



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SU BAZLI POLİÜRETAN - AKRİLİK - SİLİKA HİBRİT EMÜLSİYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hande SAVAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL, 2014



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SU BAZLI POLİÜRETAN - AKRİLİK - SİLİKA HİBRİT EMÜLSİYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hande SAVAŞ

(520811007)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL, 2014

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Hande SAVAŞ'ın "Su Bazlı Poliüretan - Akrilik - Silika Hibrit Emülsiyonlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu" başlıklı tez çalışması, 27.06.2014 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

(Danışman)

Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

(Üye)

Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Betül TAŞDELEN

(Üye)

Namık Kemal Üniversitesi

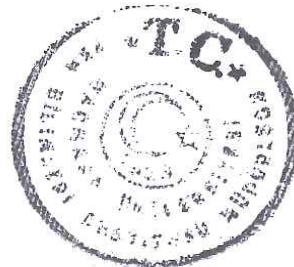
ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30.06.2014 tarih ve 1150 sayılı kararı ile Hande SAVAŞ'ın Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek lisans derecesi alması onanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Abdülkerim KAR



TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-191212-0354 no'lu proje kapsamında desteklenmiş ve 11-16 Ağustos 2013 tarihleri arasında IUPAC 44th World Chemistry Congress' de P-0149 yayın numarası (Abstract numarası: 1306) ile sunulmuştur.

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu birikimler, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a,

Tez aşaması sürecinde verdikleri destekler ve gösterdikleri yakın ilgilerinden dolayı, Araş. Gör. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI'ya,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencisi Burcu OKTAY başta olmak üzere tüm laboratuvar arkadaşlarıma,

Benim için her zaman moral kaynağı olan ve verdiği desteklerden dolayı Elvan Çakır ERDUR'a,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili dedeme, anneanneme, anneme, kardeşime ve tüm aileme;

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Haziran 2014

Hande SAVAŞ

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER	vi
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Poliüretanın Tarihçesi	3
2.1.1. Poliüretanların genel yapıları ve sentez parametreleri	3
2.1.2. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler	5
2.1.2.1. İzosiyanatlar	5
2.1.2.2. Polioller	9
2.1.2.3. Katkı malzemeleri	10
2.1.3. Poliüretan çeşitleri ve kullanım alanları	12
2.2. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonları	12
2.2.1. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının sentezi	13
2.2.2. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının uygulamaları	15
2.3. Su Bazlı Poliüretan-Akrilik Dispersiyonları	16
2.4. Sol-Jel Prosesi	17
2.4.1. Tetraetoksisilan (TEOS)'ın sol-jel polimerizasyonu	19
2.4.2. Sol-jel yönteminin avantajları	21
2.4.3. Sol-jel yönteminin dezavantajları	21
2.5. Literatür Araştırması	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	26
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları	29

3.3. Sol-Jel Sisteminin Hazırlanması	31
3.4. Poliüretan Sentezi	31
3.5. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik Hibrit Emülsiyon Sentezi	32
3.6. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Emülsiyon Sentezi	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. FT-IR Analizi	36
4.1.1. Poliüretan reçinenin karakterizasyonu	36
4.1.2. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Emülsiyon Sentezi	39
4.2. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin UV Geçirgenlikleri	41
4.3. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin Morfolojik Özellikleri	43
4.4. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin Mekanik Özellikleri	49
4.5. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin Termal Özellikleri	49
5. SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

SU BAZLI POLİÜRETAN - AKRİLİK - SİLİKA HİBRİT EMÜLSİYONLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Günümüzde yüzey kaplama endüstrisi hızla gelişirken yeni malzemelerin hazırlanması ile ilgili çalışmalar da artmaktadır. Su bazlı poliüretan dispersiyonları, temiz hava yasası gibi çevre mevzuatları ve aynı zamanda teknolojik olarak daha avantajlı olmaları nedeniyle poliüretan kaplama endüstrisinde hızla büyüyen bir sektördür. Bu durum su bazlı poliüretanların solvent bazlı muadillerinin yerini almasına neden olmuştur. Su bazlı olmalarından dolayı, ya çok düşük VOC emisyonu içerirler ya da hiç VOC içermezler. Su bazlı poliüretan malzemeler yaygın olarak yapıştırıcı, kaplama, yüzey kaplama, kağıt ve tekstil sektörlerinde kullanılmaktadırlar. Su bazlı poliüretan yüksek maliyet, düşük pH kararlılığı ve kısıtlı açık hava direnci gibi dezavantajlara sahipken; akrilik polimerler mükemmel su ve hava direncine ve düşük maliyete sahiptir. Poliüretan ve poliakrilik fazlarının her ikisini de içeren emülsiyondan mükemmel özellikler göstermesi beklenmektedir. Florlanmış poliüretan fonksiyonel malzemelerin yeni bir sınıfıdır. Florlu polimerlerin, düşük polarite ve flor atomunun güçlü elektronegatifliği nedeniyle kendine özgü yüzey özellikleri, yüksek termal, kimyasal, hava şartlarına dayanım, mükemmel esneklik ve ultraviyole ve nükleer ışınlara karşı dayanıklılık gibi çok yararlı ve istenen özellikleri vardır.

Bu çalışmada, hibrit sentezi teknolojisi kullanılarak, zincir uzatıcı olarak dimetilol propiyonik asit varlığında su bazlı poliüretan / bütül-florlu akrilat / silika hibrit emülsiyonları hazırlanmıştır. Hibrit emülsiyonlar aseton içermeyen bir yöntemle sentezlendi. Poliüretan / akrilik matris ile silika arasındaki etkileşimi arttırmak için 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan reaksiyona birleştirme ajanı olarak katıldı. Akrilat ve silika içeriğinin, hazırlanan emülsiyonlar ve filmlerin fiziksel özelliklerine etkisi çeşitli karakterizasyon metotları kullanılarak detaylı olarak incelendi.

Haziran, 2014

Hande SAVAŞ

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of WATERBORNE POLYURETHANE - ACRYLIC - SILICA HYBRID EMULSIONS

As surface coating industry is growing rapidly in these years, studies related with synthesis of new materials are also increasing. Water-based polyurethane dispersions are a rapidly growing segment of the polyurethane coating industry due to environmental legislations such as the clean air act and also due to technological advances, that has made them an effective substitute for the solvent-based analogs. Based on water, they are of low VOC emission or VOC-free. Water-based polyurethane materials have been widely applied in adhesives, coatings, surface finishing, paper and textile industries. Waterborne polyurethanes have the drawbacks of high cost, low pH stability and limited outdoor durability, whereas acrylic polymers have an excellent water and weather resistance and lower cost. Emulsion containing both polyacrylic and polyurethane phase in each emulsion particle are expected to display excellent properties. Fluorinated polyurethane is a new class of functional materials. Fluorinated polymers have many useful and desirable features, such as unique surface properties, high resistance to thermal, chemical, and weatherability, excellent flexibility and resistance to ultraviolet radiation and nuclear radiation, owing to the low polarizability and strong electronegativity of the fluorine atom.

In this study, a hybrid synthesis technology had been used to prepare waterborne polyurethane / butyl-fluorinated acrylate / silica hybrid emulsions with dimethylol propionic acid as chain extender. Hybrid emulsions were synthesized by acetone-free method. In order to increase the interaction between polyurethane / acrylic matrix and silica, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane was incorporated to the reaction as coupling agent. The effects of the acrylates and silica contents on the physical properties of the resultant emulsions and cast films were investigated in detail using various characterization methods.

June, 2014

Hande SAVAS

SEMBOLLER

T_g	: Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Polimerlerin erime sıcaklığı
T	: Sıcaklık (°C)
T₅	: %5 kütle kaybının olduğu sıcaklık
T₅₀	: %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık
T_{max}	: Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık

KISALTMALAR

APS	:Amonyum persülfat
A-U	:Akrilik poliüretan
BA	:Bütil akrilat
DABCO	:1,4-diazabisiklooktan
DBTDL	:Dibütil kalay dilaurat
DMPA	:Dimetilol propiyonik asit
DSC	:Diferansiyel taramalı kalorimetre
ESCA	:X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
FA	:3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-trideka florooktil akrilat
FMA	:Dodekafloro heptil metakrilat
FPMA	:Florlanmış polimetakrilat
FT-IR	:Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HEMA	:2-hidrokssetil metakrilat
HFBMA	:2,2,3,4,4,4-hekzaflorobütil metakrilat
H0FA0T	:Sol-jel'siz florsuz akrilat reçine
H0FA1T	:%8 sol-jel'li florsuz akrilat reçine
H0FA2T	:%16 sol-jel'li florsuz akrilat reçine
H1FA0T	:Sol-jel'siz 1 gr florlu akrilat reçine
H1FA1T	:%8 sol-jel'li 1 gr florlu akrilat reçine
H1FA2T	:%16 sol-jel'li 1 gr florlu akrilat reçine
H2FA0T	:Sol-jel'siz 2 gr florlu akrilat reçine
H2FA1T	:%8 sol-jel'li 2 gr florlu akrilat reçine
H2FA2T	:%16 sol-jel'li 2 gr florlu akrilat reçine
IPDI	:Izoforon diizosiyanat
MMA	:Metilmetakrilat
MPTMS	:3-metakriloksipropiltrimetoksisilan
NMP	:N-Metil prolidon
PA	:Poliakrilat
PMMA	:Polimetilmetakrilat
PTMEG	:Poli (tetrametilen eter) glikol

PU	:Poliüretan
XPS	:X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
Si	:Silika
SLES	:Sodyum Lauril Eter Sülfat
TEA	:Trietilamin
TEM	:Geçirmeli elektron mikroskobu
TEOS	:Tetraetoksisilan
TGA	:Termogravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Poliüretan sentezinin şematik diyagramı	4
Şekil 2.2.	İzosiyanatların rezonans formları	6
Şekil 2.3.	Üretan reaksiyonu	6
Şekil 2.4.	Amin sentezi ve üre sentezi	7
Şekil 2.5.	Üre sentezi	7
Şekil 2.6.	Allofanat oluşumu	7
Şekil 2.7.	Biüret oluşumu	7
Şekil 2.8.	Amit oluşumu	8
Şekil 2.9.	Üretidion oluşumu	8
Şekil 2.10.	İzosiyanürat oluşumu	8
Şekil 2.11.	Üretonimin oluşumu	9
Şekil 2.12.	Tersiyer amin katalizörleri varlığında PU sentez mekanizması	11
Şekil 2.13.	Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan kalay alkil katalizleri için önerilen mekanizma	11
Şekil 2.14.	Üretan/Akrilik tipi hibrit emülsiyonlarının hazırlanması	17
Şekil 2.15.	Sol-jel metodu	18
Şekil 2.16.	TEOS	19
Şekil 2.17.	Alkoksisilanlar için hidroliz ve kondensasyon mekanizmaları	20
Şekil 2.18.	Asit katalizli hidroliz	20
Şekil 2.19.	Baz katalizli hidroliz	20
Şekil 3.1.	PTMEG sentezi	26
Şekil 3.2.	IPDI	26
Şekil 3.3.	DMPA	26
Şekil 3.4.	HEMA	27
Şekil 3.5.	DBTDL	27
Şekil 3.6.	TEA	27
Şekil 3.7.	BA	27
Şekil 3.8.	MMA	28
Şekil 3.9.	Akrilik Asit	28
Şekil 3.10.	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 –Tridekaflorooktil akrilat	28

Şekil 3.11.	MPTMS	28
Şekil 3.12.	SLES	29
Şekil 3.13.	APS	29
Şekil 3.14.	PU sentezi için kullanılan düzenek	32
Şekil 3.15.	Formülasyon şeması	33
Şekil 3.16.	Su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit emülsiyon sentezinde kullanılan düzenek	34
Şekil 3.17.	Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Emülsiyonlarının Sentez Mekanizması	35
Şekil 4.1.	PU reçinenin FT-IR spektrumu a) HEMA ilavesinden önce PU b) HEMA ilavesinden 1 saat sonra PU reçine c) HEMA ilavesinden 2 saat sonra PU reçine d) HEMA ile sonlanmış PU reçine	37
Şekil 4.2.	a) H0FA0T, b) H0FA1T ve c) H0FA2T örneklerinin FTIR spektrası	39
Şekil 4.3.	a) H1FA0T, b) H1FA1T ve c) H1FA2T örneklerinin FTIR spektrası	40
Şekil 4.4.	a) H2FA0T, b) H2FA1T ve c) H2FA2T örneklerinin FTIR spektrası	40
Şekil 4.5.	a) H0FA0T, b) H0FA1T ve c) H0FA2T örneklerinin %UV-geçirgenlikleri	41
Şekil 4.6.	a) H1FA0T, b) H1FA1T ve c) H1FA2T örneklerinin %UV-geçirgenlikleri	42
Şekil 4.7.	a) H2FA0T, b) H2FA1T ve c) H2FA2T örneklerinin %UV-geçirgenlikleri	42
Şekil 4.8.	Hibrit kaplamaların SEM görüntüleri	46
Şekil 4.9.	Örneklerin silisyum mapping ve flor mapping görüntüleri	47
Şekil 4.10.	H1FA0T ve H1FA2T örneklerinin STEM görüntüleri	48
Şekil 4.11.	Sentezlenen hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki TGA spektrası a) H0FA2T b) H0FA1T ve c) H0FA0T	50
Şekil 4.12.	Sentezlenen hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki TGA spektrası a) H1FA2T b) H1FA1T ve c) H1FA0T	51

Şekil 4.13. Sentezlenen hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki TGA spektrası a) H2FA2T b) H2FA1T ve c) H2FA0T

51

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	Poliüretan sentezinde kullanılan poliol çeşitleri	10
Tablo 2.2.	Poliüretanların genel uygulamaları	12
Tablo 3.3.	Sol-Jel formülasyonu	31
Tablo 4.1.	Hibrit filmlerin formülasyonları	36
Tablo 4.2.	Poliüretanın FT-IR pikleri	38
Tablo 4.3.	Örneklerin %UV- geçirgenlikleri	43
Tablo 4.4.	Hibrit kaplamaların mekanik özellikleri	49
Tablo 4.5.	Hibrit kaplamaların azot atmosferi altında TGA analiz sonuçları	52
Tablo 4.6.	Hibrit kaplamaların Tg ve Tm değerleri	52

1. GİRİŞ

Son yıllarda su bazlı poliüretanlar (PU) çevre dostu olmaları nedeniyle en dikkat çekici araştırma ve geliştirme alanlarından biri olmuştur. Organik solventlerin yangın ve patlama tehlikeleri gibi sağlık riskleri taşımasından dolayı, güvenlik teknolojisi alanında önemli harcamalar gerektirmektedir. Su bazlı PU sentezi sırasında organik bileşikler yerine su dispersiyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden uçucu organik bileşiklerin emisyonunu büyük ölçüde azaltılabilir. Su bazlı PU'lar solvent bazlı PU'lara göre daha az maliyetlidir. Bu konu 1960'lı yıllardan beri çeşitli patentler tarafından tescillenmiştir, son zamanlarda patentler su bazlı PU ile modifiye edilmiş dispersiyonların özgün kaplama prosesleri ve uygulamalarına odaklanmışlardır. Su bazlı PU malzemeler yapıştırıcı, kaplama, yüzey finışı, kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılır.

Polimer sisteminin özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak akrilik emülsiyonları ve su bazlı PU dispersiyonları karıştırılır. Daha iyi mekanik mukavemet, solvent ve kimyasal dayanımı ve tokluk PU kısmından elde edilirken; açık hava direnci ve düşük maliyet akrilik kısmından elde edilir.

Florlu polimerlerin, düşük polarite ve flor atomunun güçlü elektronegatifliği nedeniyle kendine özgü yüzey özellikleri, yüksek termal, kimyasal, hava şartlarına dayanım, mükemmel esneklik ve ultraviyole ve nükleer ışınımlara karşı dayanıklılık gibi çok yararlı ve istenen özellikleri vardır.

Organik polimer olan poliüretan malzemeler, kaplama malzemesi olarak darbe dayanımlarının iyi olmaması ve daha uzun ömürlü, kalıcı estetik özellik gibi istenen kaplama özellikleri sebebiyle iyileştirmelere ihtiyaç duymaktadırlar. Bu türden malzeme özellikleri ilk anda akla seramik malzemeleri getirirse de inorganik malzemelerin sentez şartlarının organik malzemelerin sentez şartlarının hayli üstünde olması, bu iki malzemeyi daha uygun şartlarda bir araya getirmenin yollarını aramaya yöneltmiştir. Bu fıkirden yola çıkılarak sol-jel yöntemi yeni organik inorganik hibrit malzemelerin hazırlanmasında önemli bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Sol- jel yöntemi, mikro ölçekte ve tek fazda silika bazlı organik-inorganik polimerleri hazırlamak için en çok kullanılan yöntemlerdendir. Organik inorganik hibrit malzemeleri hazırlamak için çeşitli polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerler arasından poliüretanlar, çeşitli endüstriyel

sektörlerde geniş bir uygulama alanı olmasından dolayı en çok tercih edilen polimerlerdir.

Bu çalışmanın amacı, poliüretanlara yakın yüksek performans özelliğine sahip çevre dostu poliüretan / silika / akrilik hibrit emülsiyonlarının aseton içermeyen bir yöntem ile sentezlenmesidir. Çalışmada aseton yerine çeşitli akrilik monomerler ile seyreltme gerçekleştirilmiştir. Ardından hidroliz edilmiş alkoksi silan bileşikleri ve florlanmış akrilatlar sisteme birlikte veya ayrı ayrı ilave edilmiştir. Polimerleştirme sonunda yüksek performanslı aşınma direnci ve yüzey özellikleri geliştirilmiş poliüretan akrilik hibrit dispersiyonlar elde edilmiştir. Elde edilen emülsiyonlar ve dökme filmlerin fiziksel özellikleri üzerindeki akrilat ve silika içeriğinin etkisi, çeşitli karakterizasyon metodları kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

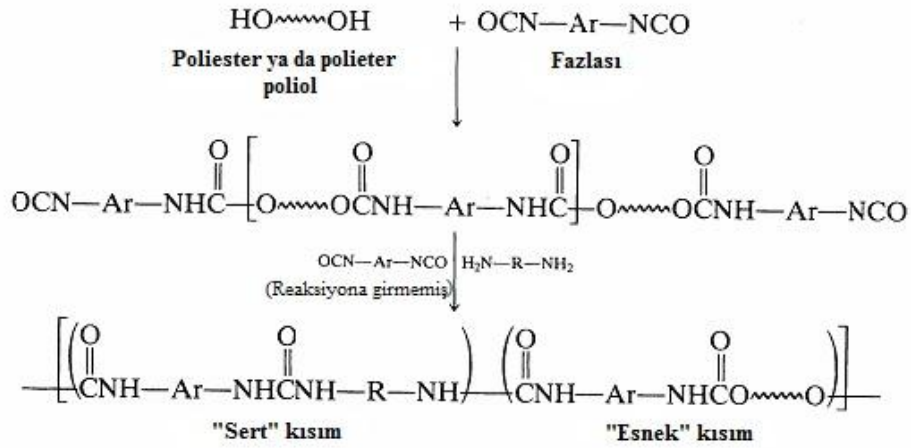
2.1. Poliüretanın Tarihçesi

PU ilk kez 1937 yılında Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından Almanya’da sentezlenmiştir [1]. Otto Bayer tarafından bulunan temel diizosiyanat polikatlma prosesinden dolayı Otto Bayer PU sanayisinin “babası” olarak kabul edilmektedir. PU’nın kökeni II. Dünya Savaşı’nın başlarında kauçuk yerine kullanılmasına dayanmaktadır. II. Dünya Savaşı yıllarında PU kaplamalar, uçaklardaki yüksek parlaklıkta yüzey elde etme çalışmalarında, kimyasal ve korozyona dayanıklı metal, ahşap ve duvar süslemelerinde kullanılmıştır. Savaşın sonlarında, PU kaplamalar üretilmiş, endüstriyel boyutta kullanılmaya başlanmış ve spesifik uygulamalar için formüle edilmeye başlanmıştır. 1950’li yılların ortalarında kaplama ve yapıştırıcılarda, elastomer ve rijit köpüklerde poliüretanlar kullanılmaya başlanmıştır. Konforlu esnek köpük yastıklar, ticari olarak markette bulunabilir hale geldiğinde 1950’lerin sonlarına gelinmemiştir. Düşük maliyetli polieter poliölün gelişmesi ile birlikte esnek köpükler bugün bildiğimiz döşemelik ve otomotiv uygulamalarının kapısını açmıştır. Dış otomotiv parçaları ve tek bileşenli sistemler için güçlendirilmiş formülasyonlar, katkı malzemeleri ve proses teknikleri gelişmeye devam etmiştir. Bugün dokunduğumuz pek çok şeyde PU’lar bulunmaktadır. Örneğin, masalar, sandalyeler, arabalar, giysiler, ayakkabılar, yataklar, beyaz eşyalar, çatılar, duvarlardaki yalıtımlar vs. [2].

2.1.1. Poliüretanların genel yapıları ve sentez parametreleri

Termoset PU’nın sektördeki pazar payı çok yüksek olmasına karşın, termoplastik PU’lar da piyasada yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. PU polimerler geleneksel ve en yaygın olarak bir poliöl ile bir di- ya da poliizosiyanatın reaksiyona sokulmasıyla oluşturulmaktadır. PU yapmak için kullanılan poliöl ve izosiyanatların her ikisi de molekül başına ortalama iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içerirler. PU malzemeler, sıklıkla üretanlar olarak adlandırılmalarına rağmen, özel bir madde olan ve etil karbamat olarak da bilinen üretanla karıştırılmamalıdır. PU’lar, etil karbamatlardan sentezlenmezler hatta bu yapıları içermezler. PU veren temel reaksiyon; alifatik, sikloalifatik ve aromatik izosiyanatlar ile tipik olarak polieter glikol veya poliester poliöl gibi polioller arasında ve katalizör varlığında gerçekleşmektedir [1,3].

