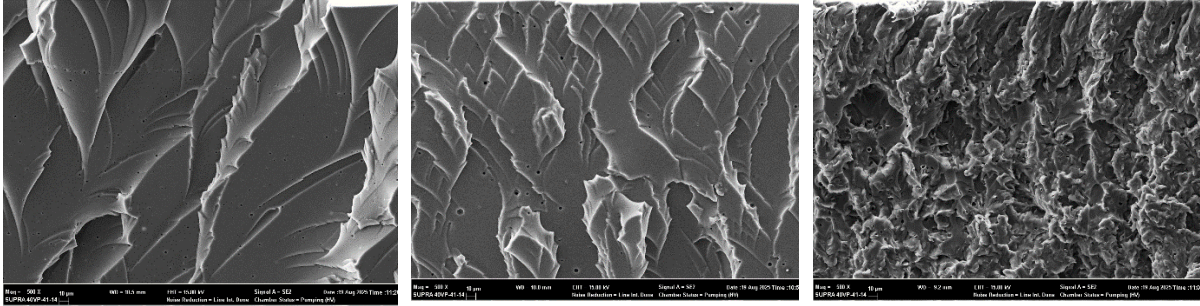
SiPU-HEMA-400 numunesinin kesit görüntüsünde düzgün, düzlemsel ve kesikli çatlaklar içeren bir kırılma morfolojisi sergilediği görülmektedir. Bu sonuç, SiPU-HEMA-400 ve HEMA reaktif dilüent arasındaki yüksek çapraz bağ yoğunluğu sonucu azalan zincir hareketliliğinin kırılmaya yatkın bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Aynı numunenin yüzey morfolojisi de nispeten düzgün ve düşük pürüzlülükte olup, yüksek parlaklık değerleriyle uyumludur.

SiPU-HEMA-1000 numunesinin SEM kesit görüntüsündeki dalgalı yapı morfolojinin kırılma-gevrek (brittle) kırılma davranışından uzaklaşarak yarı sünek-geçiş karakterli (quasi-ductile) kırılma davranışına kaydığını gösterir. PEG1000 zincirleri, kırılma sırasında daha düzensiz dalgalı kırılma hattı oluşturmaktadır. Yüzey SEM görüntülerinde artan pürüzlülük, SiPU-HEMA-1000'in SiPU-HEMA-400'e kıyasla daha düşük parlaklık davranışını açıklamaktadır.

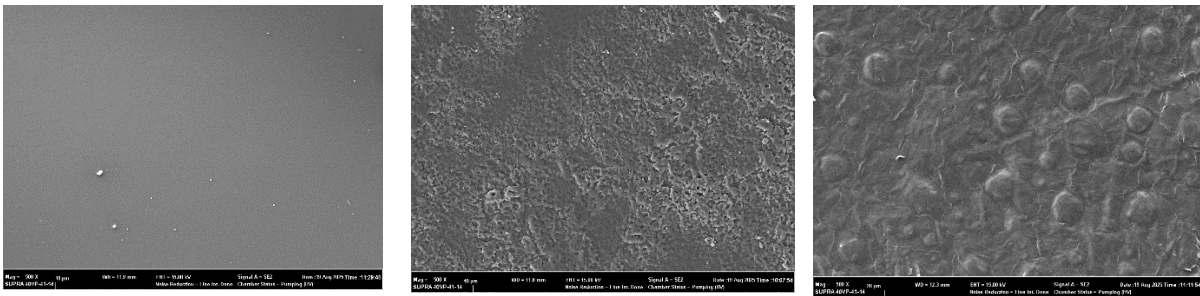
SiPU-HEMA-1500 numunesinde ise kesit SEM görüntüsü belirgin biçimde düzensiz, bir yapı göstermektedir. Bu morfoloji, kırılma sırasında polimer zincirlerin yeniden düzenlendiği ve kırılma kuvveti ile numunenin esnediğini göstermektedir. Yüzey SEM görüntülerinde artan heterojenlik ve düzensizlik, parlaklık değerlerindeki belirgin düşüşle uyumludur.

Şekil 4.14 ile Şekil 4.15 kıyaslandığında SiPU-HEA-400 filmin SiPU-HEMA-400 filme göre daha esnek ve düzenli bir kırılma morfolojisine sahip olduğu söylenebilir.

