

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERHİDROFOBİK POLİÜRETAN SENTEZİNDE
KULLANILACAK AKRİLİK POLİOL SENTEZİ

SEZGİN KOÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERHİDROFOBİK POLİÜRETAN
SENTEZİNDE KULLANILACAK AKRİLİK
POLİOL SENTEZİ

SEZGİN KOÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**THE SYNTHESIS OF ACRYLIC POLIOLS
TO BE USED IN SUPERHYDROPHOBIC
POLYURETHANE PRODUCTION**

SEZGİN KOÇ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/02/2020 tarih ve 2020/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sezgin KOÇ'un tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım Erbil

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin Deligöz

ÜYE

: Doç. Dr. Rezan Demir Çakan

Hüsnü Yıldırım Erbil
Hüseyin Deligöz
Rezan Demir Çakan

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

tarih ve sayılı kararı.

ÖZET

Günümüz dünyasında, otomotiv, havacılık sanayi gibi endüstrilerde makinelerin dış ortam etkilerinden korunması amacıyla geliştirilen teknolojiler, gittikçe önem kazanmaktadır. Bu bağlamda makinelere atılacak son kat boyanın gerek dış ortam koşullarına gerek kimyasal maruziyete karşı yüksek dayanım göstermesi gerekmekte, uygulamasının kolay olması ve uygulama süresinin kısa olması istenmektedir. Bu isteklerin karşılanabilmesi için özel reçinelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Akrilik polioller ile sentezlenen akrilik PU reçineler bu ihtiyacı karşılamaktadır. Yerli sanayide akrilik poliollerin sentezinin olmaması ve dünyada sayılı firmanın akrilik poliollerin üretimini teknolojisine sahip olması bu tezin hazırlanmasındaki temel gerekçelerden biridir.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında hidroksil değeri, kaplama uygulaması için yeterli olacak akrilik polioller sentezlendi, akabinde sentezlenen akrilik poliollerin performans ölçümleri için bu polioller ile yapılan kaplamaların mekanik direnci, temas açısı gibi özellikleri incelendi. Akrilik poliollerin sentezinde monomer olarak, 2-hidroksietilmetakrilat, n-bütil akrilat, metil metakrilat, solvent olarak toluen, bütil asetat, ksilen, başlatıcı olarak benzoil peroksit, tertbütil peroksibenzoat denendi. Akrilik poliollerin reaksiyonu katı madde tayini ile izlendi ve sonrasında viskozite, OH tayini ve asitlik ölçümleri ile polioller analiz edildi. Sentezlenen poliollerden % OH değeri en yüksek olanı 1,297 ile S5 kodlu poliollerdir. Uygun görülen polioller, heksametilen diizosiyanat ile toluen içinde karıştırılarak kaplama çözeltisi haline getirildi. Kaplama işlemi daldırma ve püskürtme metotlarıyla yapıldı. Alüminyum ve cam üzerine yapılan kaplamaların özellikleri, kalem sertlik testi ve temas açısı ölçümleriyle belirlendi. Daldırma metoduyla yapılan kaplamalarda yüzey sertliği 5H olan 5S, 6S, 7S kodlu polioller püskürtme metodunda da kullanıldı. Silika katkıları kullanılarak, yüzeylere süperhidrofobik özellik kazandırılmaya çalışıldı.

Anahtar sözcükler: Akrilik Polioller, poliüretan, silika, Akrilik polioller OH tayini, kalem sertlik testi.

SUMMARY

In today's world, the technologies developed with the aim of protecting the machines from external effects in the industries such as automotive and aviation industry are gaining more and more importance. In this context, the finishing paint to be applied to the machines should show high resistance against both external conditions and chemical exposure, it is desired to be easy to apply and to have a short application time. In order to meet these demands, special resins need to be developed. Acrylic PU resins synthesized with acrylic polyols meets this need. The lack of acrylic polyol synthesis in the domestic industry and the fact that few companies in the world have acrylic polyol production technology is one of the main reasons for the preparation of this thesis.

In the first stage of this thesis, hydroxyl value, acrylic polyols, which will be sufficient for coating application, were synthesized, and then the properties such as mechanical resistance, contact angle of the coatings made with these polyols were examined for performance measurements of the acrylic polyols synthesized. In acrylic polyol synthesis, as monomers 2-hydroxymethyl methacrylate, n-butyl acrylate, methyl methacrylate, as solvents toluene, butyl acetate, xylene, as initiators benzoyl peroxide and tertbutyl peroxybenzoate, were used. The acrylic polyol reaction was monitored by solid matter determination, and then the polyol was analysed by viscosity, OH determination and acidity measurements. Of the synthesized polyols, the highest OH value is the S5 coded polyol with 1,297.

Suitable polyols were mixed with hexamethylene diisocyanate in toluene to form a coating solution. Coating process was done by dipping and spraying methods. The properties of the coatings made on aluminium and glass were determined by pencil hardness test and contact angle measurements. 5S, 6S, 7S coded polyols with surface hardness 5H in coatings made by dipping method were also used in the spraying method. By using silica additives, it has been tried to impart super hydrophobic properties to the created surfaces.

Keywords: Acrylic Polyol, polyurethane, silica, Acrylic polyol OH determination, pencil hardness test.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca etkin tecrübelerini ve bilgi birikimini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan, yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

Hayatım boyunca tüm kararlarımda yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, değerli eşime,

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	3
2.1. Poliüretan Tanımı ve Tarihsel Gelişimi	3
2.2. Poliüretan Oluşumu ve Çeşitleri	5
2.2.1. Akrilik Poliüretan Kaplamalar	7
2.2.2. Esnek Poliüretanlar	8
2.2.3. Rijit Poliüretanlar	8
2.2.4. Tahta Taklidi Poliüretanlar	9
2.3. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Polioller	9
2.3.1. Polyester Polioller	9
2.3.2. Polieter Polioller	12
2.3.3. Akrilik Polioller	13
2.4. Akrilik Poliol Sentezi	18
2.4.1. Hidroksil Fonksiyonlu Akrilatlarla Akrilik Poliol Sentezi	18
2.4.2. Alilik Alkol ile Akrilik Poliol Sentezi	23
2.5. Süperhidrofob Yüzeyler	23
2.5.1. Süperhidrofobik Yüzeylerde Temas Açısı ve Islanma	26
2.5.2. Süperhidrofobik Yüzey Uygulamaları	28
3. DENEYSEL YÖNTEM	30
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Materyaller	30
3.1.1. Kullanılan İzosiyanatlar	31
3.1.2. Sentezlenen Polioller ve Ticari Polioller	32

3.1.3. Kullanılan Silika ve Solventler	32
3.2. Laboratuvarda Akrilik Poliöl Sentezi	33
3.2.1. Sentezlenen Akrilik Poliollerin OH Ölçümü	35
3.2.2. Kaplamaların Optik Mikroskop ile Görüntülenmesi	35
3.2.3. Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi	36
3.2.4. Kaplama Yüzeyinde Su Temas Açılarının Ölçülmesi	37
3.2.5. Kaplama Yüzeyine Kalem Sertlik Testi Uygulaması	37
3.2.6. Asitlik Tayini	38
3.3. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri	39
3.3.1. Daldırma (Dip Coating) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar	39
3.3.2. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar	40
3.3.3. Püskürtme Yöntemi Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri	41
4. BULGULAR ve YORUMLAR	42
4.1. Laboratuvarda Akrilik Poliöl Sentez Sonuçları	42
4.2. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri	54
4.2.1. Daldırma (Dip Coating) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar	54
4.2.2. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar	57
4.2.3. Püskürtme Yöntemi Silika Katkılı Poliüretan Kaplama ve Denemeleri	60
5. SONUÇLAR	68

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar Açıklamalar

µm	: Mikrometre
M _w	: Moleküler Ağırlık
ASTM	: American Society for the Testing of Materials
BA	: Bütil Akrilat
HDI	: Hekzametildiizosiyanat
HEA	: Hidroksietilakrilat
HEMA	: Hidroksietilmetakrilat
HMDI	: Hekzametildiizosiyanat
MMA	: Metil Metakrilat
PU	: Poliüretan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TPA	: Termoplastik Akrilat
TSA	: Termoset Akrilat
VOC	: Uçucu Organik Bileşik

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Lotus çiçeği ve yaprağı.	25
2.2: Lotus yaprağının SEM fotoğrafı.	26
2.3: a, b) Gül yaprağına ait, (c, d) lotus yaprağına ait, (e, f) Homoptera Meimuna opalifera canlısının kanatlarına ait, (g,h) Ommatidia of the mosquito sineğinin gözlerine ait SEM görüntüleri.	26
2.4: Bir su damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimleri.	28
2.5: Suyun verdiği farklı temas açıları.	29
2.6: (i) Kaplamasız Kumaş, (ii) CNT ile kaplanmış Kumaş, (iii) CNT ve polibütillakrilat ile kaplanmış pamuklu kumaş, su damlası görüntüleri.	30
2.7: (a) Kobalt hidroksit kristalleri, (b) Silikon wafer üzerinde gümüş kristalleri.	31
3.1: Akrilik Poliol Deney Düzeneği.	36
3.2: OH Titrasyon Dönüm Noktaları (Tiamo Yazılımı).	38
3.3: Optik Mikroskop.	38
3.4: Dijital Mikrometre.	39
3.5: KSV CAM 200 Temas Açısı Ölçüm Cihazı.	40
3.6: Kalem sertlik testi uygulama seti ve uygulama şekli.	40
3.7: Daldırma (dipping) ile kaplama cihazı.	43
3.8: (a) Badger 175-7 Kalem sprej tabancası, (b) uygulama yapılan yüzeyler, (c) püskürtme uygulaması.	44
4.1: S5 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	61
4.2: S6 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	61
4.3: S7 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	61
4.4: T1 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	62
4.5: T3 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	62
4.6: S5 Sprej 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	65
4.7: S6 Sprej 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	65

4.8:	S7 Sprey 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	65
4.9:	T1 Sprey 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	66
4.10:	T3 Sprey 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.	66

TABLULAR LİSTESİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Organik Oksitler.	13
2.2: Akrilik Poliöl Sentezinde Kullanılan Monomerler.	15
3.1: Kullanılan Hammaddeler.	33
3.2: Kullanılan İzosiyanatlar.	33
3.3: Sentezlenen ve Alınan Polioller.	34
3.4: Kullanılan Solventler.	35
4.1: A1 Deneme Reçetesi.	46
4.2: A1 Deneme Sonuçları.	47
4.3: A2 Deneme Reçetesi.	47
4.4: A2 Deneme Sonuçları.	47
4.5: A3 Deneme Reçetesi.	48
4.6: A3 Deneme Sonuçları.	48
4.7: S3 Deneme Reçetesi.	48
4.8: S3 Deneme Sonuçları.	49
4.9: S2 Deneme Reçetesi.	50
4.10: S2 Deneme Sonuçları.	50
4.11: S1 Deneme Reçetesi.	51
4.12: S1 Deneme Sonuçları.	51
4.13: S4 Deneme Reçetesi.	52
4.14: S4 Deneme Sonuçları.	52
4.15: A5 Deneme Reçetesi.	52
4.16: A5 Deneme Sonuçları.	53
4.17: A6 Deneme Reçetesi.	53
4.18: A6 Deneme Sonuçları.	54
4.19: A7 Deneme Reçetesi.	54
4.20: A7 Deneme Sonuçları.	54
4.21: S5 Deneme Reçetesi.	54
4.22: S5 Deneme Sonuçları.	55
4.23: S6 Deneme Reçetesi.	55
4.24: S6 Deneme Sonuçları.	56

4.25:	S7 Deneme Reçetesi.	57
4.26:	S7 Deneme Sonuçları.	58
4.27:	Daldırma Yöntemi Katkısız Kaplama Reçeteleri.	60
4.28:	Katkısız Kaplama Temas Açılı ve Yüzey Dirençleri.	60
4.29:	Sprey Yöntemi Katkısız Kaplama Reçeteleri.	64
4.30:	Katkısız Kaplama Temas Açılı ve Yüzey Dirençleri.	64
4.31:	Katkısız Kaplama Kalınlıkları.	66
4.32:	Katkılı Kaplama Reçetesi ve Görünümü.	67
4.33:	Katkılı Kaplama Kalınlıkları.	67

1.GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı ve Kapsamı

Otomotiv ve havacılık sektörü için, dış ortam koşullarına karşı dayanıklı, uygulaması kolay, kimyasal dayanımı yüksek boya reçineleri ve kaplama çözeltileri hazırlanması önemli sorunlardan biridir. Akrilik poliüretanların otomotiv sanayisinde ve son kat boya atımında kullanılmaya başlanmasıyla bu sorun büyük oranda çözülmüştür. Akrilik poliüretan reçineler kullanılarak uygulanan boyamanın kuruma sürelerinin kısa, fiziksel ve kimyasal dayanımın yüksek olması, akrilik poliüretan reçinenin diğer reçinelere göre pahalı olmasına rağmen tercih edilmesine sebep olur. Ülkemizde akrilik poliüretan üretimi olmaması, otomotiv son kat boya prosesinde tamamen ithal ürüne bağımlılığı getirmiştir.

Bu tez kapsamında, 2-hidroksi metakrilat gibi hidroksil fonksiyonlu akrilat monomeri ve bütül akrilat, metil metakrilat ve benzeri akrilatlar gibi bir elektron veren gruba sahip monomerler, çözelti polimerizasyonu metodu uygulanarak akrilik poliüretan elde edilmesi amaçlandı. Bu çalışmada farklı özelliklerde sentezlenen poliollerin uygun izosiyanatlar ile karıştırılması ve poliüretan kaplama çözeltilerinin elde edilmesi düşünüldü. Kaplama çözeltilerinin katkısız ve/veya uygun silika katkılı uygulanarak hidrofobik özelliklerinin ve mekanik dayanımlarının artırılması amaçlandı.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1. Poliüretan Tanımı ve Tarihsel Gelişimi

Poliüretan, Eşitlik 2.1’de gösterildiği gibi R-NHCOO-R’ formülünde üretan gruplar içeren hetero yapıda bir zincirdir.



Üretan ilk olarak 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir. 1937 yılında sistematik olarak IG Farben industrie şirketinde Otto Bayer tarafından sentezlenmiştir. Diizosiyanat ile 2 terminal hidroksil grubu içeren polyesterin (polyester diol) reaksiyonu ile poliüretan sentezlenmiştir [Mihail Ionescu et. al., 2005]. Eşitlik 2.2’de glikol ve di-izosiyanat reaksiyonu gösterilmiştir.

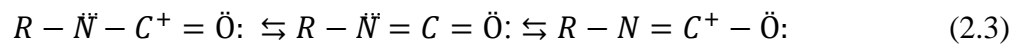


Otto Bayer, makro moleküler bileşiklerin sentezi için yeni bir yöntem icat ederek, özel bir polikondenzasyon vakası olan poliadisyon reaksiyonu ile ürünün sadece polimer olduğu bir sentez gerçekleştirmiştir. Klasik polikondenzasyon reaksiyonunda polimer ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler (su, alkol vs.) oluşur. Fakat poliadisyon reaksiyonları ile ürün olarak sadece polimer elde edilmesi bulunduğu dönemde gerek polimer morfolojisi gerekse ürün saflığı açısından büyük bir teknolojik gelişimdir.

Poliüretanın tarihçesi Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

2.2. Poliüretan Oluşumu ve Çeşitleri

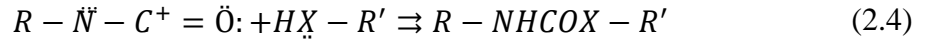
Yüksek reaktiviteye sahip izosiyanat gruplarının Hidrojen aktif bileşiklerle etkileşimi Eşitlik 2.3’teki gibidir;



Tablo 2.1: PU tarihçesi.

1937	Otto Bayer tarafından Poliüretanın (PU) keşfi
1940	PU Rijit köpüğün hava taşıtlarında kullanımı
1941	Kauçuk, metal ve cam arasında yapıştırıcı olarak PU kullanımı
1948	PU ilk yalıtım uygulaması (Bira varilleri için)
1949	Vulkanize haddelenmiş PU kauçuk yapımı
1953	Poliüretan ayakkabı tabanlığı yapımı
1954	PU köpükten minder yapımı
1958	Spandex elyafın giyim amaçlı tanıtımı
1959	PU bazlı uzay elbiselerinin NASA tarafından tanıtımı
1960	Metal Sandviç panellerde PU köpük kullanımı
1966	Postal ve ayakkabı tabanlarında İntegral ciltli PU kullanımı
1967	İlk kez arabalarda PU kullanımı
1969	Daha fazla güvenlik için PU oto tamponlarının kullanımı
1970	Tahta taklidinin ortopedik ve medikal uygulamalarda kullanımı
1972	Münih Olimpiyat stadının Koşu parkurunun PU ile kaplanması
1973	Patenlerde Termoplastik PU tekerleklerin kullanımı
1977	Su altı aktivitelerde PU bazlı ekipmanların kullanımı
1979	Bina yalıtımlarında ilk spreyle PU uygulaması
1980	PU bazlı sandviç panellerin yapılması
1985	Güvenli yolculuk için araçlarda enerji absorblayan PU kullanımı
1990	İlk PU köpükten futbol topu yapımı
1991	İlk kez hafızalı PU köpük yapımı
1992	NASA'nın Uzay aracı dış yakıt tankları yalıtımı için PU kullanması
1993	PU bazlı Medikal hortumların kateterlerin kullanımı
2001	Araba lastiklerinin performans artırımı için PU kullanımı
2003	Hidrokloroflorokarbonların bütün PU uygulamalarından çıkarılması
2004	Klinik araştırmalarda kabul edilen PU bazlı yapay kalp yapımı
2007	Raylı taşıtlarda bakım masraflarını azaltmak için PU kullanımı
2008	Yüksek hızlı PU mayoların Olimpiyatlarda kullanımı
2009	Otomobillerdeki çizikler için sertleşen kaplama uygulaması yapımı

Elektron yoğunluğu Oksijen atomlarında karbon atomlarına göre daha fazla olduğu için, karbon atomları pozitif, oksijen atomları negatif, nitrojen atomu ara negatif yüklüdür. İzosiyanatın Hidrojen aktif bileşiği ile reaksiyonu, (HXR) Karbon Nitrojen arasına bağlanma şeklinde olur [Mihail Ionescu et. al., 2005]. Eşitlik 2.4'te gösterilmiştir.

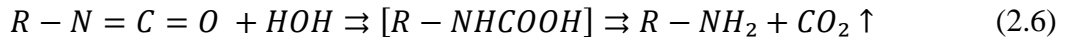


İzosiyanatlar, alkol, su, üretan, ürea, Karboksilik asit, Epoksi bileşikleri, siklikanhidritler ile reaksiyona girerler.

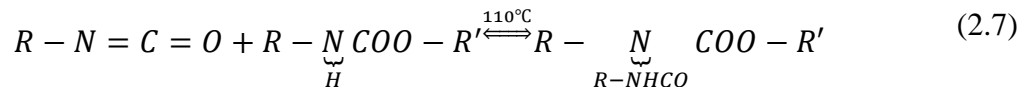
İzosiyanat ve alkol reaksiyonu sonucu üretan oluşur ve ısı açığa çıkar. İzosiyanat ve alkol reaksiyonu Eşitlik 2.5'te gösterilmiştir.



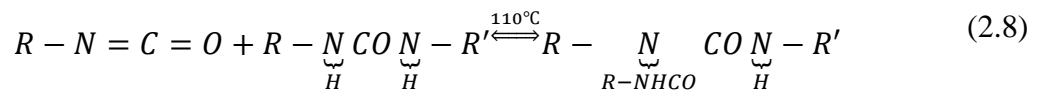
İzosiyanat ve suyun reaksiyonu sonucu önce Karbamik asit arkasından Amin ve Karbondioksit oluşur. İzosiyanat ve suyun reaksiyonu Eşitlik 2.6'da gösterilmiştir.



İzosiyanat ve üretan reaksiyonu sonucu alifonat oluşur. İzosiyanat ve üretan reaksiyonu Eşitlik 2.7'de gösterilmiştir.