PU'lar genellikle 2 basamakta sentezlenirler. İlk basamakta iki hidroksil grubu içeren polioller ve izosiyanatlar reaksiyona girerek prepolimer oluştururlar. İkinci basamakta polimer zinciri diol ya da diaminlerle uzatılarak reaksiyon sonlandırılır (Şekil 2.1.) [4,5].



Şekil 2.1. Poliüretan sentezinin şematik diyagramı

Ayrıca bazı çalışmalarda zincir uzatıcılar kullanılmadan PU sentezlenmiştir. Aynı zamanda izosiyanatlar, fazlası kullanılmadan sitokiyometrik oranlarda poliollerle reaksiyona sokulmuşlardır [5,6].

PU'lar, kullanılan monomerlerin türüne göre çeşitli yoğunluk ve sertliklerde, özellikle yoğunluk ve performans karakteristiklerinin modifiye edilmesi amacıyla kullanılan çeşitli katkı maddeleri kullanılarak sentezlenebilirler. Diğer bazı katkı maddeleri de yanma direncini ve sert kimyasal koşullardaki kararlılığı arttırmak üzere kullanılabilir.

Poliüretanın özellikleri daha çok kullanılan poliole bağlı olsa da, kullanılan izosiyanat türü de bir miktar etkiye sahiptir. Sertleşme hızı, fonksiyonel grubun reaktivitesinden ve fonksiyonel izosiyanat gruplarının sayısından etkilenir. Mekanik özellikler ise fonksiyonaliteden ve moleküler şekilden etkilenir. Diizosiyanat seçimi, aynı zamanda, poliüretanın ışığa karşı olan kararlılığını da etkiler. Aromatik diizosiyanatlardan sentezlenen PU'lar ışığa maruz kaldıklarında sararırken, alifatik diizosiyanatlardan sentezlenenlerse daha kararlı kalmaktadırlar.

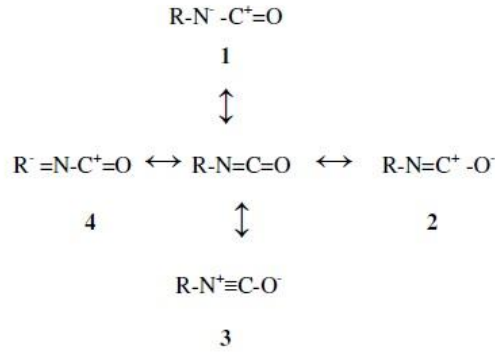
Daha yumuşak, elastik ve esnek PU'lar, genel olarak polieter polirol olarak bilinen lineer difonksiyonel polietilen glikoller kullanılarak elde edilirler. Bu türden malzemeler elastomerik fiberlerin ve yumuşak kauçukların yapımında kullanılırlar. Daha sert ürünler elde etmek içinse 3 boyutlu aė oluşturan polifonksiyonel polioller kullanılır.

Daha da sert köpükler; halkalı yapılar oluşturarak daha sert ve daha yüksek termal dayanıma sahip ve poliizosiyanrat olarak adlandırılan malzemeler elde edilmesini sağlayan özel dimerizasyon ve trimerizasyon katalizörleri (eřitli schiff bazları) kullanılarak elde edilirler. Bu özelliklere sahip ürünler yapı sektöründe kullanılan köpükler için arzulanmaktadır [1,3].

2.1.2. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

2.1.2.1. İzosiyanatlar

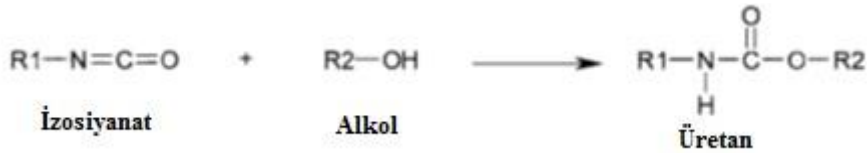
İzosiyanatlar çok reaktif kimyasallardır. –OH ve –NH fonksiyonel grupları ile kombine edildikleri zaman birçok farklı kimyasal ürünü oluştururlar. PU'ların oluşumu için iki ya da daha fazla NCO grubu içeren izosiyanatlara ihtiyaç duyulur. Oksijen ve azotun elektronegativitesi izosiyanat grubundaki karbona büyük bir elektrofilik karakter kazandırmaktadır [8,9]. Çift bağların yüksek reaktivitesi ve polarizasyonu birden fazla tepkimeye izin verir çünkü geniş ölçüde izosiyanatlar ara ürün olarak kullanılmaktadırlar [9]. İzosiyanatların rezonans formları şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Genellikle, R grubuna bağlı elektron çeken grup C atomu üzerindeki pozitif yükü arttıracaktır böylece nükleofilik atağa karşı izosiyanat grubunun reaktifliği artmış olacaktır. Öte yandan elektron veren grup izosiyanat gruplarının reaktifliğini azaltacaktır [10].



Şekil 2.2. İzosiyanatların rezonans formları

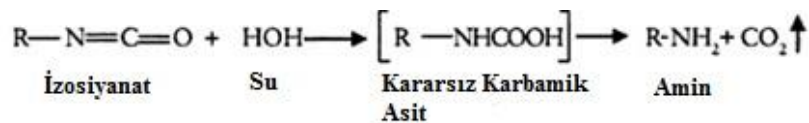
İzosiyanatların reaksiyonları

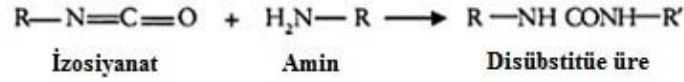
İzosiyanat grupları polifonksiyonel aktif hidrojen bileşikleri ile yüksek molekül ağırlıklı PU'ları verirler (Şekil 2.3.). İzosiyanat bileşiklerinin en önemli reaksiyonları, hidroksil grupları ile sonlandırılmış polyester ya da polieterler gibi di- ya da polifonksiyonel hidroksil bileşikleri ile olan reaksiyonlarıdır. Reaksiyon katalizör kullanılmadan ortam sıcaklığında devam eder. Sterik nedenlerden dolayı primer alkoller, sekonder, tersiyer ve aromatik alkollerden daha reaktiftir [12,15].



Şekil 2.3. Üretan reaksiyonu [12,15]

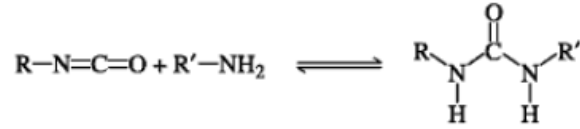
İzosiyanatlar su ile tepkimeye girerek karbamik asitleri verirler. Karbamik asitler ise ileri tepkimeyle şişirme ajanı olarak etkiyen diamin ve karbondioksit'e dönüşür. Bu özellikten yararlanarak, başlangıçta polimerizasyon ortamına konacak az orandaki su yardımıyla PU köpükler üretilir. (Şekil 2.4.) [14]. Oluşan amin de başka izosiyanat molekülüyle hızlıca tepkimeye girerek üre oluştururlar [9].





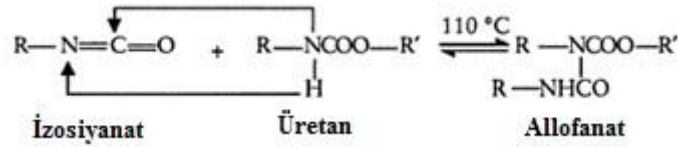
Şekil 2.4. Amin sentezi ve üre sentezi [9]

Ayrıca izosiyanatlar primer ve sekonder aminlerle reaksiyona girerek üre oluştururlar. Primer alifatik aminler, sekonder alifatik ve aromatik aminlere göre daha hızlı reaksiyona girerler. Bu tepkime ekzotermiktir ve PU sentezinde diaminler zincir genişletici ve kürleştirici ajan olarak kullanılırlar (Şekil 2.5.) [7,10,12,13].



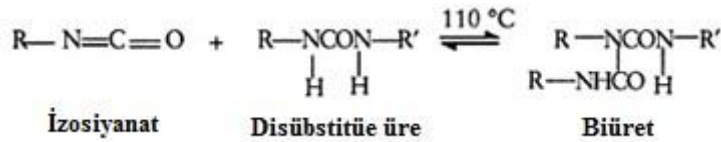
Şekil 2.5. Üre sentezi

İzosiyanatlar üretan grupları ile reaksiyona girdiklerinde allofanatlar oluşur (Şekil 2.6.).



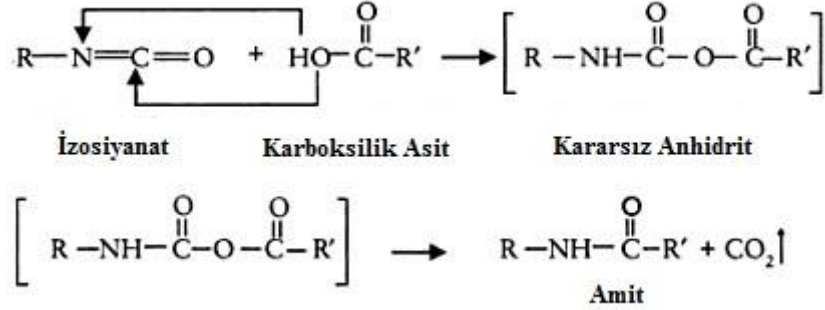
Şekil 2.6. Allofanat oluşumu [16]

Allofanat oluşumuna benzer şekilde ürenin -NH grupları ile izosiyanatlar reaksiyona girerek biüretleri oluştururlar (Şekil 2.7.).



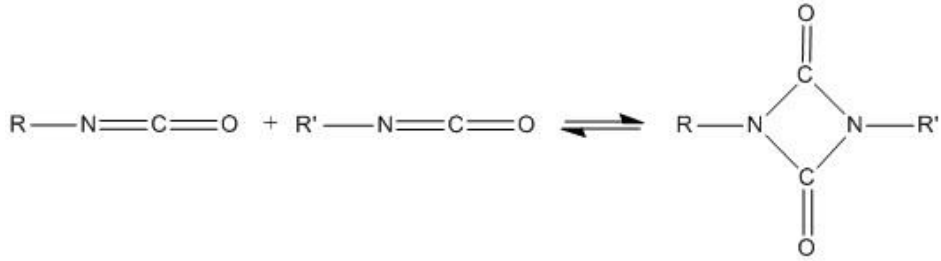
Şekil 2.7. Biüret oluşumu [16]

İzosiyanatlar karboksilik asitlerle reaksiyona girerek amitler ve karbondioksit gazını oluştururlar (Şekil 2.8.) [16].

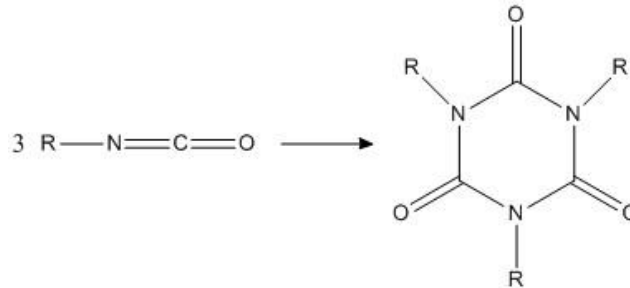


Şekil 2.8. Amit oluşumu [16]

Ayrıca, izosiyanatlar birbirleri ile tepkimeye girerek dimerleri (üretidion) ve trimerleri (izosiyanürat) oluştururlar. Dimer oluşumunda izosiyanatlar, ekzotermik siklo-katılma tepkimesi sonucunda dört üyeli bir halka oluştururlar (Şekil 2.9.). Diğer yandan, 3 mol izosiyanat siklizasyon tepkimesi sonucunda altı üyeli bir halka oluştururlar (Şekil 2.10.). Trimerizasyon son derece ekzotermiktir ve bütün -NCO grupları reaksiyona girene kadar devam eder [7,10,13].

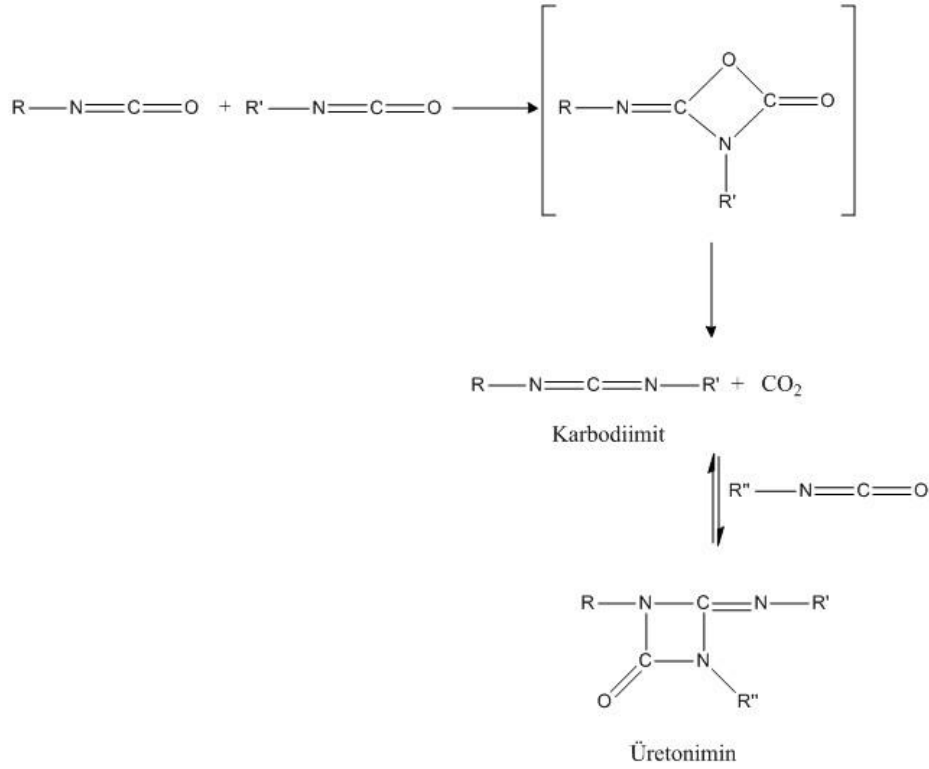


Şekil 2.9. Üretidion oluşumu



Şekil 2.10. İzosiyanürat oluşumu

Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda izosiyanatlar birbirleri ile reaksiyona girerek karbodiimitleri oluştururlar. Karbodiimitler de başka bir izosiyanat ile siklo-katılma tepkimesi vererek üretoniminleri oluştururlar (Şekil 2.11.) [9,10].



Şekil 2.11. Üretonimin oluşumu

2.1.2.2. Polioller

Polioller hidroksil grupları içeren bileşiklerdir. İzosiyanatlarla reaksiyona girerek PU'ları oluştururlar (Tablo 2.1.). Genellikle polioller 2-8 arasında reaktif hidroksil grubu içerirler ve ortalama molekül ağırlıkları 200'den 10000'e kadar değişir. Dolayısıyla, poliollerin çoğu kristalize, destile ve süblime olamazlar. Etilen glikol, gliserin, bütandiol, trimetilol propan gibi düşük molekül ağırlıklı polioller zincir uzatıcı ya da çapraz bağlayıcı olarak kullanılır. Bununla birlikte yüksek molekül ağırlıklı polioller PU sentezinin temelini oluştururlar. Polioller, yüksek molekül ağırlıklı malzemeler olan polyesterler ve polieterler olmak üzere 2 çeşittir [7,9,10].

Düşük molekül ağırlıklı reaktantların sonucu olarak yüksek konsantrasyonlu PU'lar oluşur. Bunlar sert ve sağlam malzemelerdir. Bununla birlikte ana reaktant

olarak yüksek molekül ağırlıklı polioller kullanıldığında daha az ürean gruplu ve daha esnek alkil zincirli polimer zincirleri oluşur. Başka bir deyişle, az fonksiyoneliteye sahip uzun zincirli polioller yumuşak ve elastomerik PU'ları verirler, yüksek fonksiyoneliteye sahip kısa zincirli polioller daha rijit ve çapraz bağlı PU verirler [12].

Tablo 2.1. Poliüretan sentezinde kullanılan polioller çeşitleri [7]

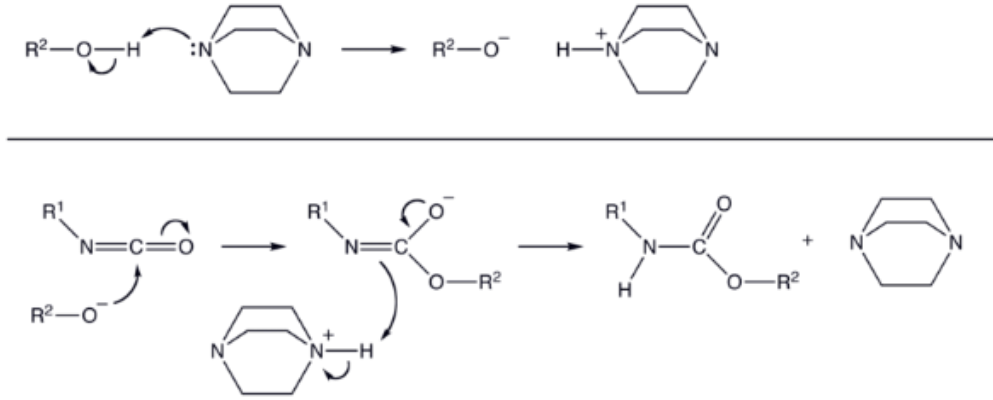
Hidroksille sonlanmış polyester polioller	Hidroksille sonlanmış polieter polioller	Diğerleri
Doğrusal & hafif dallanmış alifatik polyester polioller	Poli (propilenoksit) Polioller (PPG 'ler) Poli (propilenoksit/etilen oksit) kopolimerleri	Akrilik polioller
Aromatik polyester polioller	Takviyeli polieter Polioller (SAN/PHD/PIPA)	Hint yağı gibi doğal ürünler
Polikaprolaktonlar	Politetrahidrofuran (PTHF)	Polihidroksibütadienler
Polikarbonat polioller	Aminle sonlanmış polieter polioller	Alev geciktiricili polioller
		Geri dönüştürülmüş polioller

2.1.2.3 Katkı malzemeleri

Katalizörler

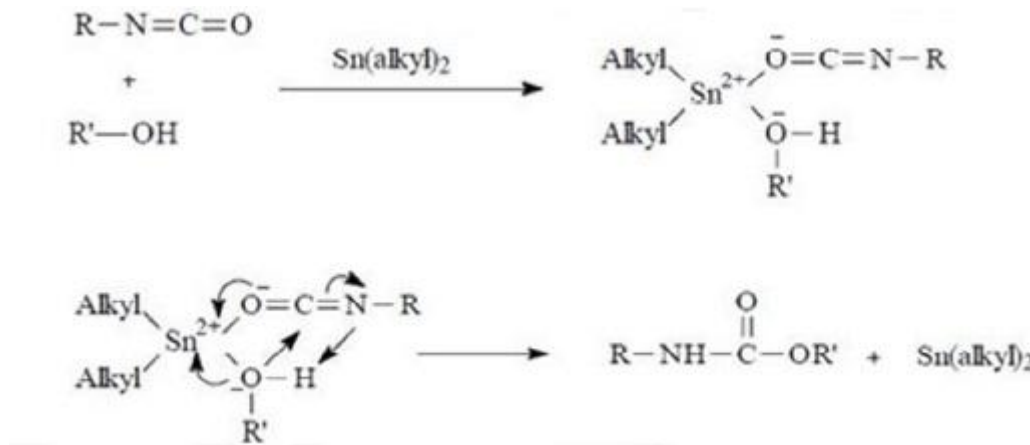
Katalizörler, stabilizörler, çapraz bağlayıcılar, yüzey aktifler, alev geciktiriciler, dolgu malzemeleri, pigmentler ve solventler katkı malzemelerine örnektir.

Katalizörler PU sentezini kolaylaştırmak için gereklidir [17]. Katalizörler, ürean üretiminde kimyasal reaksiyonun hızını arttırmanın yanında zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağların oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki eder. PU üretiminde kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organik metal tuzlar olmak üzere iki çeşittir. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan tersiyer amin katalizörleri; trietilendiamin, dimetiletanolamin, tetrametilbütandiamin, 1,4-diazabisiklooktan (DABCO) ve trietilamin (TEA) 'dir. DABCO katalizörü varlığında PU sentezinin mekanizması Şekil 2.12. 'de verilmiştir [1].



Şekil 2.12. Tersiyer amin katalizörleri varlığında PU sentez mekanizması [1]

Organik metal tuzlarına örnek olarak ise dibutil kalay dilaurat (DBTDL) ve kalay oktoat verilebilir. DBTDL katalizörü varlığında PU sentez mekanizması Şekil 2.13. 'de verilmiştir. Katalizörler, reaksiyona giren ham maddelerin toplamının % 0,1-0,5 oranında kullanılmalıdır. Fazla kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açar [18].



Şekil 2.13. Poliüretan reaksiyonlarında kullanılan kalay alkil katalizleri için önerilen mekanizma [55]

Çapraz Bağlayıcı ve Zincir Genişletici Ajanlar

Çapraz bağlayıcı ve zincir genişletici ajanlar düşük molekül ağırlıklı polifonksiyonel bileşiklerdir ve izosiyanatlarla tepkimeye girerler. Bunlar kürleşme ajanları olarak da bilinirler. Genellikle, zincir genişletici ajanlar difonksiyonel bileşiklerdir, çapraz bağlayıcılar ise yüksek fonksiyoneliteye sahip bileşiklerdir. Zincir genişletici ajanlar difonksiyonel glikoller, diaminler ya da hidroksil bileşikleridir [10].