Kesit morfolojisi (büyütme x 500)



Yüzey morfolojisi (büyütme x 500)



Şekil 4.15. Reaktif dilüent olarak %60 HEA varlığında hazırlanan SiPU-HEA hibrit filmlerinin kesit ve yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri

Reaktif dilüent varlığında elde edilen SiPU-HEA-1000 numunesinin kırılma SEM kesit görüntüsünde belirgin dalgalanmalar olduğu görülmektedir. Bu morfoloji, elde edilen polimerde yüksek zincir hareketliliği sonrasında quasi-ductile morfoloji oluştuğuna işaret eder.

Reaktif dilüent varlığında elde edilen SiPU-HEA-1500 numunesine ait SEM kesit görüntüsü düzensiz kırılma davranışına işaret etmektedir. Numunenin düşük parlaklık değerleri yüzey morfolojisindeki belirgin düzensizlik ile doğrudan ilişkilidir.

4.5. Kimyasal direncin ve jel içeriğinin değerlendirilmesi

Tablo 4.16'da, reaktif dilüent olarak %60 HEMA içeren SiPU-HEMA hibrit filmlerin farklı kimyasal ortamlardaki % kimyasal direnç değerleri sunulmuştur. Sonuçlar, genel olarak PEG zincir uzunluğu arttıkça kimyasal dirençte azalma eğilimi olduğunu göstermektedir. Bu eğilim, uzun PEG zincirlerinin yumuşak segment oranını artırması ve etilen oksit bağlarının hidrolize yatkınlığına işaret eder.

Tablo 4.16. Reaktif dilüent olarak %60 HEMA içeren SiPU-HEMA hibrit filmlerin % kimyasal direnç değerleri

SiPU Numune	%10 NaOH	%10 HCl	%10 Asetik Asit	Methanol	Ksilen	Aseton
SiPU-HEMA-400	94,1	96	96,6	89,1	99,8	93,6
SiPU-HEMA-1000	86,9	87,2	95,2	85,4	97	89
SiPU-HEMA-1500	80,7	92,9	72,6	77,2	94,9	80,6

Bazik ortamda (%10 NaOH) kimyasal direnç, SiPU-HEMA-400 numunesinde %94,1 iken SiPU-HEMA-1000'de %86,9'a ve SiPU-HEMA-1500'de %80,7'ye düşmüştür. Bu sonuç, PEG zincir uzunluğu arttıkça bazik ortamda üretilen hidrolizinin arttığını ortaya koymaktadır. Asidik ortamda (%10 HCl) ise tüm numuneler yüksek direnç sergilemektedir; SiPU-HEMA-400'de %96, SiPU-HEMA-1000'de %87,2 ve SiPU-HEMA-1500'de %92,9'dur. %10 asetik asit ortamında SiPU-HEMA-400 (%96,6) ve SiPU-HEMA-1000 (%95,2) yüksek direnç gösterirken, SiPU-HEMA-1500'de direnç %72,6'ya belirgin biçimde düşmüştür.

Metanol ve aseton ortamında PEG zincir uzunluğundaki artışla birlikte gözlenen kimyasal dirençteki azalmalar, PEG zincirli yapının daha hidrofilik olması nedeniyle çözücünün ağa daha kolay nüfuz etmesi ve şişmenin artmasıyla açıklanabilir. Literatürde polimerlerin çapraz bağlanma derecesini gösteren jel içeriği çözücü olarak aseton kullanılarak incelenmektedir (Boton vd., 2018). Aseton ortamında hesaplanan jel içerik oranı %96 ve üzeri olan polimerlerin tamamen çapraz bağlı olduğu kabul edilir. Hesaplanan jel oranının %93,6-%80,6 aralığında olması polimerlerin tamamen çapraz bağlı olmadığını ve gözlenen termal davranışlardaki değişimlerde moleküller arası etkileşimlerin de katkısı olduğunu göstermiştir. Ksilen ortamında ise tüm numunelerin yüksek kimyasal direnç değerleri sergilemesi, ksilenin düşük polaritesi nedeniyle PEG/üretan zincirleri ile etkileşimin sınırlı kalmasına bağlanabilir.

Genel olarak Tablo 4.16, %60 HEMA içeren SiPU-HEMA hibrit filmlerde kimyasal direncin hem çözücü polaritesine hem de PEG zincir uzunluğuna güçlü biçimde bağlı olduğunu; özellikle polar ortamlarda uzun PEG zincirli sistemlerin daha düşük kimyasal direnç sergilediğini göstermektedir.