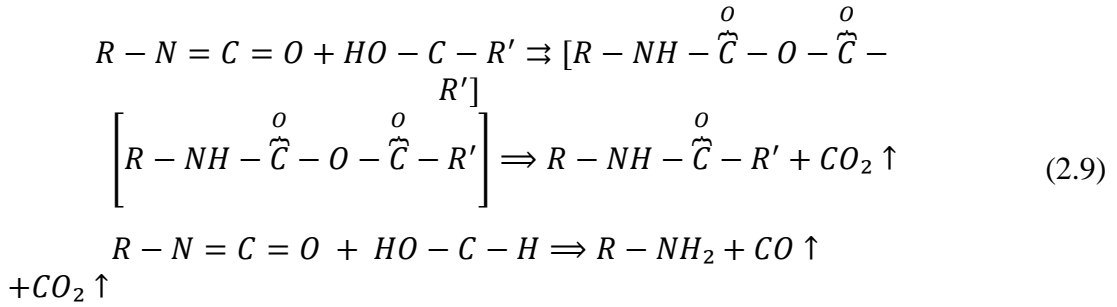


İzosiyanat ve ürea reaksiyonu biüret oluşturur. İzosiyanat ve ürea reaksiyonu Eşitlik 2.8'de gösterilmiştir.

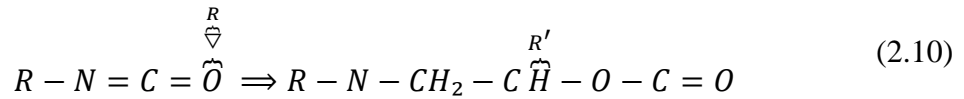


İzosiyanat ve karboksilik asit reaksiyonu sonucu kararlı olmayan bir anhidrit oluşur. Bu kararlı olmayan anhidrit amid ve karbondioksit döner. İzosiyanat formik

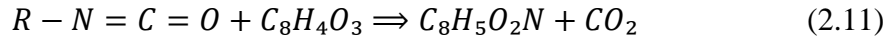
asit ile reaksiyona girerse amin ve karbondioksit oluşur. İzosiyanat ile formik asitin reaksiyonu Eşitlik 2.9’da gösterilmiştir.



İzosiyanat ve Epoksi reaksiyonu sonucu oksazolidon oluşur. İzosiyanat ve Epoksi reaksiyonu Eşitlik 2.10’da gösterilmiştir.



İzosiyanat ve siklik anhidrit reaksiyonu sonucu fitalimid ve karbondioksit açığa çıkar. İzosiyanat ve siklik anhidrit reaksiyonu Eşitlik 2.11’de gösterilmiştir.



2.2.1. Akrilik Poliüretanlar

Akrilik poliüretanlar, geleneksel iki bileşenli poliüretan (PU) sistemler gibi çeşitli uygulamalarda başarıyla kullanılır. Akrilik poliüretanların kullanıldığı uygulamaların bazıları, kat boyları ve şeffaf boya katları, otomotiv tamir kaplamaları, endüstriyel boyalar, mobilya boyları, plastik kaplamalar ve yapıştırıcılardır.

Akrilik poliüretanın kimyasal yapısı onu sert ve esnek hale getirir ve dayanıklı bir yüzey oluşturmak için birçok ürüne eklenir. Akrilik poliüretan en yaygın olarak dış kullanım amaçlı sızdırmazlık maddelerinde veya kaplamalarda kullanılır.

Akrilik poliüretan kuruyunca sert yüzeye dönüşür ve suya, karşı oldukça dayanıklıdır. Akrilik poliüretanlar çeşitli katkılarla ultraviyole ışınlarına da dayanıklı hale getirilir. Suya ve ultraviyole ışınlarına dayanıklı olmaları, güneş ışığına maruz kaldığında hızla parçalanmamasını ve sararmamasını sağlar. Akrilik poliüretanlar

yüksek bir gerilme mukavemetine sahiptir ve 10 °C üzerindeki sıcaklıklarda bile yavaşça akar. Bu, daha yüksek sıcaklıklarda bile kalın bir film olarak uygulanmasını kolaylaştırır. Akrilik poliüretanın diğer bir özelliği epoksilere kolayca yapışmasıdır, bu nedenle epoksi üzerine dolgu macunu olarak uygulanabilir.

Akrilik poliüretanların;

- Hızlı kuruma süreleri,
- Yüksek yüzey parlaklığı
- Üstün Yüzey Sertliği
- Üstün kimyasal ve çözücü direnci,
- Üstün aşınma direnci

Avantajlarından ötürü özel uygulamalarda akrilik poliüretanlar kullanılır.

Bu tez çalışmasında alifatik akrilik poliüretan sentezlenmiştir. Alifatik akrilik poliüretan, asfalt, ahşap, metal, fiberglas, plastik, beton ve diğer yüzeyleri kaplamak için kullanılan dolgu macunları ve kaplamalarda bir bileşendir.

Alifatik akrilik poliüretan içeren kaplamalar sert, su geçirmez bir kaplama sağlar ve güverte, tenis kortları, tekneler, verandalar, yüzme havuzları ve diğer dış mekân yüzeylerinde kullanılır. Alifatik akrilik poliüretan içeren kaplamalar, çiziklere ve kimyasal maruziyete karşı dayanıklılığın yüksek olması gibi sebeplerle, aşınmayı önlemek için makinelerde veya diğer yüzeylerde de kullanılır.

2.2.2. Esnek Poliüretanlar

Esnek PU köpükler bazı blok kopolimerler içerirler. Esneklik, yumuşak ve sert segment arasındaki faz ayrımından kaynaklanır. Esnek poliüretanlarda poliöl karışımı kısmında, Polieter Poliöl yüksek oranda kullanılır, ayrıca poliöl karışımında silikonlar, şişirme ajanları, katalizörler, yanma geciktiriciler, stabilizatörler de kullanılır. Esnek PU köpüklerin sentezi iki kısımdan oluşur: Şişme (Blowing) ve Jelleşme (Gelling). Şişme reaksiyonunda karbon dioksit ve ürea oluşur, bu esnada izosiyanat ve hidroksil grupları da üretan bağlarını oluşturur. Esnek PU'lar yoğunluk, dayanıklılık, sağlamlık, yırtılma direnci, yanıcılık, yüzey yapısı gibi özelliklerine göre sınıflandırılabilirler [Akndoyo J, et. al., (2016)]. Esnek PU'lar geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Halı

altlıklarından, mobilyaya, otomotiv iç parçalarından, biyomedikal ve nanokompozit uygulamalara kadar çok geniş bir uygulama alanı vardır.

2.2.3. Rijit Poliüretanlar

Rijit Poliüretanlar dallanmış yapıya sahip, yüksek fonksiyonalteli (3-8 hidroksil grubu/mol), bir hidroksil gruptan elde edilen zincirin kısa olduğu poliollerle, aromatik diizosiyanatların (Genellikle MDI veya polimerik MDI) reaksiyonu sonucu elde edilen yapılardır. Rijit polioller poliester ve polieter poliollerin karışımları kullanılarak yapılmaktadır. Poliester poliollerin mekanik özelliklerinin daha iyi olması rijit poliollerde kullanılmasının başlıca sebebidir. Poliollerin hidroksil grubu ile izosiyanat grubu arasında yüksek oranda çapraz bağ oluşturularak PU köpüğün rijitleşmesi sağlanır. Düşük eş değer ağırlığın bir sonucu olarak, PU köpükte güçlü iç bağlar oluşur, Hidrojen bağlarının katkısıyla da rijit yapı artar. Rijit PU'larda kullanılan poliollerin OH sayıları, esnek PU'larda kullanılanlara göre daha çoktur. OH gruplarının artması polimerlerin, Hidrojen bağı konsantrasyonunun da çok olmasını sağlar ve bu durum rijit PU'larda kullanılan poliollerin viskozitelerinin esnek PU'larda kullanılan poliollerinkine göre daha yüksek olmasına sebep olur. Rijit PU'lar yalıtım ve ambalaj sektörlerinde çok yoğun kullanılır. Rijit poliüretanların pazar payı, toplam poliüretan piyasasının %28'i kadardır.

2.2.4. Tahta Taklidi Poliüretanlar

Tahta taklidi poliüretanlar özellikle mobilya sektöründe yanmazlık özelliğinin geliştirilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi amacıyla tercih edilmektedir. Rijit poliüretan köpüklerden çok büyük farklılıklar göstermezler, tıpkı rijit sistemler gibi A-B komponenti şeklinde ikili sistem olarak kullanıcıya sunulurlar. Bu komponentlerden A genellikle polimerik mdı, B ise poliollerin karışımıdır. Poliollerin karışımında yanmazlık ajanları, silikonlar, polieter-polyester poliollerin karışımları, katalizörler vb. katkıları kullanılır.

2.3. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Polioller

Polioller, Hidroksil gruplar barındıran organik bileşiklerdir ve poliüretan üretiminde kullanılan temel bileşenlerden biridir. Molekül ağırlıkları 400-5000 Dalton kadardır. Bu glikol ya da diollerin zincir uzunluğuna göre oluşan poliüretanın özellikleri değişir. Eğer poliölün molekül ağırlığı düşükse, sert bir yapı oluşmasına yol açar, aksi durumlarda esnek yapıda olan elastomerler oluşur. Hidroksil grupların reaktiflikleri aynı değildir, primer alkoller 25-50 °C arasında reaksiyona girebilirler, sekonder ve tertiary alkoller primer alkollere göre 0,3 ila 0,005 kat daha az reaktiftirler. Poliüretan sektöründe farklı poliöl çeşitleri kullanılmaktadır, bunlar sırasıyla;

- Poliester Polioller
- Polieter Polioller
- Akirik Polioller

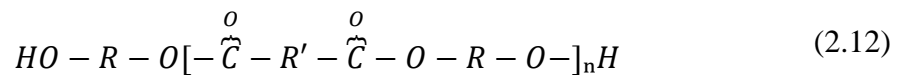
2.3.1. Polyester Polioller

Polyester polioller genellikle 1000-4000 dalton aralığında moleküler ağırlığa sahip, hidroksil gruplarla sonlanan polimerlerdir. Hidroksi ile sonlandırılmış polyesterler 4 tip monomerin; 2 tip glikol (bir diol ve bir triol) ve 2 asitin (bir alifatik dibazik asit veya bunun anhidriti ve bir aromatik dikarboksilik asit veya bunun anhidriti) bir araya toplanmasıyla yapılır. Tribazik ve sikloalifatik asitler bir dereceye kadar kullanılır. Terminal hidroksil grupları vermek ve jelasyondan kaçınmak için dibazik asitin glikolle mol oranı 1'den az olmalıdır. M_w bu oranla kontrol edilir; oran ne kadar küçük olursa, M_w o oranda küçük olur. M_w dağılımı ve F_N diol/triol oranıyla kontrol edilir. F_N , çapraz bağlanmanın yoğunluğunun oranını belirlediği için kritik öneme sahiptir. Aynı dibazik asit/ glikol oranına sahip poliollerde triol oranı artırılırsa molekül başına düşen ortalama hidroksil sayısı artar ve hidroksi eşdeğer ağırlığı azalır. Aromatik dibazik asitlerin alifatik dibazik asitlere oranı T_g 'yi kontrol eden temel faktördür. Oluşan poliollerin yapılarındaki farklılıklarda T_g 'yi doğrudan etkiler. Ticari işlemlerde monomerlerin karışımları 220°C ila 240°C arasında esterleştirilir ve bu esnada su açığa çıkar. Organotin bileşikleri, titanyum orto esterleri veya çinko asetat, katalizör olarak sıklıkla kullanılır. Güçlü protonik asitler esterleşmeyi katalize ederler

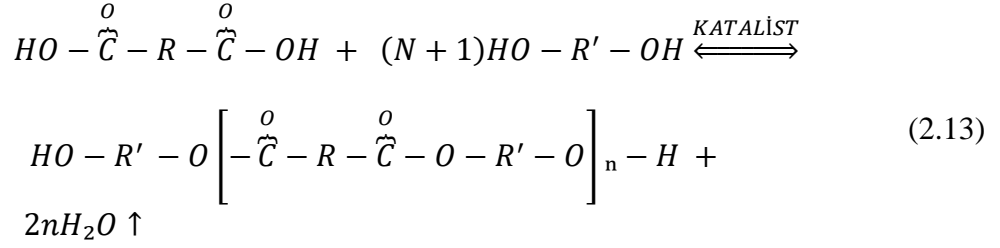
fakat yan reaksiyonlara ve renk bozulmalarına neden olabilirler. Esterleşme reaksiyonuna yüksek dönüşüm oranları sağlanana dek devam edilir. Üretilen hidroksil fonksiyonlu poliester reçine Melamin formaldehit reçineler ile reaksiyona sokulacaksa reçine katısının gramında 5 ila 10 mg KOH arasında asidite olana dek reaksiyon devam ettirilir. Eğer poliizosiyanat ile reaksiyona sokulacaksa asit sayısı 2'nin altına hatta kimi uygulamalarda 1'in altına indirilmelidir. Polifonksiyonel reaktanlardan yapılan poliesterler polimerizasyon sırasında çapraz bağlantı kurarak jelleşmeye sebep olabilir. Tüm hidroksil gruplarının ve karboksil gruplarının eşit olduğu basit sistemlerde jelasyonu öngörme konusunda ilerleme kaydedilmiştir, ancak siklik esterler için yapılan öngörüler çok sınırlıdır. Özellikle kaplamalarda kullanılan hidroksil fonksiyonlu poliester reçineler için durum çok karmaşıktır. Çeşitli fonksiyonel grupların reaktivitesi önemli ölçüde değişkenlik gösterir ve yan reaksiyonlar meydana gelir. Glikollerin dibazik asite kıyasla, mol oranı 1 veya üzerinde olursa esterifikasyon bitmeden jelleşme görülebilir. Bu durum hidroksi fonksiyonel polyesterlerin yapımında nadir görülen bir problemdir ancak alkid sentezlerinde hayati bir öneme sahiptir. [Ionuscu vd,2003], [Wicks Z.W et. al., 2007].

Misev, istenilen poliester reçinenin eldesi için glikol ve dibazik asitlerin oranını hesaplamaya yarayacak denklemleri yayınlamıştır. Bu denklemler karmaşıktır ve yinelemeli bilgisayar çözümleri gerektirir ancak hammaddeler genelde olduğu gibi dibazik asitler ve diol, trioller ile sınırlıysa, bütün asit grupları esterleştiriliyorsa denklemler basitleştirilebiliyor. Ticari uygulamalarda, karboksilik asit gruplarının yaklaşık %98 ila 99,5 arasında esterleşmesine dek reaksiyona devam edilir. Bu nedenle tam esterleşme varsayımı makul bir varsayımdır [Misev T., 1989].

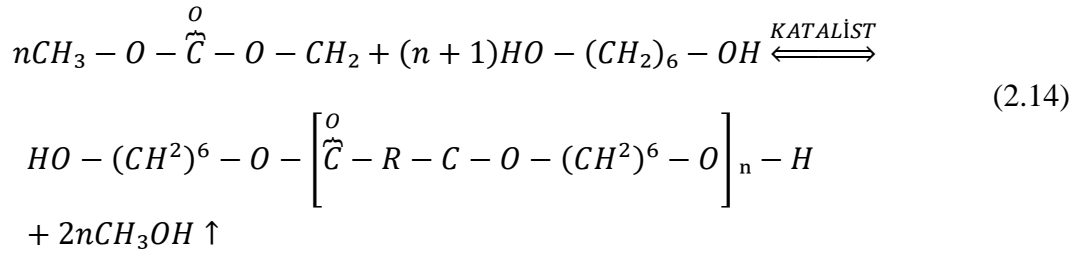
Polyester poliollerin genel formülü; Eşitlik 2.12'de belirtilmiştir;



Polyester polioller polieter poliollerden sonra en çok kullanılan gruptur. Polyester Polioller sentezinde temel olarak dikarboksilik asitler (esterler, anhidritler veya türevleri) ve dioller (veya polioller) reaksiyona sokulur. Ortamdan düzenli olarak su çekilerek reaksiyonun ürünler tarafına doğru ilerlemesi sağlanır. En çok sentezlenen polyester polioller tipi Eşitlik 2.13'te belirtilmiştir.



Terminal hidroksil grupları oluşturmak için, fazla glikol kullanılır. İkinci en çok kullanılan polyester poliollerin reaksiyonu adipik asit, Dimetil tereftalat, Dimetil karbonat ve Polietilen tereftalat ile glikollerin tepkimesidir. Bu reaksiyonda katalist olarak p-toluen sülfonik asit, kalaylı bileşikler (Stannous octoate), titanyum (Tetrabütültitanat), Çinko asetat, manganaz asetat kullanılabilir. Dimetilkarbonat ve 1,6 heksandiolun reaksiyonu sonucu polikarbonatdiol ve metanol açığa çıkar. Eşitlik 2.14'te gösterilmiştir.



Polyester polioller ile sentezlenmiş poliüretanlarda polieter ile sentezlenen poliüretanlara göre;

- Kristal yapı,
- Termal Direnç,
- Yanmazlık Direnci,
- Çözücü Direnci

Özellikleri bakımından daha iyi sonuçlar verir.

Üstünlüklerinden ötürü poliester polioller, polieter polioller yerine bazı uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Poliester polioller +%43 elastomerlerde, %15-18 esnek köpüklerde %39-42 kaplama, yapıştırıcı, rijit köpük, sentetik deri uygulamalarında tüketilmektedir. Poliester poliollerde görülen en temel sorun hidroliz olmasıdır.

2.3.2. Polieter Polioller

Polieter polioller esnek ve rijit poliüretanların ikisinde de kullanılan bir polioller türüdür. 3 tip Polieter polioller kullanılır,

Polipropilen Glikol (PPG): Elastik poliüretanlar için kullanılan polieter polioller düşük molekül ağırlıklı, polimer zincirlerinin sonunda hidroksil grupları bulunan poliollerdir. Polialkilen oksit polioller, alkilen oksitlerin zincir başlatıcılar vasıtasıyla polimerleştirilmesiyle elde edilir. Oligo polioller sentezinde en çok kullanılan alkilen oksitler Propilen Oksit (PO), Etilen Oksit (EO), Bütlen Oksit (BO) 'dir. Elastik PU için kullanılacak oligo poliollerin sentezinde kullanılacak başlatıcının mol başına 2-3 hidroksil grubuna sahip olması istenir. 4 hidroksil grup/ mol işlevselliğine sahip başlatıcı nadiren kullanılır. 5-8 hidroksil grup/ mol işlevselliğine sahip başlatıcı az miktarda ve çok özel uygulamalarda kullanılır. (Ör. Halı döşemesinde kullanılan yüksek yük taşıyan esnek köpükler)

Politetrametilenoksit glikol (PTMEG): Politetrahidrofuran (PTHF) diğer ifadeyle Politetrametilenoksit glikoller katyonik halka açma polimerizasyonu ile elde edilen bir polieter poliollerdir. Bu polimerizasyon reaksiyonunun itici kuvveti, THF halkasının gerilimidir. Bu halka gerilimini, göreceli olarak düşük olan kimyasal bağların normal açılı değerlerinden sapması ve en fazla da hidrojen atomları arasındaki burulma itme kuvveti etkiler.

THF'nin halka açma polimerizasyonu aktif merkezler olarak üçüncül oksanyum katyonlarına sahiptir ve THF monomerinin oksijen atomunun, oksanyum katyonunun α -karbon atomundaki nükleofilik saldırısına dayanır. THF polimerizasyonu monomerin polimerle her zaman dengede olduğu tipik bir denge polimerizasyonudur.

PTMEG genellikle elastomerlerde, PU fiberlerde kullanılır. Mannich Polioller, düşük sıcaklıktaki sprey uygulamalarında kullanılır. Polieter polioller omurgasında eter gruplarını içerir ve PU sektöründe en çok tüketilen polioller grubudur.