Çapraz bağlayıcı ajanlara ise gliserol, trimetilolpropan ve amin bileşikleridir. Çapraz bağlayıcılar genellikle rijit PU'larda, kaplamalarda ve yapıştırıcılar da kullanılmaktadır [9,10].

2.1.3. Poliüretan çeşitleri ve kullanım alanları

Poliüretanlar sahip oldukları özelliklerden dolayı başta boya, otomotiv, tekstil ve inşaat sektörleri olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Tablo 2.2.'de PU'ların genel uygulamaları verilmiştir [20].

Tablo 2.2. Poliüretanların genel uygulamaları [20]

Esnek Levhalar	İki bileşenliler	Halı	Jant	Katı	Rijit Köpük	Esnek Kalıp
Mobilya	Döküm kalıbı	Bağlanmış yastık	Otomobil	Elastomerler	Yalıtım	Araç koltuğu
Yatak Takımı	Kapsülleme	Birleştirici	Mekanik	Kaplamalar	Elektronik aletler	Yatak Takımı
Otomobil	Dolgu malzemesi			Yapıştırıcılar	Otomobil	
Halı altı kaplaması				Medikal		

Poliüretanlar ürün çeşidine göre 4 ana grupta toplanırlar:

1. Poliüretan Köpükler
 - a. Sert (Rijit) Köpükler
 - b. Yarı Sert (Semi Rijit) Köpükler
 - c. Esnek (Flexible) Köpükler
 - d. Elastomer Köpükler
2. Poliüretan Fiberler
3. Poliüretan Elastomerler
4. Poliüretan Kaplama malzemeleridir [19].

2.2. Su Bazlı Poliüretan Dispersiyonları

Su bazlı PU dispersiyonları, temiz hava yasası ve aynı zamanda teknolojik olarak daha avantajlı olmaları gibi çevre mevzuatları nedeniyle PU kaplama endüstrisinde hızla büyüyen bir sektördür bu da onların solvent bazlı muadillerinin

yerini almasına neden olmuştur [47]. Su bazlı polimer emülsiyonları boya ve mürekkep sanayinde önemli bir malzeme sınıfını oluşturmaktadır [29]. PU malzemeler tokluk, aşınma direnci, mekanik esneklik ve kimyasal direnç özellikleriyle yüksek performans sunarlar. Son yıllarda su bazlı PU'lar çevre dostu olmaları nedeniyle en dikkat çekici araştırma ve geliştirme alanlarından biri olmuştur. Su bazlı PU sentezi sırasında organik bileşikler yerine su dispersiyon ajanı olarak kullanılmaktadır [30].

Su bazlı olmalarından dolayı, ya çok düşük VOC emisyonu içerirler ya da hiç VOC içermezler. Su bazlı PU malzemeler yaygın olarak yapıştırıcı, kaplama, yüzey kaplama, kağıt ve tekstil sektörlerinde kullanılmaktadırlar [31].

Su bazlı PU dispersiyonu, PU parçacıklarının sürekli sulu bir ortam içinde dağıtıldığı ikili kolloidal sistemdir. Genellikle PU'lar su içerisinde çözünmez, PU'ı su içerisinde dağıtmak için kendi yapısına iyonik ve/veya iyonik olmayan hidrofilik segmentler dahil edilmelidir [32].

PU dispersiyonların özellikleri, esas olarak sert ve yumuşak segmentler arasındaki etkileşimler ile iyonik gruplar arasındaki etkileşimler sonucu belirlenir [33]. İzosiyanat ve zincir uzatıcının tepkimesi ile oluşan sert segmentler, PU'na daha polar ve mekanik özellik katarlar [34]. Buna karşılık poliols zincirleri gibi yumuşak segmentler PU'na esneklik katarlar [35].

Su bazlı PU dispersiyonlar 3 çeşittir; bunlar iyonik olmayan, anyonik ve katyonik olarak PU iskeletinde bulunan hidrofilik kısımların tipine bağlı olarak değişebilir [8].

2.2.1. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının sentezi

Su bazlı PU'ların hazırlanması için çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslerin tümünde; ilk basamakta bir emülgatör varlığında diizosiyanatlar ya da poliizosiyanatların fazlasıyla uygun diol ya da poliollerin (genellikle polieter ya da polyesterler gibi makrodioller), reaksiyona girmesiyle prepolimer oluşur. Suyun içinde polimerin dağılımını sağlamak için, genellikle emülgatör ilave edilir. Emülgatör iyonik gruplu (karboksilat, sülfonat ya da kuaterner amonyum tuzu) ya da noniyonik gruplu (polietilenoksit) bir dioldür. Prepolimerin su içerisindeki dağılımı ve molekül

ağırlığının artışı kritik basamaktır ve çeşitli sentetik metodlarda bu basamak farklı olarak gerçekleşmektedir.

Su bazlı PU'ların hazırlanmasında;

1. Aseton prosesi
2. Prepolimer karıştırma prosesi
3. Eriyik dispersiyon prosesi
4. Ketimin/Ketazin prosesi en önemli proseslerdendir [8].

Aseton prosesi, su bazlı PU teknolojileri arasında en popüler metoddur. İki basamaklı bir yöntemdir. İlk basamakta; PU'nın aseton içerisinde sentezi sırasında, hidrofilik ve potansiyel yüklü gruplar polimer yapısına eklenirler. İkinci basamakta; PU/aseton karışımına su ilave edilir ve dispersiyon oluşturulur. Son olarak, kaynama noktası düşük olan aseton sistemden kolayca uzaklaştırılır, böylece çok düşük VOC içeren ya da hiç VOC içermeyen bir ürün elde edilir [36]. Polimerin molekül ağırlığının artışı, ortalama partikül boyutunun kontrolü ve emniyetli yeniden üretilebilirlik aseton prosesinin avantajlarından. Bu avantajların en önemli sebebi, homojen bir çözelti içinde polimer oluşmasıdır. Bununla birlikte, zincir uzatma işlemi aseton içinde gerçekleştiği için elde edilen PU çoğunlukla lineer ve suda çözünabilir. Bu prosesin dezavantajları ise yüksek miktarda aseton destilasyonu sebebiyle oluşan yüksek maliyetlerdir. Ayrıca aseton düşük parlama ve kaynama sıcaklığından dolayı yüksek tonajlı üretimlerde tercih edilmeyen bir solventtir [9,37].

Prepolimer karıştırma prosesi, su bazlı PU sentezinde kullanılan en eski teknolojidir. Bu proses, büyük miktarlarda çözücü kullanımını engeller. Emülsiyon oluşturmak için hidrofilik modifiye edilmiş –NCO ile sonlanmış PU prepolimerler su ile karıştırılır. Prepolimerin belli bir vizkozitede olması gerekmektedir. Bu proses, düşük vizkoziteli prepolimerler için uygundur. Vizkoziteyi azaltmak için küçük miktarda solvent eklenebilir. Sulu dispersiyona di- ya da polifonksiyonel zincir uzatıcıların eklenmesiyle zincir uzatma işlemi gerçekleştirilir. İzosiyanat gruplarının suyla reaksiyonu istenmeyen bir durum olduğundan, dispersiyon basamağı düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir ve mümkün olduğu kadar düşük reaktiviteye sahip sikloalifatik diizosiyanatlar kullanılmalıdır [37,38].

Eriyik dispersiyon prosesinde, iyonik ya da noniyonik modifiye edilmiş izosiyanat ile sonlanmış prepolimer, üre ya da amonyak ile reaksiyona sokulur ve biüret grupları ile sonlanmış oligomer oluşturulur. Su içinde kendi kendine dağılma basamağından sonra, zincir uzatma işlemi biüret gruplarının formaldehit ile metilasyonu ile gerçekleştirilir ve polikondensasyon reaksiyonunun başlaması için pH azaltılır. Yüzey kaplama hammaddelerinde bu proses diğerlerinden daha az önem taşımaktadır.

Ketimin/Ketazin prosesinde, izosiyanat prepolimeri bloklanmış amin (ketimin) ya da hidrazin (ketazin) ile karıştırılır ve suda dispers edilir. Amino fonksiyonu hidroliz ile serbest bırakılır ve zincir uzatma işlemi gerçekleştirilir [39].

2.2.2. Su bazlı poliüretan dispersiyonlarının uygulamaları

Su bazlı PU'ların yapısında ya az solvent bulunur ya da hiç solvent bulunmaz, bu nedenle toksik etkileri yoktur, yanmazlar ve havayı kirletmezler. Su bazlı PU malzemeler yapıştırıcı, kaplama, yüzey finışı, kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılır [40].

Su bazlı PU'lar solvent bazlı PU'lara göre daha az maliyetlidir. Bu nedenle su bazlı PU'lar özellikle tekstil endüstrisinde örneğin kaplamalar, yapıştırıcılar gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu konu 1960'lı yıllardan beri çeşitli patentler tarafından tescillenmiştir, son zamanlarda patentler su bazlı PU ile modifiye edilmiş dispersiyonların özgün kaplama prosesleri ve uygulamalarına odaklanmışlardır [41].

Kağıt imalatı uygulamalarında su bazlı PU'lar haşıl ajanı olarak kullanılmaktadır. Su bazlı PU'lar çevre dostu özelliğine sahip olduklarından boya ve mürekkep endüstrisinde önemli bir polimer sınıfını oluşturmaktadırlar [42].

Son yıllarda tekstil alanında dijital mürekkep püskürtmeli baskılar artmıştır. Çünkü bu teknik; hız, esneklik, yaratıcılık, temizlik, rekabet ve çevre dostu gibi avantajlar sunmaktadır. Dijital tekstil baskılarda mürekkepler, genellikle boya ve pigment mürekkepler olarak ikiye ayrılırlar. Pigment mürekkepler, boya mürekkeplerden daha çevrecidir ve daha kısa prosese sahiptir [43].

Otomotiv sektöründeki renk ve parlaklık uygulamalarında da, su bazlı kaplama sistemleri kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda pigmentler esas maddelerden birisidir. Otomotiv sektöründe su bazlı kaplama sistemleri oldukça avantajlıdır. Talep edilen

kaplamaların, özellikle akış, birleşme ve esneklik sunması bir avantajdır, bunun yanında su bazlı kaplama sistemleri patlama direnci ve lateks uygulamaları da sunmaktadırlar [44]. Bunlar, yumuşak kaplamalar, dış parlak boyası ve astar-dolgu maddeleri dahil olmak üzere plastik kaplamalar için kullanılmaktadırlar [45].

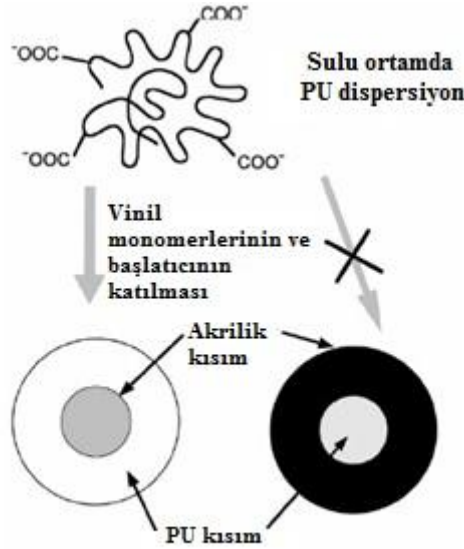
ABD ordusu, PU kaplamaları tüm ordusunun taktik araç ve uçaklarının kamuflajı “en üst tabakası” olarak kullanır. Bu kaplamalar sadece araçların kamuflajı olarak değil, aynı zamanda kimyasal savaş ajanlarına karşı da koruma sağlar. Bu kaplamaların, yaygın olarak değişen iklim ortamlarında geniş bir sıcaklık aralığında fiziksel özelliklerini koruması gerekir. Daha önceden ordu araçlarında iki komponentli solvent bazlı PU kaplamalar kullanılırken, günümüzde bu sistemin yerini su bazlı PU kaplamalar almıştır. Su bazlı sistemler solvent bazlı sistemlerle karşılaştırıldığında, su bazlı sistemlerin kimyasal madde direncini koruduğu ve daha üstün özellikler sergilediği gözlenmiştir [46].

Poliüretan / akrilik dispersiyonlar deri sektöründe, derinin nefes alabilirliğini arttırmak ve uzun süre kullanımının sağlanması için finisaj amaçlı kullanılırlar.

2.3. Su Bazlı Poliüretan-Akrilik Dispersiyonları

Akrilik emülsiyonlar ve su bazlı PU dispersiyonlar tek başlarına kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler kısıtlı film oluşumu, düşük kimyasal dayanımı, akriliğin kalitesiz mekanik özellikleri, yüksek maliyet, düşük pH stabilitesi ve PU’nun kısıtlı açık hava direnci gibi dezavantajlara sahiptir. Polimer sisteminin özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak akrilik emülsiyonları ve su bazlı PU dispersiyonları karıştırılır. Daha iyi mekanik mukavemet, solvent ve kimyasal dayanımı ve tokluk PU kısmından elde edilirken; açık hava direnci ve düşük maliyet akrilik kısmından elde edilir. PU ve poliakrilatın (PA) sınırlı uyumluluğu nedeniyle, PU dispersiyonu ve akrilik emülsiyonunun doğrudan karıştırılması ile elde edilen filmler düşük kaliteli özelliklere sahiptirler. Akrilik emülsiyonunun ve PU dispersiyonunun fiziksel karışımına alternatif bir yaklaşım olarak adlandırılan “hibrit prosesi” su bazlı PU dispersiyonun varlığında akrilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonudur [48]. Su bazlı emülsiyonlarda üstün özellikler sağlamak amacıyla, çekirdek-kabuk tipi polimerizasyon teknikleri, çekirdekli emülsiyon polimerizasyonu ya da içi içe geçmiş ağ yapı gibi farklı hibrit emülsiyon polimerizasyonu teknikleri geliştirilmiş ve

kullanılmıştır [43]. PU-PA hibrit emülsiyonu partikül oluşumu Şekil 2.14.'de gösterilmiştir [49].



Şekil 2.14. Üretan/Akrilik tipi hibrit emülsiyonlarının hazırlanması [49]

PU ve PA fazlarının her ikisini de içeren emülsiyondan mükemmel özellikler göstermesi beklenmektedir [43]. PU-PA hibrit emülsiyonları özellikle plastik filmler olmak üzere, kaplama malzemelerindeki bağlayıcılar ve mürekkep endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [29].

2.4. Sol-Jel Prosesi

Sol-jel metodu metal alkoksit çözeltileri veya metal tuzları; nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması sonucunda solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir [26].

Kolloid, çok küçük olduğu için (~1-1000 nm) dispers fazda askıda kalan, yerçekimsel kuvvetler tarafından etkilenmeyen ve üzerine etkiyen hakim kuvvetlerin kısa-mesafeli kuvvetler (Van der Waals kuvvetleri ve yüzey yükleri) olduğu

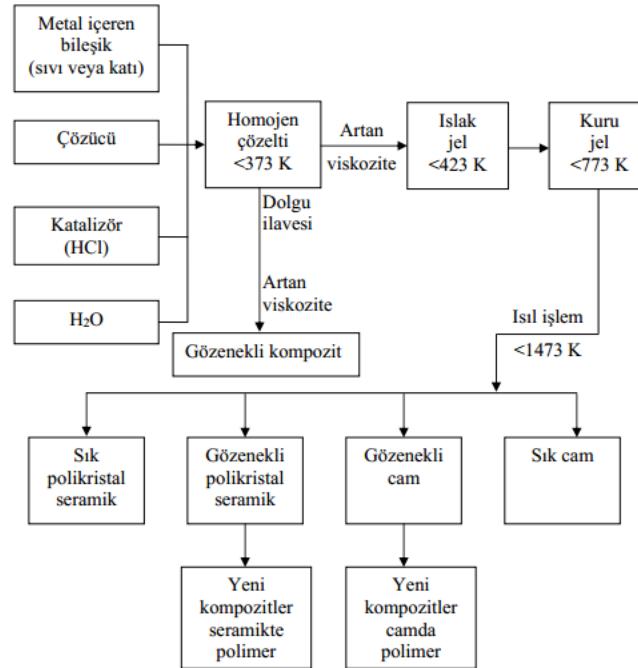
partiküllere verilen isimdir. Sol, katı parçacıkların bir sıvı içerisindeki koloidal süspansiyonudur. [21,22]. Jel, sıvı bileşen içeren iç yapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip durumdur. Bütün soller jel olmayabilir. Jel için önemli özellik en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır [23].

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır.

Sol- jel yöntemi sırasıyla;

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondensasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi basamaklarından oluşmaktadır [24].

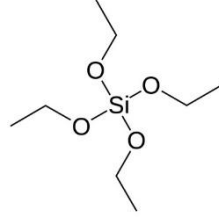
Sol-jel yönteminde öncelikle uygun başlangıç maddeleri kullanılarak çözelti elde edilir. Daha sonra, düşük sıcaklıkta gerçekleşen tepkimeler ile çözelti katı bir jele dönüşür. Jele uygulanan kurutma işlemi ile camsı yapı elde edilir. Şekil 2.15.'de sol-jel metodunun akış şeması verilmiştir [25].



Şekil 2.15. Sol-jel metodu [25]

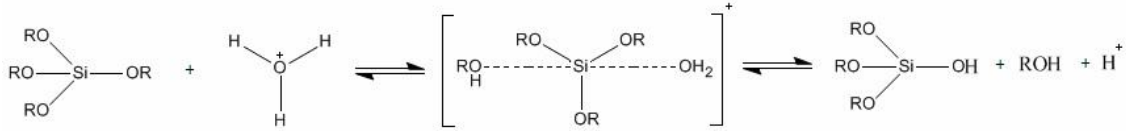
2.4.1. Tetraetoksisilan (TEOS)'ın sol-jel polimerizasyonu

Bu çalışmada bir metal alkoksit olan TEOS, sol-jel prosesi ile silikaya dönüştürülmüştür (Şekil 2.16.). TEOS'un kapalı formülü $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 'dur.



Şekil 2.16. TEOS

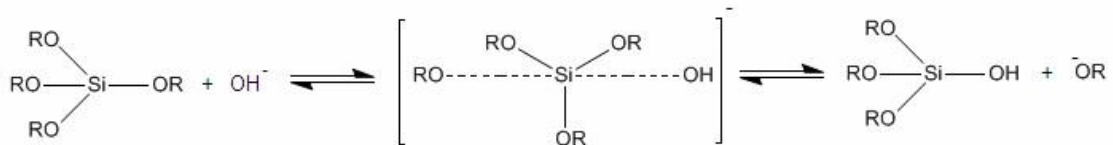
TEOS'un sol-jel polimerizasyonu hidroliz ve kondensasyonu polimerizasyonlarını içermektedir. Genellikle etanol içerisinde TEOS ve su karıştırıldığı zaman hidroliz reaksiyonu oluşur. Oluşan ara ürün, silanol adı verilen Si-OH gruplarını içerir. TEOS 'un tam hidrolizinin silisik asiti ($\text{Si}(\text{OH})_4$) oluşturması gerekirken silisik asit oluşmaz. Buna karşılık kondensasyonu reaksiyonu ile iki silanol (bir silanol ve bir etoksi grubu) birbirleri ile reaksiyona girerek köprüleme oksijenini ya da Si-O-Si siloksan grubunu oluştururlar. Su ya da etanol açığa çıkar (Şekil 2.17.).



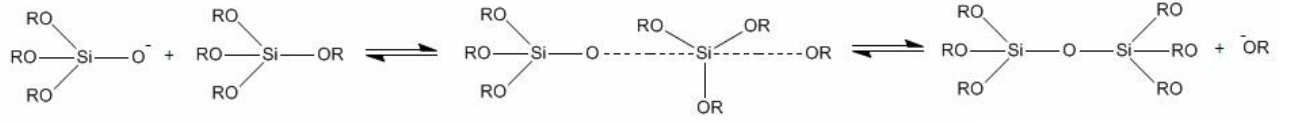
Asidik Şartlardaki Hidroliz Mekanizması



Asidik Şartlardaki Kondensasyon Mekanizması



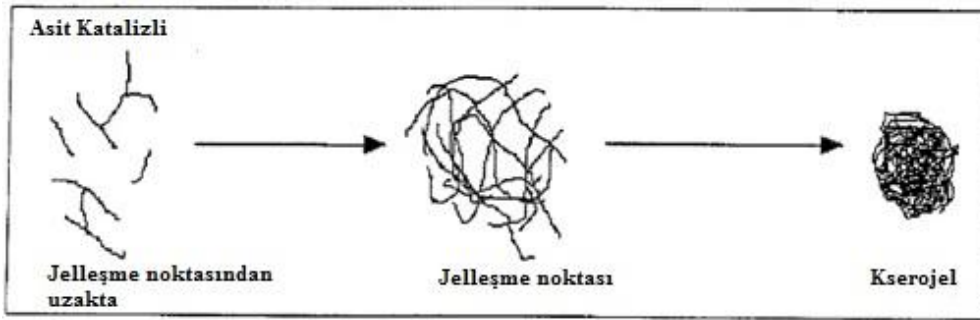
Bazik Şartlardaki Hidroliz Mekanizması



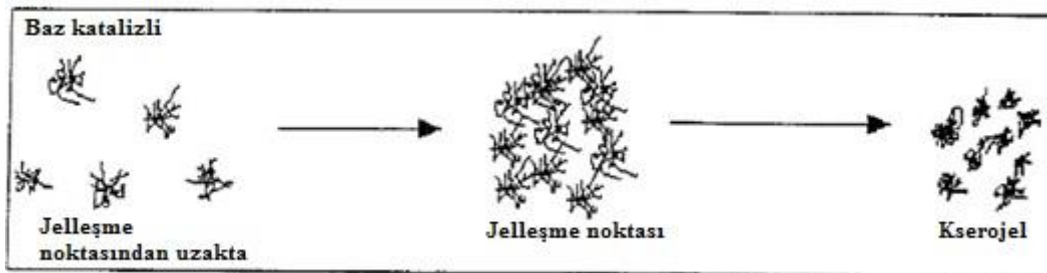
Bazik Şartlardaki Hidroliz Mekanizması

Şekil 2.17. Alkoksisilanlar için hidroliz ve kondensasyon mekanizmaları [27]

Asidik şartlarda (düşük pH seviyelerinde), molekül zincirleri birbirlerine dolanır ve jelleşme ile sonuçlanan ek dallanmalar oluştururlar (Şekil 2.18.). Bazik şartlar altında çok fazla dallanmış kümeler oluşur ve bu kümeler kurumadan birbirlerinin içine geçemezler böylelikle ayrık ayrık türler olarak davranırlar. Jelleşme kümelerin bağlanması ile gerçekleşir (Şekil 2.19). Zamanla kolloidal parçacıklar ve kondense olmuş silika türleri 3 boyutlu bir ağ oluşturmak için bağlanırlar. Jelleşmede vizkozite hızla artar, bunun sonucunda katı bir ürün oluşur. Sol-jel dönüşümünden sonra solvent fazı birbirine bağlı gözenek ağı tarafından kaldırılır. Eğer buharlaştırma gibi konvensiyonel bir kurutma ile kaldırılırsa xerojel (kserojel) oluşur [27].