Tablo 4.17'de, reaktif dilüent olarak %60 HEA içeren SiPU-HEA hibrit filmlerin kimyasal direnç sonuçları verilmiştir. Bazik ortamda (%10 NaOH) tüm numuneler için kuvvetli hidroliz nedeniyle kimyasal direnç değerleri belirlenememiştir. Bu durum literatürle uyumlu

olarak HEA yapısının HEMA yapısına kıyasla bazik hidrolize daha yatkın olduğunu ortaya koyar (Taşpınar, 2025). Asidik ortamda (%10 HCl) SiPU-HEA-400 numunesi %100 direnç gösterirken, SiPU-HEA-1000'de değer %92,8'e düşmüş ve SiPU-HEA-1500'de %43,7'ye kadar gerilemiştir. Benzer şekilde %10 asetik asit ortamında SiPU-HEA-400 %92,8 ile yüksek direnç sergilerken, SiPU-HEA-1000 %89,5 ve SiPU-HEA-1500 %79,6 değerleriyle daha düşük performans göstermiştir.

Tablo 4.17. Reaktif dilüent olarak %60 HEA içeren SiPU-HEA hibrit filmlerin % kimyasal direnç değerleri

SiPU Numune	%10 NaOH	%10 HCl	%10 Asetik Asit	Methanol	Ksilen	Aseton
SiPU-HEA-400	Bd.	100	92,8	100	99,6	100
SiPU-HEA-1000	Bd.	92,8	89,5	87,6	99,2	85,6
SiPU-HEA-1500	Bd.	43,7	79,6	75,3	97,6	85,4

*Bd. = belirlenemedi

Çözücü ortamlarında metanol için SiPU-HEA-400 %100, SiPU-HEA-1000 %87,6 ve SiPU-HEA-1500 %75,3 değerleri elde edilmiştir. Ksilen ortamında tüm numuneler yüksek direnç göstermiştir (SiPU-HEA-400: %99,6; SiPU-HEA-1000: %99,2; SiPU-HEA-1500: %97,6); bu durum, ksilenin düşük polaritesi nedeniyle ağ yapısına nüfuzunun sınırlı kalmasıyla uyumludur. Polimerlerde çapraz bağlanma derecesini gösteren aseton ortamında ise SiPU-HEA-400 %100 direnç sergilerken, SiPU-HEA-1000 ve SiPU-HEA-1500 numunelerinde direnç sırasıyla %85,6 ve %85,4 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, SiPU-HEA-400 numunesinin tamamen çapraz bağlı olduğunu göstermektedir. SiPU-HEA-1000 ve SiPU-HEA-1500 numunelerinde ise çapraz bağlanmaya ilaveten zincirler arası etkileşimin de polimerlerin fiziksel özelliklerinde etkili olduğunu göstermiştir. Genel olarak sonuçlar, PEG zincir uzunluğu arttıkça (özellikle 1500 serisinde) asidik ortamlara ve polar çözücülere karşı kimyasal direncin azaldığını göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez kapsamında, PEG zincir uzunluğu (PEG400/1000/1500) ve akrilat monomer yapısı (HEMA ve HEA) değiştirilerek MPTMS ile SiPU-HEMA ve SiPU-HEA hibrit filmler sentezlenmiş; spektroskopik yapı, morfolojik yapı, mikrofaz davranışı, termal davranış, yüzey özellikleri ve kimyasal direnç ilişkileri FTIR, DSC, TG/DTG ve SEM analizleri ile ortaya konmuştur.

FTIR sonuçları kullanılarak her iki seride, üretilen/üretilen sert segment oluşumu 3356-3383 cm^{-1} aralığındaki N-H gerilme bandı, PEG yumuşak segment katkısı 2932-2862 cm^{-1} aralığındaki CH_2 gerilmeleri ve MPTMS kaynaklı hibrit yapı oluşumu ise 1030-1060 cm^{-1} aralığındaki Si-O-Si ve 910-965 cm^{-1} aralığındaki Si-O titreşim bantlarının varlığı ile doğrulanmıştır. Karbonil bölgesi (1760-1600 cm^{-1}) dekonvolüsyonu, SiPU-HEMA ve SiPU-HEA polimer zincirlerinde serbest üretilen, tek dişli H-bağlı üretilen ve çift dişli H-bağlı üretilen gruplarının varlığına işaret etmektedir. HEMA ve HEA serileri arasında zincirler arası etkileşimlerin belirgin biçimde farklılaştığı görülmüştür. SiPU-HEMA serisinde serbest üretilen bileşenin daha sınırlı kalması ve H-bağlı üretilen bileşenlerinin daha baskın olması, daha güçlü sert segment organizasyonu ve daha belirgin mikrofaz ayrılmasına işaret eder. Karbonil bandı bölgesi dekonvolüsyonu, SiPU-HEMA ve SiPU-HEA numunelerinde serbest üretilen katkısı nedeniyle mikrofaz ayrımına ilaveten faz karışması oluşumuna işaret etmektedir.

