T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFİN OKSİT İÇEREN POLİÜRETAN-SİLİKA NANOKOMPOZİTLER VE KAPLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zuhal HOŞGÖR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Hayrettin BEYNEK

EŞ DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

2011

EDİRNE

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFİN OKSİT İÇEREN POLİÜRETAN-SİLİKA NANOKOMPOZİTLER VE KAPLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zuhal HOŞGÖR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu tez …**15/06/2011**…..tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Nilhan Kayaman APOHAN
(EŞ DANIŞMAN)

Prof.Dr. Ömer ZAİM
(ÜYE)

Doç.Dr. Mesut KAÇAN
(ÜYE)

Doç.Dr. M. Vezir KAHRAMAN
(ÜYE)

Yrd.Doç.Dr. Selçuk ERDOĞAN
(ÜYE)

Yrd.Doç.Dr. Hayrettin BEYNEK
(DANIŞMAN)

Doktora Tezi
Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Poliüretanların üretiminde kullanılan geleneksel yöntemlerde izosiyanatlar gibi oldukça zehirli bileşiklere gerek duyulmasından dolayı, bu çalışmada, izosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan-silika nanokompozitlerin hazırlanması gerçekleştirildi. Silika partiküller ile organik faz arasındaki uyumu arttırmak amacıyla, silikaların yüzeyi siklokarbonat fonksiyonel silan bağlama ajanı (CPS) ile modifiye edildi. Poliüretan nanokompozitlerin alev geciktirici özelliklerini arttırmak için ise yeni karbonat modifiye (4- glisidiloksi fenil) fenil fosfin oksit (CBGPPO) bileşiği sentezlendi. Silika ve fosfin oksit yapısının kaplama özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla değişik formülasyonlar hazırlanarak hekzametilen diamin bileşiği ile sertleştirildi. Hazırlanan alüminyum kaplamalar üzerine parlaklık, darbe, bastırma, sertlik, temas açısı ve çapraz kesme gibi performans testleri uygulanırken serbest filmlerle ise gerilme testleri, soxhlet ekstraksiyonu ile termal ve morfolojik analizler gerçekleştirildi. Alev geciktirici özellikler, TGA analizlerinde kül miktarı ve bozunma sıcaklıklarındaki artışla değerlendirildi.

Haziran 2011, 112 sayfa

Anahtar kelimeler: Silika nanopartiküller, izosiyanat içermeyen poliüretan, fosfin oksit.

Ph.D.Thesis
Phosphine Oxide Based Polyurethane-Silica Nanocomposites and İnvestigation of Their Coating Properties
Trakya University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

ABSTRACT

Because of the involment of toxic compounds such as isocyanates in the production of traditional polyurethanes, in this work, polyurethane-silica nanocomposites were prepared via non-isocyanate route. Surface of the silica particles were modified with cyclic carbonate functional silane coupling agent (CPS) to improve the compatibility of silica particles and organic phase. A novel carbonate modified bis(4-glycidyloxy phenyl) phenyl phosphine oxide (CBGPPO) was synthesized for improving the flame retardant properties of polyurethanes. Different formulations were prepared and cured with hexamethylene diamine to investigate the effect of silica and phosphine oxide moiety on coating properties. Performance tests such as gloss, cupping, impact, hardness, contact angle and cross-cut were performed on coated aluminum panels, and the tensile tests, soxhlet extraction, thermal and morphological analyses were conducted on the free films. The flame retardant properties were evaluated according to the increased char yield values and decomposition temparatures in TGA analyses.

June 2011, 112 pages

Key words: Silica nanoparticles,non isocyanate polyurethane, phosphine oxide.

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi ile Trakya Üniversitesi Fen Fakültelerinin Kimya Ana Bilim Dalı Organik Kimya programlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, "izosiyanat içermeyen poliüretan / silika nanokompozitler ve kaplama performanslarının incelenmesi" isimli TÜBİTAK 106T083 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışma boyunca, bana gösterdikleri sabır, anlayış ve desteklerinden ayrıca yapmış oldukları teorik katkılarından dolayı başta tez danışmanlarım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN ve Yrd. Doç. Dr. Hayrettin BEYNEK olmak üzere Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR'e, Doç. Dr. Vezir KAHRAMAN'a, Doç. Dr. Sevim KARATAŞ'a,

Sabancı Üniversitesinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda bizden yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Yusuf MENCELOĞLU'na ve doktora öğrencisi Özge MALAY'a,

Tez çalışmamın yazım aşamasında beni sürekli motive eden sevgili oda arkadaşım Ayşen Şuekinci YILMAZ'a,

Tüm yaşantım boyunca bana her türlü desteği büyük bir sevgi ile veren aileme, tüm sıkıntılı anlarımda hep yanımda olan sevgili eşim Kadir HOŞGÖR'e ve bu doktora süresince en büyük moral kaynağım sevgili oğlum Arda HOŞGÖR'e

En içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Haziran 2011

YAPILAN YAYINLAR

1. Zuhal Hoşgör, Nilhan Kayaman-Apohan, Sevim Karataş, Yusuf Menceloğlu, Atilla Güngör, 2010,‘‘Preparation and characterization of phosphine oxide based polyurethane/silica nanocomposite via nonisocynate route’’, Progress in Organic Coatings, 69, 366-375.

2. Zuhal Hoşgör, Nilhan Kayaman-Apohan, Sevim Karataş, Atilla Güngör, Yusuf Menceloğlu, ‘‘Non-isocyanate Polyurethane/Silica Hybrid Coatings Via Sol-Gel Route’’, *Advances in Polymer Technology dergisinden cevap bekleniyor.*