Polieter polioller uygulamalarda, fonksiyonallitesine ve moleküler ağırlığına göre seçilir. Polieter polioller, organik oksitler (Tablo 2.1) ve aktif hidrojen atomu/atomları olan başlangıç poliollerinin reaksiyonuyla oluşur. Reaksiyon istenilen molekül ağırlığına ulaşıldığı zaman sonlandırılır.

Tablo 2.1: Organik Oksitler.

Etilen Oksit	$H_2C - CH_2 - O$
Propilen Oksit	$H_2C - CH - CH_3 - O$
1,2Bütülen Oksit	$H_2C - O - CH - CH_2 - CH_3$
Epiklorohidrin	$H_2C - O - CH - CH_2 - Cl$

Polieter poliöl sentezinde başlangıç poliölü olarak gliserin, DPG vb. glikoller kullanılır. Katalist olarak KOH veya NaOH sulu çözeltileri kullanılır. Sıcaklık 100 °C üzerine çıkarılır, ardından organik oksitler beslenir. Sırasıyla nötralizasyon, filtrasyon, kurutma işlemleri uygulanır, sonuçta saf polieter poliöl elde edilmiş olur.

2.3.3. Akrilik Polioller

Akrilik polioller, molekül ağırlığı (M_w) 8000-13000 dalton olan özel bir amorf poliöl grubunu temsil eder ve genellikle akrilik monomerlerin radikal kopolimerizasyonu ile elde edilirler. Akrilik poliollerde bulunan hidroksil grupları genellikle, hidroksialkil akrilatların veya hidroksialkil metakrilatların komonomerler halinde radikal kopolimerizasyonda kullanımıyla sağlanır [Ionescu et. Al., 2003], [Y. Li ve S. Sun, 2015]. Akrilik polioller yüksek performanslı poliüretan (PU) kaplamalarda kullanılır. Akrilik polioller oda sıcaklığında amorf katı halde bulunurlar ve %40-100 katı olacak şekilde çeşitli çözücülerle kullanılırlar (Kullanılan çözücüler genellikle oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar.) Çok spesifik yapılarda bulunan akrilik polioller oda sıcaklığında sıvı halde bulunur ve çözücüsüz olarak kullanılır (Ör. Bütül ester yapısını fazla içeren akrilik polioller). En fazla kullanılan çözücüler ksilen, nafta, bütül asetat, 1-metoksipropilasetat ve bütül glikoldür. Poliölün asitliği genellikle 2-5 mg KOH/g aralığındadır. M_w 'si 13000 civarında olan akrilik poliollerin T_G 'si ortalama olarak 50 °C civarındadır. Akrilik poliöl sentezlerinde hammadde olarak kullanılan en önemli monomerler Tablo 2.2 'de gösterilmiştir. Hidroksi-fonksiyonel akrilik reçineler non-fonksiyonel monomerlerin; genellikle MMA, S, BA ve hidroksi-fonksiyonel monomerlerin kopolimer veya oligomerleridir. Oluşan kopolimer veya

oligomer izosiyanat veya melamin-formaldehit reçinesiyle çapraz bağ yaptırılarak kaplama işlemi gerçekleştirilir.

Akrilik polioller bazlı PU kaplamaların performansları büyük ölçüde akrilik poliollerde kullanılan monomerlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Katılan her bir monomer oluşan poliollerin özelliğine doğrudan etki eder. Metilmetakrilat (MMA) polioller; dış etmenlere karşı dayanıklılık, mükemmel ışık kararlılığı, sertlik ve su direnci verir. Stiren akrilik polioller sertlik ve su stabilitesi verir ancak ne yazık ki zayıf ışık stabilitesine sahiptir. Bütil ve 2-etilheksilakrilatlar ve metakrilatlar esneklik sağlar. Akrilik ve metakrilik asitler polioller, metallere yapışma özelliği verir ve poliollerin yağlarda çözünmesini azaltır. Yüksek MMA içerikli poliollerle yapılan kaplamalarda sertlik yüksek olur, esneklik kazandırmak için bütil akrilat veya bütil metakrilat kullanılır. Genel olarak akrilik reçineler termoset (TSA) veya termoplastik (TPA) özellikte olabilirler. Akrilik reçinenin ticari olarak ilk kullanımı 1950'li yılların başlarındadır. Akrilik reçinelerin termoplastik özellikte olanları, 1950'li yıllardan 1970'li yıllara dek otomotiv, makine son kat boyamalarında kullanılmıştır.

Tablo 2.2: Akrilik Polioller Sentezinde Kullanılan Monomerler.

$CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{\sim}{C}} - COOCH_3$ <p>Metilmetakrilat</p>	$CH_2 = CH - COOCH_3$ <p>Metil akrilat</p>
$CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{\sim}{C}} - COO(CH_2)_3CH_3$ <p>Bütil metakrilat</p>	$CH_2 = CH - COO(CH_2)_3CH_3$ <p>Bütil akrilat</p>
$CH_2 = C - COOCH_2CHCH_2CH_3$ <p>2-Etilheksilmetakrilat</p>	$CH_2 = CH - COOCH_2 \underset{\sim}{C} HCH_2CH_3$ <p>2-Etilheksilakrilat</p>
$CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{\sim}{C}} - COOCH_2CH_2OH$ <p>Hidroksietilmetakrilat</p>	$CH_2 = CH - COOCH_2CH_2OH$ <p>Hidroksietilakrilat</p>
$CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{\sim}{C}} - COOH$ <p>Metakrilik asit</p>	$CH_2 = CH - COOH$ <p>Akrilik Asit</p>
$CH_2 = CH - C_6H_5$ <p>Stiren</p>	

Bu yıllarda yapılan uygulamalarda, yüksek seviyede çözücü kullanımı parlak metalik renklerin açığa çıkmasını mümkün kılar. Bunun sebebi TPA reçinelerin, alüminyum pul pigmentlerini, yüzeye paralel filmlerde kullanılabilir kılmasıdır. Termoplastik akrilik reçinelere günümüzde hala otomotiv sektörü ve bazı özel uygulamalar için akrilik vernik yapımında kullanılmaktadır fakat Uçucu Organik Bileşikler (VOC) sınırlamalarından ötürü kullanımları giderek sınırlanmaktadır.

TPA polimerleri çözelti polimerizasyonu ile hazırlanır. Bu bölümün ilk kısmında bahsedilen MMA, Stiren, Bütil akrilat gibi monomerler TPA polimerlerinin sentezinde de kullanılmaktadır. Otomotiv son kat boya için kullanılan reçinelerin T_G değeri 70°C 'den yüksek olmalıdır. Özellikle dış ortam dayanıklılığı yüksek olması gerektiği için MMA, BA, Stiren sıklıkla kullanılır. Akrilik kopolimerler plastikleştiricilerle beraber kullanılmaktadır bu sebeple molekül ağırlığı (M_w) kontrolü kritiktir. Film mukavemeti M_w ile doğru orantılıdır. Fakat M_w 90.000'nin üzerine çıktığında M_w 'nin film mukavemetine etkisi azalır. Üstelik 100.000 üzerinde değerlerde akrilik polimerler püskürtme işlemi yapıldığında iplikçik oluşturmaya başlar. Bu sebeple M_w dağılımını dar bir aralıkta kontrol etmek çok önemli olmuştur.

VOC kısıtlamaları, proses kontrolü zorlukları gibi sebepler TPA yerine TSA reçinelerin kullanımına yönelimi sağlamıştır. Katı oranının TSA reçinelerde artırılabilmesi ve uygulamadan sonra reaksiyona girecek şekilde tasarlanabilmeleri TSA reçinelerin tercih edilmesini sağlamıştır. Uygulamadan sonra reaksiyon olması TSA reçinelerin daha düşük sentezlenebilmesini sağlar, ayrıca uygulama sonrası reaksiyon ile de TPA'lara göre daha yüksek M_w 'li molekül ağı yaratılmasına olanak tanır. Oluşan film herhangi bir çözücü içinde çözünür değildir ve çapraz bağlar oluşmaktadır. Üstelik TSA'ların polimerizasyonunun kontrol edilmesi, termoplastik akrilik reçinelere göre daha kolaydır. Düşük molekül ağırlıklı TSA polimerlerinde TPA'ya göre birim ağırlıktaki terminal grup adedi daha fazladır. Bu durum TSA polimerlerin performansını TPA polimerlerine göre daha üstün kılar. TSA reçinelerin TPA reçinelere göre düşük molekül ağırlıklı oluşunun bir avantajı da TSA reçine sentezinde daha ucuz olan hidrokarbon çözücülerin polimerizasyon ortamı olarak kullanılabilmesidir.

Termoset akrilik reçineler serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenir. Çözelti polimerizasyonunda katılma tipi polimerleşme uygulanmaktadır.

Dolayısıyla kullanılan başlatıcı tipi, seçilen monomerler ve polimerizasyon ortamı olarak seçilen çözücü sentez aşamasında çok önemlidir.

TSA sentezinde de her polimerizasyon işleminde olduğu gibi, yan ürünlerin oluşmaması istenir, bu sebeple daha az yan reaksiyon veren azo başlatıcılar tercih edilir. Yapılacak uygulamaya göre peroksitli başlatıcılar da tercih edilebilir. Bunun dışında kullanılan diğer başlatıcılar dış ortam dayanımına negatif etki gösterebilir [Wicks et. al., 2007], [Ionuscu et. al.,2003].

Yapılan çalışmalarda peroksitli başlatıcı seçilirse, hidrojen soyutlanmasından ötürü zincir transferi olduğu böylece molekül ağırlığında geniş dağılım sağladığı gözlemlenmiştir. Azobisisobütironitril (AIBN) gibi azo başlatıcılar kullanılırsa, daha az dallanma olduğu ve filmlerinin dış ortam dayanıklılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Diğer peroksitlerin aksine T-amil peroksitlerin (Ör. T-amil peroksibütirat) daha dar aralıkta dağılımlar verdiği rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada T-bütül peroktanat ile azobismetilbütironitril (ABMBN) kullanımı karşılaştırıldığında, azo başlatıcının daha dar aralıkta moleküler ağırlık dağılımı sağladığı görülmüştür. ABMBM kullanılarak, hidroksi fonksiyonel akrilik reçineler, Melamin-Formaldehit (MF) reçine çözeltilerinde polimerleştirilebilir. Ortamda zincir transfer ajanı Merkaptan bulunursa ABMBM'nin kullanıldığı sentezlerin t-Bütül Perasetat kullanılan sentezlere göre daha dar aralıkta moleküler ağırlıklı polimer eldesi sağladığı belirlenmiştir [Wicks et. al., 2007].

Uygun çözücü seçilmezse, çözücüye zincir transferi gerçekleşebilir bu durum dış dayanıklılığı azaltan uç gruplarla sonlanmaya sebep olabilir. Örneğin bir keton çözücüsüne zincir aktarımı olursa, terminal grupları zararlı bir etkiye sahip olabilir. MAK (metil n-amil keton) gibi bir çözücü çok zararlı bir terminal grup oluşmasına sebep olabilir.

Hidroksi fonksiyonel akrilatların sentezinde, non-fonksiyonel monomerlerin seçimi ve miktarı (MMA, S, BA) T_G 'ye, dış etkilere dayanıklılığa ve maliyete göre ayarlanmalıdırlar. Bu monomerlerin kombinasyonları otomotiv son kat boyalar için, göreceli olarak daha yüksek T_G 'lerde daha uygun maliyetli, dayanıklı sonuçlara ulaşılmasını sağlar. Bu reçineler göreceli olarak daha yüksek oranda Hidroksi-fonksiyonel monomer içerir, böylece istenilen yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna ulaşılmasını sağlar.

Otomotiv sanayinde özellikle son kat boya atımı esnasında karşılaşılan sorunlar, akrilik poliollerin üreticilerini hep daha homojen dağılımlara sahip akrilik poliollerin üretimini konusunda zorlamaktadır. Bu sebeple 90'lı yıllarda alilik monomerler ile akrilat esterlerin kopolimerleri ile sentezlenen akrilik poliollerin üretimine yönlendirmiştir. Alilik monomerlerin akrilik monomere göre daha az reaktif olması, daha fazla homojen dağılımlı kopolimer elde edilmesine olanak sağlamıştır. Alilik alkol ile sentezlenen poliollerde uniform hidroksil fonksiyonitesi miktarı artmıştır. Bu çalışmalarda genellikle 3 tip alilik alkol kullanılmıştır, bunlar alil alkol, alil monoetoksilat ve alil monopropoksilatdır. Bu denemeler 2 bileşenli poliüretan kaplamalara göre tasarlanmıştır. Çalışmalar, canlı serbest radikal polimerizasyonu olan kontrollü serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak yapılmıştır. Çok dar M_w dağılımına sahip akrilik poliollerde sentezlenmiş ve bunlar otomotiv şeffaf kaplamalarda kullanılmıştır. Süper katı vernik katılarında katı oranı %65'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu oranın gelecekte %90'lara çıkarılabileceği öngörülmektedir. Ayrıca bu çalışmaların çizilme direncinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir [Wicks et. al., 2007].

Akrilik poliollerin, maliyet, homojenlik gibi sorunlarına çözüm için, son yıllarda kullanılan bir diğer çözüm de akrilik poliollerin düşük viskoziteli diğer polioller (Poliester polioller vb.) ile karıştırılarak kullanılmasıdır. Sonuçta elde edilen graft yapıdaki polyester, yüksek performansta kaplama becerisine sahip olur. Akrilik poliollerin çok yüksek fiyatlarının olması, onların yerine bu polyester poliollerle karıştırılmış hibrit yapıların kullanılmasına yönelmektedir. Fakat özel uygulamalarda mükemmel görünüm, sertlik, süper parlaklık, üstün çözücü direnci gibi isteklerin karşılanması gerektiğinde, poliester polioller-akrilik polioller karışımları istenilen performansı gösterememektedir. (Ör. Otomotiv sektörünün son kat boya uygulaması)

Bu tez çalışmasında Akrilik polioller hidroksil gruplarını edindikleri yapılaraya göre;

- Hidroksil Fonksiyonlu Akrilatlarla Akrilik Polyol Sentezi
- Alilik Alkollü Akrilik Polyol Sentezi

başlıkları altında incelenmiştir. Daha düzenli moleküler dağılım gösteren, düşük molekül ağırlıklı yapılarda bile yüksek kaplama performansı beklentisi akrilik polioller araştırmalarında önemli bir motivasyon unsuru olmuştur.

2.4. Akrilik Poliöl Sentezi

2.4.1. Hidroksil Fonksiyonlu Akrilatlarla Akrilik Poliöl Sentezi

Akrilik Poliöllere, hidroksil grupları hidroksil fonksiyonlu akrilatlar vasıtasıyla eklenmesi endüstride oldukça kullanılan yöntemlerden biridir. Hidroksil grupları genellikle 2-Hidroksimetakrilat (HEMA) gibi hidroksi fonksiyonlu bir komonomer kullanılarak eklenir. Eğer düşük T_G 'ye sahip reaktif bir monomer istenirse 2-Hidroksiakrilat (HEA) seçilebilir. HEA'nın yüksek toksitesi yönetim maliyetini çok artırdığı için n-bütül akrilat oranı artırılarak T_g düşürülebilir. Ticari HEMA ve HEA'da kabul edilebilecek oranlarda diester, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) bulunabilir. Bu maddelerin kaynama noktaları çok yakın olduğu için ayırmak oldukça zordur. Reaksiyon sırasında düşük miktardaki diester dallanmaya sebebiyet verebilir fakat büyük bir zararı olmaz. Eğer yüksek oranda kullanılırsa yüksek molekül ağırlıklarına sebep olur ve jelleşmeye sebep olabilir [Wicks et. al., 2007], [Ionuşcu et. al., 2003].

Sekonder alkollerin bir karışımı olan 2-Hidroksipropil metakrilat (HPMA)'da hidroksil kaynağı olarak kullanılabilir fakat, sekonder alkoller primerlere göre daha az reaktif olduğu için daha uzun sürelerde 10-20°C daha yüksek sıcaklıkta çalışmayı gerektirir. Fakat HPMA'nın daha ucuz olması tüm dezavantajlarına rağmen tercih edilmesi için önemli bir sebeptir. HPMA kullanılan polimerlerin izosiyanat ile reaksiyona girmesi için daha fazla katalist harcanması gerekir. Hidroksil kaynağı eklemenin alternatif bir yolu da Karboksilik asit, metakrilik veya akrilik asit ile propilen oksit gibi bir oksiranın reaksiyonudur. Propilen oksit kullanılarak yapılan sentezin maliyeti, HPMA'ya göre daha düşük olmasına rağmen, daha sıkı kontrollü bir proses gerektirir.

Hidroksil fonksiyonel akrilik yapmanın başka bir yolu ise akrilik asit ve metakrilik asitin glisidil ester ile kopolimer eldesidir. Elde edilen kopolimer stiren, bütül akrilat, metil metakrilat gibi çeşitli monomerlerle polimerizasyon reaksiyonuna sokulabilir. Diğer bir yöntem ise Glisidil ester ortamında HEMA, AA, BA, BMA monomerlerinin doğrudan polimerize edilerek polimerizasyonun gerçekleştirilmesidir. Glisidil ester karboksilik asitlerle reaksiyona girerken, sonuçta hidroksi grup ve uzun alkil zincirleri oluşur. Bu yöntemle sentezlenen akrilikler, aynı

molekül ağırlıklı diğer akriliklere göre daha düşük T_g 'ye sahip olurlar [Wicks et. al., 2007].

Strain ve arkadaşları 1937 yılında, farklı solventlerde benzoil peroksitli başlatıcı kullanarak, metakrilik asit kullanarak düşük molekül ağırlıklı, yüksek katı içerikli kaplama çözeltileri oluşturma çabalarının olduğu bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışma bundan sonra yapılan çalışmalara ilham olması ve düşük viskoziteli uygulama çözeltisi hazırlama vizyonu bakımından önemli bir çalışmadır.

J.Obrein ve arkadaşları 1962 yılında, hidroksi-alkil akrilatlarla, metakrilatların düşük molekül ağırlıklı kopolimerini elde etmek için çalışmışlardır. Bu çalışmaya göre molekül ağırlığı ortalaması 500 ve 3000 aralığında olan, fonksiyonallitesi (zincir başına ortalama hidroksil içeriği) 2-3,5 arası olan kopolimerler elde etmişlerdir. Bu buluşun bu tarihe kadar sentezlenen akrilik kopolimerlerden farkı, nispeten dar bir molekül aralığına sahip olan ve reaktif hidroksil parçalarını bütünü bir parçası olarak içeren polimer zincirleri eldesini sağlamasıdır. Ayrıca bu zincirlerdeki hidroksil gruplar sadece uçlarda değil, zincir boyu rastgele aralıklarla dizilidir. Bu çalışmada çalışma sıcaklığı olarak kullanılan solventin kaynama noktasına göre 100-150°C aralığında çalışma sıcaklığının belirlenebileceği belirtilmiştir. Solvent olarak etilen glikol monoetil eter, propilen glikol mono etil eter ve dimetil formamidin kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada benzoil peroksit, tert-bütül perasetat, tert-bütül perbenzoattan birinin başlatıcı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Mayer ve arkadaşları 1966 yılında, akrilik ve metakrilik asidin, alkil akrilatlarla, hidroksi akrilatlarla yaptığı kopolimerleri incelemektedir.

Hazırlanan kopolimerlerin organik bir solventte izosiyanat ile reaksiyonu incelenmiştir. Bu yöntemle hazırlanan kaplama çözeltileri, daldırma, fırçalama, püskürtme gibi yöntemlerle denenmiştir. Özellikle polioliol sentezi esnasında kullanılan moleküler ağırlık düzenleyicilerin, son kaplamaya etkisi ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Bu çalışma sentez olarak J. Obrein çalışmasına atıfta bulunmaktadır.

Horwath ve arkadaşları 1966 yılında, yeni tip polioliol olarak akrilik polioliolü vurguladıkları, etilen hidroksialkil akrilatlardan oluşan kopolimer ile poliüretan sentezi çalışmalarını yayınlamışlardır. İlk kez suya karşı yüksek direnç gösteren akrilik poliolden bahsedilmiştir. Bu çalışmada hidroksil fonksiyonallitesi ortalama >2 olan, moleküler ağırlıkları 500-4000 aralığında olan poliollerle oluşturulan poliüretan

kaplamaların performansları incelenmiştir. Fonksiyonalitenin 2'den küçük olması durumunda kaplama kalitesi incelenmiştir.