DSC sonuçları, reaktif dilüent içermeyen filmlerde T_g 'nin beklendiği gibi PEG zincir uzunluğu ile artan moleküller arası etkileşimlere paralel olarak arttığını ortaya koymuştur. Reaktif dilüent ilavesi T_g 'yi bileşime bağlı olarak belirgin şekilde değiştirmiştir. SiPU-HEMA-400 sisteminde, reaktif dilüent varlığında T_g değerlerindeki belirgin artış, çapraz bağ yoğunluğundaki artışa işaret etmektedir. Buna karşılık SiPU-HEMA-1500 sisteminde %80 HEMA varlığında T_g 'nin düşmesi, birim kütlede etkin çapraz bağlanabilecek merkez sayısının yetersiz kalması ile açıklanmıştır. SiPU-HEA serisinde reaktif dilüent etkisi daha sınırlı ve bileşime duyarlı olup, %60 reaktif dilüent içeriğine kadar T_g 'de artış görülürken %80 reaktif dilüent varlığında T_g 'nin düşmesi zincire etkin şekilde bağlanmaya uygun yeterli çapraz bağlanma merkezi bulunmadığını gösterir.

TGA sonuçları, SiPU hibrit filmlerin çok basamaklı termal bozunma sergilediğini göstermektedir. T_{max} değerleri 70°C civarında bulunan birinci basamak, kimyasal bağ kırılmasından çok fiziksel olarak tutunmuş su/çözücü uzaklaşmasına karşılık gelir. T_{max}

değerleri 350°C civarında bulunan ikinci basamakta gözlenen termal bozunmalar üre/üretan bağlarının ayrışmasıyla başlayan sert segment bozunması ile 450°C civarında bulunan üçüncü basamak ise PEG yumuşak segmentindeki eter bağlarının bozunması ile ilişkilendirilmiştir. Reaktif dilüent ilavesi genellikle ikinci ve üçüncü bozunma basamaklarında gerçekleşen sert segment bozunması ile PEG kaynaklı eter bozunmasının sıcaklık aralıklarının birbirine yaklaşıyorak daha geniş bir bozunma bölgesi şeklinde çakışmasına sebep olmuştur. İlâveten reaktif dilüent içeren SiPU numunelerde 550°C üzerinde gözlenen farklı bozunma basamağı klasik yumuşak segment bozunmasından ziyade artan çapraz bağ yoğunluğu sebebiyle yüksek sıcaklıkta kararlı kalabilen char-coal benzeri kalıntıların oluşumunu göstermiştir.

SEM çalışmaları, PEG zincir uzunluğu ve reaktif dilüent yapısının kırılma morfolojisini ve yüzey morfolojisini belirgin biçimde değıştirdiğini göstermiştir. SiPU-HEMA ve SiPU-HEA serilerinde artan PEG zincir uzunluğu ile kırılma sonrasında kesit görüntüsü kırılğan (brittle) morfolojiden yarı sünek- geçiş karakterli (quasi-ductile) morfolojiye kaydığı gözlenmiştir. PEG zincir uzunluğuyla birlikte yüzeyde artan düzensizlik numunelerdeki parlaklık düşüşü ile uyumludur. Farklı PEG zincir uzunluğuna sahip reaktif dilüent ilaveli SiPU-HEA filmlerin daha esnek ve düzenli kırılma morfolojisine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, SiPU-HEA numunesinde artan PEG zincir uzunluğuna paralel olarak yüzey heterojenliğı artış göstermiştir.