Şekil 2.18. Asit katalizli hidroliz [27]



Şekil 2.19. Baz katalizli hidroliz [27]

2.4.2. Sol-jel yönteminin avantajları

- Sol-jel yöntemi hem materyallerin oksit bileşimlerine olanak sağlar hem de yeni hibrit organik- inorganik materyallerin üretimine izin verir [24].
- Yoğunlaşma dışındaki tüm basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar düşüktür, çoğunlukla oda sıcaklığına yakındır. Böylece enerji tasarrufu sağlanır, minimum buharlaşma kayıpları olur, minimum çevre kirlenmesi görülür, reaksiyon kabı ile reaksiyona uğramadığı için saflık düzeyi artar, faz ayrışması ve kristalizasyon oluşmaz [24,28].
- Çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği, düşük sıcaklıklarla ve sulu koşullarla kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Farklı üretim işlemlerini uygulamak mümkündür.
- Kaplanan filmin mikro yapısının kolaylıkla kontrol edilmesine olanak sağlar.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz.
- Kullanılan alet ve makine çok basittir [28].
- Çok çeşitli elementlerin katılımıyla yeni ve değişik türde bileşikler elde edilebilir.
- Ürünler yüksek saflıkta elde edilir. Ortamdan gelen safsızlıklar ve reaksiyon kabıyla etkileşim oldukça düşüktür. Bu özellikten dolayı optik ürünlerde önemli avantajlar sağlar.
- Polimerizasyon sırasında jel içinde değişik zincir uzunluğunda polimer moleküllerinin bulunması ve işlem sırasında bunların kısmen faz ayrımına uğramaları nedeniyle yapıda bileşim farklılığı göstermeden yapısal değişiklikler gösteren bölgelerin oluşabilmesi mümkündür [23].

2.4.3. Sol-jel yönteminin dezavantajları

- Ön başlangıç maddelerinin genellikle pahalı olması ve neme duyarlı olması
- Prosesin uzun zaman alması ve çok aşamalı olması. İşlem süresinin uzunluğu üretim miktarını kısıtlayıcı bir faktördür. Seri olarak malzeme üretmek ve kaplama yapmak çok zordur.
- Kullanılan organik hammaddelerin sağlığa zararlı olmaları uygulamalarda özel koruyucu tedbirler alınmasına neden olduğundan maliyet artar.

- Jel içinde kalan gözenekler, hidroksil iyonları (OH⁻) ve C atomları bazı özel amaçlı ürünlerde hataya neden olur.
- Üretilen tozların maliyetinin yüksek olması.
- Filmlerde çatlaklar yer alabilir.
- Filmlerde karbon çözeltisi kalır [23,24,28].

2.5. Literatür Araştırması

Hirose ve grubu tarafından yapılan çalışmada, sabunsuz emülsiyon polimerizasyonu teknikleri kullanılarak üç farklı çekirdek-kabuk tipi su bazlı poliüretan-akrilik hibrit emülsiyonları hazırlanmıştır. Bu emülsiyonun kabuk kısmı asılı karboksilik gruplar ve hidrazid uç grupları içeren poliüretan polimerlerden; çekirdek kısmı keton grupları içeren akrilik kopolimerden oluşmaktadır. Bu çalışmada özellikle çekirdek-kabuk morfolojisinin oluşumu, emülsiyon parçacıklarının boyutu ve dağılımı, kurutulmuş filmlerin yüzey özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Emülsiyon parçacıkları geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Akrilik-poliüretan (A-U) hibrit emülsiyon parçacıklarının çekirdek-kabuk oranları 50:50 ve 70:30 olarak incelenmiş ve sonuç olarak 50:50 çekirdek-kabuk oranlı A-U tipi hibrit emülsiyonun parçacık boyutu yaklaşık olarak 0,1 µm bulunurken; 70:30 çekirdek-kabuk oranlı A-U tipi hibrit emülsiyonun parçacık boyutunun daha büyük olduğu (yaklaşık 0,18 µm) TEM analizinde gözlenmiştir. A-U tipi hibrit emülsiyonlarının kurutulmuş filmlerinin yüzey özellikleri Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (ESCA) ve temas açısı ölçümleri kullanılarak incelenmiştir ve filmlerin yüzey tabakalarının poliüretan bileşenince zengin olduğu gözlenmiştir [29].

Wang ve grubu tarafından radikal çözelti kopolimerizasyonu tekniği kullanılarak poliester poliol, izoforondiizosiyanat, dimetilolpropiyonik asit ve farklı oranlarda hekzaflorobütilakrilat içeren bir dizi su bazlı florlu poliüretan-akrilat malzemeler hazırlanmıştır. Su bazlı florlu poliüretan-akrilat dispersiyonlarının fiziksel özellikleri, mekanik özellikleri, kimyasal dayanımı ve termal özellikleri incelenmiştir. Su bazlı dispersiyonların florlu akrilat içeriği arttıkça vizkozitelerinin (Pas) ve parçacık boyutlarının (nm) arttığı gözlenmiştir. Saf su bazlı poliüretan-akrilat lateks parçacıklarına florlu akrilat eklendikçe çekirdek-kabuk lateks parçacıkları olduğu gözlenmiştir. Saf su bazlı poliüretan-akrilat filmlerinin çekme mukavemeti, florlu

akrilat içeren su bazlı poliüretan-akrilat filmlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Florlu akrilat oranı arttıkça filmlerin çekme mukavemetinin ve sertliğinin arttığı gözlenmiştir. Filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde florlu akrilat içeriği arttıkça karanlık noktaların boyutlarının arttığı gözlenmiştir. Wang ve grubu elde edilen sonuçlardan yola çıkarak su bazlı florlu poliüretan-akrilat dispersiyonlarının kaplamalar, deri finışı, yapıştırıcılar, dolgu malzemeleri, plastik kaplamalar ve ahşap finışı gibi geniş uygulama alanında kullanılacağı sonucuna varmışlardır [52].

Shin ve grubu tarafından yapılan çalışmada, saf su bazlı poliüretan-akrilat emülsiyonları harici emülgatör kullanılmadan aseton metoduyla sentezlenmiştir. Su bazlı florlanmış poliüretan-akrilat emülsiyon serisi, sabit miktarda iyonik kısımlar içeren vinil gruplarıyla sonlanmış poliüretan prepolimer ve akrilat/perfloroalkil akrilat karışımından emülgatörsüz-solventsiz metotla radikal polimerizasyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen su bazlı florlu poliüretan-akrilatlar ağırlıkça %0, %10, %20, %30 ve %40 oranlarında akrilik monomer içermektedir. Shin ve grubu yaptıkları çalışmada, saf su bazlı poliüretan akrilat emülsiyonları / su bazlı florlu poliüretan akrilat hibrit emülsiyonları üzerinde toplam akrilat monomeri/perfloroalkil akrilat içeriğinin yüzey, termal ve mekanik özelliklerine nasıl etkisi olduğunu incelemişlerdir. Toplam akrilik monomer içeriği arttıkça, film örnekleri üzerinde emülsiyonun ortalama parçacık boyutu, kopma anındaki uzaması, ısıya dayanıklılık ve kristallenebilirliğinin arttığı gözlenmiştir. Diğer yandan toplam akrilik monomer içeriği arttıkça, film örnekleri üzerinde emülsiyonların vizkozitesi, kristallenme sırası, çekme mukavemeti, elastikiyet katsayısı, sertliği, suda şişmesi ve yüzey enerjisinin önemli derecede azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda Shin ve çalışma grubu hibrit malzemelerin bileşiminin ayarlanmasıyla bu çalışmalarda elde edilen hibrit malzemelerin camsı geçiş sıcaklığının ve mekanik özelliklerinin kolaylıkla kontrol edilebildiğini gözlemlemişlerdir [51].

Fu ve çalışma grubu lamine filmlerde kullanılan yüksek performanslı nano kompozit yapıştırıcılar sentezlemişlerdir. Yüksek performanslı nano kompozit yapıştırıcı, nano SiO₂/florlu su bazlı poliüretan nano kompozit emülsiyonundan çıkılarak sentezlenmiştir. Nanokompozit yapıştırıcının yapışma gücü, ıslanabilirlik, suya dayanımı ve ısıya dayanımı incelenmiştir. Saf su bazlı poliüretan ve nano

SiO₂/florlu su bazlı poliüretan nano kompozit emülsiyonunun (%15 oranında 2,2,3,4,4,4-hekzoflorobutilmetakrilat (HFBMA) içeren) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılmış ve saf su bazlı poliüretanın ($T_g=39,2$ °C), nano SiO₂/florlu su bazlı poliüretan nano kompozit emülsiyonuna ($T_g=34,6$ °C) göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir. Bunu nedeni olarak; çekirdekli emülsiyon polimerizasyonu sırasında florlu akrilatta bulunan C=C gruplarının PU zincirleri ile reaksiyona girmesi ve kimyasal bağların oluşması nedeniyle çekirdek kısımlar ve kabuk kısımların birbirleriyle uyumları sonucunda gelişmiş olduğu düşünülmüştür. Nano SiO₂/florlu su bazlı poliüretan nano kompozit emülsiyonlarının yüzey gerilimi temas açısı gonyometresi ile 25 °C sıcaklıkta asılı-damla (pendant-drop) metodu kullanılarak ölçülmüştür. Nanokompozit emülsiyonlarının yüzey gerilimi üzerinde HFBMA oranının etkisi araştırılmıştır. HFBMA içermeyen nanokompozit emülsiyonlarının en yüksek yüzey gerilimine sahip oldukları gözlenmiştir. Nanokompozit emülsiyonlara HFBMA ilave edildikçe, emülsiyonların yüzey geriliminin azaldığı sonucuna varılmıştır. HFBMA içeriğinin, nano SiO₂/florlu su bazlı poliüretan nano kompozit filmlerin suda şişmesine etkisi de araştırılmıştır. HFBMA içeriği arttıkça nanokompozit filmlerin suda şişmesinden etkileyici bir şekilde azalma olduğu görülmüştür (%19,8'den %5,1'e düşmüştür). Bu da nanokompozit filmlerin su direncinin arttığını kanıtlamaktadır. Deneysel sonuçlar; nanokompozit yapıştırıcıların ıslanma davranışı, suya dayanım ve termal kararlılığını, geliştirilmiş yapışma mukavemeti için önemli faktörler olduğunu göstermiştir [53].

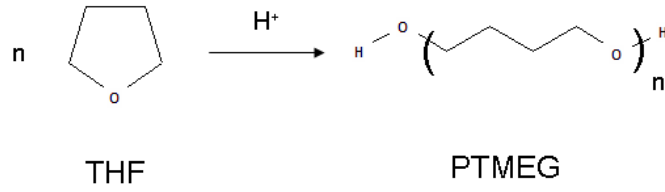
Wu ve grubu, su bazlı poliüretan ve florlanmış polimetakrilat (FPMA) ve yüksek hidrofobik silika (SiO₂) içeren FPMA/su bazlı poliüretan hibrit filmlerin mekanik ve yüzey özelliklerini araştırmışlardır. Hibrit filmlerin mekanik özellikleri ve su dayanımlarının her ikisi de önemli ölçüde geliştirilmiştir. Yapılan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) testlerine göre, hibrit filmlerin yüzeylerinin kayda değer florca zenginleştikleri gözlenmiştir. Hibrit filmlere çekme uzama testleri yapıldığında, dodekafloheptil metakrilat (FMA) ve SiO₂ ilavesinden sonra örneklerin kopma anındaki uzamasının açıkça azaldığı, ancak gerilme mukavemetinin FPMA'sız ve SiO₂'siz filmlerle karşılaştırıldığında önemli derecede arttığı gözlenmiştir. Reaktif ve yüksek hidrofobik SiO₂'nin eklenmesinden sonra nano ve mikronun altında papillerle kaplı mikro boyutta çizgi şeklinde kırışıklıklar yüzey sertliğinin artmasına

neden olmuştur. Yüksek hidrofobikliğin, kayda değer flor zenginleştirilmesi ve sert yapıların kombinasyonunun oluşturduğu gözlenmiştir. FMA'nın eklenmesi ve reaktif SiO₂'den oluşan çapraz bağlı yapı nedeniyle mekanik özellikler önemli derecede arttırılmıştır. Wu ve çalışma grubu, geliştirildikleri hidrofobiklik ve mekanik özellikler ile su bazlı poliüretanların geniş uygulama alanında kullanılacağını belirtmişlerdir [54].

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

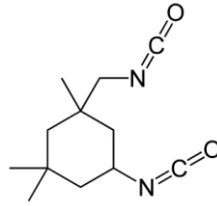
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Poli (tetrametilen eter) glikol (PTMEG): PU sentezinde başlangıç monomeri olarak kullanılmıştır. Poliüretanın yumuşak segmentini oluşturacaktır. Tetrahidrofuranın asit katalizli polimerizasyonu sonucu elde edilir. Aldrich firmasından temin edildi.



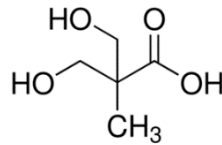
Şekil 3.1. PTMEG sentezi

Izoforon diizosiyanat (IPDI): PU sentezinde başlangıç monomeri olarak kullanılmıştır. Poliüretanın sert segmentini oluşturacaktır. Alfa Aesar firmasından temin edildi.



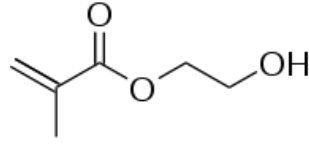
Şekil 3.2. IPDI

Dimetilolpropiyonik asit (DMPA): Zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.



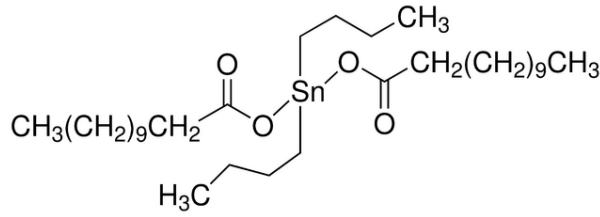
Şekil 3.3. DMPA

2- Hidroksietil metakrilat (HEMA): PU uç gruplarının -COOH grupları ile sonlanması amacıyla kullanılmıştır. Aldrich firmasından temin edildi.



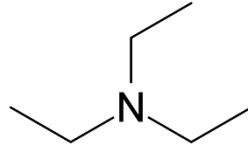
Şekil 3.4. HEMA

Dibütil Kalay Dilaurat (DBTDL): Reaksiyon hızını arttırıp, sıcaklığı düşüren organometalik katalizördür. Aldrich firmasından temin edildi.



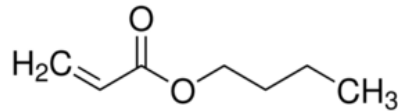
Şekil 3.5. DBTDL

Trietilamin (TEA): Sistemi nötralleştirmek amacı ile kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edildi.



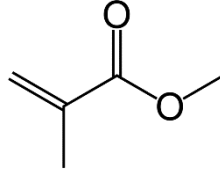
Şekil 3.6. TEA

Bütil Akrilat (BA): PU çekirdeğinin etrafını akrilik esaslı kabuk oluşturmak için sisteme eklendi. Aldrich firmasından temin edildi.



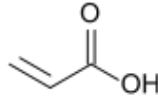
Şekil 3.7. BA

Metil Metakrilat (MMA): PU çekirdeğinin etrafını akrilik esaslı kabuk oluşturmak için sisteme eklendi. Aldrich firmasından temin edildi.



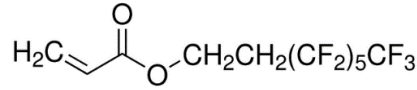
Şekil 3.8. MMA

Akrilik asit: PU çekirdeğinin etrafını akrilik esaslı kabuk oluşturmak için sisteme eklendi. Kayalar Kimya San. Ve Tic. A.Ş firmasından temin edildi.



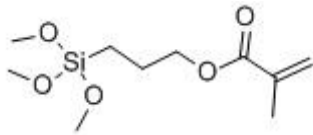
Şekil 3.9. Akrilik Asit

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 -Tridekaflorooktil akrilat (FA): PU çekirdeğinin etrafını akrilik esaslı kabuk oluşturmak için sisteme eklendi. Aldrich firmasından temin edildi.



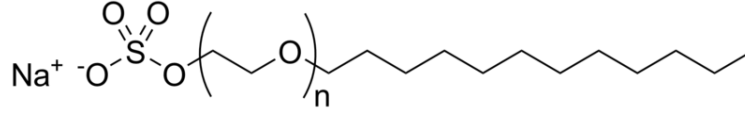
Şekil 3.10. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 –Tridekaflorooktil akrilat

3- Metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTMS): Akrilik kabukla sol-jel sisteminin uyumunu arttırmak için birleştirme ajanı olarak sisteme eklenmiştir. Sigma firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.11. MPTMS

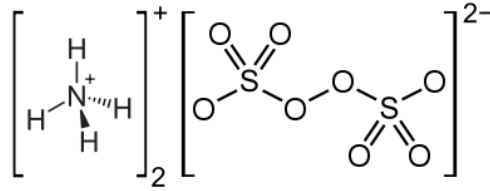
Sodyum Lauril Eter Sülfat (SLES): Anyonik yüzey aktif malzemedir. Poliüretan reçinenin suda dispers olmasını sağlamıştır. Sasol firmasından temin edildi.



Şekil 3.12. SLES

Lialet 125-7: Noniyonik yüzey aktif malzemedir. C₁₂–C₁₅ alkollü poli(etilen glikol) eterleri (7 EO) yapısındadır. Poliüretan reçinenin suda dispers olmasını sağlamıştır. Sasol firmasından temin edildi.

Amonyum persülfat (APS): İnorganik bileşiktir. Başlatıcı olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.



Şekil 3.13. APS

Tetrametilortosilikat (TEOS): İnorganik partikül sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. %98 saflıktaki bileşik Merck firmasından temin edildi.

Diğer kimyasallar: Deneysel çalışmalar sırasında çeşitli amaçlarla sodyum bikarbonat, etanol, amonyak, N-metil pirolidon (NMP) ve N₂ gazı gibi kimyasallar kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları

Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

Hazırlanan polimerlerin fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektrofotometre kullanılarak yapıldı. Spektrumlar Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Perkin Elmer STA 6000 model TGA cihazı kullanılarak hazırlanan polimerik malzemelerin termooksidatif kararlılıkları ölçülmüştür. Ölçümler hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla 30 °C-750 °C sıcaklıkları arasında yapılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak sentezlenen hibrit kaplama malzemelerinin termal geçiş sıcaklıkları belirlendi. DSC analizleri alüminyum kapsüllerin içine yaklaşık 8-13 mg arası sentezlenen hibrit kaplama malzemesinden konulup kapsüller kapatıldıktan sonra 30 °C-400 °C arasında 20 °C/dakika hızla ısıtılarak gerçekleştirildi. 400 °C’ de 10 dakika bekletilen malzemeler daha sonra termal geçmişlerinin silinmesi için şok soğutuldu. Sonra 10 °C/dakika hızla 400 °C’ ye ısıtılarak camı geçiş sıcaklıkları belirlendi. Tg değeri olarak endoterm pikinin orta noktası alındı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) (SEM)

Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak hazırlanmış polimerik malzemelerin morfolojileri ve partikül boyutları analiz edilmiştir. Örnekler sıvı azot altında kırıldıktan sonra kırık yüzeylerin platin ile kaplanmasıyla SEM analizine hazırlandı.

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı

Hazırlanan polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Z010 model Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı.

Optik Özellikler

Hazırlanan filmlerin optik özellikleri UV-Transmitans ölçümleri ile 300-800 nm arasında Shimadzu markalı UV-2450 UV-VIS spektrofotometresi ile gerçekleştirildi.

3.3. Sol-Jel Sisteminin Hazırlanması

Sol-jel sistemi, TEOS'un etanol, su ve amonyum katalizörlüğü varlığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlandı. Bunun için ilk olarak damlatma hunisi, geri soğutucu ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış üç boyunlu 250 ml'lik balona oda sıcaklığında, kullanılacak etanolün yarısı (82,5 mmol) yüklendi. Ardından TEOS (10 mmol) damla damla ilave edildi. Bu şekilde 400 rpm hızla balonun ağzı kapalı olarak karıştırıldı. Sıcaklık yavaşça 50 °C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 10 mmol amonyak, 30 mmol su ve etanolün diğer yarısı (82,5 mmol) damlatma hunisinden yavaşça ilave edildi. Damlatmanın ardından sabit sıcaklıkta 19 saat karıştırıldı. Sol-jel sisteminin hazırlanmasında Tablo 3.3'de verilen formülasyon kullanılmıştır.