İÇİNDEKİLER

		Sayfa No
1.	GİRİŞ	**1**
2.	KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	**4**
2.1.	Geleneksel Poliüretanlar	**4**
2.1.1	Geleneksel Poliüretan Sentezi	**5**
2.1.2	Geleneksel Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler	**7**
2.1.2.1.	İzosiyanatlar	**7**
2.1.2.2.	Polioller	**8**
2.1.2.3.	Zincir uzatıcılar	**9**
2.1.2.4.	Köpürtme ajanları	**9**
2.1.2.5.	Katalizörler	**10**
2.1.3.	Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları	**10**
2.1.3.1.	Poliüretan köpükler	**10**
2.1.3.2.	Poliüretan elastomerler	**11**
2.1.3.3.	Poliüretan fiberler	**11**
2.1.3.4.	Poliüretan kaplamalar	**11**
2.1.4.	Geleneksel Poliüretanların Zayıf Yanları	**11**
2.2.	İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanan Poliüretanlar	**12**
2.2.1.	İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Poliüretan Sentezi	**13**
2.2.2.	Siklokarbonat Sentezi	**16**
2.3.	Poliüretanların Alev Geciktiriciliğinin Arttırılması	**20**
2.3.1.	Alev Geciktiriciliğinin Kül Miktarıyla İlişkisi	**22**
2.3.2.	Fosfor İçeren Poliüretanlar	**22**
2.3.3.	Orgonosilikon-Fosfor Bileşiklerinin Alev Geciktiriciliğine Olan Sinerjik Etkisi	**26**
2.4.	Hibrit Nanokompozit Kaplamalar	**27**
2.4.1.	İnorganik- Organik Polimerler (IOP)	**29**
2.4.2.	Organik- İnorganik Polimerler (OIP)	**31**
2.4.3.	Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri	**32**
2.4.4.	Hibrit Malzemeleri Sertleştirme Yöntemleri	**34**
2.4.4.1.	Oda sıcaklığında sertleştirme	**34**
2.4.4.2.	Termal yolla sertleştirme	**34**
2.4.4.3.	Yüksek enerjili ışıma ile sertleştirme	**34**
2.4.4.3.1.	Elektron demeti (EB) ile sertleştirme	**34**
2.4.4.3.2.	Ultraviole (UV) ışınlarıyla sertleştirme	**35**
2.4.5.	Hibrit Malzemelerin Avantajları	**35**
2.4.6.	Hibrit Malzemelerin Uygulama Alanları	**36**
2.4.7	Sol-jel Yöntemi ve Hibrit Kaplamalarda Kullanımı	**36**
2.4.8.	Sol-jel Reaksiyon Mekanizması	**38**
2.4.9.	Sol-jel Yöntemi ile Silika Nanopartikül Sentezi	**40**
2.4.10.	Sol-jel Yöntemi ile Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu	**42**
3.	MATERYAL VE METOD	**43**
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	**43**

3.2.	Kullanılan Aletler	**44**
4.	DENEYLER	**47**
4.1.	Silika Nanopartiküllerin Sentezi	**47**
4.2.	Siklokarbonat Modifiye Silika Partiküllerin Sentezi (Si-CPS)	**47**
4.3.	Bis(4-florofenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi(BFPPO)	**48**
4.4.	Bis(4-hidroksifenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi (BHPPO)	**49**
4.5.	Bis(4-glisidiloksifenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi (BGPPO)	**49**
4.6.	Epoksi Reçinelerinin Karbonatlama Reaksiyonları	**50**
4.7.	Si-CPS Partikülleriyle Hazırlanan Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplamaların ve Serbest Filmlerinin İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanması	**52**
4.8.	Sol-jel Karışımının Hazırlanması	**54**
4.9.	Sol-jel Karışımı ile Hazırlanan Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplamaların ve Serbest Filmlerinin İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanması	**54**
4.10.	Nanokompozit Kaplamaların Karakterizasyonu	**57**
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	**58**
5.1.	Silika Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	**58**
5.2.	Silika Partiküllerin Yüzeyine Siklokarbonat Modifikasyonun İncelenmesi	**64**
5.3.	(4-glisidiloksi fenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi (BGPPO)	**69**
5.4.	Epoksi Reçinelerinin Karbonatlama Reaksiyonlarının Karakterizasyonu	**71**
5.5.	Si-CPS Partikülleriyle Hazırlanan Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplamaların ve Serbest Filmlerinin Karakterizasyonu	**73**
5.5.1.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	**74**
5.5.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	**78**
5.5.3.	Çekme-Kopma Testi	**78**
5.5.4.	Kaplama Testleri	**81**
5.5.5.	Jelleşme Yüzdesi	**83**
5.5.6.	SEM Analizi	**83**
5.6.	Hazırlanan Sol-jel Karışımının Karekterizasyonu	**86**
5.7.	Sol-jel Karışımı ile Hazırlanan Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplamaların ve Serbest Filmlerinin Karakterizasyonu	**86**
5.7.1.	TGA Analizi	**87**
5.7.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	**92**
5.7.3.	Çekme Kopma Testi	**94**
5.7.4.	Kaplama Testleri	**97**
5.7.5.	Jelleşme Yüzdesi	**99**
5.7.6.	SEM Analizi	**99**
	KAYNAKLAR	**103**
	ÖZGEÇMİŞ	**111**

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa no
Şekil 1.1.	Amacın şematik olarak gösterilmesi	**3**
Şekil 2.1.	Doğrusal poliüretanın basit yapısı	**4**
Şekil 2.2.	Poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri	**5**
Şekil 2.3.	Poliüretan reaksiyonu	**5**
Şekil 2.4.	Poliüretan reaksiyon mekanizması	**6**
Şekil 2.5.	Ön polimer prosesi	**7**
Şekil 2.6.	Poliüretan sentezinde kullanılan alifatik izosiyanatlar	**7**
Şekil 2.7.	Poliüretan sentezinde kullanılan aromatik izosiyanatar	**8**
Şekil 2.8.	Hücresel poliüretan sünger yapısı	**9**
Şekil 2.9.	İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezi ve oluşan molekül içi hidrojen bağları	**13**
Şekil 2.10.	İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezinde birinci basamak	**13**
Şekil 2.11.	İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezinde ikinci basamak	**14**
Şekil 2.12.	İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezinde üçüncü basamak	**14**
Şekil 2.13.	Alkilen karbonat üzerindeki elektron iten grupların etkisi	**14**
Şekil 2.14.	Fosgenin dihidroksi bileşikleri olan reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi	**16**
Şekil 2.15	Amonyum hidrojen karbonatların klorohidroksi bileşikleri olan reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi	**17**
Şekil 2.16.	1,2-diollerin dialkil karbonatlar ile reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi	**17**
Şekil 2.17.	Klorohidrin eterleri ile alkali metal karbonatların reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi	**17**
Şekil 2.18.	Karbondioksit gazının katalizör varlığında direkt olarak sıvı epoksi oligomerlerinden geçirilmesiyle siklokarbonat eldesi	**18**
Şekil 2.19.	Siklokarbonat sentezinin reaksiyon mekanizması	**18**
Şekil 2.20.	Alev geciktirici olarak kullanılan çeşitli organofosfor bileşikleri	**23**
Şekil 2.21.	Hibrit malzemelerin silikon-cam-seramik-organik polimerlerin özelliklerini birleştirmesi	**29**
Şekil 2.22.	Sol-jel yöntemiyle oluşturulan inorganik iskelet	**30**
Şekil 2.23.	Hibrid malzemelerin organik kısmının UV ve/veya termal yolla çaprazlanması	**30**
Şekil 2.24.	Organik-inorganik hibrid malzemelerin (ceramer) mekanizması	**31**
Şekil 2.25.	İnorganik-organik hibrit polimerlerin yapısal birimleri ve başlangıç malzemeleri	**32**
Şekil 2.26	İnorganik-organik hibrit polimerler için 2. ve 3. tür başlangıç malzemeleri	**33**
Şekil 2.27	Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik görüntüsü	**37**