Alwyn ve arkadaşları 1967 yılında, yaptıkları çalışmada metil metakrilat, n-bütül akrilat ve 2-hidroksietilmetakrilat kullanarak terpolimer sentezini incelemişlerdir. Bu çalışmada molce %70-85 aralığında MMA, %5-10 aralığında BA ve %10-25 aralığında HEMA kullanılmıştır. Sentezlenen terpolimer, polimetoksimetil melamin ile reaksiyona sokularak performansı incelenmiş. Bu çalışmada yapılan yenilik terpolimer sentezi için 3 farklı monomerin solvent ortamında reaksiyona sokulması olarak belirtilmiştir. Kullanılan başlatıcılar polimerizasyon klasik başlatıcılarından benzoil peroksittir. Terpolimerin sentezi organik bir solventte gerçekleştirilmiş ve bu solventlerin benzen, toluen, ksilen, aseton, metil etil keton olabileceği belirtilmiştir. Çalışmada, organik solventteki terpolimer oranının kaplamanın kalınlığına göre %10-80 arasında modifiye edilebileceği belirtilmiş fakat tercih edilen aralığın %40-60 olduğu belirtilmiştir.

1970'li yıllarda düşük VOC emisyon gereksinimlerini karşılamak için yüksek katı çözümlü akrilik reçineler yapmak için oldukça çaba sarf edildi. Sentezlenen polimerin düşük molekül sayılı olması, M_w azalırken uygulama veya kaplama prosesinde reçinenin yine aynı performansı göstermesi için uğraşmıştır. Molekül ağırlığı zincir transfer ajanları kullanılarak azaltılır fakat bazı zincir transfer ajanı dış ortam dayanıklılığının azalmasına sebep olabilir.

Frank W. Ve arkadaşları 1979 yılında, çapraz bağ yapabilen, hidroksil grup içeren akrilat reçineler sentezlemeyi amaçlamıştır. Hava koşullarına dayanıklı melamin ve izosiyanat ile reaksiyona girip çapraz bağ oluşturan reçineler sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bağlayıcının toz boyada kullanılması amaçlanmıştır. Solvent gerektirmeyen elektrostatik toz cilası üretilmesi amaçlanmış fakat konvansiyonel yöntemlerde görülmeyen sorunlarla karşılaşmıştır. Toz patlaması tehlikesi, yeni yatırım gereksinimleri vb. sebeplerle bir süreliğine bu yöntem negatif algılanmıştır.

Constantine ve arkadaşları 1985 yılında, polimerizasyon çözücüsünün bir metil izo-bütül keton ve bazı alkilerle yer değiştirmiş benzen çözücülerinin bir karışımını içeren akrilik kopolimer reçinelerinin sağlanması için geliştirilmiş bir yöntem sunmuşlardır. Bu yöntemde, hidroksil fonksiyonalitesi olan alkil akrilatlar ile, hidroksil fonksiyonalitesi olmayan metil akrilatların bu özel solvent karışımlarında

düşük molekül ağırlıklı akrilik poliolu oluşturacağı savunulmaktadır. Bu polimerizasyon çözücüsünün kullanıldığı akrilik reçinelerin, muadillerine göre daha gelişmiş bir çözünürlüğe sahip olduğu ve azaltılmış yüzey gerilimi sağladığı belirtilmiştir. Bu çalışmada akrilik kaplamaların %18-40 aralığında % katı oranına sahip olduğu, o zamana kadar kullanılan mevcut solventler ile M_w miktarlarının 20.000-40.000 aralığında olduğu polimerlerin kaplama uygulamalarının yapılabildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada bahsedilen solventlerle yüksek molekül ağırlıklı kaplamaların uygulamalarının kolaylaştırılması amaçlanmıştır. Düşük molekül ağırlıklı fakat kaplama performansı yüksek olan reçinelerle katı oranının %18-40 oranının üzerine çıkarılabilmesi için çalışılmıştır. (%35-%80 aralığına)

Constantinos ve arkadaşları 2000 yılında, radikal polimerizasyon prosesinde, oligomerik akrilik poliollerin dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olması için gerekli koşulları incelemiştir. Yüksek katı oranına sahip olması için 1000-3000 aralığında molekül ağırlığına sahip akrilik polioller sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen akrilik Poliölün oda sıcaklığında çökme ve katılaşma gibi sorunlar yaşatmaması için uygun solvent arayışları da bulunmaktadır. Farklı monomer dizilimlerinde bu çalışma devam ettirilmiştir.

Shao ve arkadaşları 2001 yılında yüksek katı oranlı akrilik kaplamalar yapmak için yüksek performanslı akrilik poliöl sentezleyip, sentezledikleri poliölü başka poliöl ile karıştırarak molekül sayısı 500-10000 arasında olan, OH sayısı KOH/g cinsinden 20- 500 arasında olan polioller oluşturmuş ve bunların melamin ve izosiyanat ile reaksiyonları sonucu elde edilen kaplamaların performanslarını incelemiştir. Bu çalışmalarda katı oranının %65 üzerinde olması amaçlanmıştır. Bu çalışma esnasında kullanılan HDI oranı, 0,8-1,2 aralığında farklı miktarlarda kullanılmış ve HDI tüketiminin kaplamaya etkisi incelenmiştir. Aynı algoritma melamin kullanılırsa elde edilecek kaplama için de tekrarlanmıştır. Melamin / poliöl kullanım oranı 1/1'den 15/1'e kadar denenmiştir ve bunun kaplamaya etkisi incelenmiştir.

Patel ve arkadaşları 2003 yılında, yemeklik yağ ve nişasta kullanarak poliester poliöl sentezleyip, HEMA ve vinil monomerler kullanarak akrilik poliöl modifikasyonu yapmaya çalışmışlardır. Bu çalışmada, yapılan bio-akrilik poliölün aromatik izosiyanat (TDI) ile yaptığı kaplamanın performansı araştırılmış. Yapılan sentez ve karışım işlemlerinde HEMA'nın homopolimerler oluşturmasını engellenememiş, bu yüzden yapılan kaplamaların da performansları sağlıklı

olmuştur. Sonuçlar kısmında poliüretan kaplama için uygun bir formasyon olmadığını belirtmiştir.

Sameer ve arkadaşları 2011 yılında, çözelti polimerizasyonu yöntemiyle polimerize ettikleri akrilik asit ve metakrilik asit ile hidroksimetil metakrilat içeren akrilik poliölü HDMI ile reaksiyona sokarak kaplama performansını incelemiştir. Kaplama çözeltilerine nano boyutta CaCO_3 eklenerek, mekanik ve optik özelliklerindeki değişim irdelenmiştir. Nem direnci ve mekanik özelliklerin önemli ölçüde iyileştiği belirtilmiştir.

2.4.2. Alilik Alkollü Akrilik Poliöl Sentezi

Hidroksi fonksiyonel Alilik monomerlerin, akrilat esterler ile ko-polimerlerinin hidroksi gruplarının, hidroksi fonksiyonel akrilatların ko-polimerlerine göre daha homojen dağılım verdiği çalışmaların artmasıyla akrilik poliöl sentezinde yeni yöntemler tartışılmaya başlanmıştır

Alilik monomerler akrilatlarla nazaran daha az reaktif oldukları için, alilik monomerler birbirleriyle daha az reaksiyona girer böylece daha uniform hidroksi dağılımı olur. Ayrıca zincir transfer ajanları kullanılarak hidroksi sonlu zincirlerin miktarı artırılır.

Shao-Hua ve arkadaşları 1995 yılında alilik alkol, akrilat metakrilat monomerleri kullanarak molekül ağırlığı ortalaması dar aralıkta olan kopolimer sentezlemek için çalışmışlardır. Düşük molekül ağırlıklı (M_w 1000-3000 aralığında), reaktif, yüksek kaplama performansı gösteren termoset polimer sentezlenmiştir. Hidroksil grubu sağlayan akrilat monomerleri çok reaktif olduğu için polimerlerin daha yüksek ağırlıklı olmasını sebep olmaktadır. Bu çalışmada hidroksil grubu sağlayıcısı olarak alilik alkol kullanılarak zincir transfer ajanları gerektirmeden düşük molekül ağırlıklı polimerler sentezlenmiştir.

Wei Wang ve arkadaşları 2004 yılında UV stabilizörü katınca rengi artmayan bir akrilik Poliöl sentezlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmada hafif sarı bir akrilik Poliöl sentezlemek için alilik alkol, alkil akrilat veya metakrilat, radikal polimerizasyon tekniği ile polimerize edilmiştir. Başlatıcı konsantrasyonu ağırlıkça %0,8 veya daha

az kullanılmıştır. Bu çalışmada başlatıcı oranının artmasının rengi sararttığı tespit edilmiştir.

2.5. Süper Hidrofob Yüzeyle

Süperhidrofobite su damlacıklarının itilme eğilimidir. Süperhidrofobik yüzey, sadece damlanın temas açısı $>150^\circ$ olan yüzeyler için kullanılır [Jeevahan et. al., 2008]. Doğada bulunan (Ör: nilüfer yaprağı) hidrofobikliği taklit etmek için çaba sarf edilmiştir. Buzlanmaya, suya, korozyona dirençli yüzeylerin elde edilmeye çalışıldığı birçok uygulamada süperhidrofobite kullanılır [Jeevahan et. al., 2008]. Süperhidrofobik yüzeyler 2000’li yılların başlarında önemsenmeye başlandı.

Süperhidrofobik yüzeylerin farkındalığının artması lotus çiçeğinin fark edilmesiyle başladı. Lotus çiçeğinin yapraklarının kendi kendini temizleyebilme özelliği bilim insanlarını ve kitleleri o kadar etkiledi ki, birçok ülkede lotus çiçeği temizlik sembolü olarak görülmeye başlandı. Lotus çiçeği çamur ile kirlendiğinde bile üzerinde hiçbir kirlilik kalmamaktadır.

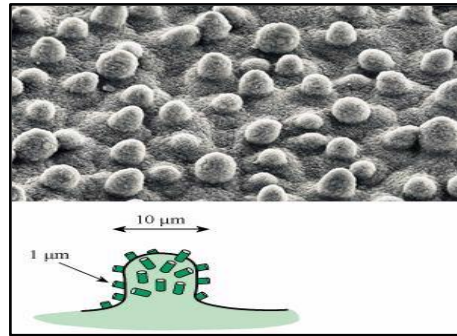
Lotus çiçeğinin kendisini temizleme özelliğinden ilham alan Barthlott, Wilhelm ve Christoph Neinhuis, bu çiçeği incelemeye başlamışlar ve yaptıkları araştırmalarda lotus çiçeğinin ince bir kütikula (çözünmeyen, mum ve mumlardan oluşan bir polimer) tabakası ile kaplı olduğunu, sahip olunan bu ara yüzeyin hava, su akışını doğrudan etkilediğini, su iticilik özelliği sağladığını bulmuşlardır. Lotus yaprağının görünümü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Lotus çiçeği ve yaprağı.

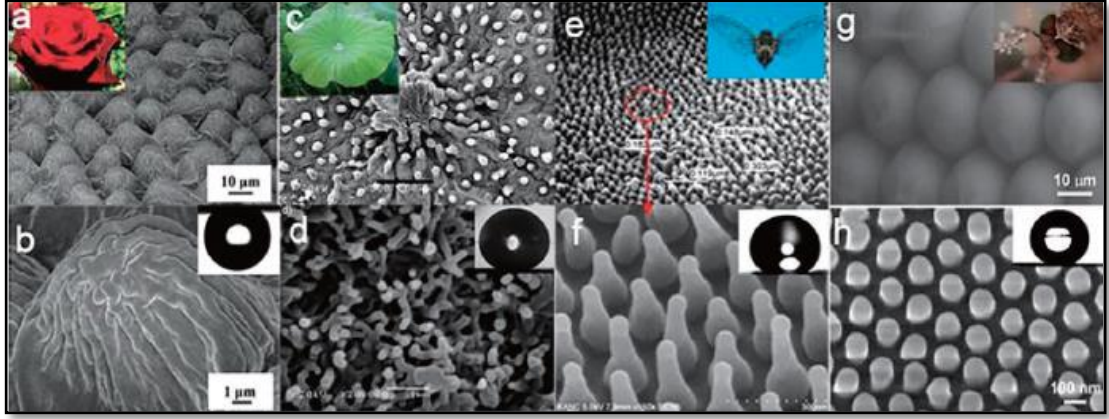
Abzamson ve arkadaşları 1982 yılında, ilk kez Lotus yaprağının yüzeyini ve su damlasının 150° temas açısı ile görülen hidrofobisiteyi tanımlamıştır fakat kendi kendini temizleme özelliğinden bahsetmemiştir. Kendi kendini temizleme özelliğini ilk kez Wihhelm Bartlott tanımlamıştır. Doğanın Lotus yaprağında gösterdiği süperhidrofobisiteyi (160° 'lik temas açısı), insanoğlu yeni teknolojilerle sağlamaya çalışmaktadır. Lotus yaprağının üzerine damlayan yağmur sularının küresel topar halinde kayması, yaprakların temiz kalmasını sağlamaktadır. Özellikle su iticilik ve kendini temizleme özeliği olarak tanımlanan bu durum "Lotus etkisi" olarak adlandırılır.

Lotus yaprağının hidrobik yapan pürüzlülüğü gösteren SEM fotoğrafı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Lotus yaprağının SEM fotoğrafı.

Hidrofobik özelliğin daha iyi anlaşılabilmesi için süperhidrofobikliğin doğadaki diğer örneklerine bakılabilir. Örneğin, sivri sineğinin gözlerinin buğulanmayı engelleyici yapısı, Cicida sineklerinin kanatlarının yansıtıcı özelliği, gül yapraklarının yapışkanlığı incelendiğinde hidrofobik yapının önemi çok iyi anlaşılabilir [Wen, Guo, 2016]. Bu saydığımız örnekler Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: a, b) Gül yaprağına ait, c, d) lotus yaprağına ait, e, f) Homoptera Meimuna opalifera canlısının kanatlarına ait, g, h) ommatidia of the mosquito sineğinin gözlerine ait SEM görüntüleri.

Sivrisineklerin gözlerinin hidrofobik olması, bu canlı türü için hayati önem taşımaktadır. Sivrisineğin gözünün çevresi nano boyuttaki yarım küreler ile çevrilidir ve bu nano yapıdaki tabaka gözdeki buğulanmayı önler, yapının nemden uzak ve temiz kalmasını sağlar. Böylece sivrisineklere her ortamda üstün görüş yetisi kazandırır. Öyle ki, sivrisineklerin göz yapısı, Litografi yöntemi ile düşük yüzey enerjili fluoroalkilsilan modifikasyonlu buğu önleyici süperhidrofob yüzey çalışmalarına ilham kaynağı olmuştur [Liu et. al., 2010].

Doğada olan hidrofobik yapılara bir diğer örnek, gül yaprağına gelen su damlacığının yüzeyden kayıp gitmemesi (Rose petal effect) ve bu esnada süper hidrofob açı oluşturmasıdır. Bir diğer ilgi çekici süperhidrofobik olay ise kelebek kanatlarıdır, yansımayı engelleyen ve süper hidrofobik olan kelebek kanatları birçok araştırmacıya ilham vermektedir. Liu ve arkadaşları kelebek kanatlarından ilham alarak, nano yapılu polistiren yapılar elde etmeye çalışmışlar ve bu yapıları süper hidrofob yüzeylere dönüştürmüşlerdir [Liu et. al., 2010].

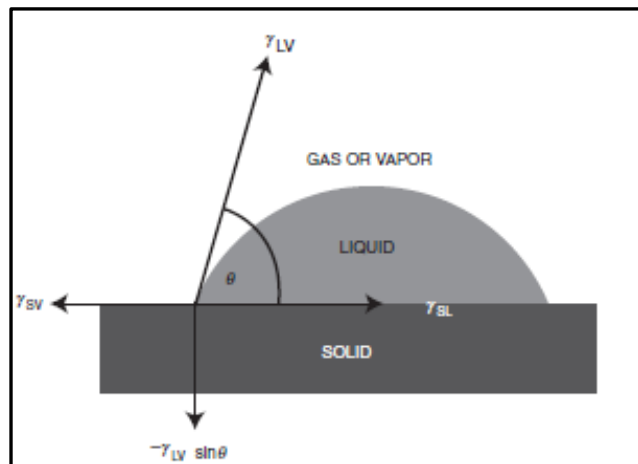
Erbil ve arkadaşları, sıradan bir plastik yüzeyin, düşük maliyetlerle süperhidrofobik yüzeye dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. İzotaktik polipropilen(i-pp) O-ksilen ve Decalin'de çözüp, oluşturulan çözeltiyi cam substratlara dökmüşlerdir. Sonrasında belirli sıcaklıklarda buharlaştırma işlemi yapılarak filmler elde etmişlerdir. Sadece i-pp eritilerek elde edilen filmlerin statik temas açısı 104° iken, yapılan çözeltilerden elde edilen filmlerin statik temas açıları 160° 'ye ulaşmıştır. Bu yöntemin, çözücünün eritmeyeceği tüm malzemelere uygulanabileceği belirtilmiştir [Erbil H. Y et. al., 2003].

Hidrofob yüzey eldesini cazip kılan başlıca konulardan bir diğeri, yağ ve su süspansiyonlarının ayrımı, leke tutmayan yüzeylerin oluşturulması gayesidir. Bu gayeyle katı bir yüzeyin, sıvı ile ıslatılabilirliği, temas açısı ölçümleri ile değerlendirilir [Erbil H. Y ,2006].

Onda T vd. 1990'ların ortasında yüzey geometrisi ve statik temas açısına dikkat ederek süperhidrofobisitenin elde edilmesi hakkında çalıştılar [Ma M, 2006]. Lotusunun nano yapı içerdiği ve üzerinde bir kimyasal olduğunun saptanmasıyla araştırmacılar, süperhidrofobisitenin nasıl elde edilebileceğini araştırmışlardır. Bu araştırmalar neticesinde iki farklı metot kullanılarak hidrofobisitenin elde edilebileceği belirlenmiştir; ilk metot düşük yüzey enerjili maddelerin pürüzlendirilmesi, ikincisi ise düşük yüzey enerjili maddelerle pürüzlü yapıların modifikasyonudur [Feng L., 2013]. Süperhidrofobik yüzey eldesi için iki metodun farklı uygulamaları çalışılmıştır. Pürüzlülük yaratılması amacıyla kimyasal çöktürme, elektro depozisyon, plazma işlemi, aşındırma gibi metotlar geliştirilmiştir.

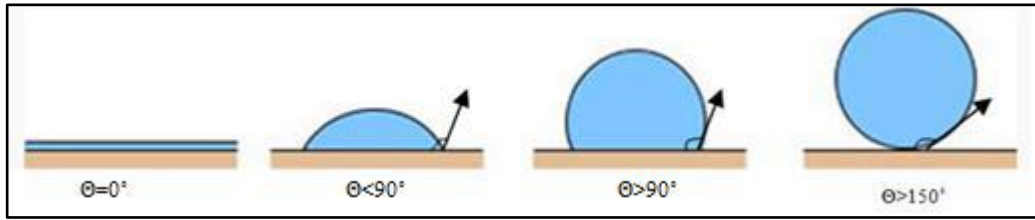
2.5.1. Süperhidrofobik Yüzeylerde Temas Açısı ve Islanma

Yüzeyin üzerine bırakılan bir damla dengedeysen, sıvı-buhar ara yüzey gerilimi (γ_{LV}), katı-buhar ara yüzey gerilimi (γ_{SV}) ve katı-sıvı ara yüzey gerilimi (γ_{SL}) oluşur. Şekil 2.4'te sıvı damlasıyla katı yüzey arasında oluşan temas açısı olarak adlandırılan açı gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Bir su damlasının katı yüzey üzerindeki temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimleri.