Parlaklık değerleri polimer bileşimine bağı olarak değışmiştir. Genel olarak, yüzeyin daha düzenli ve daha düşük pürüzlülükte olduğu bileşimlerde parlaklık değerleri daha yüksek bulunmuştur. Parlaklık değerleri SiPU-HEMA ve SiPU-HEA serilerinde PEG zincir uzunluğu arttıkça artan yüzey heterojenliğı/pürüzlülük ile paralel olarak azalmıştır. Reaktif dilüent ilavesinin genellikle yüzeyi homojenleştirip ışık saçılmasını azaltarak parlaklıkta artış oluşturduğu söylenebilir.

Temas açısı değerleri, tüm SiPU filmlerde PEG zincir uzunluğu arttıkça ve reaktif dilüent ilavesiyle birlikte artan hidrofilik karakter ile uyumlu olarak azalmaktadır. Bu azalışın SiPU-HEA serilerinde daha keskin oluşu bu yapılarda hidrofilik yumuşak segmentlerin daha yüzeye yakın bölgelerde konumlandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Kalem sertliğı sonuçları SiPU filmlerde polimer bileşimine bağı olarak yüzeyde baskın hâle gelen fazın belirleyici olduğunu göstermiştir. Bazı filmlerde yüzeyde sert segment (üre/üretan) ile siloksan/hibrit ağ yapısı düzenlenmesinin baskın olması sebebiyle artmış yüzey sertliğı, bazı filmlerde ise PEG zincirleri ile reaktif dilüent karışabilirliğinin sebep olduğu

plastikleştirici etkinin baskın hâle gelmesi ile azalmış yüzey sertliği değerleri ile karşılaşmıştır.

Kimyasal direnç sonuçları, kimyasal direncin hem çözücü polaritesine hem de PEG zincir uzunluğuna güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermiştir. PEG zincir uzunluğu arttıkça kimyasal dirençte meydana gelen azalma yumuşak segment oranını artırması ve etilen oksit bağlarının hidrolize yatkınlığına işaret eder. Ksilen gibi düşük polariteli çözücüde elde edilen yüksek kimyasal direnç değerleri sentezlenen polimerlerin hidrofobik çözücülerle etkileşim göstermediği anlamına gelmektedir. Jel içeriği sonuçları polimerlerin fizikokimyasal davranışlarının çapraz bağlanma ve zincirler arası etkileşimler tarafından birlikte yönlendiriliğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

1. **Mikrofaz analizi:** SEM bulgularını desteklemek üzere AFM faz görüntüleme ve DMA gibi tekniklerle mikrofaz ayrımı ve segment dinamikleri daha ayrıntılı incelenebilir.

2. **Kimyasal dayanım geliştirme:** Polar ortamlara dayanımın kritik olduğu uygulamalar için PEG oranının azaltılması, daha hidrofobik yumuşak segment seçimi veya farklı fonksiyonellikte alkoksisisilanlar ile modifikasyon çalışmaları yapılabilir.

3. **Uygulama testleri:** Boya kaplama uygulamaları için aşınma direnci, yapışma, çizilme ve uzun süreli yaşlandırma testleri yapılabilir.

4. **Reaktif dilüent seçimi:** HEMA ve HEA dışında farklı akrilat/metakrilat reaktif dilüentlerin (fonksiyonellik ve sterik yapı değişimi) kullanılarak yeni polimer yapıları sentezlenebilir.