Tablo 3.3. Sol-Jel formülasyonu

	Formülasyon
TEOS	10 mmol
C ₂ H ₅ OH	165 mmol
H ₂ O	30 mmol
NH ₃	10 mmol

3.4. Poliüretan Sentezi

Poliüretan sentezi neme karşı hassas olduğu için deneyde kullanılacak malzemeler hızlı azot akışı altında Bunsen alevi ile ısıtılarak kurutuldu. PU sentezinde kullanılacak DMPA vakum etüvünde 80 °C sıcaklıkta bir gün süreyle kurutuldu. PU sentezi için azot girişi, damlatma hunisi ve geri soğutucu ile donatılmış 100 ml'lik üç boyunlu cam balon kullanıldı.

İlk olarak üç boyunlu balona vakum pompası aparatı takılarak azot atmosferi altında 0,02 mol PTMEG konularak 16 saat süreyle 55 °C sıcaklıkta kurutuldu. Ertesi gün vakum pompası aparatı çıkarılarak yerine damlatma hunisi takıldı ve 0,02 mol PTMEG ile dolu balona damlatma hunisi yardımıyla 1 saat boyunca 55 °C sıcaklıkta, 0,112 mol IPDI ilave edildi. Sıcaklık reaksiyon sırasında kademeli olarak 75°C'ye çıkarıldı. 1 saat sonunda 0,05 mol DMPA 0,3 mol NMP içinde çözüldükten sonra

sisteme yarım saat içinde damla damla ilave edildi. Bu işlemin sonunda 1 ml DBTDL sisteme eklenerek 75 °C'de 2 saat karıştırıldı.

Daha sonra sistemin sıcaklığı 75 °C'den 55 °C'ye indirildi. Sisteme 0,156 mol HEMA yavaş yavaş ilave edildi, 2 saat karıştırıldı. Sistemden alınan örnekden FT-IR spektrumu alındı, -NCO pikinin kaybolduğu gözlemlendi. Böylece, 34,6 gr PU reçine sentezlendi. PU sentezi sırasında kullanılan düzenek Şekil 3.14.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. PU sentezi için kullanılan düzenek

3.5. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik Hibrit Emülsiyon Sentezi

Sentezlenen PU reçine üçe bölündü. PU reçinenin 1/3'ü ile 1 gr FA, 1/3'ü ile 2 gr FA ve geri kalan kısmında FA kullanmadan PU/Akrilik emülsiyon hazırlandı ve flor katkısının son ürün özelliklerine etkisi incelendi. Bu reaksiyon için damlatma hunisi, geri soğutucu, mekanik karıştırıcı ve azot girişi ile donatılmış dört boyunlu cam reaktör kullanıldı.

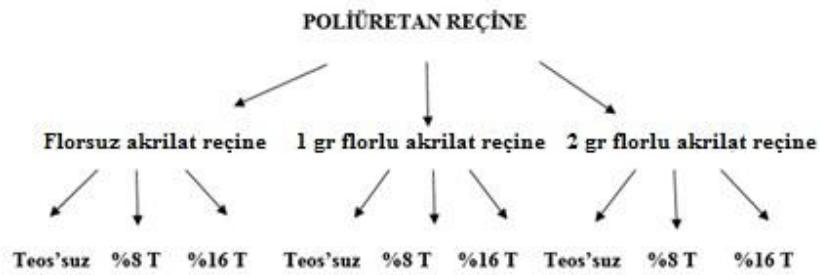
Reaktöre alınan 11,5 gr PU reçinenin sıcaklığı 50 °C'ye getirildi ve 0,05 mol TEA ile nötralize edildi. Sistemin sıcaklığı 40°C'ye düşürüldü. Damlatma hunisi yardımıyla sisteme sırasıyla 8 gr MMA, 8 gr BA, 0,027 gr akrilik asit ve 0,533 gr

MPTMS ilave edilerek, yarım saat karıştırıldı. (Reaksiyonun bu kısımda FA kullanılmamıştır, reçinenin geri kalan 1/3'lük kısmına 1 gr FA, diğer 1/3 'lük kısmına 2 gr FA ilave edilmiştir).

88 gr saf suyun içine 3,2 gr SLES (anyonik) ve 1,6 gr Lialet 125-7 (non-iyonik) ilave edilerek karıştırıldı. Yüzey aktif içeren saf su damlatma hunisi yardımı sabit hızda sisteme yavaş yavaş eklenerek 500 rpm'de mekanik karıştırıcı ile 40 °C'de karıştırıldı. %5'lik NaHCO₃ (8 ml) sisteme ilave edilerek, sıcaklık 80 °C'ye yükseltildi. %10'luk APS çözeltisinin (4,8 gr) 1/3 'ü hemen, geri kalan 2/3 'ü sisteme damla damla 2 saat boyunca ilave edildi. Sistem 500 rpm'de 80 °C sıcaklıkta sabaha kadar karıştırıldı. Böylece, su bazlı poliüretan / akrilik hibrit emülsiyonu sentezlendi.

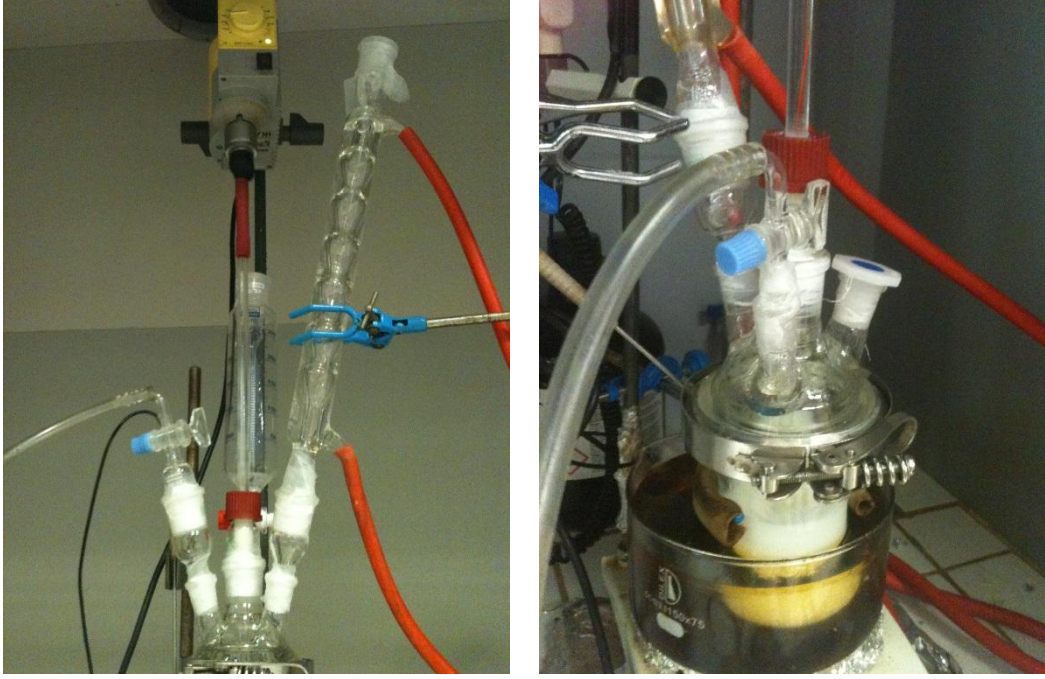
3.6. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Emülsiyon Sentezi

Florsuz, 1 gr florlu ve 2 gr florlu akrilat içeren PU/PA hibrit emülsiyonlarının herbiri üçe bölünerek 1/3 'üne %8 oranında, 1/3 'üne %16 oranında sol-jel formülasyon ilave edilmiştir, geri kalan 1/3'lük kısmına ise sol-jel ilave edilmemiştir. Şekil 3.15.'de formülasyon şemasının özeti verilmiştir. Sol-jel eklenmiş hibrit emülsiyon azot atmosferi altında, 90 °C sıcaklıkta, 500 rpm hızda 2 saat karıştırılarak, su bazlı poliüretan / akrilik/ silika hibrit emülsiyonlar hazırlandı.



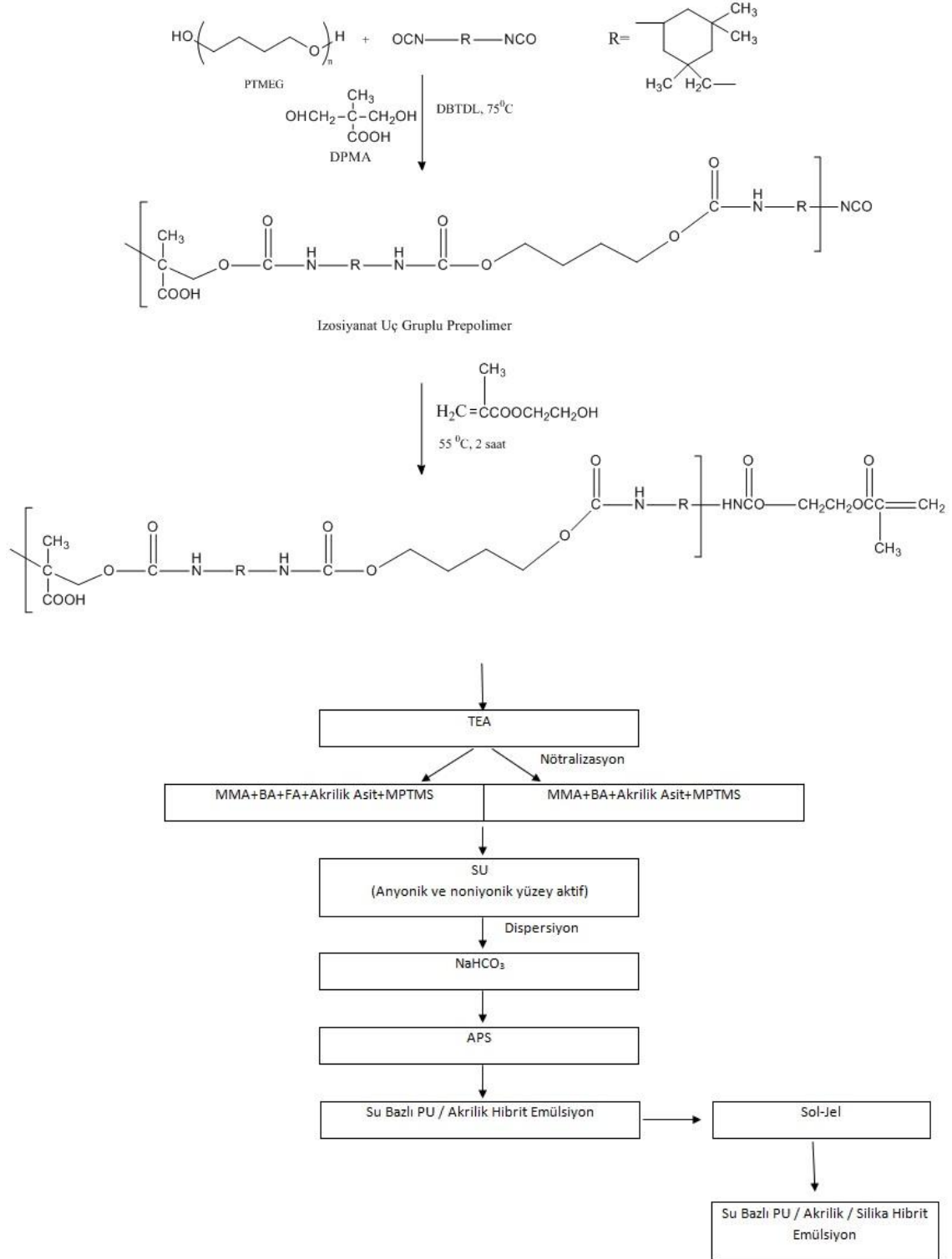
Şekil 3.15. Formülasyon şeması

Su bazlı poliüretan / akrilik / silika sentezinde kullanılan düzenek Şekil 3.16. 'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit emülsiyon sentezinde kullanılan düzenek

Su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit emülsiyonlar Şekil 3.17.'de gösterilen reaksiyon şemasına göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.17. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Emülsiyonlarının Sentez Mekanizması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit emülsiyonları ve bu emülsiyonların serbest filmleri hazırlandı. İlk olarak poliüretan yukarıdaki bölümde anlatıldığı gibi poliüretan reçine sentezlendi. Daha sonra sentezlenen PU reçineye çeşitli akrilik monomerler katılarak suda dispers edilmesi sağlandı ve su bazlı poliüretan / akrilik emülsiyon sentezlendi. PU reçineye eklenen BA, MMA ve akrilik asit oranları sabit tutulurken, yalnızca FA oranı arttırılarak florun film özelliklerine etkisi incelendi. Oluşan 3 farklı su bazlı PU / akrilik emülsiyona daha sonra sol-jel ilave edildi ve bu şekilde su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit emülsiyonları sentezlendi ve bunların serbest filmleri hazırlandı. Sol-jel katkısının son ürüne etkisinin incelenmesi için 2 farklı oranda sol-jel içeren filmler hazırlandı. Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi toplamda 9 farklı örnek sentezlendi.

Tablo 4.1. Hibrit filmlerin formülasyonları

Örnek Kodu	FA (gr)	Sol-Jel (%)
H0FA0T	-	-
H0FA1T	-	8
H0FA2T	-	16
H1FA0T	1	-
H1FA1T	1	8
H1FA2T	1	16
H2FA0T	2	-
H2FA1T	2	8
H2FA2T	2	16

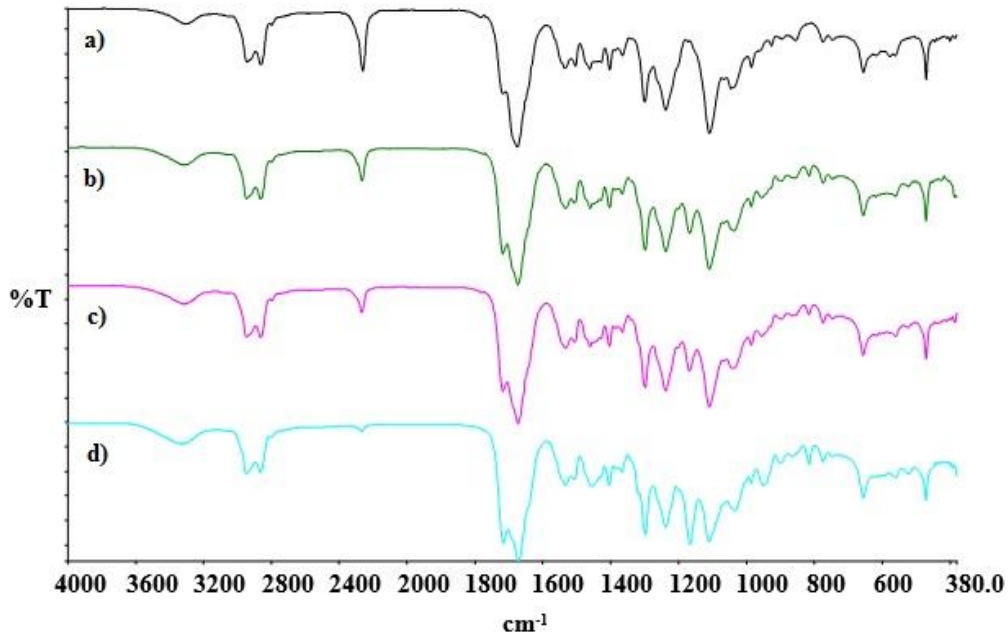
4.1. FT-IR Analizi

4.1.1. Poliüretan reçinenin karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen PU reçinenin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrofotometre ile yapıldı. Şekil 4.2.'de hibrit emülsiyonların eldesinde kullanılan PU'nun ATR-FTIR spektrumları verilmiştir. Literatürde yer alan verilere göre hazırlanan Tablo 4.1.'de ise, poliester bazlı PU'ya ait fonksiyonel grupların karakteristik pik verdiği frekanslar verilmiştir [55].

Şekil 4.2.'de PU reçine için verilen spektrum incelendiğinde; 3320 cm^{-1} 'de N-H bandında oluşan H bağlarının gerilmesi nedeniyle karakteristik absorpsiyon piki,

HEMA ilavesinden önce (a) reaksiyona girmeyen $-NCO$ gruplarına ait 2271 cm^{-1} 'de görülen asimetric titreşim bandının, HEMA ilavesinden sonra zamanla yok denecek kadar azaldığı tespit edilmiştir (d). 2940 cm^{-1} 'de simetrik $-CH_2$, $2890-2921\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetric $-CH_2$, 1729 cm^{-1} 'de $-C=O$, 1114 cm^{-1} 'de asimetric $C-O-C$, 1530 cm^{-1} 'de $C-N$ gerilmelerinden ve $N-H$ eğilmesinden kaynaklanan karakteristik pikler görülmüştür. b), c) ve d) örneklerinin spektrumlarında 810 cm^{-1} 'de akrilat grubundan gelen $C=C$ absorpsiyon bantları gözlenmiştir. 1635 cm^{-1} 'deki çift bağ piki şiddeti düşük olduğu ve ürean $C=O$ bandı ile örtüştüğü için Şekil 4.1.'de verilen spektrada görülememiştir.



Şekil 4.1. PU reçinenin FT-IR spektrası

- a) HEMA ilavesinden önce PU b) HEMA ilavesinden 1 saat sonra PU reçine c) HEMA ilavesinden 2 saat sonra PU reçine d) HEMA ile sonlanmış PU reçine

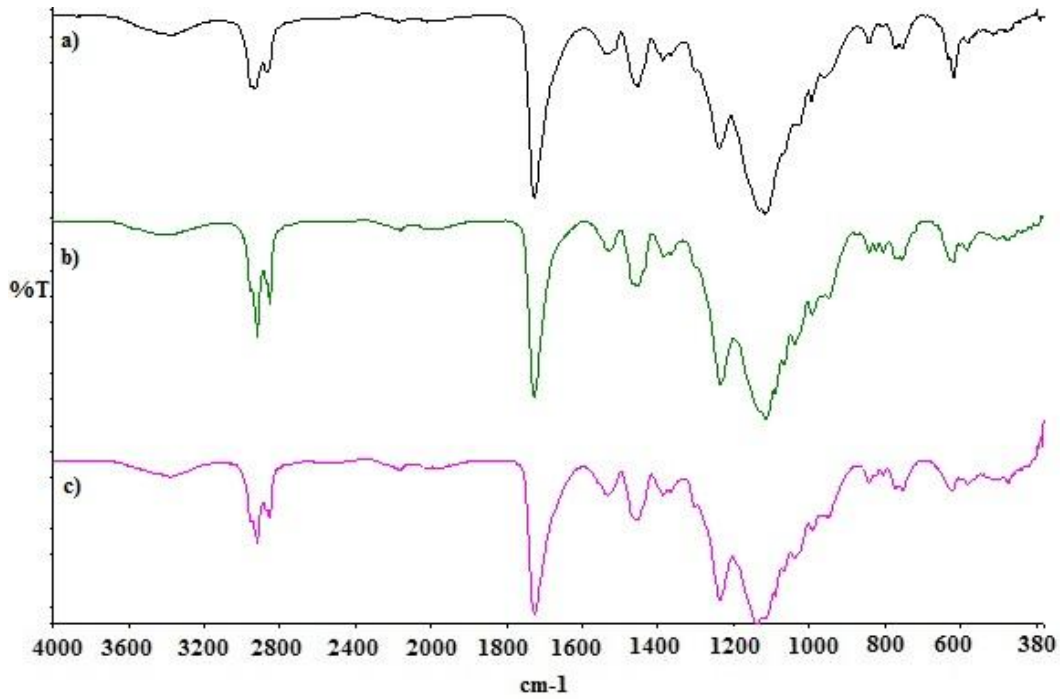
Şekil 4.1. ve Tablo 4.2. karşılaştırıldığında, PU reçinenin tüm piklerinin literatürdeki verilerle uyumlu olduğu da görülmüştür.