Bir sıvı damlasına etkiyen diğer kuvvetler ise adezyon ve kohezyon kuvvetleridir. Adezyon kuvveti sıvı damlacığı ile tutunduğu yüzey arasındaki çekim kuvvetidir. Kohezyon kuvveti ise sıvı damlacığı içindeki moleküllerin kendi aralarında birbirlerine uyguladıkları çekim kuvvetidir. Adezyon ve kohezyon kuvvetleri temas açısını doğrudan etkiler. Kohezyon kuvveti adezyon kuvvetine baskın geldikçe temas açısı artar, aksi durumda ise temas açısı küçülür. Katı yüzeyler üzerindeki sıvı damlacığının temas açısı 90° 'den büyük ise sıvı katı yüzeyi ıslatamaz, aksi durumda yüzey ıslanır. Su damlası ile 90° 'den küçük temas açısı oluşturan yüzeylere hidrofilik yüzeyler denir. Eğer temas açısı 5° 'den küçük ise ve su damlacığı yüzeyi tamamen ıslatıyorsa böyle yüzeylere süper hidrofilik yüzey denir. Su damlacığı ile 150° 'den büyük temas açısı oluşturan ve damlayı küre formuna zorlayan yüzeylere süper hidrofob yüzey denir. Suyun temas açısının (Θ) değişimine göre suyun yüzeyde aldığı şekiller Şekil 2.5'te gösterilmiştir [Erbil, 2006].



Şekil 2.5: Suyun verdiği farklı temas açıları.

2.5.2. Süperhidrofobik Yüzey Uygulamaları

Süper hidrofobik yüzey eldesi için çeşitli metotlar kullanılmıştır. Bu metotlar 4 ana başlıkta toplanır;

- Kaplama Metodu (Doğrudan Kaplama, Kendi Kendine Birleşen Kaplama, Aşı Kaplama)
- Kimyasal Biriktirme Yöntemi
- Kristal Büyütme
- Diğer Metotlar

Son yıllarda süperhidrofobik yüzey eldesi için yapılan yayınlarda sıklıkla tercih edilen ve yaygınlaşan metodun kaplama metodu olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama

metodunun diğerk metotlara göre üstünlükleri kolay uygulanabilir oluşu ve hazırlanan kaplama çözeltisinin farklı substratlara uygulanabilmesidir. Kaplama metodu püskürtme, daldırma, fırça ile kaplama gibi farklı yöntemlerle icra edilebilir. Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın, uygulama yapılacak substrat yüzeyi pürüzlendirilerek ile kaplamanın etkin olması sağlanmalıdır [Wen, Guo, 2016]. Doğrudan kaplama metodunda nanopartiküller çözeltide homojen hale getirilerek substrata daldırma, püskürtme gibi yollarla uygulama icra edilir. Lin ve arkadaşları kumaş parçalarına daldırma yöntemiyle süperhidrofobite kazandırmışlardır. Önce CNT ile kaplama sonrasında ise CNT ve polibütülaakrilat ile kaplama yapmışlardır [Liu et. al., 2006]. Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



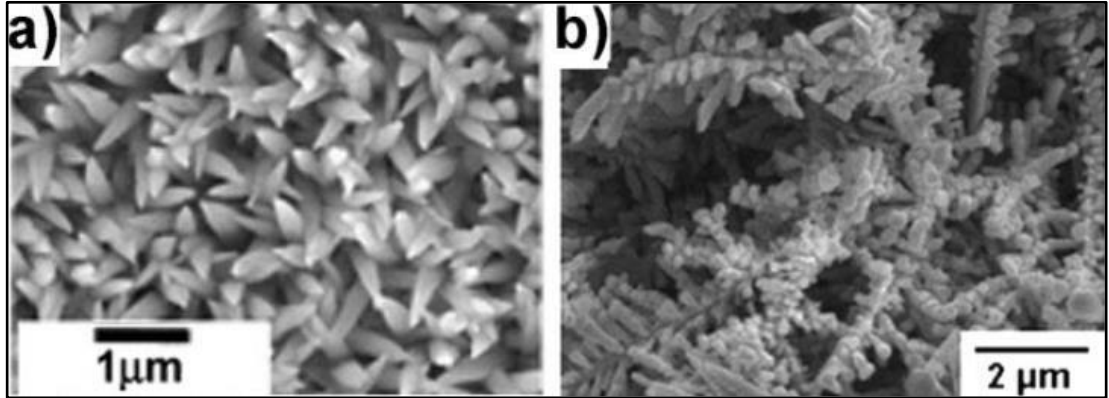
Şekil 2.6: a) Kaplamasız Kumaş, b) CNT ile kaplanmış Kumaş, c) CNT ve polibütülaakrilat ile kaplanmış pamuklu kumaş, su damlası görüntüleri.

Erbil ve arkadaşları perfloroetil alkil metakrilat, metil metakrilat, bütül akrilat monomerlerini kullanarak CO₂ ile terpolimer sentezlemişlerdir. DMF (Dimetil formamid) çözeltisi yardımıyla spin yöntemini kullanarak süper hidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Elde ettikleri yüzey su ile 172±1° temas açısı vermiştir [Erbil et. al., 2012].

Kimyasal Biriktirme yöntemi, pürüzlülük oluşturmada kullanılan en popüler metotlardan biridir. Metal yüzeylere elektro biriktirme, kimyasal buhar biriktirme yollarıyla kimyasal biriktirme işlemi yapılır. Bu işlem neticesinde süperhidrofobik yüzey elde edilir. Demir, bakır, çelik, magnezyum alaşımları vb. yüzeylere süperhidrofobik yüzey eldesi için uygulanabilir.

Kristal Büyütme yöntemi, soğutma, çözücü ekleme, çözücü buharlaştırma gibi çeşitli işlemlerle yüzeyde kar tanesi şeklinde kristal yapılar oluşturulmasıdır. Oluşturulacak kristal yapının yüzeye süperhidrofobik özellik kazandırabilmesi için, kendisinin hidrofob olması gerekmektedir. Kristal büyütmeyi ilk kez Tsujii

ve arkadaşları uyguladılar, alkil keten dimer (AKD) kullanarak temas açısı 174° olan bir yüzey elde ettiler [Mohammadi et. al., 2004]. Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



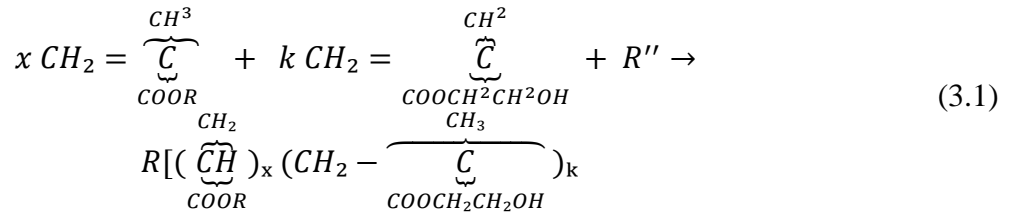
Şekil 2.7: a) Kobalt hidroksit kristalleri, b) Silikon wafer üzerinde gümüş kristalleri.

Aşındırma ile pürüzlülük eldesi, alüminyum yüzeylerin asit altında oksitlenmesi konsantrasyon ve çökelmenin kontrolüyle sınırların büyütülmesi vb. yöntemlerle birçok süperhidrofob yüzey eldesi çalışması yapılmaktadır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal ve Materyaller

Akrilik poliöl sentezinde istenilen fiziksel, kimyasal özelliklerin sağlanabilmesi için farklı monomerler kullanılarak sentez işlemleri yapıldı. Son ürünün jelleşme eğilimine göre farklı çözücülerde ve /veya çözücü karışımlarında sentez işlemleri yapıldı. Bu tez çalışmasında hidroksil sağlayıcı olarak Hidroksi Etil Metakrilat kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında başlatıcı olarak Tert-bütül peroksibenzoat ve/veya Benzoil peroksit kullanılmıştır. Seçilen monomerler, uygun başlatıcı ile çözelti polimerizasyonu yönteminde kullanılmıştır. Eşitlik 3.1’de Radikal polimerizasyon ile Akrilik Poliöl sentezlenişi gösterilmiştir.



Sentezlenen akrilik poliöl ve satın alınan ticari akrilik poliollerin hidroksil değerleri, viskoziteleri asidite değerleri ölçülerek değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca PU kaplama sonrası kaplamaların karakterizasyonlarına bakılarak sentezin başarısı irdelenmiştir.

Sentezlenen polioller farklı izosiyanatlar ile reaksiyona sokularak poliüretan kaplamalar elde edilmiştir. Sentezlenen PU’lara hidrofobik özellik artırıcı katkıları eklenerek denemeler de yapılmıştır. Süperhidrofobisite artırıcı olarak Fumed silika kullanılmıştır.

Kullanılan hammaddeler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Hammaddeler.

Kimyasal	Marka	Safılık Oranı
Bütül Akrilat	Sigma Aldrich	≥ 99.0 %
Metil Metakrilat	Sigma Aldrich	≥ 99.0 %
Hidroksi Etil Metakrilat	Sigma Aldrich	≥ 99.0 %
Bütül Asetat	Merck Millipore	≥ 99.0 %
Toluen	Merck Millipore	≥ 99.9 %
Ksilen	Merck Millipore	≥ 98.0 %
Benzoil Peroksit	Merck Millipore	≥ 99.9 %
Tert-Bütül peroksibenzoat	Sigma Aldrich	≥ 99.9 %
Akrilik Poliöl	Setalux	
Akrilik Poliöl	Reaksiyon Kimya	
Aerosil R 976	Evonik	≥ 99.0 %
Stiren	Merck Millipore	≥ 99.9 %
Desmodur 3400	Covestro	
Pmdı 200	Huntsman	

3.1.1 Kullanılan İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, PU sentezinin temel bileşenleridir. Her bir molekülünde 2 veya daha fazla -NCO molekülü içeren yapılardır. Kullanılan izosiyanatlar Tablo.3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Kullanılan İzosiyanatlar.

İzosiyanat	Marka	NCO	Viskozite (cp)	Eşlenik Ağırlık
HDI (Alifatik İ.)	Desmodur N3400	21,8± 0,7	140	192,7
PMDI (Aromatik İ.)	Suprasec 5025	31± 0,2	210	135,5

Kaplama işlemleri (son kat oto boya v.s) için endüstride alifatik yapıdaki Hekzametilen Diizosiyanat (HDI) kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında Covestro şirketinin Desmodur N3400 izosiyanatı kullanılmıştır. N3400’ün NCO değeri 21,8± 0,7 olarak belirtilmiştir. Ayrıca Huntsman şirketinin ürünlerinden aromatik yapıdaki Polimerik Metilen Difenilin İzosiyanat ile de kaplama denemeleri yapılmıştır. Suprasec 5025’in NCO değeri 31± 0,2 olarak belirtilmiştir.

3.1.2. Sentezlenen Polioller ve Ticari Polioller

Hidroksil sağlayıcı HEMA ve fiziksel kimyasal özellikleri dizayn etmek için kullanılan MMA, BA, Stiren monomerlerinin Toluen, Bütil asetat, Ksilen çözücülerinde veya karışımlarında radikal polimerizasyonu neticesinde sentezlenen akrilik polioller s1-s7 aralığında kodlanmıştır. Bunun dışında Brenntag firmasından temin edilen Setalux ve Reaksiyon kimya firmasından alınan akrilik poliollerin OH değerleri ve eşlenik ağırlıkları Tablo 3.3'te belirtilmiştir.

Tablo 3.3: Sentezlenen ve Alınan Polioller.

Poliol	% OH Değer	Eşlenik Ağırlık
S1	0,562	3024,9
S2	0,395	4303,8
S3	0,384	4427,1
S4	1,023	1661,8
S5	1,297	1310,7
S6	1,28	1328,1
S7	0,98	1734,7
SETALUX	2,324	731,5
REAKSİYON	1,042	1631,5

3.1.3. Kullanılan Silika ve Solventler

Boya, ilaç sanayi, yapıştırıcı vb. sektörlerde “Fumed silika” kullanılmaktadır. Bu çalışmada da yapılan kaplamaların süperhidrofobik olması için Aerosil R 976 S, R 972, 974 kullanılmıştır. Fumed Silika 1500 °C’yi geçen sıcaklıklarda silikon tetraklorürün (SiCl₄) yakılması neticesinde elde edilir. Burada silikanın tanecik yapısı alev şartlarıyla modifiye edilebilmektedir. Fumed Silikalar hidrofilik veya hidrofobik olabilir. Silikaların yüzey alanları silika tiplerinin belirlenmesine neden olur. Bu çalışmada süperhidrofobik yüzey eldesi amacıyla 100-250 m²/g aralığında BET yüzey alanına sahip silika partikülü seçilmiştir. Kullanılan Aerosil R976 S 240±25 (m²/g), Aerosil R 972, 110±20 g/m² , Aerosil R 974, 170±20 g/m²) yüzey alanına sahip olup Evonik firmasından temin edilmiştir.

Akrilik polioller sentezinde kullanılan solventlerde,

- Solventlerin monomer reaktivitesini değiştirebileceği,

- Ortamın polarlığı,
- Solvent polimer arasında zincir transferi olması,
- Solvent ile monomerlerin reaksiyona girmesi,

gibi olasılıklar göz önüne alınarak solvent seçimi yapılmalıdır [Kamachi M., Liaw D. J., Nozakura S, 1980].

Bu tez çalışmasında Bütil Asetat, Toluen, Ksilen ve bu Solventlerin belli oranlarda karışımları kullanılarak sentez işlemleri gerçekleştirildi. Kullanılan solventler Merck şirketinden alınan Tablo 3.4'te gösterilen solventlerdir.

Tablo 3.4: Kullanılan Solventler.

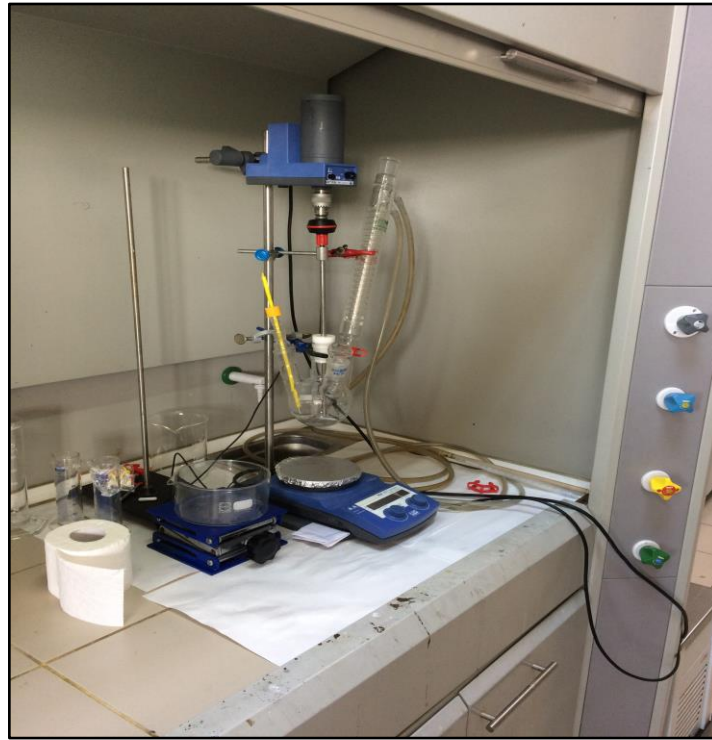
Bütil Asetat	Merck Millipore	$\geq 99.0 \%$
Toluen	Merck Millipore	$\geq 99.9 \%$
Ksilen	Merck Millipore	$\geq 98.0 \%$

3.2. Laboratuvarda Akrilik Polioli Sentezi

Bu tez çalışmasında Benzoil peroksit veya Tert-Butil peroksibenzoat kullanılarak radikal Zincir polimerizasyonu yapılmıştır. Solvent ortamında polimerleşme gerçekleştirildiği için aynı zamanda yapılan işlem Çözelti polimerizasyonudur. Polimerizasyon işlemi 3 boyunlu bir balonda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonu uygun sıcaklığa çıkarılması için elektrikli ısıtıcı kullanılmıştır. Elektrikli ısıtıcıyla ısıtılan ısı transfer yağı yardımıyla polimerizasyon yapılacak sistemin sıcaklığı kontrol edilmiştir. 3 boyunlu balona bağlanan geri soğutucu ile buharlaşan monomer ve Solventlerin ortamdan kaçmaması sağlanmıştır. Solvent ve monomerlerin buharlaşıp ortamdan kaçmaması için geri soğutucunun içinden 10 °C'lik soğutma suyu geçmesi sağlanmıştır. Geri soğutucu sirkülasyon soğutma suyu doğrudan bir chiller sistemine bağlanmış, böylece soğutma suyunun sabit sıcaklıkta kalması sağlanmıştır. Sistemde yapılan her üretimden önce 3 boyunlu balon içine 15 dk. boyunca azot yastıklaması yapılarak gerek katalizlerin reaktifliğinin azalmasını gerekse monomer besleme işlemi başlamadan oluşabilecek yan reaksiyonların önüne geçilmiştir. Reaksiyon boyunca belirli zaman aralıklarında azot yataklaması işlemi yapılarak hava temasının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Burada düzenli azot

beslemesinin yapılmamasının nedeni düzenli azot akışı ortam basıncında vakum etkisi yarattığı için monomer ve solvent kaybına sebebiyet verdiği gözlemlenmiştir. 3 boyunlu balonun bir boynuna geri soğutucu, bir boynuna azot besleme ve birinde de hammadde besleme tüpleri takılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir

Bu çalışmada Hidroksil fonksiyonlu akrilatlar OH kaynağı olarak kullanılmıştır. Yapılan denemelerde 2-Hidroksimetakrilat (HEMA) kullanılarak OH içeriği katılmıştır. Denemelerde HEMA'nın molce oranının artırılmasının jelleşmelere ve çökmelere sebebiyet verdiği gözlemlenmiş, bu gözlemin neticesinde kaplamalarda dayanıklılığı en yüksek olabilecek, jelleşmeyen akrilik polioller elde edilmiştir.



Şekil.3.1: Akrilik Polioller Deney Düzenliği.

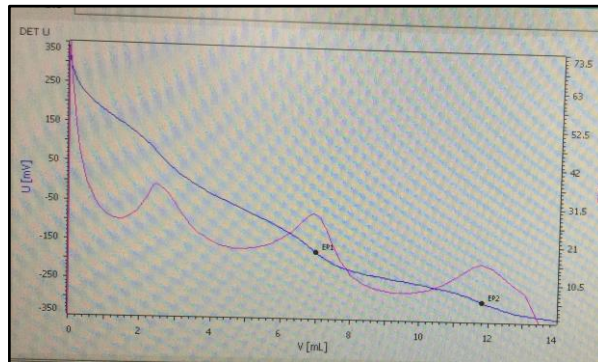
Bu tez çalışmasında sentezlendiği belirtilen bütün akrilik polioller Şekil 3.1'de belirtilen düzenekte sentezlenmiştir. Bu tez çalışmasında başlatıcı-monomer karışımı tek bir kaptan toplanarak bekletilir. 3 boyunlu balonda konulan solvent 70 °C'ye ulaşınca (Benzoil Peroksit radikal oluşturma sıcaklık aralığı 60-80 °C) monomer-başlatıcı karışımı balona beslenmeye başlanır. Bu besleme işlemi 30 dakika içinde tamamlanır. Reaksiyon süresince yarım saatte bir katı madde analizi yapılarak reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı, hangi aşamada olduğu kontrol edilir. Katı

madde oranı, teorik olarak bilinen katı madde oranına göre %99 ve üzeri değerlerde gerçekleştiği zaman reaksiyon sonlandırılır.