Şekil 2.28.	TEOS kullanılarak elde edilen silika nanopartiküller	**40**
Şekil 2.29.	TEOS'tan asit ya da baz katalizörlüğünde elde edilen silika jel yapıları	**41**
Şekil 2.30.	Çeşitli organosilan bileşikleri	**42**
Şekil 3.1.	Serbest film hazırlamak için kullanılan Teflon® kalıp	**44**
Şekil 4.1.	CPS bileşiğinin ve siklokarbonat modifiye silika partiküllerin sentezi	**48**
Şekil 4.2.	Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit sentezi	**49**
Şekil 4.3.	Bis(4-hidroksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi	**49**
Şekil 4.4.	Bis(4-glisidiloksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi	**50**
Şekil 4.5.	BGPPO bileşiğinin karbonatlama reaksiyonları	**51**
Şekil 4.6.	Ticari epoksi reçinelerinin karbonatlama reaksiyonları	**51**
Şekil 4.7.	Hazırlanan serbest film örnekleri	**52**
Şekil 5.1.a-b	Hazırlanan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri	**58**
Şekil 5.1.c-e	Hazırlanan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri	**59**
Şekil 5.1.f-h	Hazırlanan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri	**60**
Şekil 5.2.a-b	Kritik koşullarda karbondioksit gazı geçirilerek dağıtılan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri	**61**
Şekil 5.3.a.	Hazırlanan silika nanopartiküllerin çeşitli büyütmelerdeki TEM görüntüleri	**62**
Şekil 5.3.b-c	Hazırlanan silika nanopartiküllerin çeşitli büyütmelerdeki TEM görüntüleri	**63**
Şekil 5.4.	CPS bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**64**
Şekil 5.5.	CPS bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumu	**65**
Şekil 5.6.	Si-CPS bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**66**
Şekil 5.7.	Si-CPS bileşiğine ait ^{29}Si-NMR spektrumu	**67**
Şekil 5.8.	Modifiye olmuş ve olmamış silika partiküllerine ait TGA spektrumu	**68**
Şekil 5.9.	Modifiye olmuş silika partiküllerine ait DLS sonucu	**69**
Şekil 5.10.	BHPPO bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**70**
Şekil 5.11.	BGPPO bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**70**
Şekil 5.12.	CBGPPO bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**71**
Şekil 5.13.	CPPG bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**72**
Şekil 5.14.	CCAE bileşiğine ait FT-IR spektrumu	**72**
Şekil 5.15.	CCAE-PPG içeren örneklere ait TGA eğrileri	**76**
Şekil 5.16.	CBGPPO reçinesi içeren örneklere ait TGA eğrileri	**77**
Şekil 5.17.	Si-CPS partikülleri ile hazırlanan hibrit filmlerin DSC eğrileri	**78**
Şekil 5.18.a.	Si-CPS partikülleri ile hazırlanan serbest filmlerin çekme kopma grafikleri (Sol-jel miktarının etkisi)	**80**
Şekil 5.18.b.	Si-CPS partikülleri ile hazırlanan serbest filmlerin çekme kopma grafikleri (CBGPPO miktarının etkisi)	**80**
Şekil 5.19.	%4 modifiye silika partiküller içeren CCAE-PPG esaslı silika/poliüretan filmlerinin BSE modunda görüntülenmiş SEM mikrografları a)X30000 büyütme, b)X50000 büyütme	**84**
Şekil 5.20.	%4 modifiye silika partiküller içeren CCAE-PPG-BGPPFO esaslı silika/poliüretan filmlerinin a)SE ve b)BSE modlarında görüntülenmiş SEM mikrografları	**85**
Şekil 5.21.	Sol-jel formülasyonuna ait katı hal ^{29}Si-NMR spektrumu	**86**

Şekil 5.22.a. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA grafikleri (Sol-jel içermeyen örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi) **89**

Şekil 5.22.b. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA grafikleri (%20 sol-jel içeren örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi) **90**

Şekil 5.22.c. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA grafikleri (%25 BGPPO içeren örneklerde sol-jel miktarının etkisi) **91**

Şekil 5.23.a. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC eğrileri (Sol-jel içermeyen örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi) **93**

Şekil 5.23.b. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC eğrileri (%20 sol-jel içeren örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi) **93**

Şekil 5.23.c. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC eğrileri (%25 BGPPO içeren örneklerde sol-jel miktarının etkisi) **94**

Şekil 5.24. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin E- modül grafiği **95**

Şekil 5.25. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin **%** kopma mukavemeti grafiği **96**

Şekil 5.26. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin **%** kopma uzaması grafiği **96**

Şekil 5.27. PPG(75)-CBGPPO(25)-%20 Si formülasyonuna ait SEM görüntüsü **99**

Şekil 5.28. PPG(50)-CBGPPO(50)-%20 Si formülasyonuna ait SEM görüntüleri a) 50000 büyütme ve b) 20000 büyütme **100**

Şekil 5.29. PPG(75)-CBGPPO(25)-%10 Si formülasyonuna ait SEM görüntüleri a)75000 büyütme b) 50000 büyütme ve c) 20000 büyütme **101**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa no
Tablo 4.1.	Si-CPS partikülleriyle hazırlanmış fosfin oksit bazlı poliüretan/silika nanokompozit kaplamaların ve serbest filmlerinin hazırlanmasında kullanılan formülasyonlar	**53**
Tablo 4.2.	Sol-jel karışımı ile hazırlanmış fosfin oksit bazlı poliüretan/silika nanokompozit kaplamaların ve serbest filmlerinin hazırlanmasında kullanılan formülasyonlar	**56**
Tablo 5.1.	Si-CPS partikülleri ile hazırlanan filmlerin TGA analiz sonuçları	**75**
Tablo 5.2.	Si-CPS ile hazırlanmış poliüretan/silika filmlerin çekme-kopma test sonuçları	**79**
Tablo 5.3.	Si-CPS ile hazırlanmış poliüretan/silika filmlerin kaplama test sonuçları	**82**
Table 5.4.	Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA analiz sonuçları	**88**
Tablo 5.5.	Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC sonuçları	**92**
Tablo 5.6.	Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin çekme-kopma test sonuçları	**95**
Tablo 5.7.	Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin kaplama test sonuçları	**98**