KAYNAKÇA

- Alay, S. (2010). *Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi* (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Arsu, N., Reetz, I., Yagci, Y., & Mishra, M. K. (2009). *Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, Part 8, Handbook of Vinyl Polymers Radical Polymerization, Process, and Technology Second Edition*. M. K. Mishra & Y. Yagci (Ed.), CRC Press Taylor & Francis., Boca Raton, London, New York.
- Boton L., Puguan J. M., Latif M., Kim H. (2018). Synthesis and properties of quick-drying UV-curable hyperbranched waterborne polyurethane coating, *Progress in Organic Coatings* 125, 201-206.
- Cakić, S. M., Ristić, I. S., Krakovský, I., Stojiljković, D. T., Bélský, P., & Kollová, L. (2014). Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: influence of mixed soft segment block. *Materials Chemistry And Physics*, 144(1–2), 31–40.
- Cao, Y., Liu, Z., Zheng, B., Ou, R., Fan, Q., & Li, L. (2020). Synthesis of lignin-based polyols via thiol-ene chemistry for high-performance polyurethane anticorrosive coating. *Compos Part B Eng.* 200:108295.
- Chattopadhyay, D. K., Sreedhar, B., & Raju, K. V. S. N. (2006). The phase mixing studies on moisture-cured polyurethane–ureas during cure. *Polymer*, 47(11), 3814–3825.
- Chattopadhyay, D.K., & Raju, K.V.S.N. (2007) Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* 32, 352–418.
- Chen, X., Liu, W., Zhao, Y., Jiang, L., Xu, H., & Yang, X. (2009). Preparation and characterization of PEG-modified polyurethane pressure-sensitive adhesives for transdermal drug delivery. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 35(6), 704–711.
- Choi, W.-C., Lee, W.-K., & Ha, C.-S. (2019). Low-viscosity UV-curable polyurethane acrylates containing dendritic acrylates for coating metal sheets. *Journal of Coatings Technology Research*, 16(2), 377–385.
- Çalışkan, E. (2015). *Klik Kimyası İle Ftalosiyanın Fonksiyonlu Fotokürlenabilir Kopolimer Sentezi ve Polimer Dağılmış Sıvı Kristal Film Hazırlanması* (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Ding, X., Wang, X., Zhang, H., Liu, T., Hong, C., & Ren, Q., (2020). Preparation of waterborne polyurethane-silica nanocomposites by a click chemistry method. *Mater Today Commun*, 23:100911.
- Ding, A., Zhang, P., Zhou, B., Liu, G., Xu, P., & Luo, Y. (2025). Structural design and performance study of a biobased UV/moisture dual-curing coating for UV inadequate curing conditions. *Materials Today Communications*, 44, 111863,1-2.
- Eren, B., Karaçoban, E. D., & Erdoğan, B. (2025). Synthesis and characterization of UV-curable polyurethane acrylates derived from trimethylolpropane and hydroxyethyl methacrylate: Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) content on thermal stability, gloss properties, and microstructure. *Polym. Eng. Sci.*, 65(1), 327–337.
- Erekath, S., & Sreejalekshmi, K. G. (2018). Theoretical predictions on microphase separation in polyurethane: Combinatorial design, synthesis and demonstration of shape memory property. *Materials Today Communications*, 16, 71–80.
- Feng, J., & Ye, D. (2019). Self-photoinitiating water-diluted polyurethane acrylates and their UV-curing kinetics. *Progress in Organic Coatings*, 129, 300–308.
- Ghadimi, A., Gharibi, R., Yeganeh, H., & Sadatnia, B. (2019). Ionic liquid tethered PEG-based polyurethane-siloxane membranes for efficient CO₂/CH₄ separation. *Materials Science & Engineering C*, 102, 524–535.

- Güner, F. S., Yağcı, Y., & Erciyes, A. T. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress In Polymer Science*, 31, 633–670.
- Gündüz, G., & Kısakürek, R. R. (2004). Structure–property study of waterborne polyurethane coatings with different hydrophilic contents and polyols. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(2), 217–228.
- Han, W., Lin, B., Yang, H., & Zhang, X.. (2012). Synthesis and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate oligomers containing carboxyl groups. *Polym Bull*, 68:1009–1022.
- Hein, C. D., Liu, X-M., Wang, D., (2008). Click Chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences. *Pharmaceutical Research*, 25(10), 2216-2230.
- Hu, Y., Feng, G., Shang, Q., Bo, C., Jia, P., & Liu, C. (2019). Bio-based reactive diluent derived from cardanol and its application in polyurethane acrylate (PUA) coatings with high performance. *Journal of Coatings Technology Research*, 16, 499–509.
- Hu, Y., Liu, C., Shang, Q., & Zhou, Y. (2018). Synthesis and characterization of novel renewable castor oil-based UV-curable polyfunctional polyurethane acrylate. *Journal of Coatings Technology Research*, 15, 77–85.
- Ionescu, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology, Shawbury, UK.
- Jafari, S., Nourany, M., Zakizadeh, M., Taghilou, A., Aghaiee Ranjbar, H., & Noormohammadi, F. (2020). The effect of controlled phase separation of PEG/PCL-2000 homopolymer polyols using their PCL500–PEG1000–PCL500 tri-block copolymer and CNCs in the final polyurethane hydrogels on their shape memory behavior. *Composites Communications*, 19, 194–202.
- Jiao, X., Liu, J., Jin, J., Cheng, F., Fan, Y., & Zhang, L. (2021). UV-cured transparent silicone materials with high tensile strength prepared from hyperbranched silicon-containing polymers and polyurethane-acrylates. *ACS Omega*, 6(4):2890–2898.
- Jing, X., Li, X., & Di, Y. (2021). Effect of the amide units in soft segment and urea units in hard segment on microstructures and physical properties of polyurethane elastomer. *Polymer*, 233:124205.
- Kazybayeva, D. S., Irmukhametova, G. S., & Khutoryanskiy, V. V. (2022). Thiol-ene “click reactions” as a promising approach to polymer materials. *Polymer Science, Series B*, 64(1), s.1-16
- Kıraylar, E. (2006). *Poliüretan Koagüle Zeminlere Üretan Akrilat Tipi Oligomerlerin UV Radyasyonla Kaplanması ve Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. s.14-15, 20-23
- Kucuk, F., Sismanoglu, S., Kanbur, Y., & Tayfun, U. (2020). Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123683.
- Kunwong, D., Sumanochitraporn, N., & Kaewpirom, S. (2011). Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. *Songklanakarın Journal of Science and Technology*, 33(2), 201-207.
- Lian, B., Li, R., Zhang, C., Yang, Z., & Yuan, T. (2019). Synthesis and characterization of a novel tri-functional bio-based methacrylate prepolymer from castor oil and its application in UV-curable coatings. *Ind Crops Prod*, 135:170–178.
- Liang, X., Liu, C., & Chen, Y. (2023). Waterborne polyurethane composites flame retardancy based on the bi-DOPO derivatives and dangling poly(dimethylsiloxane) chains. *Prog. Org. Coat*, 177:107388.
- Li, S., Liu, Z., Hou, L., Chen, Y., & Xu, T. (2020). Effect of polyether/polyester polyol ratio on properties of waterborne two-component polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 141, 105545.