Tablo 4.2. Poliüretanın FT-IR pikleri [55]

Fonksiyonel Grup	Frekans (cm^{-1})	Pik Kuvveti
-NH Gerilmesi (Serbest)	3420	Zayıf/Omuz Şeklinde
-NH Gerilmesi (Hidrojen Bağlı)	3320	Kuvvetli
-CH ₃ Asimetrik Gerilmesi	2960	Kuvvetli
-CH ₂ Simetrik Gerilmesi	2890-2860	Orta/Omuz Şeklinde
C=O Gerilmesi (Serbest)	1740-1690	Çok Kuvvetli
C=O Gerilmesi (Hidrojen Bağlı)	1700-1725	Zayıf /Omuz Şeklinde
C=C Gerilmesi (Benzen Halkası)	1600	Kuvvetli
N-H Gerilmesi ve C-N Gerilmesi	1530	Çok Kuvvetli
-CH ₂ Eğilme	1500-1432	Zayıf
C-C Gerilmesi (Benzen Halkası)	1410	Kuvvetli
-CH ₃ Sallanma	1360	Orta
N-H Eğilme + C-N Gerilme + C-H Eğilme	1310	Kuvvetli
-CH ₂ Sallanma + C-O-C Gerilme	1250	Kuvvetli/Omuz Şeklinde
N-H Eğilme + C-N Gerilme	1225	Kuvvetli
C-O-C Gerilme (ester)	1180	Kuvvetli
C-H Eğilme (Benzen Halkası)	1020-820	Zayıf

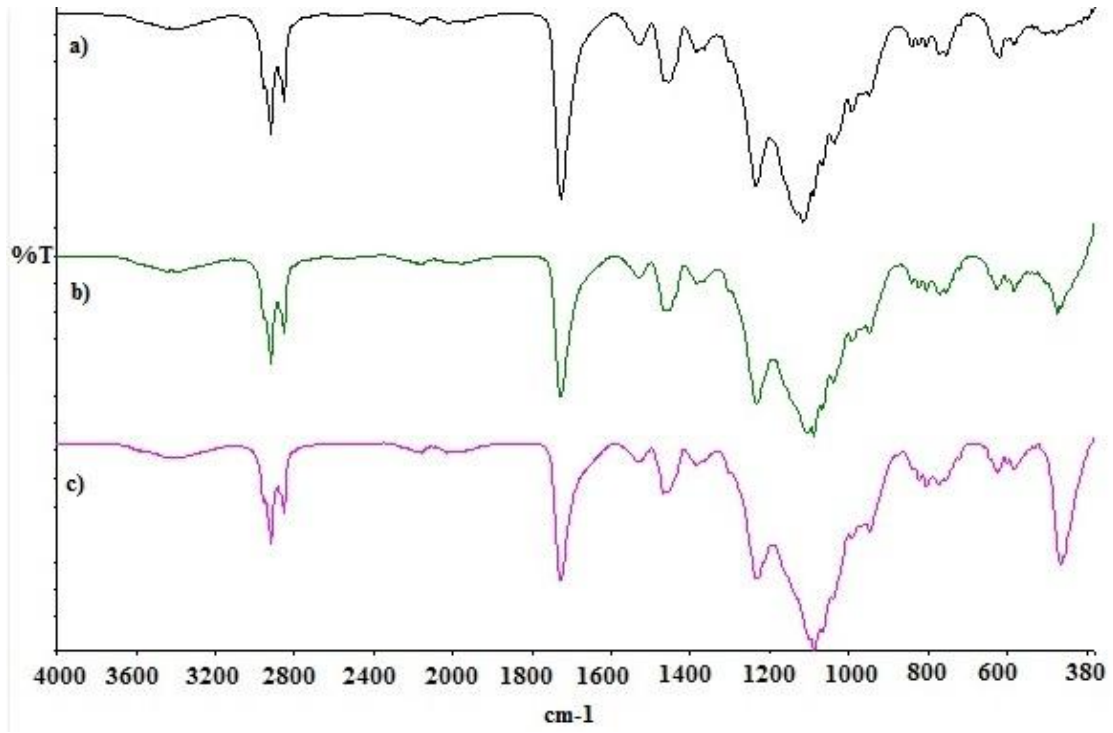
4.1.2. Su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit kaplamalarının karakterizasyonu

Şekil 4.2.'de sentezlenen H0FA0T, H0FA1T ve H0FA2T örneklerinin ATR-FTIR spektrumlarının karşılaştırması verilmiştir. Üç örnekte de 3320 cm^{-1} 'de N-H bandında oluşan H bağlarının gerilmesi nedeniyle karakteristik absorpsiyon piki görülmektedir. 2940 cm^{-1} 'de simetrik $-\text{CH}_2$, $2890\text{--}2921\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik $-\text{CH}_2$, 1729 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$, 1530 cm^{-1} 'de C-N gerilmelerinden ve N-H eğilmesinden kaynaklanan karakteristik pikler görülmektedir. H0FA1T (b) ve H0FA2T (c) örnekleri, H0FA0T (a) örneğinden farklı olarak sırasıyla %8 ve %16 oranlarında sol-jel içermektedir. 1260 cm^{-1} 'de Si-CH₃, 1039 ve 1192 cm^{-1} 'de Si-O-Si piki, Silika içeriğinin artması sonucunda 825 cm^{-1} 'de (CH₃-Si) absorpsiyon pikleri görülmektedir.

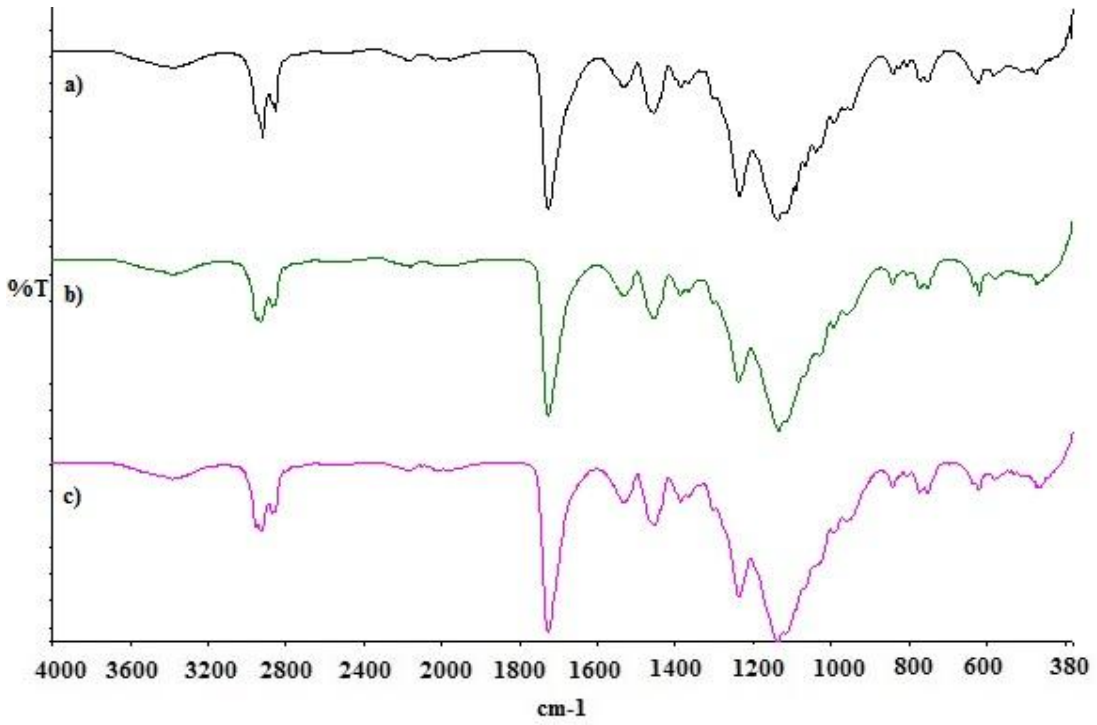


Şekil 4.2. a) H0FA0T, b) H0FA1T ve c) H0FA2T örneklerinin FTIR spektrası

Şekil 4.3.'te sentezlenen H1FA0T, H1FA1T ve H1FA2T, şekil 4.4.'de H2FA0T, H2FA1T ve H2FA2T örneklerinin ATR-FTIR spektrumlarının karşılaştırması verilmiştir ve spektrumu verilen tüm örnekler FA içermektedir. $1206\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CF}_3$, $1158\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CF}_2$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanan ve 656 cm^{-1} - 701 cm^{-1} 'de yine $-\text{CF}_3$ titreşim kombinasyonundan kaynaklanan pikler yapıdaki diğer piklerle çakışmaktadır ve bu nedenle tespit edilememektedirler.



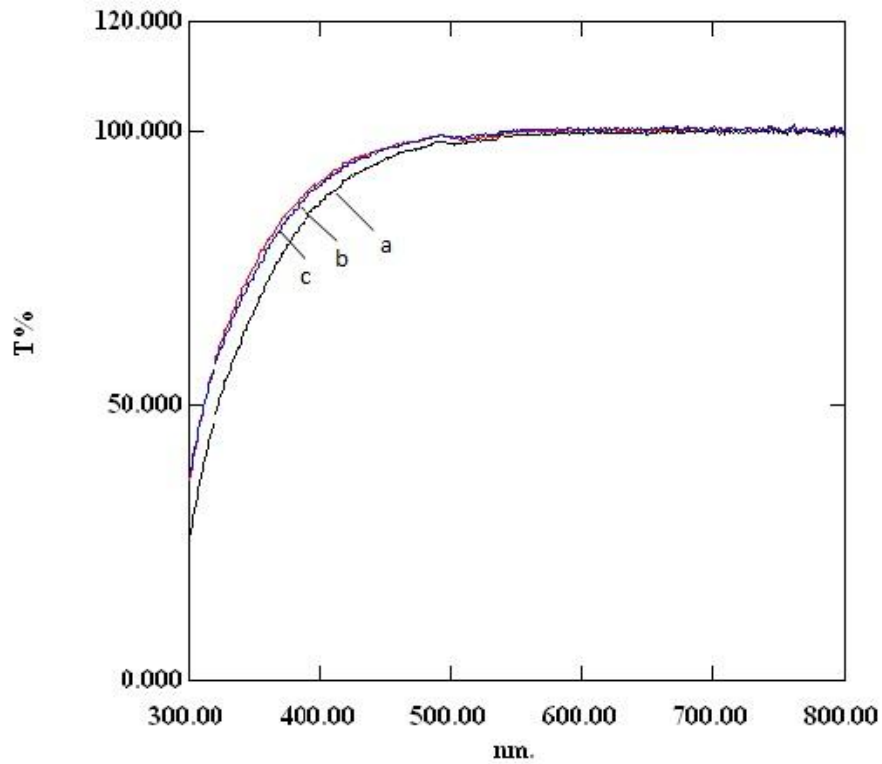
Şekil 4.3. a) H1FA0T, b) H1FA1T ve c) H1FA2T örneklerinin FTIR spektrası



Şekil 4.4. a) H2FA0T, b) H2FA1T ve c) H2FA2T örneklerinin FTIR spektrası

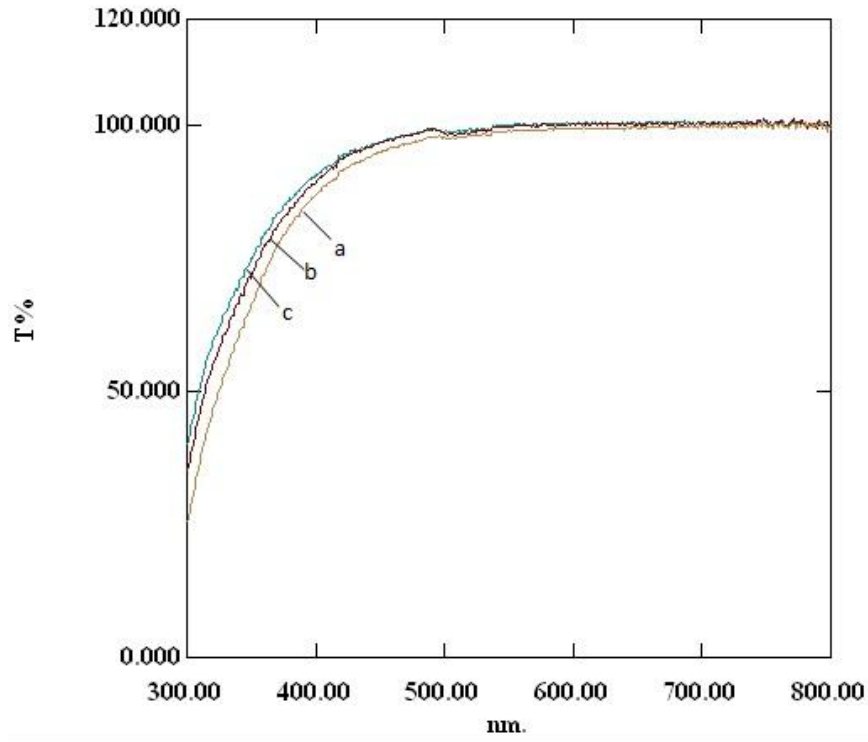
4.2. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin UV Geçirgenlikleri

Hibrit kaplamaların optik özellikleri 300-800 nm arasındaki % geçirgenlik ölçümleri ile belirlendi. Bütün örneklerin ışık geçirgenliğinin çok yüksek (~%100) olduğu görüldü. 500 nm'den düşük dalga boyunda ışık geçirgenliklerinde düşüş olduğu gözlemlendi.

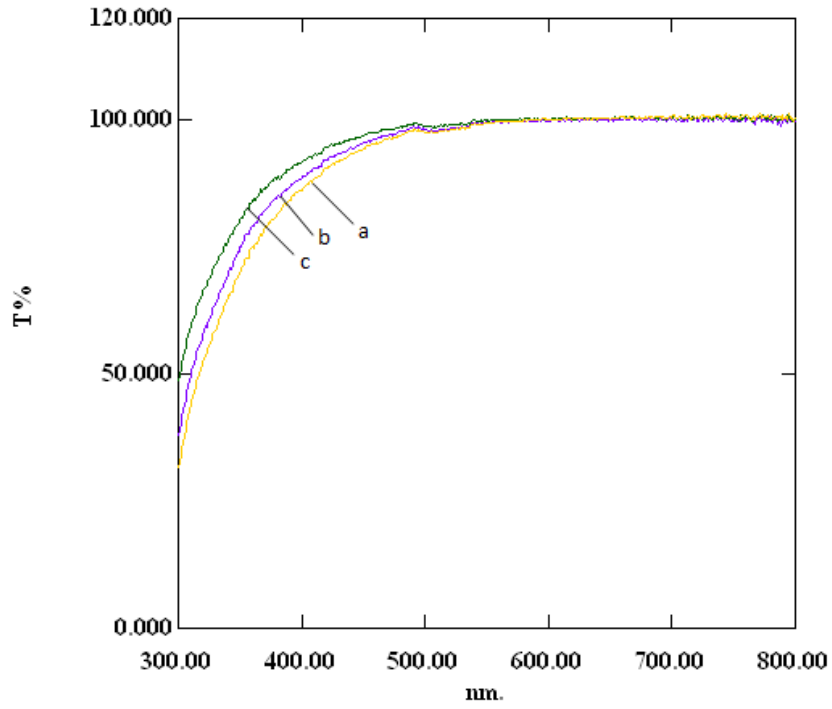


Şekil 4.5. a) H0FA0T, b) H0FA1T ve c) H0FA2T örneklerinin %UV-geçirgenlikleri

Şekil 4.5. ve Tablo 4.3. incelendiğinde sol-jel içeriğinin artmasıyla % UV geçirgenliğinin arttığı söylenebilir. Aynı şekilde Şekil 4.6. ve Şekil 4.7. ile Tablo 4.3. incelendiğinde aynı şekilde sol-jel içeriğinin artması ile % geçirgenlik artmıştır. Flor içeren filmler florsuz filmlerle karşılaştırıldıklarında 400 nm 'de % geçirgenliklerinde çok fark olmadığı için florun % geçirgenliğe etkisinin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.6. a) H1FA0T, b) H1FA1T ve c) H1FA2T örneklerinin %UV-geçirgenlikleri



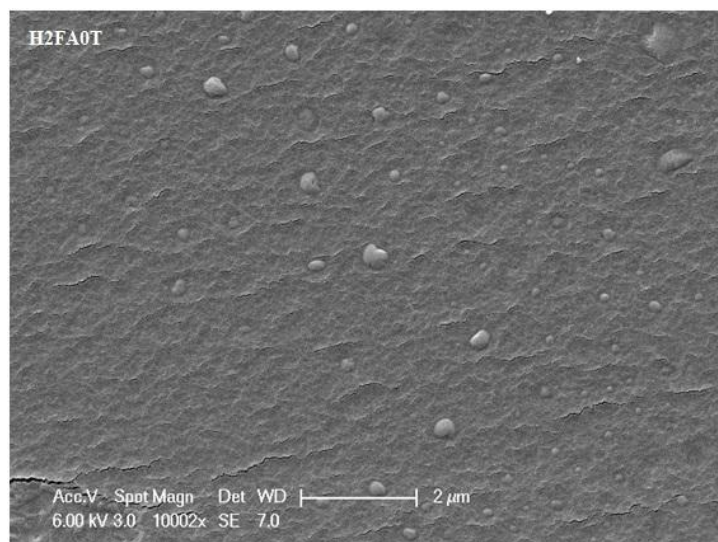
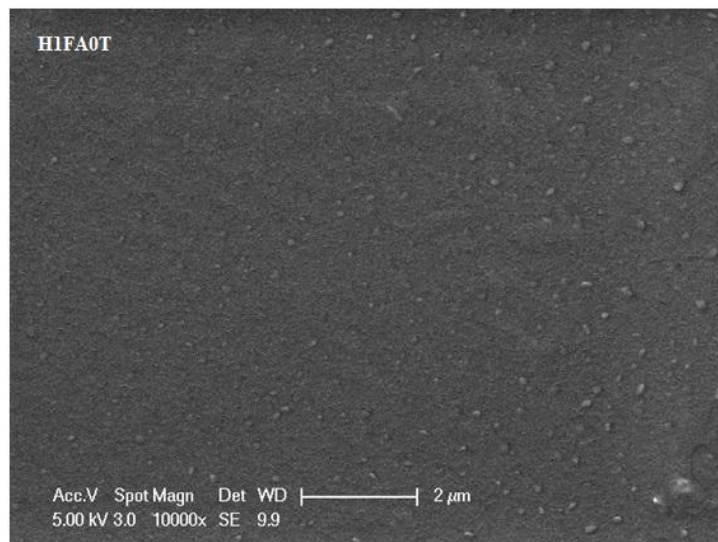
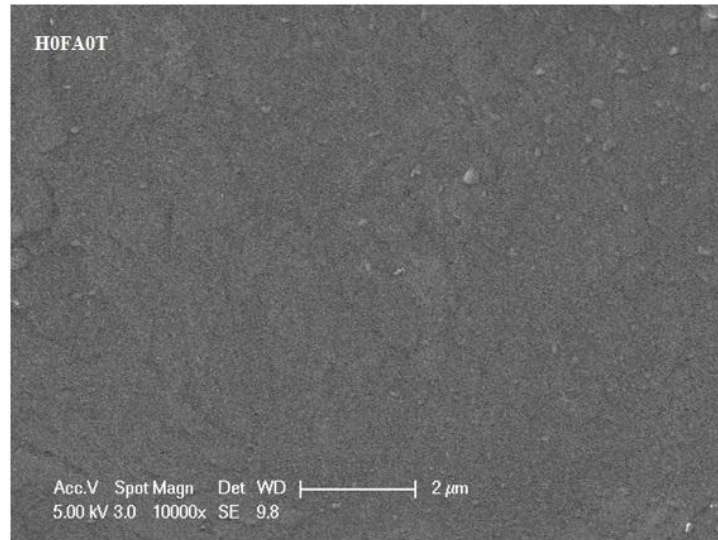
Şekil 4.7. a) H2FA0T, b) H2FA1T ve c) H2FA2T örneklerinin %UV-geçirgenlikleri

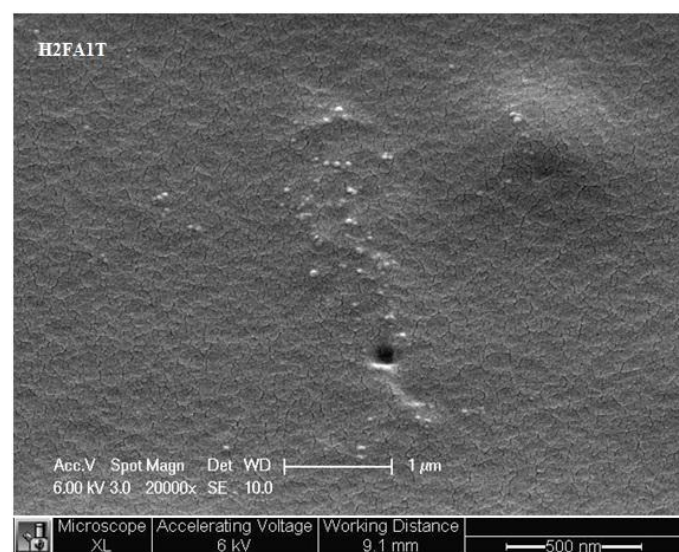
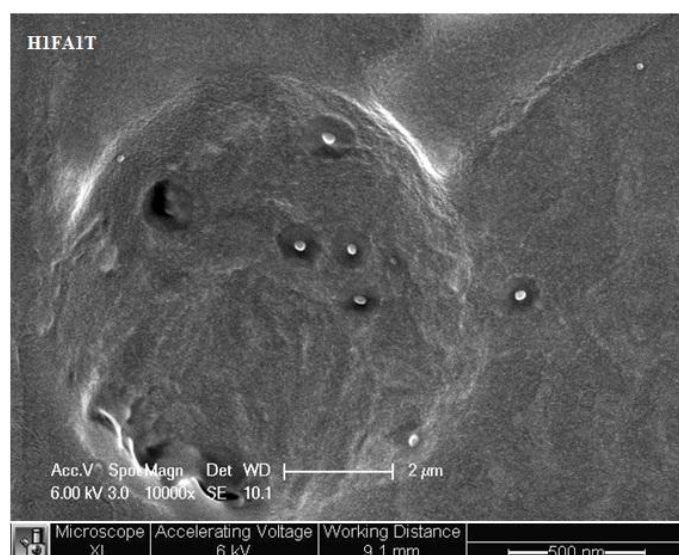
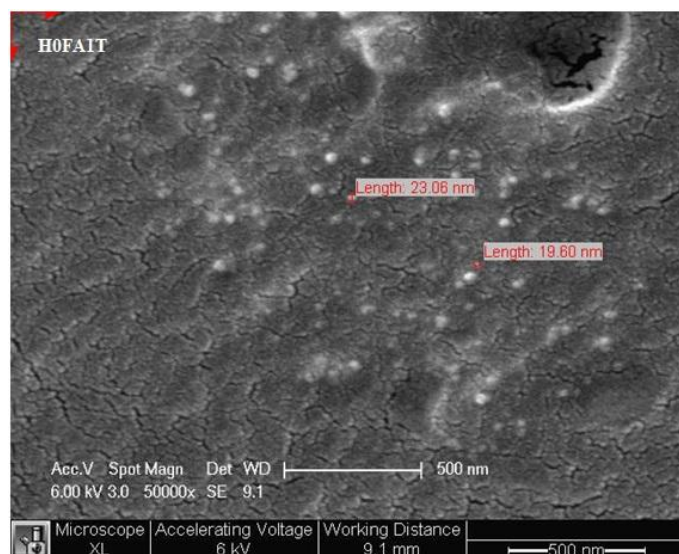
Tablo 4.3. Filmlerin % UV- geçirgenlikleri