KISALTMALAR LİSTESİ

BFPPO	Bis(4-florofenil)fenil fosfin oksit
BGPPO	Bis(4-glisidiloksifenil)fenil fosfin oksit
BHPPO	Bis(4-hidroksifenil)fenil fosfin oksit
BYK	Ticari Islatıcı Ajan
CAE	Sikloalifatik Epoksi Reçinesi
CBGPPO	Karbonatlanmış bis(4-glisidiloksifenil)fenil fosfin oksit
CCAE	Karbonatlanmış Sikloalifatik Epoksi Reçinesi
CFCs	Kloroflorokarbonlar
CP/MAS	Çapraz Polarize Sihirli Açı Spini
CPPG	Karbonatlanmış Polipropilenglikol Diglisidileter
CPS	4-((3-(trimetoksisilil)propoksi)metil)-1,3-dioxolan-2-on
DGEBA	Diglisidileterbisfenol A
DLS	Dinamik Işık Saçılım Spektroskopisi
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EB	Elektron Demeti
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GPTMS	Glisidiloksipropiltrimetoksisilan
HDI	1,6-hekzametilen diizosiyanat
HMDA	Hekzametilendiamin
IOP	İnorganik-Organik Polimerler
IPDI	3-izosiyanatometil 3,5,5-trimetilsiklohekzil izosiyanat
IPTEOS	3-izosiyanatopropiltrietoksisilan
IR	İnfrared Spektroskopisi
MDI	4,4′-difenilmetandiizosiyanat
MEK	Metiletilketon
NIPU	İzosiyanat İçermeyen Poliüretan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

OIP	Organik-İnorganik Polimerler
PDI	Polidispersite Katsayısı
PPG-DGE	Polipropilenglikol diglisidileter
PU	Poliüretan
R	Alkil Grubu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAB	Tetrabutilamonyumbromür
TDI	Toluen diizosiyanat
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetoksisilan
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
TMOS	Tetrametoksisilan
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

Silika bazlı organik-inorganik hibrit malzemeler, organik polimerlerin esneklik, düşük yoğunluk, kolay işlenebilirlik gibi özellikleri ile silikanın çizilme dayanımı, sertlik, yüksek mekanik dayanım ve termal kararlılık gibi özelliklerini bir araya getirdiğinden dolayı son yıllarda yoğun araştırma konusu olmuştur.

Sol- jel yöntemi, mikro ölçekte ve tek fazda silika bazlı organik-inorganik polimerleri hazırlamak için en çok kullanılan yöntemlerdendir. Sol-jel yöntemi organik modifiye silisyum alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ve kondensasyonu ile inorganik ağın oluşturulması ve daha sonraki aşamada inorganik ağa bağlanmış polimerize olabilen grupların termal veya UV başlatıcı sistemler ile aktive edilerek reaksiyon vermesine dayanır. Bu iki aşamalı yöntem sonucunda bir inorganik-organik kopolimer ürün sentezlenir.

Organik-inorganik hibrit malzemeleri hazırlamak için çeşitli polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerler arasından poliüretanlar, çeşitli endüstriyel sektörlerde geniş bir uygulama alanı olmasından dolayı en çok tercih edilen polimerlerdir. Ancak poliüretanlar üstün mekanik özellikler sergilemesine karşın, zayıf hidrolitik kararlılığa, yetersiz geçirgenlik özelliğine ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Ayrıca sentez aşamasında izosiyanat gibi zehirli bileşiklerin kullanımı poliüretan üretimini toksik açıdan oldukça tehlikeli yapmaktadır.

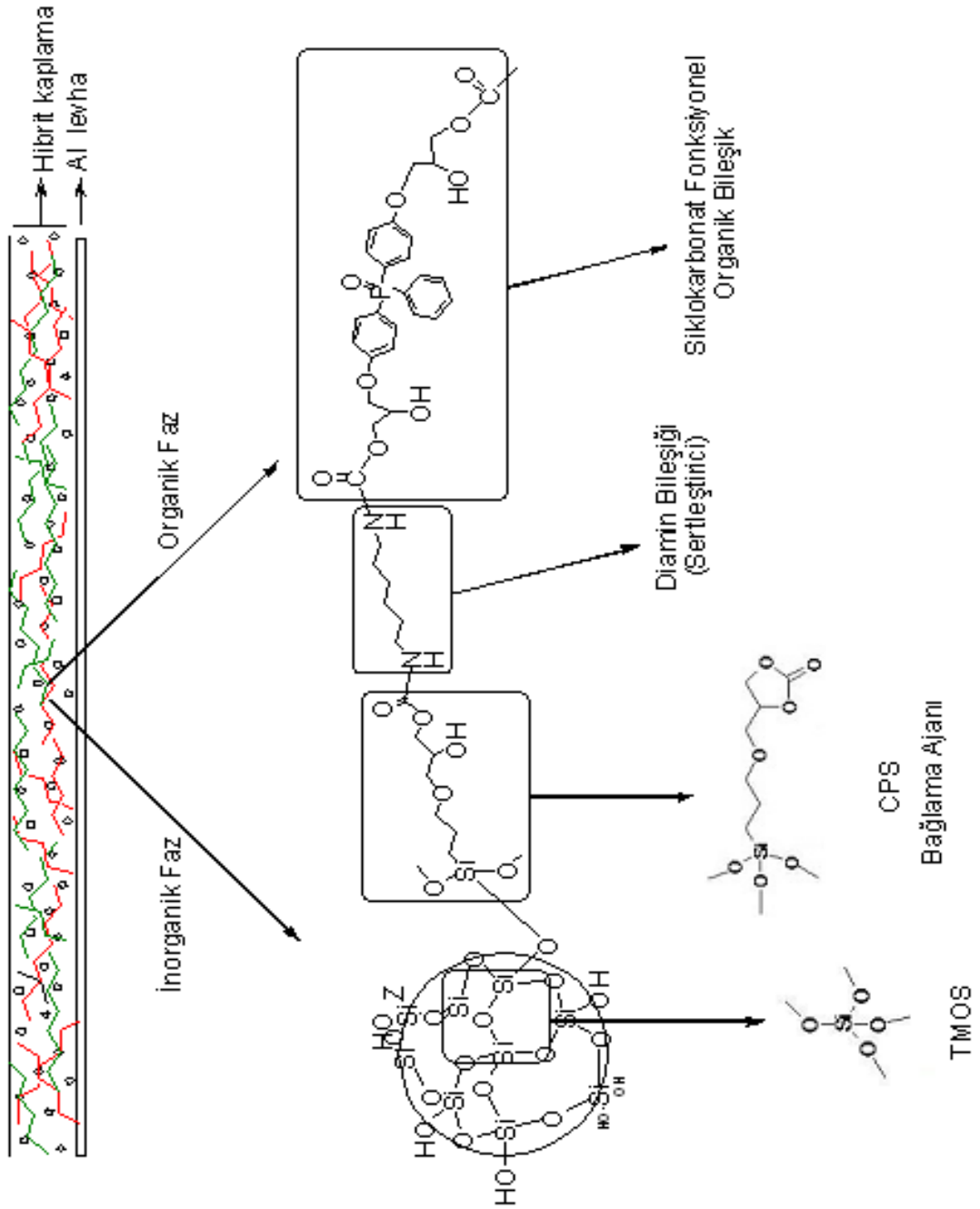
Poliüretanları daha çevreci bir yöntemle sentezlemek için siklokarbonat oligomerleri ile primer aminler arasındaki reaksiyondan yararlanılmaktadır. Epoksi bileşiklerinden katalizör varlığında karbondioksit gazının geçirilmesiyle sentezlenen siklokarbonatlar, gözeneksiz ve neme karşı duyarsız poliüretan sentezinde yoğun olarak araştırılmaktadır. Sentez sırasında, karbondioksit gibi ucuz ve çok bulunan bir kimyasalın kullanımı bu prosesi çevre dostu proses haline getirmektedir. Ayrıca izosiyanat içermeyen poliüretan sentezinde uçucu olan veya olmayan yan ürünler oluşmadığı gibi polimer zincirinin hidrolize karşı hassasiyetini düşüren molekül içi hidrojen bağları oluşmaktadır.