3.2.1 Sentezlenen Akrilik Poliollerin OH Ölçümü

Bu tez çalışmasında sentezlenen poliollerin hidroksil değerleri ASTM E1899-8 standardına göre tespit edilmiştir. Bu metotta OH grupları p-Toluensülfonil İzosiyanat (TSI) ile reaksiyona sokulup asidik karbamat oluşturulur. Su eklenerek reaksiyona girmeyen izosiyanatlar Sülfonamid'e çevrilir ardından asidik karbamat Tetrabutilamonyum hidroksit (BU_4NOH) ile titre edilir. Bu tez çalışmasında OH ölçümleri için Metrohm otomatik potansiyometrik titrasyon cihazı ve Tiamo yazılımı kullanılmıştır. OH ölçüm prosedürü maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır;

- Asetonitril ve TSI ile çözelti hazırlanır. (TSI = Para toluen sülfonil izosiyanat)
- 250 cc asetonitrile 20 cc TSI eklenir.
- Beklenen OH yüzdesine göre numune alınır. Numune miktarı= $40/x$ (x= Tahmini OH Yüzdesi)
- Alınan numuneye 10 cc saf asetonitril eklenir ve 1 dakika karıştırılır.
- Çözeltiye 10 cc TSI eklenir ve 5 dakika karıştırılır.
- 0,5 cc saf su eklenir ve 1 dakika karıştırılır.
- 40 ml asetonitril+TSI çözeltisi eklenip titrasyon başlanır. (Oto. Titrasyon cihazı)
- Cihaz ekranında OH değerleri okunur. Dönüm noktaları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil.3.2: OH Titrasyon Dönüm Noktaları (Tiamo Yazılımı).

3.2.2 Kaplamaların Optik Mikroskop ile Görüntülenmesi

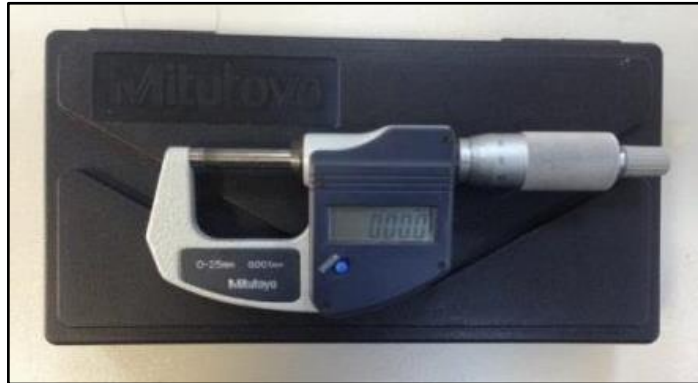
Sentezlenen veya alınan polioller ile hazırlanan kaplama çözeltileriyle yapılan cam ve alüminyum yüzeye kaplama uygulamaları optik mikroskop ile görüntülendi. Yüzey görüntülemeye kullanılan Şekil 3.3'te görülen NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskobu 50X, 200X, 500X başlıkları ile kullanıldı.



Şekil 3.3: Optik Mikroskop.

3.2.3 Kaplama Kalınlıklarının Ölçülmesi

Bu tez çalışmasında kaplama yapımında kullanılan daldırma ve püskürtme yöntemlerinde, kaplama kalınlıklarının değişimini kıyaslamak ve katkılı kaplamaların kaplama kalınlıklarına etkisini incelemek için Şekil 3.4'te görülen dijital mikrometre kullanıldı.



Şekil 3.4: Dijital Mikrometre.

Kumpas dişler arasında bir şey yokken tamamen kapatılıp sıkıştırıldı ve ölçüm sıfırlandı, sonrasında dişler arasına kaplama gelecek şekilde ölçüm yapıldı.

3.2.4. Kaplama Yüzeyinde Su Temas Açılarının Ölçülmesi

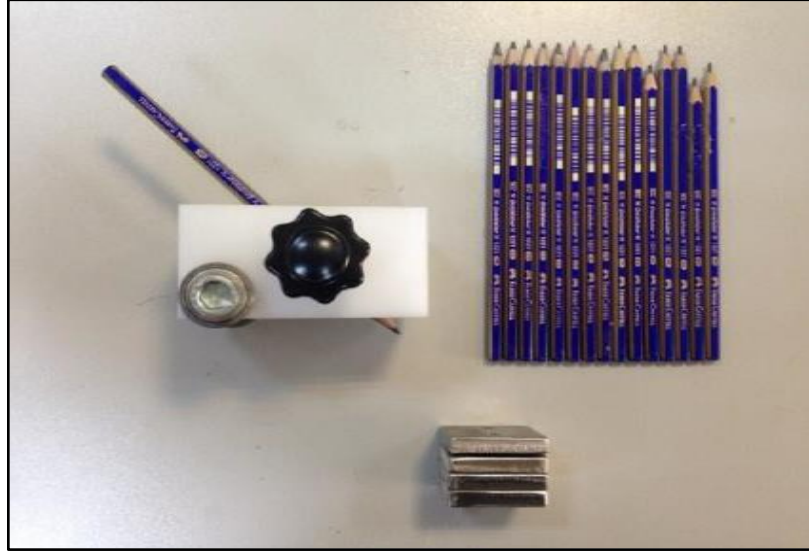
Bu tez çalışmasında yapılan kaplama yüzeylerinin su damlacıkları ile verdiği temas açılarının ölçümü için Şekil 3.5'te görülen KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı.



Şekil 3.5: KSV CAM 200 Temas Açısı Ölçüm Cihazı.

3.2.5. Kaplama Yüzeyine Kalem Sertlik Testi Uygulaması

Kaplama filminin yüzey sertliği ASTM D 3363 standardına göre belirlenmiştir. Bu uygulamada standart sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak yüzey sertliği belirlenmektedir. Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan serte doğru standart sertlikteki 7B,6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H,7H kalemleri kullanılır. Kalem sertliği testi uygulama biçimi ve kullanılan ekipmanlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Kalem sertlik testi uygulama seti ve uygulama şekli.

3.2.6. Asitlik Ölçümü

Gerekli malzemeler,

- 100ml'lik beher
- Fenolftalein İndikatör çözeltisi
- 0,1 N Standart Potasyum Hidroksit (KOH) çözeltisi
- Titrasyon Solventi: Eşit hacimde (%50), Toluen ve % 95'lik Etil Alkol karışımından hazırla

Asit Tayin işlemi için, 100 ml'lik bir beher içine 6-6,5 gr aralığında örnek miktarı alınır. 50 ml Titrasyon Solventi mezür ile ölçülerek behere boşaltılır ve içine balık atılır. Örnek tamamen çözünene kadar karıştırılır (eğer çözünmüyorsa çözünmesi için 30 C'nin altındaki bir sıcaklığa ısıtılır ama kaynatılmaması gerekir). Üzerine 3-4 damla indikatör (fenolftalein) çözeltisi ilave edilir.

Büret kullanılarak (KOH çözeltisi için) fenolftalein içeren karışım 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilir. (Önce büret tamamen sıfır çizgisine kadar doldurulur. Çözelti kuvvetlice karıştırılır ve dönüm noktasına yaklaşıldığında KOH çözeltisi damla damla ilave edilir. Renk kalıcı pembeye dönünce işlem bitirilir). Harcanan KOH miktarı (ml) not edilir.

Asit numarası KOH'un miligramındaki gram cinsinden örnek miktarı olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\text{Asit Numarası} = ([A \times N \times 56,1 \times F] / W) \quad (3.1)$$

- A: Örneğin titrasyonu için harcanan KOH çözeltisi (mL)
- N: KOH çözeltisinin normalitesi (0,1)
- W: Kullanılan örnek miktarı (g)
- F: Faktör (KOH çözeltisi normalitesi doğrulama faktörüdür)

3.3. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri

Bu tez çalışmasında, süperhidrofobik özellik gösteren poliüretan sentezinde kullanılmak üzere akrilik polioller sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen poliollerin alifatik yapıdaki Hekzametilen Diizosiyanat (HDI) ile reaksiyonuyla oluşan katkısız kaplama çözeltileri hazırlanmıştır.

Sentezlenen akrilik poliollere eklenecek izosiyanat miktarları eşlenik ağırlık değeri üzerinden hesaplanır.

Poliol Eşlenik Ağırlık Değeri

$$E_{wp} = 17 * 100 / (\%OH) \quad (3.2)$$

İzosiyanat Eşlenik Ağırlık Değeri

$$E_{wi} = 42 * 100 / (\%NCO) \quad (3.3)$$

1 gr poliol için gereken izosiyanat miktarı;

$$1 * E_{wp} / E_{wi} \quad (3.4)$$

3.3.1. Daldırma (Dip Coating) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar

Akrilik poliollere eklenecek izosiyanat miktarları 3.1, 3.2, 3.3 eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Bu çalışmada sadece sentezlenen polioller değil ticari polioller de kullanıldı. Her bir reçete için önce daha viskoz olan izosiyanatlar tartıldı ve toplamda eklenecek toluen miktarının yarısı eklendi. Toluen eklendikten sonra mekanik karıştırıcıda 4'er dakika karıştırıldı. İzosiyanat-toluen karışımı poliöl-toluen karışımı ile karıştırılarak 2'şer dakika daha karıştırıldı. Hazırlanan çözeltiler Şekil 3.8'deki daldırma cihazında cam yüzeylere kaplanıldı.



Şekil 3.7: Daldırma (dipping) ile kaplama cihazı.

Daldırma cihazında kullanılan poliollerin ve izosiyanatın tipi ve miktarları Tablo 3.8'de verilmiştir. Katkısız olarak yapılan bu işlem için, daldırılacak cam yüzey, etil alkol ile temizlenir, kısıkaca tutturulur. Cihaz 120 mm/min daldırma hızına ayarlanarak, yükselti üzerine konulmuş oda sıcaklığındaki kaplama çözeltisinin

bulunduğu behere daldırıldı ve aynı hızda yukarıya doğru çekildi. Kuruma süreleri katalizör kullanılmadığı için 8 saat üzeri olarak kaydedildi.

3.3.2. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar

Daldırma yöntemi ile yapılan katkısız poliüretan kaplamalarda, kaplamaların tutunma performanslarına bakılarak s5, s6, t2, t3 polioller seçildi. Aynı reçeteler kullanılarak kaplama püskürtme yönteminde kaplama yapıldı. Kaplama prosesini hızlandırmak için DBTDL katalizörü kullanıldı. Bunun için hacimce 1/10 oranda katalizör/Toluen çözeltisi hazırlandı. Katalizör konulacak kaplama çözeltilerine 1 ml katalizör çözeltisi ilave edildi buna karşın solvent miktarından 1 ml azaltıldı. DBTDL çözeltisi hazırlanmasının temel sebebi, ihtiyaç duyulan DBTDL miktarı polimer ağırlığının 1/1000'i kadar olması ve bu miktarın çok küçük olmasıdır.



Şekil 3.8: (a) Badger 175-7 Kalem sprej tabancası, (b) uygulama yapılan yüzeyler, (c) püskürtme uygulaması.

3.3.3. Püskürtme Yöntemi Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri

Katkısız denemelerde PU kaplamaları yüzeye iyi tutunduğu belirlendi ancak temas açısının istenilen noktaya gelmesi için partikül katkısına gerek duyuldu. Aerosil R976 S, Aerosil R 972, Aerosil R 974 silikaları toplam polimer ağırlığının %26'sı olacak şekilde kullanılmıştır. Püskürtmeler cam ve alüminyum üzerine tek kat uygulandı. Kullanılan silikaların yüzey pürüzlülüğünü artırarak, temas açılarını artırmaları amaçlandı.

Reçeteler hazırlanırken 20 ml toluen alınarak mekanik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya başlandı, girdap (vortex) oluşturulup silika yavaş yavaş eklenip silikanın tamamı topaklanmadan toluende çözüldü. Ayrı bir beherde izosiyanat tartıldı ve kalan toluen üzerine eklenerek karıştırıldı, karışıma poliöl de eklenip kaplamanın poliüretan kısmı elde edildi. Çözünen silika ve poliüretan çözeltisi birleştirildi ve karıştırılarak uygulamaya hazır hale getirildi. Püskürtme yapılmadan önce 1 ml DBTDL stok çözeltisi eklendi, 1 dk karıştırıldı ve uygulandı.

4. BULGULAR ve YORUMLAR

4.1. Laboratuvarında Akrilik Poliöl Sentez Sonuçları

Yapılan akrilik poliöl sentezlerinde molce HEMA %5-35, MMA %15-45, Bütil Akrilat %15-45 aralıklarında kullanılmıştır. Bu sentezlerde jelleşme olmadan ve HEMA oranları sabit tutulup diğer monomerlerin oranları değiştirilerek ya da sadece HEMA oranları değiştirilerek sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. Burada verilen % OH değeri OH testinde sarf edilen KOH/gr değerinin 33'e bölünmesi ile elde edilir.

$$\text{Ortalama Fonksiyonalite} = \text{Total mol OH} / \text{Total mol poliöl} \quad (4.1)$$

$$\text{Eşlenik Ağırlık} = \text{Molekül Ağırlığı} / \text{Fonksiyonalite} \quad (4.2)$$

$$\text{Hidroksil Numarası} = \text{KOH Mw}(56,1 \text{ gr/mol}) * 1000 / \text{Eşlenik Ağı} \quad (4.3)$$

$$\text{OH Değeri} = 33 * \% \text{OH} \quad (4.4)$$

Bu çalışmada akrilik monomere HEMA katılarak, hidroksil takıldığı ilk deneme A1 denemesidir. A1 denemesi reçetesi Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: A1 Deneme Reçetesi.

A1				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	17	15.9	0.131	%20,7
Mma	50	53.2	0.499	%79,3
Benzoil Peroksit	1	0.7	0.004	-
Toluen	155	178.8	1.682	-

Poliöl tamamen jelleşti sonrasında sertleşerek katılaştı. Bu mol oranlarında HEMA/ MMA mol oranının ne olması gerektiği tespit edilmeye çalışıldı. A1 denemesi tamamen katılaştığı için OH değeri, viskozitesi tespit edilemedi. A1 denemesi sonuçları Tablo 4.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: A1 Deneme Sonuçları.

Toplam Ağırlık(g)	223
% OH	-
Viskozite	-
Polimerleşme Oranı	%99
Ağırlıkça Başlatıcı /Monomer Oranı	1.49
Toplam Hacim (ml)	248.6
Katı oranı Yüzdesi	% 30.5

A2 denemesinde reçetesi Tablo 4.3'te gösterilmiştir;

Tablo 4.3: A2 Deneme Reçetesi.

A2				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	7,5	7,0	0,06	0,049
Mma	111,2	118,3	1,11	0,951
Benzoil Peroksit	1,4	1,0	0,01	-
Toluen	111,4	128,5	1,21	-

Deneme A2'de katı madde oranı artırılırken HEMA/ MMA mol oranı azaltıldı.

Oluşan poliölün istenilen esneklikte olmamasından ötürü, bundan sonraki denemelerde Bütil akrilat katılması kararı alındı. A2 denemesi sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4: A2 Deneme Sonuçları.

Toplam Ağırlık(g)	231.5
% OH	-
Viskozite	-
Polimerleşme Oranı	%98
Ağırlıkça Başlatıcı /Monomer Oranı	1.4
Toplam Hacim (ml)	254.8
Katı oranı Yüzdesi	%51,9

A3 denemesi reçetesi Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: A3 Deneme Reçetesi.

A3				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	6.72	6.28	0.052	0.05
Mma	69.40	73.83	0.693	0.66
Bütillakrilat	39.37	44.04	0.307	0.29
Benzoil Peroksit	1.36	1.02	0.006	-
Toluen	112.46	129,71	1.221	-

A3 denemesinde MMA-HEMA yanına BA katılarak poliöle esneklik kazandırılması ve MMA'dan kaynaklanan jelleşme ve/veya katılaşmanın azaltılması amaçlandı. A2 denemesine göre nispeten daha olumlu bir sonuç alındı fakat istenilen standartlarda poliöl sentezlenemedi. A3 denemesi sonuçları Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6: A3 Deneme Sonuçları.

Toplam Ağırlık(g)	229.3
% OH	-
Viskozite	-
Polimerleşme Oranı	%98
Ağırlıkça Başlatıcı /Monomer Oranı	1.18
Toplam Hacim (ml)	254.8
Katı oranı Yüzdesi	% 50.9

S3 denemesi reçetesi Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: S3 Deneme Reçetesi.

S3				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	6.33	5.92	0.049	0.073
Mma	25.36	26.98	0.253	0.378
Bütillakrilat	47.24	52.84	0.369	0.550
Benzoil Peroksit	1.36	-	0.006	-
Bütill Asetat	73.58	80.95	0.633	-
Ksilen	71.35	82.30	0.672	-

S3 denemesinde MMA oranı azaltılıp BA oranı artırılarak A3 denemesindeki poliölün jelleşme ve katılaşma sorunu çözülmeye çalışıldı. S3 denemesinde polimerleşme oranı %96 ve % OH değeri 0,384 olan akrilik poliöl sentezlenmiştir. Sentezlenen poliölde kullanılan ksilenden ötürü bulanıklığa varan bir renk değişimi gözlenmiş, jelleşme ihtimaline karşı benzer bir denemenin sadece Bütil asetat ile yapılması tasarlanmıştır. Tablo 4.8 'de S3 denemesi sonuçları belirtilmiştir.

Tablo 4.8: S3 Sentezi Sonuçları.

Deneme S3	
OH Değeri (KOH/gr)	32.3
% OH	0.384
Eşlenik Değerleri	4427.1
Katı Madde Oranı	34.2%
Asitlik (KOH/gr)	0.79
Katı madde OH değeri	1.12
Viskozite (25°C) cp	101
Solvent Mol Oranı	65.8%

S2 denemesi reçetesi Tablo 4.9. 'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: S2 Reçete Denemesi.

S2				
	Ağırlık (gr)	Hacim(ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	5,61	5,24	0,04	0,06
Mma	27,64	29,40	0,28	0,41
Bütilakrilat	46,02	51,48	0,36	0,53
Benzoil Peroksit	1,37	1,02	0,01	-
Bütil Asetat	136,20	149,83	1,17	-

S3 denemesindeki bulanıklaşmaya karşı S2 denemesinde sadece bütil asetat ile benzer formül denemesi yapılmıştır. S2 denemesinde bulanıklaşmanın anlamlı içimde

azaldığı tespit edilmiştir. S2 denemesi sonuçları Tablo 4.10’da gösterilmiştir. %97 polimerleşme hesaplanmıştır.

Tablo 4.10: S2 Deneme Sonuçları.

Deneme S2	
OH Değeri (KOH/gr)	13,05
% OH	0,395
Eşlenik Değerleri	4303,8
Katı Madde Oranı	36,8%
Asitlik (KOH/gr)	0,93
Katı madde OH değeri	1,07
Viskozite (25°C) cp	124
Solvent Mol Oranı	63,2%

S1 denemesi reçetesi Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11: S1 Deneme Reçetesi.

S1				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	8.45	7.90	0.06	0.09
Mma	27.59	29.35	0.28	0.39
Bütilakrilat	46.39	51.89	0.36	0.52
Benzoil Peroksit	1.36	1.02	0.01	-
Bütil Asetat	74.49	81.95	0.64	-
Toluen	58.57	67.55	0.64	-

S1 denemesinde %97 polimerleşme oranı ile % OH değeri 0,562 olan poliöl sentezlenmiştir. S1 reçetesinde S2 reçetesine göre % OH değeri artırılmaya çalışılmıştır. S1 denemesi sonuçları Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12: S1 Deneme Sonuçları.

Deneme S1	
OH Değeri (KOH/gr)	18,540
% OH	0,562
Eşlenik Ağırlık	3024,9
Katı Madde Oranı	38,6%
Asitlik (KOH/gr)	0,92
Katı madde OH değeri	1,46
Viskozite (25°C) cp	201
Solvent Mol Oranı	61,4%

S4 denemesi reçetesi Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13: S4 Deneme Reçetesi.

S4				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	17,80	16,64	0,14	0,18
Mma	26,98	28,70	0,27	0,35
Bütilakrilat	46,01	51,47	0,36	0,47
Benzoil Peroksit	1,32	0,99	0,01	-
Bütil Asetat	129,46	142,42	1,11	-

S4 denemesinde polimerleşme oranı %99 ve % OH değeri 1,023 olan akrilik poliöl sentezlenmiştir. Tablo 4.14 'de sonuçları belirtilmiştir. S4 denemesinde ilk kez anlamlı bir hidroksil değerine sahip akrilik poliöl sentezi yapılmıştır.