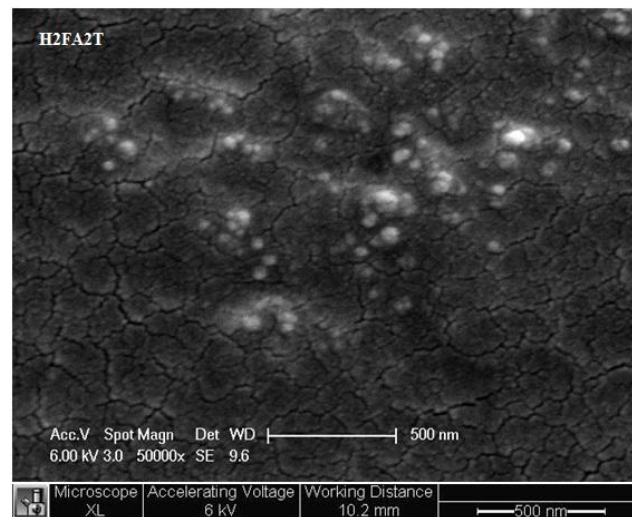
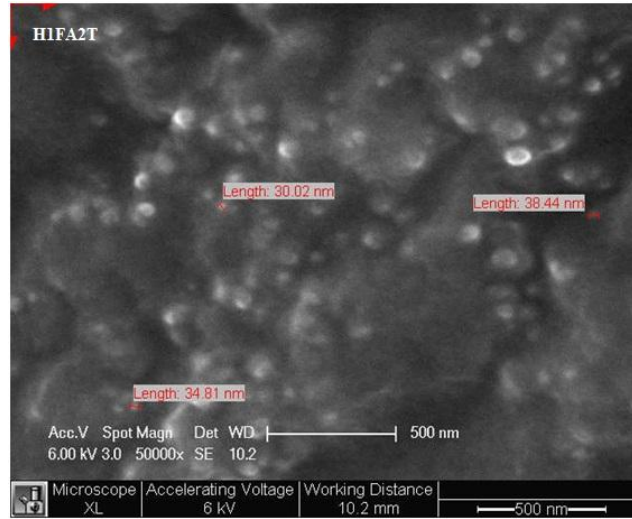
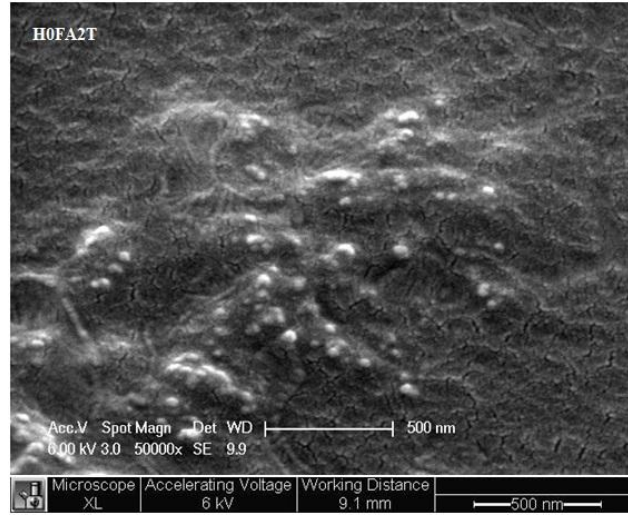
Örnek	400 nm %T	500 nm %T	600 nm %T
H0FA0T	87	98	99
H0FA1T	90	99	100
H0FA2T	90	99	100
H1FA0T	87	97	99
H1FA1T	89	98	100
H1FA2T	90	98	100
H2FA0T	86	97	100
H2FA1T	88	98	100
H2FA2T	91	98	100

4.3. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin Morfolojik Özellikleri

Hibrit kaplamaların yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelendi. Şekil 4.8.'de hibrit kaplamaların SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak örneklerin yüzeylerinin düzgün ve çatlak içermediği görülmektedir. Flor içermeyen PU / Akrilat emülsiyondan hazırlanan film yüzeyi 10000 kat büyütmede daha homojen bir yapı sergilerken, flor oranının artmasıyla faz ayrımı görülmüştür. Sol-jel içeren PU / Akrilat hibrit kaplamaların SEM görüntülerinde sol-jel parçacıklarının yapısı görülmektedir. Bu görüntülerden sol-jel katkının nanoboyutta silika partiküller oluşturduğu ve boyutların yaklaşık 20-30 nm⁻¹ civarında olduğu tespit edilmiştir.

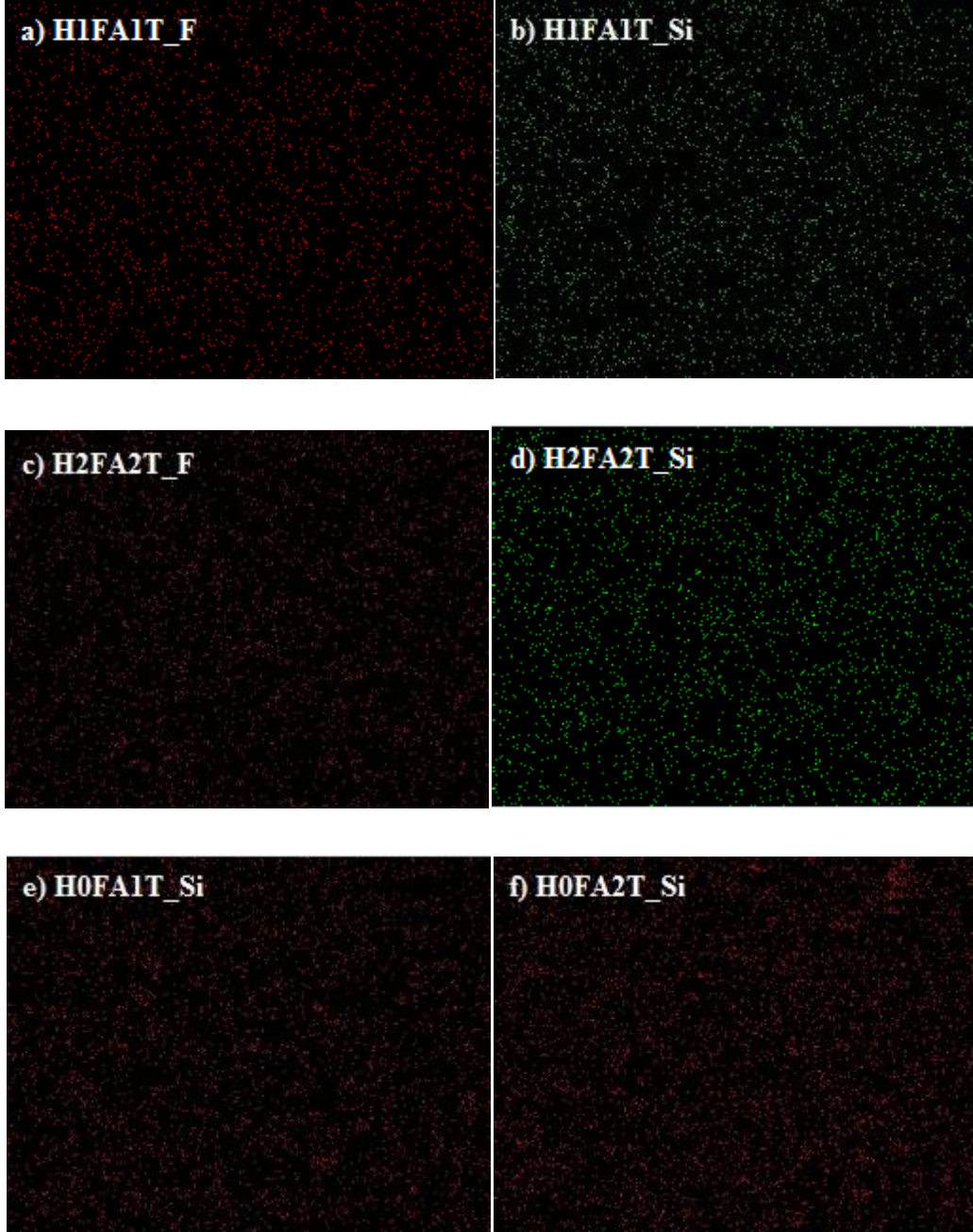






Şekil 4.8. Hibrit kaplamaların SEM görüntüleri

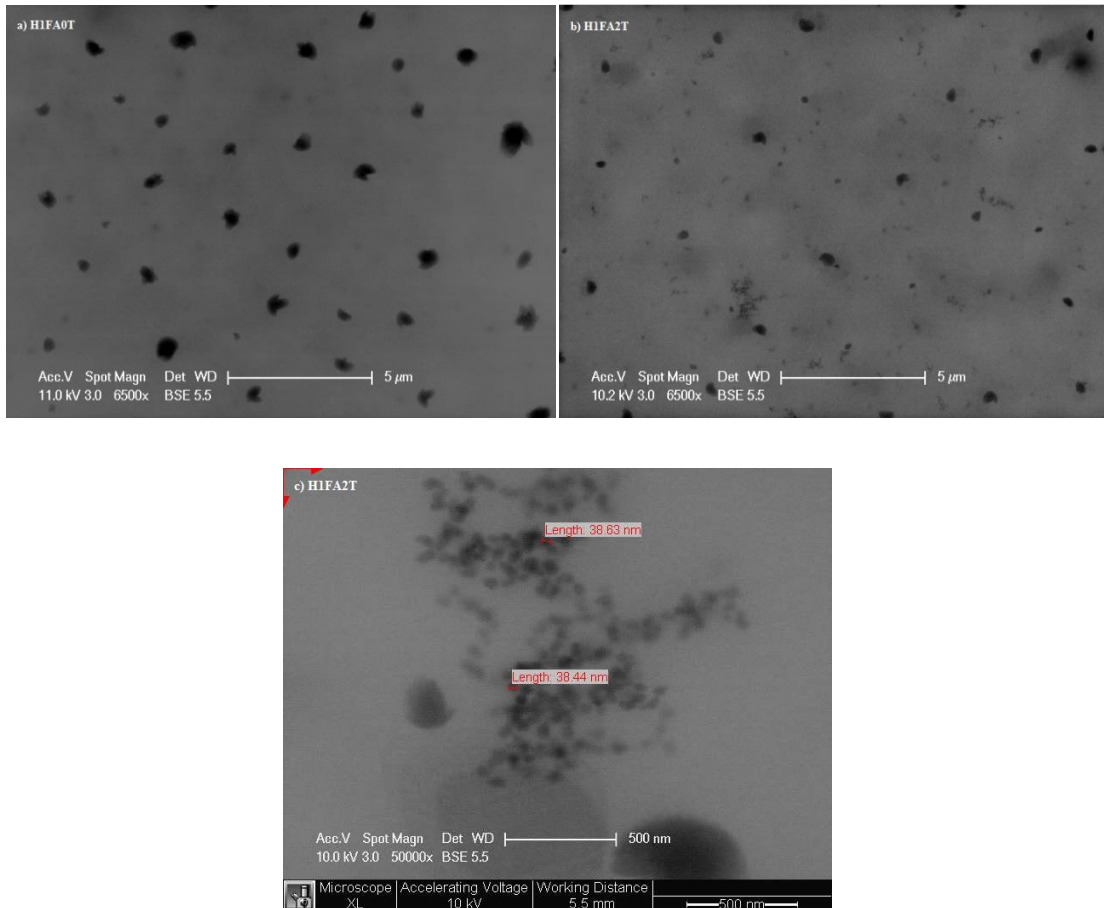
H0FA1T, H0FA2T, H1FA1T ve H2FA2T örneklerinin SEM-EDS ölçümleri yapılmış ve yüzeydeki flor ve silisyum dağılımları belirlenmiştir (Şekil 4.9.). H0FA1T (e) ve H0FA2T (f) örnekleri farklı oranlarda sol-jel içermektedirler. Silisyum mapping görüntüleri incelendiklerinde H0FA2T (f) örneğindeki Si dağılımının H0FA1T (e) örneğine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir ve bu sonucun deneysel çalışmalara uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9. Örneklerin silisyum mapping ve flor mapping görüntüleri

H1FA1T (b) ve H2FA2T (d) örneklerinin yüzeylerinin silisyumla örtülü olduğu ve homojen bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde H1FA1T (a) ve H2FA2T (b) örneklerinin yüzeylerinin florla örtülü olduğu olduğu ve aynı şekilde dağılımın homojen olduğu gözlenmiştir.

H1FA0T ve H1FA2T hibrit emülsiyonlarının her ikisi de 1 gr flor içermektedir, fakat H1FA2T %16 oranında sol-jel içerirken H1FA0T sol-jel içermemektedir. Örneklerin STEM görüntüleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. STEM görüntülerinden örneklerin suda iyi şekilde dağıldığı gözlenmiştir, SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi H1FA2T örneğinde sol-jel sisteminin PU reçine etrafında dağıldığı STEM analizinde de görülmüştür. Sol-jel sisteminin yapısı ve ortalama boyutları Şekil 4.10. (c)'de verilmiştir. Sol-jel sisteminin ağ yapıda olduğu ve ortalama 38 nm boyutunda olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.10. H1FA0T ve H1FA2T örneklerinin STEM görüntüleri

4.4. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin Mekanik Özellikleri

Hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda oda sıcaklığında yapılan çekme-kopma (stress-strain) ölçümleri ile belirlendi. Elde edilen bütün filmler esnek yapıdadır.

Tablo 4.4. PU / PA / Silika hibrit filmlerin çekme kopma davranışlarını göstermektedir. Nihai mukavemetin ve modülün silika içeriği ile arttığı tablodan görülmektedir. Ayrıca kopma anında uzama değerleri de silika katkısıyla düşmüştür. İnorganik silika ağ yapısı oluşumu çapraz bağ yoğunluğunu artırarak dış germe kuvvetine dayanıklılığı arttırmaktadır. %2 FA içeren örneklerin modül ve nihai mukavemet değerlerinin bir miktar düştüğü görülmüştür. Yinede en iyi örnek H2FA2T kodlu en yüksek silika ve flor içeren örnektir. Tüm örneklerde kopma uzaması 100% ün üstünde bulunmuştur. Elastikliğin arandığı yerlerde örneğin tekstil baskılarında veya deri üstü finişlerde uygulama alanı bulabilir.

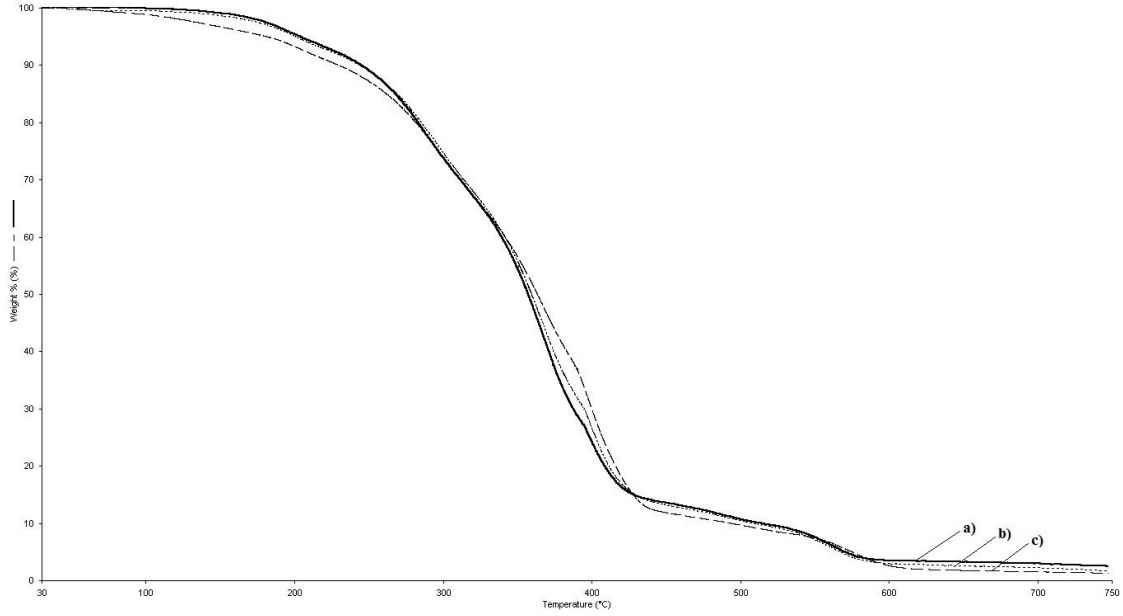
Tablo 4.4. Hibrit kaplamaların mekanik özellikleri

Örnek	E-Modül (N/mm ²)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Anında Uzama (%)
H0FA0T	1.12±0.07	8.04±1.34	219±5
H0FA1T	1.80±0.12	10.76±1.65	210±4
H0FA2T	2.68±0.11	11.39±2.13	200±6
H2FA0T	0.56±0.05	3.80±2.02	206±7
H2FA1T	0.79±0.04	9.43±1.89	155±10
H2FA2T	1.64±0.13	17.08±1.33	147±9

4.5. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Serbest Filmlerinin Termal Özellikleri

Farklı formülasyonlarda hazırlanan serbest filmlerin termal özellikleri hava atmosferinde TGA ile karakterize edildi. Hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki termogramları Şekil 4.11., Şekil 4.12. ve Şekil 4.13. 'te verilmiştir. Hibrit kaplamaların TGA sonuçları ayrıca Tablo 4.5. 'te verilmiştir. Bütün numunelerin 200°C-600°C sıcaklık aralığında hızlı bir ağırlık kaybı gösterdiği gözlenmiştir. Hibrit kaplamaların yüksek termal dayanımları içerdikleri flor ve sol-jel içeriğine bağlıdır. % FA/Si

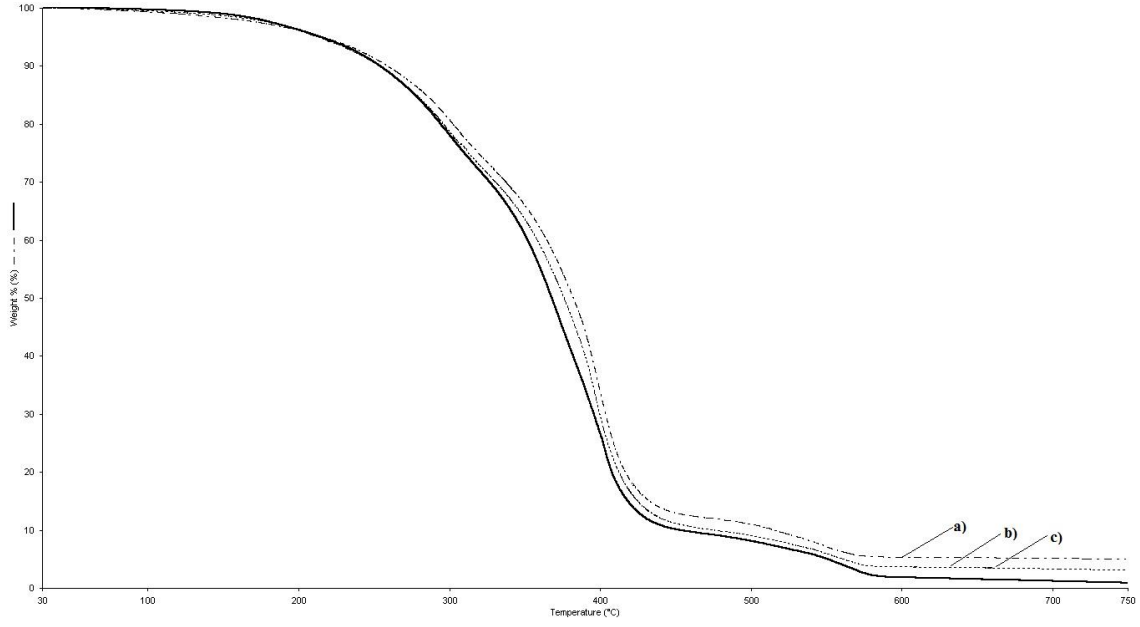
içeriğinin artmasına bağlı olarak kül miktarlarında artış olduğu gözlenmiştir. Aşağıda verilen grafiklerden ve tablodan görüldüğü gibi filmlerdeki flor oranı sabitken sol-jel içeriğinin artması ile kül miktarları % olarak artmıştır. Aynı şekilde filmlerdeki flor oranının artması ile elde edilen kül miktarları artmıştır.