Günümüzde, poliüretanların elektrik teli ve kablosu, mobilya döşemesi ve yataklar gibi çeşitli evsel ürünlerde köpük malzemesi, uçak iç döşemesi ve yanmaz kıyafetler gibi önemli birçok alanda kullanılmasından dolayı alev geciktirici özelliklerine son derece önem verilmektedir. Poliüretanların alev geciktirici özelliklerini arttırmanın en iyi yollarından biri fosfor içeren reaktif tip alev geciktiriciler eklemektir. Fosfonatlar, fosfitler ve fosfatlar gibi fosfor içeren bileşikler, düşük zehir etkisi, yanma sırasında dioksin ve halojen asitleri gibi zehirli gaz oluşturmama ve az duman çıkarma gibi çeşitli avantajlara sahiptir.

Yapısında kovalent olarak bağlı fosfor yapısı içeren bileşikler, yanma sonucunda yüksek oranda kül bırakırlar. Kül oluşumu alev direnci için çok önemli bir parametredir. Çünkü oluşan kül alttaki polimeri yalıtmakta, alevin beslenmesini ve içeriye hava girişini engellemektedir. Bundan dolayı, fosfor içeren polimerler kendi kendini söndürme özelliğine sahiptir.

Fosfor içeren polimerler arasında fosfin oksit grupları hidrolitik açıdan kararlı P-C bağları ve oksidatif olarak kararlı P=O bağları içerirler. Yapılarında fosfin oksit birimi içeren bileşikler, iyi alev direnci ve termal kararlılık göstermelerinin yanında, alt tabaka ile iyi yapışma, diğer polimerle daha iyi karışabilirlik, yüksek çözünürlük ve iyi mekanik özellik gösterirler. Ayrıca silikon ve fosfor alev geciktirici özellikleri arttırmada sinerjik etki yaratırlar.

Bu çalışmanın amacı, çevre dostu ve alev geciktirici özelliklere sahip poliüretan-silika nanokompozitler hazırlamak ve bunların yüzey kaplama malzemesi olarak performanslarını araştırmaktır. Bu amaçla hem silikanın hem de fosfin oksit yapısının etkisini incelemek için çeşitli formülasyonlar hazırlandı. Formülasyonların hekzametilen diamin kullanarak termal olarak sertleştilmesiyle hibrit kaplamalar elde edildi. Hibrit kaplamaların karekterizasyonları yapılarak sonuçları değerlendirildi.



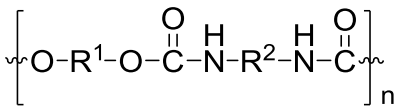
Şekil 1.1. Amacın şematik olarak gösterilmesi

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Geleneksel Poliüretanlar

Günümüzde ticari olarak kullanılan en önemli polimer sınıflarından birini oluşturan poliüretanlar (PU), ilk kez 1937 yılında Dr. Otto Bayer tarafından üretilmiştir. (Bayer, 1947). Yapılarında diizosiyanat ve diol gruplarını çeşitli oranlarda ve kombinasyonlarda içeren polimer grupudur. Poliüretanların, polimer grupları arasında çok kullanılanlarından biri olmasının sebebi, sıvı monomerlerden, kolay, düşük enerji gereksinimi olan bir proses ile elde edilmesi ve yumuşak, doğrusal elastomerlerden sert termoset köpüklere kadar yaygın bir ürün grubunu oluşturmasıdır.

Poliüretanlar, sentezlerinde kullanılan bileşenlerin yapıları veya kullanılan zincir uzatıcıların zincir uzunluğuna bağlı olarak çok farklı özelliklerde hazırlanabilirler. Şekil 2.1.'de doğrusal poliüretanın basit yapısı görülmektedir.

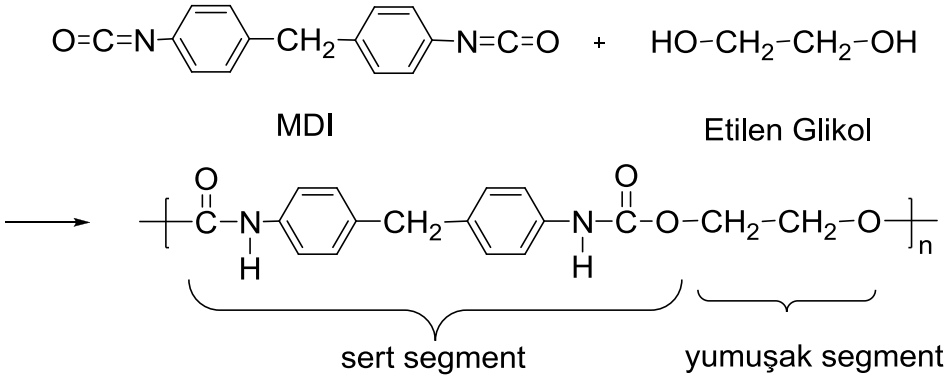


Şekil 2.1. Doğrusal poliüretanın basit yapısı

Üretimde kullanılan diizosiyanatın, diolün ve çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler, bu da ürünün özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, kullanılan diollerin molekül ağırlıkları ve dolayısı ile zincir uzunluklarındaki değişime bağlı olarak poliüretanın özellikleri de değişir. (Zlatanic vd., 2004).