Tablo 4.14: S4 Sentezi Sonuçları.

Deneme S4	
OH Değeri (KOH/gr)	33,7
% OH	1,023
Eşlenik Değerleri	1661,8
Katı Madde Oranı	44,8%
Asitlik (KOH/gr)	0,91
Katı madde OH değeri	2,28
Viskozite (25°C) cp	423
Solvent Mol Oranı	55,2%

A5 denemesi reçetesi Tablo 4.15 de verilmiştir.

Tablo 4.15: A5 Deneme Reçetesi.

A5				
	Ağırlık (gr)	Hacim(ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	25,00	23,36	0,19	0,25
Mma	24,00	25,53	0,24	0,31
Bütülaakrilat	42,40	47,43	0,33	0,43
Benzoil Peroksit	1,36	1,02	0,01	-
Bütüil Asetat	133,00	146,31	1,14	-

Katı oranı %41 olarak hesaplandı. HEMA oranı monomerler arası %25 olunca jelleşme oluştu. % OH değeri 1,708 olarak bulundu. Hema'nın monomerler arası mol yüzdesinin %25'in altında olması gerektiği tespit edildi. Katı madde OH değeri teorik Katı madde oranına göre hesaplanmış Tablo 4.16'da paylaşılmıştır.

Tablo 4.16: A5 Deneme Sonuçları.

Deneme A5	
OH Değeri (KOH/gr)	56.2
% OH	1.7
Eşlenik Değerleri	1000
Katı Madde Oranı	40.18
Katı madde OH değeri	4.2
Solvent Mol Oranı	55,2%

A6 denemesi reçetesi Tablo 4.17 de verilmiştir. Çalışan S4 reçetesinde maksimum MMA/BA oranı değeri denenmiştir. Bu denemede başlatıcı olarak tert-bütül benzoat kullanılmıştır.

Tablo 4.17: A6 Deneme reçetesi.

A6				
	Ağırlık (gr)	Hacim(ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	18,00	16,8	0,138	16,6%
Mma	58,00	61,7	0,579	69,5%
Bütülaçrilat	14,80	17	0,116	13,9%
Tert-Butil peroksi benzoat	1,00	0,7	0,005	YOK
Bütül Asetat	91,00	100	0,783	YOK
Toluen	39,00	45,0	0,423	YOK

A6 denemesinde başlatıcı ve BA/MMA değişiminden ötürü jelleşme görüldü. OH, viskozite gibi özellikler tespit edilemedi.

Tablo 4.18: A6 Deneme Sonuçları.

Deneme A6	
Toplam Ağırlık (g)	221.8
Toplam Hacim	240.9
Katı Madde Oranı	41

A7 denemesi reçetesi Tablo 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.19: A7 Deneme Reçetesi.

A7				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarı	Monomerler arası % mol
Hema	18,00	16,82	0,14	0,17
Mma	39,10	41,60	0,39	0,47
Bütilakrilat	39,10	43,74	0,31	0,37
Tert Bütil Peroksi Benzoat	1,00	0,75	0,01	YOK
Bütil Asetat	91,00	100,1	0,78	YOK
Toluen	39,00	44,98	0,42	YOK

Katı madde oranı %41 olarak hesaplandı. MMA/BA oranı 1 civarı yapıldı ve başlatıcının jelleşmeye etkisi net olarak saptandı. Tamamen jelleşti. Tert Bütil Peroksi Benzoat kullanımından tamamen vazgeçildi.

Tablo 4.20: A7 Deneme Sonuçları.

Deneme A7	
Toplam Ağırlık (g)	227.2
Toplam Hacim	247
Katı Madde Oranı	41

S5 reçetesi Tablo 4.21’de verilmiştir.

Tablo 4.21: S5 Deneme Reçetesi.

S5				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	22,06	20,62	0,17	0,21
Mma	29,18	31,04	0,29	0,36
Bütilakrilat	43,88	49,08	0,34	0,43
Benzoil Peroksit	1,32	0,99	0,01	-
Bütil Asetat	121,60	133,77	1,05	-

S5 denemesinde polimerleşme oranı %94 ve % OH değeri 1,297 olan akrilik polioliol sentezlenmiştir. Tablo 4.22 'de sonuçlar belirtilmiştir. S5 formülü ile bu tez çalışmasında ulaşılan en yüksek hidroksil değerli polioliol sentezlendi.

Tablo 4.22: S5 Sentezi Sonuçları.

Deneme S5	
OH Değeri (KOH/gr)	42,8
% OH	1,297
Eşlenik Değerleri	1310,7
Katı Madde Oranı	44,3%
Asitlik(KOH/gr)	0,86
Katı madde OH değeri	2,93
Viskozite (25°C) cp	342
Solvent Mol Oranı	55,7%

S6 deneme reçetesi Tablo 4.23'te verilmiştir.

Tablo 4.23: S6 Deneme Reçetesi.

S6				
	Ağırlık (gr)	Hacim(ml)	Mol miktarları	Monomerler arası % mol
Hema	22,35	20,89	0,17	0,21
Mma	30,98	32,96	0,31	0,38
Bütilakrilat	43,23	48,36	0,34	0,41
Benzoil Peroksit	1,32	0,99	0,01	-
Bütil Asetat	58,71	64,59	0,51	-
Toluen	59,64	68,79	0,65	-

S6 denemesinde polimerleşme oranı %98 ve % OH değeri 1,28 olan akrilik polioliol sentezlenmiştir. Bu polioliol en yüksek hidroksil değerli olmasının yanı sıra solvent olarak toluen kullanılması ticarileşme aşamasında üzerinde durulabilecek önemli bir bulgu olarak kaydedilmiştir. Tablo 4.24 'de özellikleri belirtilmiştir.

Tablo 4.24: S6 Sentezi Sonuçları.

Deneme S6	
OH Değeri (KOH/gr)	42,2
% OH	1,28
Eşlenik Değerleri	1328,1
Katı Madde Oranı	47,1%
Asitlik (KOH/gr)	0,84
Katı madde OH değeri	2,72
Viskozite (25°C) cp	338
Solvent Mol Oranı	52,9%

S7 deneme reçetesi Tablo 4.25'te verilmiştir.

Tablo 4.25: S7 Deneme Reçetesi.

S7				
	Ağırlık (gr)	Hacim (ml)	Mol miktarları	Monomer mol %
Hema	16,27	15,21	0,13	0,16
Mma	28,20	30,00	0,28	0,37
Bütülaakrilat	45,72	51,14	0,36	0,47
Benzoil Peroksit	1,32	0,99	0,01	-
Bütüla Asetat	66,60	73,27	0,57	-
Toluen	64,67	74,59	0,70	-

S7 denemesinde polimerleşme oranı %99 ve % OH değeri 0,98 olan akrilik poliöl sentezlenmiştir. Tablo 4.26'da özellikleri belirtilmiştir. S4 reçetesine benzer bir reçete olarak sentezlendi. Solvent olarak yaklaşık olarak %50 toluen kullanımının kaplama performansına etkisinin incelenmesi amaçlandı.

Tablo 4.26: S7 Sentezi Sonuçları.

Deneme S7	
OH Değeri (KOH/gr)	32,6
% OH	0,98
Eşlenik Değerleri	1734,7
Katı Madde Oranı	41,3%
Asitlik (KOH/gr)	0,93
Katı madde OH değeri	2,37
Viskozite (25°C) cp	241
Solvent Mol Oranı	58,7%

Bu çalışmada yapılan akrilik poliöl sentezi çalışmalarında öncelikli olarak çalışan bir başlangıç formülü bulunması hedeflenmiştir. Bu amaçla Sameer ve arkadaşlarının çalışmalarında yazdıkları, Stiren, MMA, BA, HEMA ve AA monomerlerinin aynı anda kullanıldığı, solvent olarak ksilen kullanıldığı çalışmanın tekrarlanamadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple formülde revizyona gidilmiştir ve Alwyn ve arkadaşlarının yaptığı gibi terpolimerler sentezlenmeye çalışılmıştır. Burada karşılaşılan temel sorun, Sameer ve arkadaşlarının formülünün hangi sebeple çalışmadığıdır. HEMA miktarının fazla olması, stiren, MMA, BA dengesinin sağlanamamış olması, yanlış çözücü seçimi, çözücü miktarının yanlış seçimi gibi birçok nedeni olabileceği için Joseph L. O'Brien ve arkadaşlarının kopolimer sentezi baz alınarak MMA-HEMA sentezi yapılmıştır. Sonrasında Alwyn ve arkadaşları gibi terpolimer sentezi yapılmıştır. Özellikle ilk denemelerde zincir transferinin olup olmadığı, seçilen solventin uygulamada da gerçekten uygun olup olmadığı çalışmanın bu aşamasında karşılaşılan en önemli sorunlardan biriydi. Bu sebeple ksilenin dışında, bütül asetat ve toluen de çalışmada denendi. Solvent çalışmalarında Frank R. Mayo ve arkadaşlarının Sıcaklık ve solventin monomer re-aktivitesine etkisi çalışmaları incelenmiştir. Alwyn patentinde başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanıldığı için bu çalışmada da benzoil peroksit ile çalışıldı ve olumlu sonuçlar alındığı için devam edildi. 1979 yılında Wingler ve arkadaşlarının yazdığı patende, başlatıcı olarak Tert-bütül peroksibenzoat kullanıldığı için, bu başlatıcı denendi fakat olumlu sonuç alınamadı.

Bu çalışmada da faydalanılan Dr. Douglas Wicks'in Organik Kaplamalar kitabında akrilik polioller sentezinde azo içerikli başlatıcıların kullanılması dar aralıkta M_w dağılımı olan poliollerin sentezlenebileceğini belirtmektedir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda AIBN vb. başlatıcılarla başarılı sentezlerin tekrarının yapılması önemlidir.

Bu çalışmada mevcut düzgün işleyen formülde, maksimum HEMA miktarı bulunmaya çalışılmıştır. %45 katı oranına sahip A5 denemesinde monomerler arası mol yüzdesi %25 olacak şekilde HEMA kullanılmış, bu miktarın doğrudan jelleşmeye sebebiyet verdiği belirlenmiştir. Sürekli beslemeli bir düzenekte bu oran yukarı çıkarılmaya çalışılmalıdır. Ayrıca molce MMA/BA oranının 1 ve üzeri değerlere ulaştığında jelleşmeye sebebiyet verdiği belirlenmiştir. Jelleşmenin görüldüğü poliollerde rengin matlaştığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada katı oranını maksimize ederek, kaplamaya etkisi incelenememiştir. Özellikle sürekli beslemeli düzeneklerde oluşan homojen zincirin, yüksek katı oranlarındaki durumları incelenmelidir.

4.2. Katkısız Poliüretan Kaplama Denemeleri

4.2.1. Daldırma (Dip Coating) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar

S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 VE T1, T3 polioller ile Desmodur N3400 ile kaplama yapıldı. Tablo 4.27'de daldırma yönteminde kullanılan reçete gösterilmiştir.

Tablo.4.27: Daldırma Yöntemi Katkısız Kaplama Reçeteleri.

Kullanılan Polioller	Polioller Miktarı (g)	İzosiyanat Miktarı (g)	Toluen Miktarı (g)	Görünüm
S1	5,024	0,32	6,75	Şeffaf
S2	5,138	0,23	6,75	Şeffaf
S3	5,05	0,22	6,75	Şeffaf
S4	4,313	0,5	6,75	Şeffaf
S5	3,4	0,5	6,75	Şeffaf
S6	3,45	0,5	6,75	Şeffaf

Tablo 4.27: Devam.

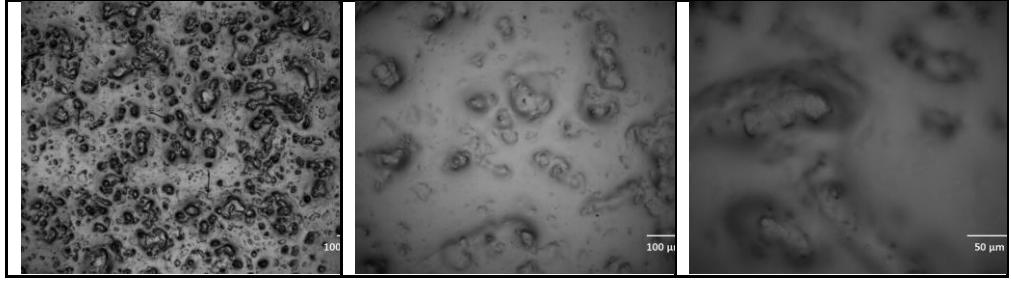
S7	4,5	0,5	6,75	Şeffaf
T1	4,23	0,5	6,75	Şeffaf
T3	1,72	0,5	6,75	Şeffaf

Tablo 4.28’de daldırma yöntemiyle yapılan katkısız kaplamaların temas açısı ve film yüzey direnci Tablo 4.28’da belirtilmiştir.

Tablo.4.28: Katkısız Kaplama Temas Açıları ve Yüzey Dirençleri.

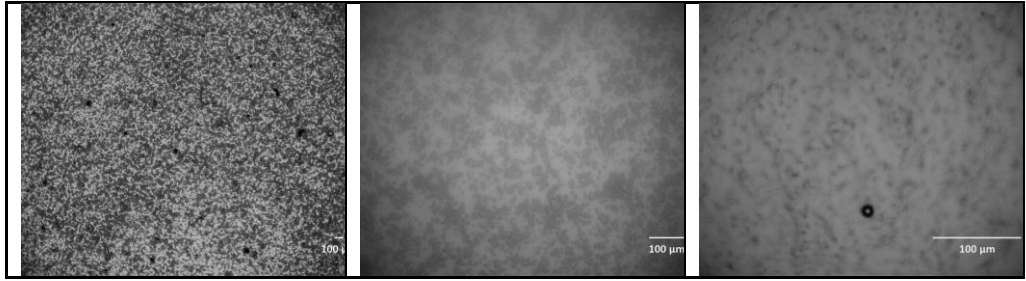
Kullanılan Poliöl	Film Yüzey Direnci (500gr)	Film Yüzey Direnci (1000 gr)	Temas Açısı
S1	-	-	-
S2	-	-	-
S3	-	-	-
S4	-	-	-
S5	5H	4H	91
S6	5H	4H	86
S7	5H	4H	87
T1	HB	B	93
T3	6H	5H	89

Katkısız kaplamaların kuruma süreleri 6 saat üzerinde olarak gözlemlenmiştir. S1, S2, S3 kaplamaları, düşük hidroksil değerlerinden ötürü yüzey dirençlerinin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca S1, S2, S3 kuruma sürelerinin 12 saatten uzun olması püskürtme metodu uygulamasında bu poliollerin kullanılmamasına sebep olmuştur. S4 reçetesinde başlatıcı olarak Tert-Butil Peroksibenzoat kullanılmasının poliölde jelleşmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir. S4’te meydana gelen jelleşmeden ötürü spre y yönteminde kullanılmamıştır. Cam üzerine yapılan daldırma kaplamalar optik mikroskopla incelenmiştir. Sırasıyla 50x, 200x, 500x büyütme oranlarında görüntülenmiştir. Şekil 4.1’de S5 kaplaması verilmiştir.



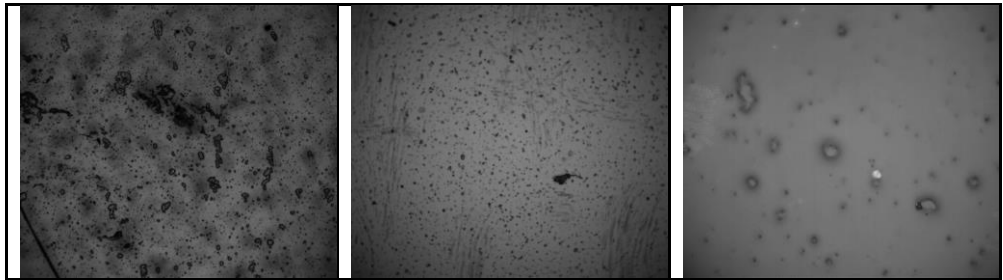
Şekil 4.1: S5 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.

S6 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: S6 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.

S7 kaplamasının 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4. 3: S7 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri

T1 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.4: T1 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri

T3 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: T3 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri

Görüntülemelerde S6 ve S5'in S7'ye göre daha iyi yüzeye tutunduğu gözlemlenmiştir. S7'nin OH değerinin yaklaşık olarak %25 daha düşük olması bu görüntüyü anlamlı kılmaktadır. T1'in yüzey sertliği ve yüzey tutunmasının daha düşük olduğu belirlenmiştir.

S1, S2, S3 ile yapılan kaplamalarda düşük hidroksil değerleri sebebiyle çapraz bağlar çok az oluşmuştur. Bu sebeple yüzey sertliği istenilen düzeyde gerçekleşmemiştir. Çapraz bağların olmaması reaksiyonun kuruma sürelerinin de uzun sürmesine sebep olmuştur. Yapılan çalışmalarda S4 reçetesinde başlatıcı olarak Tert-Butil Peroksibenzoat kullanılmasının poliollerde jelleşmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir. S4'te meydana gelen jelleşmeden ötürü spreyci yöntemde kullanılamamıştır. S5 ile yapılan kaplamanın tutunduğu fakat homojen bir görünüm olmadığı gözlemlenmiştir. Alınan en iyi sonuç S6'da oluşmuştur. S6'da homojen bir görünüm oluşmuştur ve yüzeye tutunmuştur. S7'nin OH değerinin nispeten küçük olması kaplamadaki tutunma performansına da etki etmiştir. Ticari olarak satılan T1 poliollerin yüzey tutunmasının sentezlenen poliollerin gerisinde kaldığı

gözlemlenmiştir. En iyi sonuç mekanik direnç ve görünüm olarak başka bir ticari polioli olan T3'te alınmıştır. Bu kaplamada T1 ve T3'ün sentezlenen poliollere göre daha dar aralıkta bir Mw dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bundan sonraki formüllerde sürekli besleme sistemiyle sentez yapılmasının şart olduğu tekrar gözlemlenmiştir. Kaplamanın adezyon kalitesinin artırılması için sentezde metakrilik asit kullanımını düşünülebilir.

4.2.2. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Yapılan Katkısız Kaplamalar

Daldırma yöntemi ile yapılan kaplamaların performansına bakılması neticesinde s5, S6, S7, T1, T3 poliolleri katkısız püskürtme yönteminde kullanıldı. Tablo 4.29'da reçeteler belirtilmektedir.

Tablo 4.29: Sprey Yöntemi Katkısız Kaplama Reçeteleri.

Kullanılan Polioli	Polioli Miktarı (g)	İzosiyanat Türü	İzosiyanat Miktarı (g)	Toluen Miktarı (g)	Görünüm
S5	3,434	HDI	0,52	6,75	Şeffaf
S6	3,44	HDI	0,51	6,77	Şeffaf
S7	4,51	HDI	0,51	6,77	Şeffaf
T1	4,23	HDI	0,50	6,76	Şeffaf
T3	1,72	HDI	0,51	6,77	Şeffaf

Püskürtme kaplama sonrası temas açıları ve kalem testi sonuçları Tablo 4.30'da belirtilmektedir.

Tablo 4.30: Katkısız Kaplama Temas Açıları ve Yüzey Dirençleri.

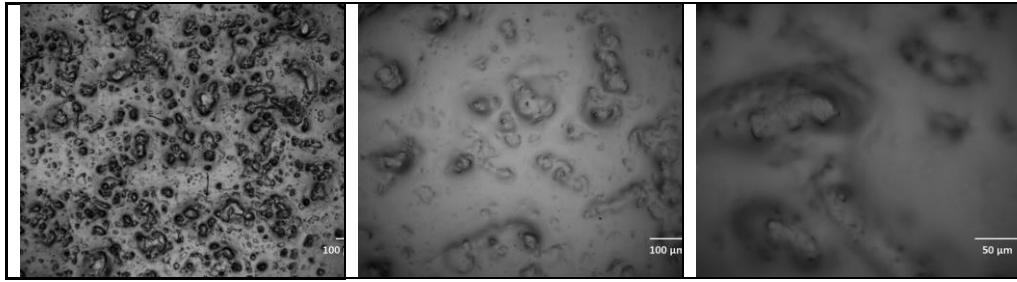
Numune	Temas Açısı (°) (Cam yüzey)	Kalem Testi Sonucu (500g)	Kalem Testi Sonucu (1000g)	Görünüm
S5	93	6H	5H	Şeffaf
S6	92	6H	5H	Şeffaf
S7	91	5H	4H	Şeffaf
T1	89	B	B	Şeffaf
T3	95	7H	6H	Şeffaf

Katkısız püskürtme metodu kuruma süreleri ve kaplama kalınlıkları Tablo 4.31’de gösterilmiştir.