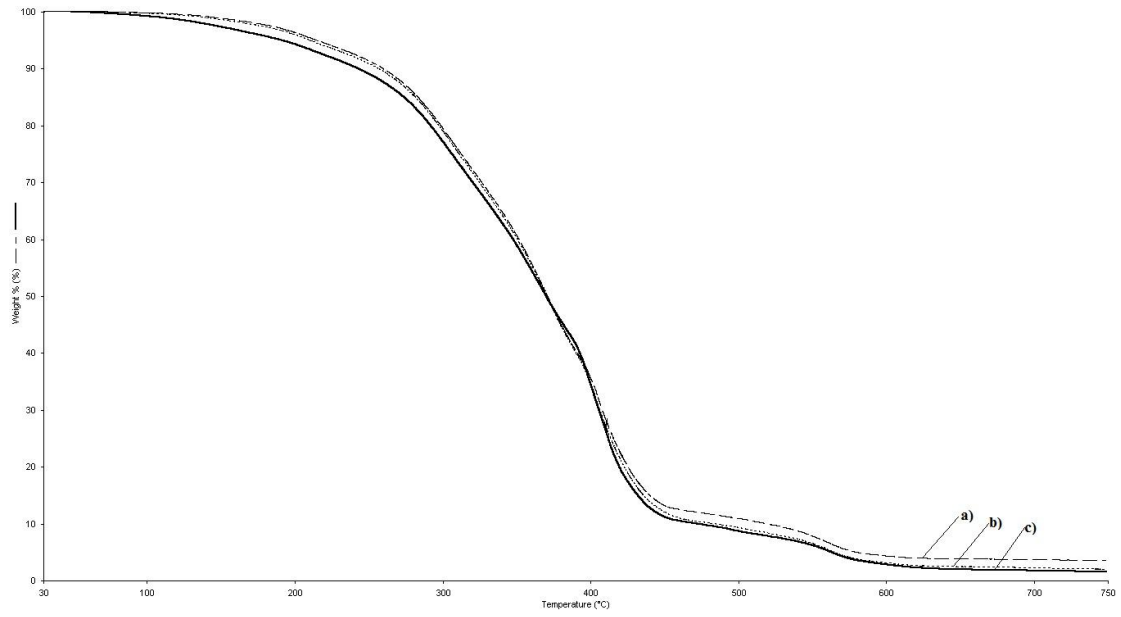
Şekil 4.11. Sentezlenen hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki TGA spektrası

a) H0FA2T b) H0FA1T ve c) H0FA0T

H0FA0T örneğinde %5'lik ilk kütle kaybı 182 °C'de gözlenirken, H0FA1T ve H0FA2T örneklerinde %5'lik kütle kaybı 200 °C'ye çıkmıştır. Bu durum ilk termal dayanımın arttığını göstermektedir. Üç basamaklı termal parçalanma görülmüştür. 250-300 °C arasında alkil grupları ve akrilatların parçalanması, 300-500 °C arasında ana zincirdeki ürethan bağlarının parçalanması, 500 °C'nin üzerinde polimer ana iskeletinin dekompozisyonu görülmektedir. 1. ve 3. basamağın daha yavaş, 2. basamağın daha hızlı olduğu termogramdan görülmektedir [56].



Şekil 4.12. Sentezlenen hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki TGA spektrası
a) H1FA2T b) H1FA1T ve c) H1FA0T



Şekil 4.13. Sentezlenen hibrit kaplamaların hava atmosferi altındaki TGA spektrası
a) H2FA2T b) H2FA1T ve c) H2FA0T

Tablo 4.5. Hibrit kaplamaların hava atmosferi altında TGA analiz sonuçları

Hibrit Kaplamalar	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	Kül (%)
H0FA0T	182	360	526	1.026
H0FA1T	202	359	535	1.883
H0FA2T	204	357	535	2.725
H1FA0T	215	368	525	1.085
H1FA1T	213	374	530	2.057
H1FA2T	217	381	540	3.546
H2FA0T	192	369	530	1.577
H2FA1T	213	368	535	3.136
H2FA2T	217	369	545	5.113

Sol-jel parçacıklarının, degradasyon işlemi sırasında oluşan uçucu ürünlerin ısı transferini ve geçirgenliğini engelleyen termal yalıtkan ve kütle transfer bariyeri olarak hareket etmesinin filmlerin termal kararlılığının artmasına yol açtığı bilinmektedir. Sol-jel'in eklenmesi ile çekirdek etrafındaki çapraz bağ yoğunluğunun artması sebebiyle hibrit kaplamaların termal kararlılığının artması beklenen bir durumdur. Ayrıca, Si-O bağ enerjisinin, C-O bağ enerjisinden yüksek olması nedeniyle de sol-jel sistemin termal kararlılığını arttırmıştır [53, 57].

Hibrit filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) DSC ile yapılan analizler ile belirlendi. Hibrit kaplamaların T_g ve T_m değerleri Tablo 4.6.'te toplu olarak görülmektedir. PU / PA / Silika hibrit emülsiyonlarının farklı kristal bölgeler içerdiğini göstermektedir.

Tablo 4.6. Hibrit kaplamaların T_g ve T_m değerleri

Hibrit Kaplamalar	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
H0FA0T	49,89	98,49	122,41	-
H0FA1T	-	90,70	-	176,18
H0FA2T	-	-	118	212
H1FA0T	-	-	114,69	215
H1FA1T	-	-	-	233
H1FA2T	-	88	-	225
H2FA0T	-	-	113	177
H2FA1T	-	-	-	240
H2FA2T	49	88	-	236

Tg akrilik ve poliüretan bölgelerin uyumluluğunun tespitinde de kullanılabilir. Literatürde poliüretanların yumuşak bölgelerinin Tg değeri genelde -50 °C ile -10 °C arasında rapor edilmiştir [58]. Bizim çalışmamızda sıfırın altı sıcaklıklarda pik görülmemiştir. Poliüretanın sert bölgelerinin Tg değeri ise 40-50 °C arasında rapor edilmiştir [43].

Bu çalışmada sol-jel içermeyen H0FA0T örneği için Tg 49 °C'de tespit edilmiştir. H0FA0T örneği için 122 °C'de PU'ya ait kristal erime piki görülmüştür. Ayrıca poliakriliklere ait 98 °C'de Tg tespit edilmiştir. PMMA ve poliakrilik asitin Tg bölgesine yakın bir piktir. 122 °C'de görülen Tm pikinin florlu akrilat monomer ilavesi ile düşük sıcaklıklara, yaklaşık 10 °C civarına kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca sol-jel ilavesi ile artan 176-240 °C sıcaklık aralığındaki PU sert segmentlere ait küçük bir erime piki daha gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında, aseton içermeyen bir yöntem ile, poliüretanlara yakın yüksek performans özelliğine sahip su bazlı poliüretan / akrilik / silika hibrit emülsiyonları hazırlanmıştır. Su bazlı PU sentezi sırasında organik bileşikler yerine, su dispersiyon ajanı olarak kullanılmış ve hazırlanan emülsiyonların çevre dostu olmaları amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasının birinci kısmında eter bazlı poliüretan reçine poli (tetrametilen eter) glikol ve izoforondiizosiyanattan çıkılarak sentezlenmiştir. Yapı aydınlatması FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Poliüretan reçine sentezinde reaksiyonun tamamlandığını –NCO gruplarının FT-IR spektrofotometresinde 2271 cm^{-1} ’de verdikleri karakteristik titreşim bandının tamamen kaybolması ile belirlenmiştir. Ayrıca üretanlar için karakteristik olan 3320 cm^{-1} ‘de N-H bandında oluşan H bağlarının gerilmesi nedeniyle oluşan absorpsiyon pikinin görülmesi izosiyanatla olan reaksiyonun tamamlandığı ve üretanların oluştuğunu göstermektedir.

PU ve akrilik emülsiyonunun karıştırılması ile çekirdek-kabuk tipi hibrit emülsiyon oluşturularak bu emülsiyonların mükemmel özelliklere sahip olmaları amaçlanmıştır. Bu amaçla ikinci kısımda sentezlenen PU reçine nötralleştirilmiş ve sisteme sırasıyla MMA, BA, akrilik asit ve MPTMS ilave edilmiştir. FA’nın filmler üzerinde etkisini incelemek için bazı örneklerde FA kullanılırken bazı örneklerde FA kullanılmamıştır. Daha sonra oluşan bu sisteme çeşitli yüzey aktifler içeren su ilave edilmiştir ve sistem 500 rpm hızla karıştırılmıştır. Sistemin homojen dağılması için karıştırma hızı çok önemlidir.

Üçüncü kısımda hazırlanan her bir hibrit emülsiyona ağırlıkça % 8 ve %16 oranında sol-jel formülasyonu ilave edilerek, sol-jel’in filmler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen su bazlı PU / akrilik / silika hibrit emülsiyonların serbest filmleri hazırlanmıştır. Bu serbest filmlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sol-jel içeren filmlerinin 1260 cm^{-1} ’de Si-CH₃, 1039 ve 1192 cm^{-1} ’de Si-O-Si piki, 825 cm^{-1} ’de (CH₃-Si) absorpsiyon pikleri görülmüştür. PU / akrilik matris ile silika arasındaki etkileşimi arttırmak için MPTMS reaksiyona birleştirme ajanı olarak katılmıştır. FT-IR spektrumu incelendiğinde silikanın, PU / akrilik çekirdek-kabuk yapısına katıldığı görülmektedir.

Hazırlanan hibrit filmlerin optik özellikleri 300-800 nm aralığında incelendiğinde ve sol-jel içeriğinin artması ile % geçirgenliğinin arttığı, FA'nın ise % geçirgenliklere etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Su bazlı PU / akrilik / silika hibrit serbest filmlerinin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Florlu akrilat içermeyen PU / akrilat emülsiyondan hazırlanan film yüzeyi 10000 kat büyümede daha homojen bir yapı sergilerken, flor oranının artması ile faz ayrımı görülmüştür. Sol-jel içeren filmlerin SEM görüntülerinde sol-jel parçacıklarının yapısı görülmüştür ve sol-jel katkının nanoboyutta silika partiküller oluşturduğu gözlenmiştir.

Farklı oranlarda FA ve sol-jel içeren örneklerin SEM-EDS ölçümleri yapılmış ve yüzeydeki flor ve silisyum dağılımları belirlenmiştir. Flor ve sol-jel içeren örneklerin flor ve silisyum dağılımlarının deneysel çalışmalara uygun olduğu gözlenmiştir.

1 gr florlu akrilat içeren H1FA0T ve H1FA2T örneklerinin STEM görüntüleri çekilmiştir. STEM görüntülerinden örneklerin suda iyi dağıldığı gözlenmiştir. SEM analizinde gözlenen sol-jel sisteminin PU/PA emülsiyon partikülleri etrafında dağıldığı STEM analizi ile de desteklenmiştir. Sol-jel sisteminin ağ yapıda olduğu ve nanometre boyutunda olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı kompozisyonlardan hazırlanmış serbest filmlerin termal özellikleri hava atmosferinde TGA ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan poliüretan reçinesine flor ve % sol-jel ilavesi ile yüksek sıcaklıklardaki dayanımın arttığı gözlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan % sol jel içeriğinin artmasına bağlı olarak TGA sonuçlarından elde edilen kül miktarlarındaki artış da termooksidatif kararlılığın arttığını göstermiştir. Hibrit filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları DSC ile yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. PU / PA / silika hibrit filmlerinin farklı kristal bölgeler içerdiği gözlenmiştir.

Hazırlanan hibrit serbest filmlerin mekanik özellikleri Tensilon'da yapılan germe-gerilme ölçümleri ile belirlenmiştir. Silika içeriğinin artması ile kopma mukavemetinin ve modülün arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kopma anındaki uzama değerlerinin % silika içeriğinin artması ile azaldığı gözlenmiştir. % Flor içeriğinin artması ile modülün ve kopma mukavemetinin azaldığı görülse de yine de en iyi nihayi mukavemetin H2FA2T kodlu en yüksek silika ve flor içeren olduğu sonucuna

varılmıştır. Tüm örneklerde kopma uzamasının %100'ün üzerinde olması nedeniyle elastikiyet aranan yerlerde örneğin tekstil baskılarında veya deri üstü finişlerde uygulama alanı bulabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane> (15.01.2014).
- [2] American Chemistry Council,
<http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/History>
(15.01.2014).
- [3] Türünü, O. (2007) Poliüretan/Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performansının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [4] Stevens, M.P. (1999) Polymer Chemistry, 3rd Edition., Oxford University Press, Oxford.
- [5] Seydibeyođlu, M.. (2007) Preparation and Characterization of Polyurethane Micro and Nanocomposites. PhD Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, Istanbul, Turkey.
- [6] Ozkaynak, M.U., Atalay-Oral, C., Tantekin-Ersolmaz, S.B., Gner, F.S. (2005) Polyurethane Films for Wound Dressing Applications. Macromolecular Symposia, 228(1), 177-184.
- [7] Hayırlıoğlu, A. (2009) Preparation of High Performance Polyurethane Coating Materials. MSc Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, Istanbul, Turkey.
- [8] Chattopadhyay, D.K., Raju, K.V.S.N. (2007) Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. Progress in Polymer Science, 32(3), 352-418.
- [9] Oertel, G. (1985) Polyurethane Handbook: Chemistry-Raw Materials-Processing-Application-Properties, Carl Hansel Verlag, Munich.
- [10] Randall, D., Lee, S. (2002) The Polyurethanes Book, John Wiley & Sons, LTD, Chichester.
- [11] <http://www.polymersnatebase.com.divit.library.itu.edu.tr/> (20.01.2014).

- [12] Segura, D.M., Nurse, A.D., McCourt, A., Phelps, R., Segura, A. (2005) Chapter 3: Chemistry of Polyurethane Adhesives and Sealants. Handbook of Adhesives and Sealants, 1, 101-162.
- [13] Wicks, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P., Wicks, D.A. (2007) Organic Coatings Science and Technology, 3rd Edition., Wiley-Interscience, New Jersey.
- [14] Saçak, M. (1998) Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, Türkiye.
- [15] İşcanı, B. (2009) Preparation of Fluorine Containing Polyurethane Coating Materials. MSc Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, Istanbul, Turkey.
- [16] Ionescu, M. (2005) Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, UK.
- [17] Lambai N.M.K., Woodhouse, K.A., Cooper, S.L. (1998) Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC Press LLC, Florida, USA.
- [18] Hoşgör, Z. (2011) Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Edirne, Türkiye.
- [19] Mansuroğlu, A. (2008) Poliüretan/Kendinden-Dopingli, Dopingli ve Dopingli Alınmış Formdaki Polianilinlerin Blendlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, Türkiye.
- [20] Açıkalın, E. (2011) Preparation of Waterborne Polyurethane-OMt Nanocomposites. PhD Thesis, Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology, Istanbul, Turkey.
- [21] Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990) Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, USA.
- [22] Yıldırım, A. (2009) Fluorescent Aerogel Films for TNT Sensing. MSc Thesis, Bilkent University The Institute of Engineering and Sciences, Ankara, Turkey.

- [23] Arık, K. (2013) Kadmiyum Oksit Yapılı Nano Malzemelerin Sol Jel Metoduyla Oluşturulması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl, Türkiye.
- [24] Boztoprak, Y., Kahraman, M.V., Apohan Kayaman, N., Güngör, A. (2007) Sol-Jel Tekniğiyle Kaplanan Polikarbonatların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. 8. Uluslar Arası Kırılma Konferansı Bildiriler Kitabı, 7-9 Kasım, İstanbul, Türkiye.
- [25] Çelebican, Ö. (2009) Sol-Jel Yöntemiyle Biyoaktif Cam Malzemelerin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [26] Yılmaz, Y. (2013) Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Sol-Jel Yöntemiyle Monolitik Silika Aerojel ve Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [27] Buckley, A.M., Greenblatt, M. (1994) The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education*, 71(7), 599.
- [28] Bazu, T. (2013) Sol-Jel Yöntemi ile Kaplanarak Kendini Temizleyen Yüzeylerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [29] Hirose, M., Kadowaki, F., Zhou, J. (1997) The Structure and Properties of Core-Shell Type Acrylic-Polyurethane Hybrid Aqueous Emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 31, 157-169.
- [30] Zhang, C., Zhang, X., Dai, J., Bai, C. (2008) Synthesis and Properties of PDMS Modified Waterborne Polyurethane–Acrylic Hybrid Emulsion by Solvent-Free Method. *Progress in Organic Coatings*, 63(2), 238-244.
- [31] Xhu, X., Jiang, X., Zhang, Z., Kong, X.Z. (2008) Influence of ingredients in water-based polyurethane–acrylic hybrid latexes on latex properties. *Progress in Organic Coatings*, 62(3), 251-257.
- [32] Mogagheh, S.M.S., Barikani, M., Entezami A.A. (2005) Preparation and Properties of Aqueous Polyurethane Dispersions. *Iranian Polymer Journal*, 14(2), 163-167.

- [33] Szycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [34] Garcia-Pacios, V., Costa, V., Colera, M., Martin-Martinez, J.M. (2011) Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings. *Progress in Organic Coatings*, 71(2), 136-146.
- [35] Garcia-Pacios, V., Jofre-Reche, J.A., Costa, V., Colera, M., Martin-Martinez, J.M. (2013) Coatings prepared from waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonates of 1,6-hexanediol of different molecular weights. *Progress in Organic Coatings*, 76(10), 1484-1493.
- [36] Sardon, H., Irusta, L., Fernandez-Berridi, M.J., Luna, J., Lansalot, M., Bourgeat-Lami, E. (2011) Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 2054-2062.
- [37] Kim, B.K. (1996) Aqueous Polyurethane Dispersions. *Colloid and Polymer Science*, 274(7), 599-611.
- [38] Rahman, M.M., Kim H.D., Lee W.K. (2009) Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives: Effect of Chain Extender and Polyol Content. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 177-193.
- [39] Noble, K.L. (1997) Waterborne Polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, 32, 131-136.
- [40] Kim, B.K., Shin, J.H. (2002) Modification of waterborne polyurethane by forming latex interpenetrating polymer networks with acrylate rubber. *Colloid Polymer Sciences*, 280, 716-724.
- [41] Jaudouin, O., Robin, J.J., Lopez-Cuesta, J.M., Perrin, D., Imbert, J. (2012) Ionomer-Based Polyurethanes: a Comparative Study of Properties and Applications. *Polymer International*, 61, 495-510.
- [42] Yu-hua, G., Shu-cai, L., Gao-sheng, W., Wei, M., Zhen, H. (2012) Waterborne polyurethane/poly(n-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: Particle formation, film properties, and application. *Progress in Organic Coatings*, 74, 248-256.

- [43] Zhang, J., Li, X., Shi, X., Hua, M., Zhou, X., Wang, X. (2012) Synthesis of core-shell acrylic-polyurethane hybrid latex as binder of aqueous pigment inks for digital inkjet printing. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(1), 71–78.
- [44] Martin, R.L., Piccirilli, B.G., Faler, D.L. (1991) Waterborne Coating Compositions for Automotive Applications. US Patent 5071904 A, Dec 10.
- [45] http://www.bayermaterialsciencenafta.com/businesses/cas/waterborne_coatings.html (28.03.2014).
- [46] Crawford, D.M., Escarsega, J.A. (2000) Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications. *Thermochimica Acta*, 357-358, 161-168.
- [47] <http://www.kamsons.com/products1.html> (28.03.2014).
- [48] Kukanja, D., Golob, J., Zupancic-Valant, A., Krajnc, M. (2000) The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 67–80.
- [49] Hirose, M., Zhou, J., Nagai, K. (2000) The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 38, 27–34.
- [50] Westhues, U.M. (2007) Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants, Vincentz Network, Hannover, GERMANY.
- [51] Shin, M., Lee, Y., Rahman, M., Kim, H. (2013) Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method. *Polymer*, 54, 4873-4882.
- [52] Wang, Y., Qiu, F., Xu, B., Xu, J., Jiang, Y., Yang, D., Li, P. (2013) Preparation, mechanical properties and surface morphologies of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate. *Progress in Organic Coatings*, 76, 876–883.
- [53] Fu, H., Yan, C., Zhou, W., Huang, H. (2013) Nano-SiO₂/fluorinated waterborne polyurethane nanocomposite adhesive for laminated films. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, In Press.

- [54] Wu, Z., Wang, H., Tian, X., Xue, M., Ding, X., Ye, X., Cui, Z. (2014) Surface and mechanical properties of hydrophobic silica contained hybrid films of waterborne polyurethane and fluorinated polymethacrylate. *Polymer*, 55, 187-194.
- [55] Altıntaş, Z. (2012) Termoplastik Poliüretan Sentezi Ve Kompozit Hazırlama Uygulamaları. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [56] Gopalakrishnan, S., Sujatha, R. (2011) Comparative thermoanalytical studies of polyurethanes using Coats-Redfern, Broido and Horowitz-Metzger methods. *Der Chemica Sinica*, 2(5), 103-117.
- [57] Luo, Z., Hong, R.Y., Xie, H.D., Feng, W.G. (2012) One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings. *Powder Technology*, 218, 23-30.
- [58] Chan-Chan, L.H., Solis-Correa, R., Vargas-Coronado, R.F., Cervantes-Uc, J.M., Cauich-Rodríguez, J.V., Quintana, P., Bartolo-Pérez, P. (2010) Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders. *Acta Materialia*, 6, 2035-2044.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : **Hande SAVAŞ**
Doğum Yeri ve Tarihi : **İstanbul, 1989**
Yabancı Dili : **İngilizce**
E-Posta : **hande_savas@hotmail.com**

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Fen-Matematik	Pendik Lisesi (YDA)	2007
Üniversite	Kimya	Marmara Üniversitesi	2011
Y. Lisans	Organik Kimya	Marmara Üniversitesi	2014

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-2012	Kale Kimya	Proje Sorumlusu
2010-2011	Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya	Öğrenci Asistan
2009-2010	Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya	Öğrenci Asistan
07.2009- 08.2009	Kale Kimya	Stajyer

Kongre Etkinlikleri:

Ulusal Kongreler:

Savaş, H., Kayaman-Apohan, N. (2013) Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane / Acrylic / Silica Hybrid Emulsions. IUPAC 44th World Chemistry Congress, Istanbul, Turkey. p794, 11-16.08.2013, IUPAC 2013

Projelerde Yaptığı Görevler:

1. Su Bazlı Poliüretan / Akrilik / Silika Hibrit Emülsiyonlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, M.Ü. BAP. FEN-C-YLP-191212-0354. (Araştırmacı)