Poliüretanlar, yumuşak ve sert segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Poliollerden oluşan yumuşak segmentler, poliüretana elastomerik özellik kazandırır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert segmentler ise mekanik özelliklerden sorumludur. Sert üretan segmenti ile yumuşak poliol segmenti arasında kimyasal ve termodinamik uyumsuzluk nedeniyle faz ayrımı bulunur. Faz ayrımının derecesi, polimer zincirleri arasında kullanılan hidrojen bağları, polarite, bileşim ve segmentlerin uzunluğu gibi faktörlere bağlıdır. Yumuşak ve sert segmentler arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleriyle biyouyumluluğu değiştirilebilir. (Krol,

2007). Şekil 2.2.'de 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ile etilen glikol monomerlerinden oluşan poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri şematik olarak gösterilmiştir.

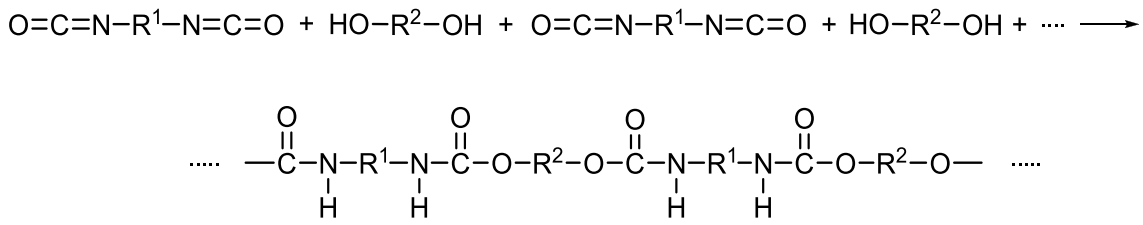


Şekil 2.2. Poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri

Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak segmentlerin oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir. (Tsai vd., 1998)

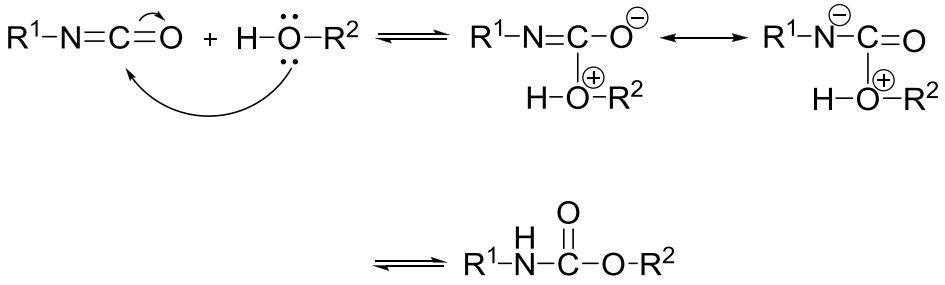
2.1.1. Geleneksel Poliüretan Sentezi

Geleneksel poliüretanlar, izosiyanat ve hidroksil grubu içeren bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler. Reaksiyonlar ekzotermik reaksiyonlardır ve polimerizasyon süresince sıcaklık ve viskozite artar. Poliüretan reaksiyonu Şekil 2.3.'de gösterilmiştir. (Andrady, 2003).



Şekil 2.3. Poliüretan reaksiyonu

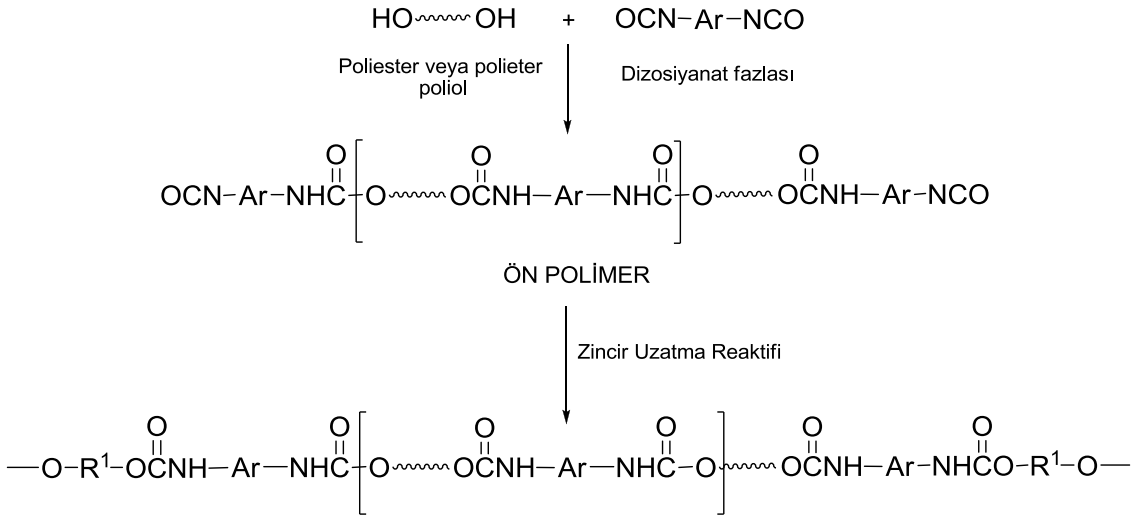
Üretan tepkimelerinin mekanizması açıklanırken izosiyanat grubundaki karbon atomu üzerine alkoksit iyonunun saldırısı ile başladığı kabul edilir. Dolayısıyla karbon atomu üzerindeki pozitif yükün artması tepkimenin hızlanmasını sağlayacaktır. (Kricheldorf vd., 2005). Aromatik izosiyanatlarla olan üretan tepkimelerinin hızlı olmasının nedeni bu şekilde açıklanmaktadır. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Üretan reaksiyon mekanizması

Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilirler. Ticari olarak kütle polimerizasyonu çevre kirliliği yaratmadığından tercih edilir. Laboratuvar koşullarında ise çalışma kolaylığından ötürü çözelti polimerizasyonu daha çok tercih edilir.