Tablo.4.31: Katkısız Kaplama Kalınlıkları.

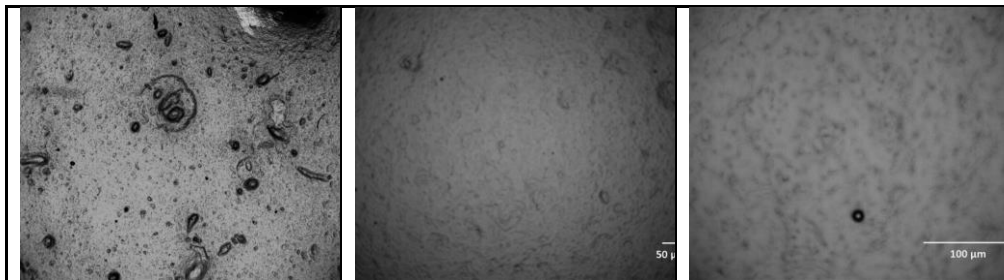
Numune	Kuruma Süreleri (dk.)	Cam yüzeydeki kalınlığı (μm)	Al yüzeydeki kalınlığı (μm)
S5	40	4	3
S6	51	5	6
S7	54	7	9
T1	65	10	8
T3	42	3	4

Cam üzerine yapılan sprej kaplamaların optik mikroskop görüntüleri çekildi. S5 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir



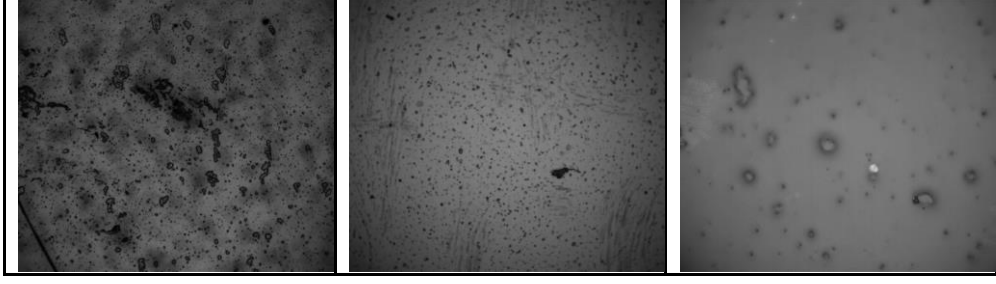
Şekil 4. 6: S5 Sprej 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.

S6 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir



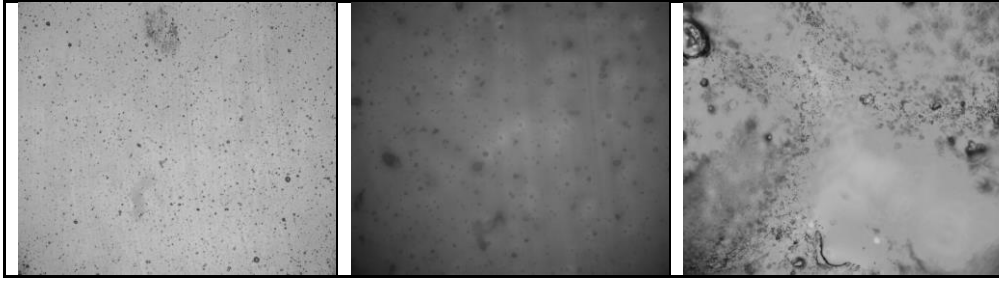
Şekil 4.7: S6 Sprej 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri

S7 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



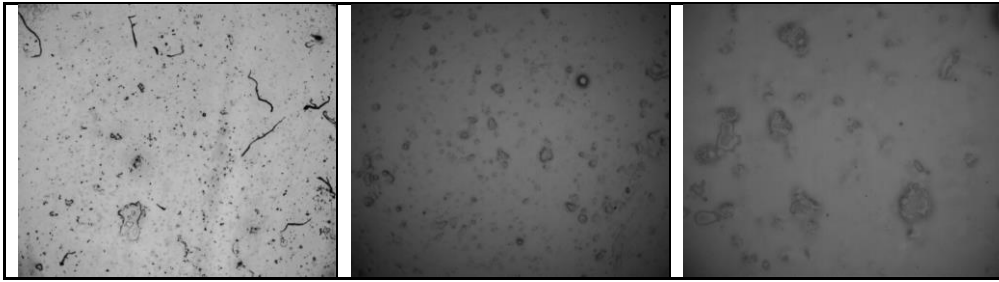
Şekil 4.8: S7 Sprey 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.

T1 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9: T1 Sprey 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.

T3 kaplaması optik mikroskop 50x, 200x, 500x görüntüleri Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10: T3 Sprey 50x, 200x, 500x kaplama görüntüleri.

Özellikle T3 püskürtme cam kaplamasının yüzeyi çok iyi tuttuğu gözlemlenmiştir. S5 ve S7 kaplamalarının yüzeyi S6 kadar tutamadığı tespit edilmiştir.

Püskürtme metodu sonucu S5 ve S6’nın kalem testinde daha sert yüzeyler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Temas açıları yakın değerlerde çıktığı için kaplama

performansları kalem sertlik testine göre değerlendirilmiştir. S5 ve S6’da homojen görünüm sorunu püskürtme metodunda da gözlemlenmiştir. Atılan filmlerde film kalınlığının viskoziteye de en yüksek olan T1’de fazla olduğu belirlenmiştir. T3 poliölünün en ince filmi verdiği belirlenmiştir. T1 poliölünün yüksek viskoziteli oluşundan ötürü sprej uygulaması açısından en kullanışsız poliöl olarak belirlendi, ayrıca sentezlenen poliollerde gözlemlenen heterojen görünüm T1’de de gözlemlenmiştir. Bunun yanında kalem testi sonuçlarında en yumuşak kaplamanın T1’de olduğu belirlendi. Bir diğer ticari poliöl T3 ile yapılan kaplamalarda ise en yüksek kalem testi performansı gözlemlendi. T3’ün püskürtme metodunda da homojen görünümünü koruduğu gözlemlenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda referans olarak alınabilecek kadar iyi olduğu belirlenmiştir.

4.2.3.Püskürtme Yöntemi Silika Katkılı Poliüretan Kaplama Denemeleri

Katkı olarak Aerosil R976 S, Aerosil R 972, Aerosil R 974 karışımı 20 ml toluende çözüldü. Toplam polimerin %26’sı olacak şekilde karışım hazırlandı. Katkı miktarı eklemesi kadar toplam toluen miktarından düşüldü.

Tablo.4.32: Katkılı Kaplama Reçetesi ve Görünümü.

Poliöl Tipi	Poliöl Miktarı (Gram)	İzosiyanat Miktarı (Gram)	Toplam	Katkı Miktarı	Total toluen(ml)	Görünüm
S5(G)	3,402	0,500	3,90	1,4	6,75	Yarı Opak
S6(G)	3,447	0,500	3,95	1,4	6,75	Yarı Opak
T1	4,23	0,500	4,80	1,7	6,75	Yarı Opak
T3	1,72	0,500	2,22	0,8	6,75	Yarı Opak

Katkılı cam yüzey kaplamalarının temas açıları ve kalem testi sonuçları Tablo 4.33’te belirtilmiştir.

Tablo 4.33: Katkılı Kaplama Kalınlıkları.

Kullanılan Poliol	Temas Açısı (°) (Cam yüzey)	Kalem Testi Sonucu (500g)	Kalem Testi Sonucu (1000g)	Görünüm
S5	123	6H	5H	Yarı Opak
S6	117	6H	5H	Yarı Opak
S7	120	5H	4H	Yarı Opak
T1	116	HB	B	Yarı Opak
T3	128	7H	6H	Yarı Opak

Silika katkılı püskürtme metoduyla yapılan kaplamalarda kaplama yüzeyin su temas açısında anlamlı bir iyileşme gözlemlenmiştir. Bu iyileşme tüm poliollerde gözlemlenmiştir ve ortalama olarak %33'lük bir iyileşme olduğu belirlenmiştir. Sertlik testinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir fakat kaplama görünümünde önemli oranda bir opaklaşma görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, hidroksil grubu içeren akrilatlar kullanılarak jelleşmeyen, Hekzametildiizosiyanat (HDI) ile reaksiyonu sonucu yapılacak PU kaplamasının performansı yüksek olan, akrilik polioller sentezlenmeye çalışıldı. Yapılan denemelerde sentez, katı madde tayini yöntemi ile takip edildi. %90 ve üzeri polimerleşmiş polioller elde edildi. Bu polioller öncelikle ko-polimerler halinde sentezlenmeye çalışılmıştır. Yapılan ilk kopolimerlerde HEMA-MMA ikilisi kullanılmıştır. Molce %5 oranda HEMA kullanılarak yapılan bu sentezlerde katı oranı %50 olacak şekilde sentez işlemi yapılmıştır. Oluşan poliölün esnekliğini artırmak amacıyla mevcut formüle BA katılarak yeniden sentez işlemi yapıldı. Terpolimer sentezi esnasında maksimum HEMA oranı monomerler arasında molce %22 olarak belirlendi. %25 HEMA oranı ile yapılan sentez tamamen jelleşti. Sentez esnasında MMA/BA oranının 1'e yaklaşması jelleşmeye sebebiyet vermektedir. Burada belirlenen MMA/BA optimum oranı yaklaşık 0,8'dir. Yapılan denemelerde solvent olarak %50 toluen-bütül asetat karışımının polimerizasyon işleminde en iyi sonuç alınan solvent karışımı olarak belirlendi. Sentez için kullanılan başlatıcılardan benzoil peroksitin, Tert-bütül peroksibenzoata göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Tert bütül peroksibenzoatın jelleşmeyi artırdığı belirlenmiştir. Sentezlenen poliollerin OH değerleri ASTM E1899-8'e göre ölçülmüştür ve S5 ile S6'nın sentezlenen polioller arasında en yüksek OH değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Daldırma yöntemiyle S1, S2, S3 ile yapılan kaplamalarda düşük hidroksil değerleri sebebiyle çapraz bağlar çok az oluşmuştur. Bu sebeple yüzey sertliği istenilen düzeyde gerçekleşmemiştir. Çapraz bağların olmaması reaksiyonun kuruma sürelerinin de uzun sürmesine sebep olmuştur. Yapılan çalışmalarda S4 reçetesinde başlatıcı olarak Tert-Butil Peroksibenzoat kullanılmasının poliölde jelleşmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir. Daldırma yönteminde S6 ve S5'in S7'ye göre daha iyi yüzeye tutunduğu gözlemlenmiştir. S7'nin OH değerinin yaklaşık olarak %25 daha düşük olması bu verileri doğrulamaktadır. Ticari ürün olan T1 poliölünün yüzey sertliği ve yüzey tutunmasının düşük olduğu belirlenmiştir. T3 poliölünün yüzey sertliğini en yüksek kaplamayı vermiştir.

Püskürtme metodu sonucu S5 ve S6'nın kalem testinde daha sert yüzeyler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Temas açıları yakın değerlerde çıktığı için kaplama performansları kalem sertlik testine göre değerlendirilmiştir. S5 ve S6'da homojen görünüm sorunu püskürtme metodunda da gözlemlenmiştir. Atılan filmlerde film kalınlığının viskoziteye de en yüksek olan T1'de fazla olduğu belirlenmiştir. T3 poliölünün en ince filmi verdiği belirlenmiştir. T1 poliölünün yüksek viskoziteli oluşundan ötürü sprej uygulaması açısından en kullanışsız poliöl olarak belirlendi, ayrıca sentezlenen poliollerde gözlemlenen heterojen görünüm T1'de de gözlemlenmiştir.

Silika katkılı püskürtme metoduyla yapılan kaplamalarda kaplama yüzeyin su temas açısında anlamlı bir iyileşme gözlemlenmiştir. Bu iyileşme tüm poliollerde gözlemlenmiştir ve ortalama olarak %33'lük bir iyileşme olduğu belirlenmiştir. Sertlik testinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir fakat kaplama görünümünde önemli oranda bir opaklaşma görülmüştür.

KAYNAKLAR

Akndoyo J., Ghazali S., Islam M., Jeyaratnam N., Yuvaraj A., (2016), "Polyurethane types, synthesis and applications-a review", RSC Adv., 114453–114482.

Bouboulis C. J., Kuntz I., (1985), "Superior Solvent Blends for Synthesis of Acrylic Resins for high solids coating", U.S. Patent 4,501,868.

Constantinos D. D., Xu Q., Jones F. N., Baghdachi J., (2000), "Synthesis of acrylic resins for high solids coatings by solution and separation polymerization", Journal of Coatings Technology, 72, 908.

Diakoumakos C. D., Xu Q., Jones F. N., Baghdachi J., Wu L., (2000), "Synthesis of Acrylic Resins for High-Solids Coatings by Solution and Separation Polymerization", Journal of Coatings Technology, 72, 61-70.

Erbil H. Y., (2006), "Surface chemistry of solid and liquid interfaces", 1st Edition, Blackwell.

Erbil H. Y., (2006), "Surface Chemistry: Of Solid and Liquid Interfaces", Wiley-Blackwell

Erbil H. Y., Demirel A. L., Avcı Y., Mert O., (2003), "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", Science, 299, 1377-1379.

Feng L., Che Y., Liu Y., Qiang X., Wang Y., (2013), "Fabrication of superhydrophobic aluminium alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method", 283, 367–374.

Guo S. H., Goshen W., (1995), "Hydroxy-Functional Acrylate Resin", U.S. Patent 5,475,073.

Guo S. H., Pourreau D. B., Wang W., (2001), "Ultra High Solids Acrylic Coatings", U.S. Patent 6,294,607.

Guo S., Exton, Wang W., Pourreau D., (2003), "Preparation of acrylic poliols", U.S. Patent 2003/0069440.

Heymans D., Steinbrecher C., Hove C. F., (2014), "Acrylic Polyol Resins Compositions", U.S. Patent 0,248,503.

Ionescu M., (2005), "Chemistry and Technology of Poliols for Polyurethanes", Rapra Technology.

Jeevahan J., Chandrasekaran M., Joseph G., Durairaj R., Mageshwaran G., (2018), "Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges", J. Coat. Technol. Res., 15, 231–250.

Jung W., (1989), "Hydroxylic Acrylate Copolymer Process for Its Preparation and Coating Agent based on the Acrylate, U.S. Patent 4,880,889.

- Kamachi M., Liaw D. J., Nozakura S. (1980), "Solvent Effect on Radical Polymerization of Methyl Methacrylate", *Polymer Journal*, 13, 41-50.
- Kapole A. S., Kulkarni D. R., Sonawane S. H., (2011), "Performance Properties of Acrylic and Acrylic Polyol-polyurethane Based hybrid system via addition of nano CaCO_3 and nanoclay", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89, 1590-1595.
- Ley D. A., Fiori D. E., Quinn R. J., (1999), "Optimization of acrylic polyols for low VOC two-component water reducible polyurethane coatings using tertiary isocyanate crosslinkers", *Progress in Organic Coatings*, 35, 109-116.
- Li Y. and Sun S., (2015), "Synthesis and characterization of acrylic polyols and polymers from soybean oils for pressure-sensitive adhesives", *RSC Advances*, Issue 55.
- Li Y., Sun X. S., (2015), "Synthesis and characterization of acrylic polyols and polymers from soybean oils for pressure-sensitive adhesives", *RSC Advances*, 5, 44009-44017.
- Liu K., Yao X., Jiang L., (2010), "Recent developments in bio-inspired special wettability", *Chem. Soc. Rev.*, 39, 3240–3255.
- Lopes H. G., Junges J., Fiorio R., Zeni M., Zattera A. J., (2012), "Thermoplastic Polyurethane Synthesis Using POSS as a Chain Modifier", *Materials Research*, 15, 698-704.
- Ma M., Randal M. H., (2006), "Superhydrophobic surfaces", *Colloid & Interface Science* 11, 193–202.
- Mayer R., (1966), "Polyurethanes from polyisocyanates and copolymers of hydroxyalkyl acrylates, alkyl acrylates, and vinyl benzenes", U.S. Patent 3,245,941.
- Misev T., (1989), "Calculating technique for formulating hydroxyl terminated polyesters based on blends of polyols and polyacids", *Journal of Coatings Technology*, 61, 49-52.
- Mohammadi R., Wassink J., Amirfazli A., (2004), "Effect of Surfactants on Wetting of Super-Hydrophobic Surfaces", *Langmuir*, 20, 9657-9662.
- O'Brien J. L., Park E., (1958), "Copolymers of hydroxyalkyl Acrylates and Methacrylates and Alkyl Acrylates and Methacrylates Reacted with Di-isocyanates", U.S. Patent 3,028,367.
- Oertel G., Abele L., (1985), "Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties".
- Patel V., Desai S. and Sinha K., (2004), "Bio-Acrylic Polyols for two pack Polyurethane Coating", *Journal of Scientific & Industrial Research* 63, 259-264. production", U.S. Patent 4,137,389.

Senior A., (1967),” Methyl Ethyl Ketone Solution of a Terpolymer of Methyl methacrylate, Butyl acrylate and 2-Hydroxyethylmethacrylate”, U.S. Patent 3,304,280.

Sonnenschein M., (2014) “Polyurethanes, Science, Technology, Markets and Trends”.

Suchithra P. S., Abitha V. K., Patil D. D., Rane A. V., (2015),” Effect of hydroxyl value of acrylic polyol and type of crosslinkers on the properties of polyurethane coatings”, *Mor. J. Chem.*, 3, 476-483.

Szycher M., (1999), “Szycher's Handbook of Polyurethanes”, CRC Press.

Trindade D. J., Hills R., (2012),” Acrylic Polyol Coating Composition”, U.S. Patent 8,277,544.

Wang L., Xu F., Li H., Liu Y., Liu Y., (2016)” Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14, 215-223.

Wang L., Xu F., Li H., Liu Y., Liu Y., (2017),” Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14, 215–223.

Wang W., (2004), “Preparation of Acrylic Polyols”, U.S. Patent 6,762,262.

Wang W., Stephen H., (2004), “Preparation of acrylic polyols”, U.S. Patent 6,762,262 B1.

Wen Q., Guo Z., (2016), "Recent Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces", *Chem. Lett.* 45, 1134–1149.

Wicks Z. W., Jones F. N., (2007), “Organic Coatings Science and Technology”, 181-198.

Wingler F., (1979), “Low-Molecular weight acrylate resins and a process for their production”, U.S. Patent 4,137,389.

Yu Z., Hu M., Cui H., Xiao J., (2017), “Synthesis and Properties of Hydroxy Acrylic Resin with High Solid Content”, *AIP Conference Proceedings* 1890, 040100.

ÖZGEÇMİŞ

Sezgin KOÇ, 1986 yılında Kars'ta doğdu. İlk öğretimini Kadir-Rezzan İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini Kadıköy Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2012 yılında İ.T.Ü Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2011-2013 yılında Avec Medikal 'de Satış Mühendisi, 2013-2017 yıllarında PVA ve CA bazlı yapıştırıcı üreten Beta Kimya'da üretim mühendisi ve proje mühendisi olarak çalıştı. 2017-2018 tarihlerinde poliüretan sektöründe faaliyet gösteren Huntsman-Ema şirketinde üretim uzmanı olarak görev yapmıştır.2018'den itibaren yine Poliüretan sektöründe olan Kimteks Poliüretan (Kimpur) şirketinde üretim uzmanı olarak görev yapmaktadır.