- Liu, J., He, N., Shen, J., Gong, Z., Fan, Y., & Li, M. (2021). UV-cured silicon-containing polyurethane-acrylate coatings with non-traditional fluorescence and temperature-sensitive transparency. *Progress in Organic Coatings*, *161*, 106513.
- Maurya, S. D., Kurmvanshi, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2017). A review on acrylate-terminated urethane oligomers and polymers: synthesis and applications. *Journal Name*, *Pages* 625-656.
- McCreath, S., Boinard, P., Boinard, E., Gritter, P., & Ligat, 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.
- Meier-Westhues, U., Danielmeier, K., Kruppa, P., & Squiller, E. P. (2019). *Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants (2nd rev. ed.)*. Vincentz Network, Hannover, Germany.
- Molavi, H., Shojaei, A., & Mousavi, S. A. (2018). Photo-curable acrylate polyurethane as efficient composite membrane for CO₂ separation, *Polymer*, *149*, 178-191.
- Mondal, S., & Hu, J. L. (2006). Structural characterization and mass transfer properties of nonporous-segmented polyurethane membrane: Influence of the hydrophilic segment content and soft segment melting temperature. *Journal of Membrane Science*, *276*(1-2), 16-22.
- Ng, W. S., Lee, C. S., Chuah, C. H., & Cheng, S. F. (2017). Preparation and modification of water-blown porous biodegradable polyurethane foams with palm oil-based polyester polyol. *Industrial Crops and Products*, *97*, 65–78.
- Paraskar, P. M., Hatkar, V. M., & Kulkarni, R. D. (2020). Facile synthesis and characterization of renewable dimer acid-based urethane acrylate oligomer and its utilization in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, *149*, 105946.
- Peruzzo, P.J., Anbinder, P.S., & Pardini, F.M. (2016). On the strategies for incorporating nanosilica aqueous dispersion in the synthesis of waterborne polyurethane/silica nanocomposites: Effects on morphology and properties. *Mater. Today Commun*, *6*:81–91.
- Pournaghshband Isfahani, A., Sadeghi, M., Wakimoto, K., Gibbons, A. H., Bagheri, R., & Sivaniah, E. (2017). Enhancement of CO₂ capture by polyethylene glycol-based polyurethane membranes. *Journal of Membrane Science*, *542*, 143–149.
- Randall, D., & Lee, S. (Eds.). (2002). *The polyurethanes book*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Saçak, M. (2006). *Polimer kimyası*. Gazi Yayinevi, Ankara.
- Santhosh P., Vasudevan T., Gopalan A., & Kwang-Pill Lee, Preparation and properties of new cross-linked polyurethane acrylate electrolytes for lithium batteries. *Journal of Power Sources* *160* (2006) 609–620
- Savaş, H. (2014). *Su Bazlı Poliüretan-Akrilik-Silika Hibrit Emülsiyonlarının Sentezi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Seymour, R. B., & Carraher, C. E. (2013). *Polymer chemistry (6th ed.)*. Marcel Dekker, Boca Raton, FL.
- Sundararajan, S., Samui, A. B., & Kulkarni, P. S. (2017). Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) (PEG)-based hyperbranched polyurethanes as thermal energy storage materials. *Thermochimica Acta*, *650*, 114–122.
- Sundararajan, S., Samui, A. B., & Kulkarni, P. S. (2019). Crosslinked polymer networks of poly(ethylene glycol) (PEG) and hydroxyl terminated poly(dimethyl siloxane) (HTPDMS) as polymeric phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy*, *181*, 187–194.