Polimerizasyon reaksiyonları ön polimer prosesi ve tek adım prosesi ile gerçekleştirilebilir. Ama poliüretan üretiminde daha çok ön polimer prosesi kullanılır. Bu proseste, poliol diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, molekül ağırlığı 1000-5000 g/ml arasında değişen ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz likit ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimerden yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım zincir uzatma olarak adlandırılır. Bu prosesin akım şeması Şekil 2.5.'de gösterilmiştir. (Tamer, 2007).

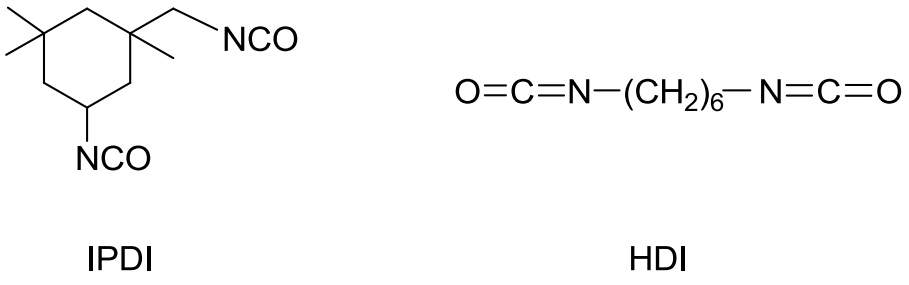


Şekil 2.5. Ön polimer prosesi

2.1.2. Geleneksel Poliüretan Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

2.1.2.1. İzosiyanatlar

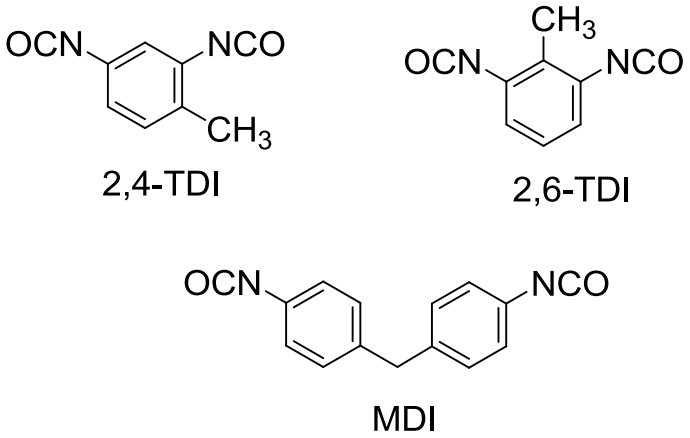
Alifatik ve aromatik izosiyanatlar, poliüretan üretiminde ana bileşen olarak kullanılırlar. (Harper, 2006). Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk kararlılığı ve dış dayanıklılık vermek üzere vernik ve kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve 3-izosiyanatometil-3,5,5-trimetilsiklohekzil izosiyanat (IPDI) ticari olarak en çok tercih edilen alifatik izosiyanatlardır.



Şekil 2.6. Poliüretan sentezinde kullanılan alifatik izosiyanatlar

Alifatik izosiyanatların reaktiflikleri, aromatik izosiyanatlardan daha düşüktür. Ancak, kalay, kurşun, bizmut, çinko, demir, kobalt gibi metal katalizörler kullanarak aromatik izosiyanatların reaktifliklerine erişilebilir.

Poliüretanın sert segmentinde bulunan aromatik izosiyanatlar, daha sıkı bir polimer zinciri ve dolayısıyla yüksek erime noktasına sahip poliüretan oluşumuna sebep olurlar. Toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat (MDI) poliüretan sentezinde en çok kullanılan aromatik izosiyanatlardır. Aromatik izosiyanatlar ve bunlardan elde edilen poliüretanlar ışığa karşı kararlı yapıda değillerdir ve zamanla renkleri sararmaktadır. (Yücedağ, 2006).



Şekil 2.7. Poliüretan sentezinde kullanılan aromatik izosiyanatlar

2.1.2.2. Polioller

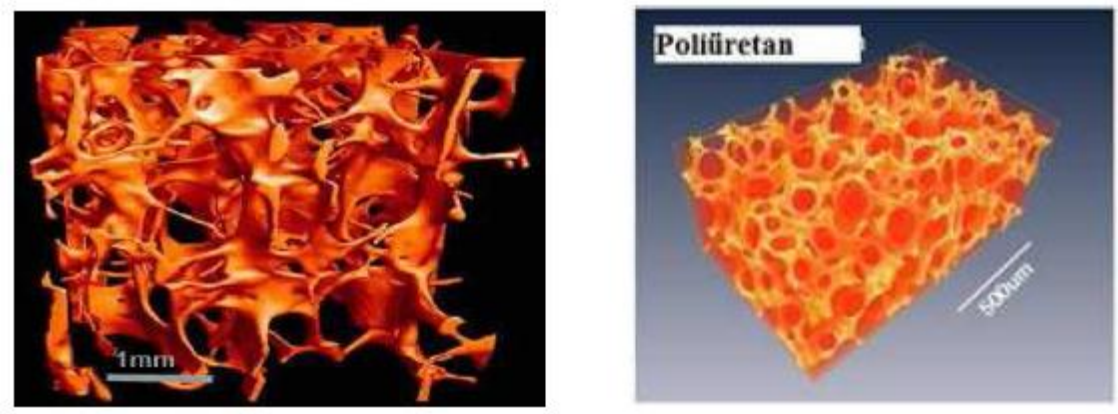
Poliüretan üretiminde kullanılan diğer ana bileşen poliol olarak bilinen hidroksil son gruplu bileşiklerdir. Kullanılacak poliolün seçimi yapılırken son ürünün uygulama alanı dikkate alınmalıdır. Örneğin, hidrolitik kararlılığa ve sıcaklık direncine sahip poliüretan üretmek için polieter polioller, çözücü direnci yüksek ve fiziksel özellikleri iyi olan poliüretan üretmek için ise poliester polioller kullanmak gerekir. (Gültekin, 2006).