- Szycher, M. (2012). *Szycher's handbook of polyurethanes (2nd ed.)*. CRC Press / Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York.
- Taşpınar, S. (2025). *Tiyol-En Klik Reaksiyonları İle Uv Işınlarıyla Kürlenebilen Dallanmış Poliüretan Akrilatların Sentezi Ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bilecik.
- Uygun, M. (2011). *Influence Of Type Of Initiation On Thiol-ene "Klick" Chemistry* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vakili, H., Mohseni, M., Makki, H., Yahyaei, H., Ghanbari, H., & González, A. (2020). Self-assembly of a patterned hydrophobic–hydrophilic surface by soft segment microphase separation in a segmented polyurethane: Combined experimental study and molecular dynamics simulation. *Polymer*, 195, 122424.
- Wali, A. S., Kumar, S., & Khan, D. (2023). A review on recent development and application of radiation curing. *Materials Today: Proceedings*, 82, 68-74.
- Wei, D., Liao, B., Huang, J., Min, Z., & Pang, H. (2019). Fabrication of castor oil-based hyperbranched urethane acrylate UV-curable coatings via thiol-ene click reactions. *Prog Org Coat*, 135:114–122.
- Wang, F., Hu, J. Q., & Tu, W. P. (2008). Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films. *Progress in Organic Coatings*, 62(3), 245–250.
- Wang, X., & Soucek, M. D. (2013). Investigation of non-isocyanate urethane dimethacrylate reactive diluents for UV-curable polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, 1057–1067.
- Wang, T-L., & Hsieh T-H. (1997). Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas), *Polym. Degradation and Stability*. 55, 95-102.
- Xiang, H., Wang, X., Lin, G., Xi, L., Yang, Y., & Lei, D. (2017). Preparation, characterization, and application of UV-curable flexible hyperbranched polyurethane acrylate. *Polymers (Basel)*, 9(11):552.
- Xiang, H., Wang, X., Xi, L., Dong, H., Hong, P., & Su, J. (2018). Effect of soft chain length and generation number on properties of flexible hyperbranched polyurethane acrylate and its UV-cured film, *Prog. Org. Coat.* 114, 216-222.
- Xu, G., & Shi, W. (2005). Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane acrylates used as UV curable oligomers for coatings. *Prog Org Coat*, 52(2):110–117.
- Yang, Z., Wicks, D. A., Yuan, J., Pu, H., & Liu, Y. (2010). Newly UV-curable polyurethane coatings prepared by multifunctional thiol- and ene-terminated polyurethane aqueous dispersions: Photopolymerization properties. *Polymer*, 51(7), 1572–1577.
- Yıldır, E., Atilla, G. E., Ekin, A., Kurt, P., & Yıldır, İ. (2003). Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, "green" solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents. *Polymer*, 44, 7787-7793. s. 7788.
- Yıldır, İ., & Yıldır, E. (2020). Polyurethanes: design, synthesis and structure-property behavior of versatile materials. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48(5), 425-445.
- Yu, X., Xiong, Y., Li, Z., & Tang, H. (2020). Preparation and characterization of tris(trimethylsiloxy)silyl modified polyurethane acrylates and their application in textile treatment. *Polymers*, 12(8), 1629.
- Zafar, F., & Sharmin, E. (2012). *Polyurethane*. InTech Open, Rijeka, Croatia.
- Qian, Y., Dong, F., Guo, L., Xu, X., & Liu, H. (2023). Two-component waterborne polyurethane modified with terpene derivative-based polysiloxane for coatings via a thiol-ene click reaction. *Ind. Crops Prod*, 171:11393.