2.1.2.3. Zincir uzatıcılar

Zincir uzatıcılar, poliüretan sentezinde ikincil bileşen olmalarına karşın son ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Poliüretan sentezinde, zincir uzatıcı olarak düşük molekül ağırlıklı alifatik ve aromatik olabilen diol ve diaminler kullanılır. Diaminler kullanıldığında, poliollere göre daha üstün fiziksel özelliklere sahip poliüretan elde edilir. Diğer yandan alifatik zincir uzatıcı kullanarak aromatik zincir uzatıcılar kullanımına göre daha yumuşak ve orta mukavemetli ürünler üretilebilir. (Gültekin, 2006).

2.1.2.4. Köpürtme ajanları

Köpürtme ajanları, poliol içine karıştırılan ve malzemenin köpük haline gelmesini sağlayan bir maddedir. Bu yapı poliüretana yalıtım özelliği vermekte ve hafif olmasını sağlamaktadır. Poliüretan köpükleri elde etmek için en basit yol reaksiyon ortamına az miktarda su koymaktadır. Polimerizasyon esnasında ortamdaki izosiyanat molekülleri ortamdaki su molekülleri ile reaksiyona girerek amine dönüşürken karbondioksit gazı açığa çıkar. Polimerizasyon ilerledikçe vizkozite arttığından dolayı karbondioksit gazı sitemden uzaklaşamaz ve polimer katılaştığında örgü içinde kalarak köpük oluşumunu sağlar. Bunun dışında, alkoller, eterler gibi düşük sıcaklıkta buharlaşan bir sıvıyı ya da polimerin işlendiği sıcaklık altında bozunarak gaz ürünler veren kimyasalları polimer içine katarak veya polimerizasyon esnasında sistemden hava ya da gaz geçirerek de poliüretan köpükler elde edilebilir. (Çobanoğlu, 2008).



Şekil 2.8. Hücresel poliüretan sünger yapısı

2.1.2.5. Katalizörler

Katalizörler, üretan üretiminde kimyasal reaksiyonun hızını arttırmanın yanında zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağların oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki eder. Poliüretan üretiminde kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organik metal tuzlar olmak üzere iki çeşittir. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Çünkü tersiyer aminler reaksiyonda şişirme işine yardımcı olurken organik metal tuzlar da reaksiyonun jelimsi bir hale gelmesini sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan tersiyer amin katalizörleri, trietilendiamin, dimetiletanolamin, tetrametilbütandiamin ve trietilamindir. Organik metal tuzlarına örnek olarak ise dibutil kalay dilaurat ve kalay oktoat verilebilir. Katalizörler, reaksiyona giren ham maddelerin toplamının % 0,1-0,5 oranında kullanılmalıdır. Fazla kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açar.(Tamer, 2007).

2.1.3. Poliüretan Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Poliüretanlar, sahip oldukları özelliklerden dolayı birçok sektörde diğer polimerlerin yerini almaktadır. Otomotiv, yapı, tekstil ve boya sektöründen tıbba kadar oldukça farklı alanlarda uygulama alanına sahiptir. Bu gruptaki polimerler, ses ve ısı yalıtım malzemesi, dekorasyon malzemesi, mobilya, kaplama, yapıştırıcı, boya, fiber, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi alet üretiminde de kullanılırlar. (Howard, 2002).

Poliüretanlar, ürün çeşidine göre dört ana grupta toplanmıştır. (Mansuroğlu, 2008).

2.1.3.1. Poliüretan köpükler

Poliüretan köpükler, esnek ve sert poliüretan köpükler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Esnek poliüretan köpükler, sağlam, dayanıklı ve düşük yoğunluklu olmalarından dolayı otomobil koltukları, yataklar ve oturma grupları gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Türkiye poliüretan endüstrisinde rijit diye adlandırılan sert poliüretan köpükler ise sıkışmaya dirençli, ısı iletkenlikleri düşük ve su absorblamayan

malzemeler olmalarından dolayı binalarda ve soğutuculardа ısı izolasyon malzemesi olarak ve içi boş sistemleri minimum ağırlıkta kuvvetlendirmek için kullanılırlar.

2.1.3.2. Poliüretan elastomerler

Poliüretan elastomerler, yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direncinin yanı sıra çevre direnci denilen özelliğinden dolayı çözücü ve benzeri etkilerden de etkilenmezler. Mühendislik gereçlerinin yapımı, endüstriyel makine uygulamaları (ağır vasıta tekerlekleri, silindirler ve dişliler gibi) ve ayakkabı tabanları kullanıldıkları alanlardan bazılarıdır. Ayrıca düşük sıcaklıkta bükülebilme özelliği göstermeleri ve boyanabilir olmalarından dolayı otomotiv endüstrisinde çamurluk uzantıları ve siperlik yapımında kullanılırlar.

2.1.3.3. Poliüretan fiberler

Poliüretan fiberler, esnekliğe sahip nadir fiberlerdendir. Hafif ve sağlam olmalarından dolayı mayo ve deniz giysilerinin yapımında kullanılırlar.

2.1.3.4. Poliüretan kaplamalar

Poliüretan kaplamalar aşınmaya ve çarpmaya karşı yüksek direnç gösterdiklerinden dolayı jimnastik ve dans salonlarının zemin kaplamasında, otomotiv, denizcilik ve havacılık malzemelerinde, boru hatlarının korozyona karşı korunmasında ve film yapıştırıcılarında kullanılmaktadır. Ayrıca ahşap yapılarda ve kompozitlerinde bağlayıcı olarak tercih edilmektedirler.

2.1.4. Geleneksel Poliüretanların Zayıf Yanları

Geleneksel poliüretanlar, polioller ve izosiyanatlar arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmektedir. Bu metodun en önemli dezavantajı, genellikle fosgen gibi oldukça zehirli bir bileşikten yola çıkılarak hazırlanan oldukça zehirli izosiyanatların kullanımıdır. İzosiyanatlara maruz kalan insanlar çeşitli sağlık problemleri

yaşamaktadırlar. Buhar ve aerosollar burunda ve boğazda yanmaya sebep olarak, solunum borusunun ciddi bir şekilde tahriş olmasına yol açabilir. Buhara ve aerosollara yüksek derecede maruz kalmak akciğer dokusunun inflamasyonuna ve akciğerde su birikmesine yol açabilir. Duyarlı insanlarda çok düşük konsantrasyonlar bronş lümeninin daralmasına (nefes darlığı işaretleri ve semptomları) yol açabilir. Semptomlar, tehlikeye maruz kaldıktan bir kaç saat sonra meydana gelebilir. Göz ile teması halinde gözü tahriş ederek korneanın geçici zarar görmesine yol açabilir. Cilde teması ciltte alejik reaksiyon oluşturur. Ayrıca yapılan araştırmalar cilde temasının solunum duyarlılığında rol oynadığı bulunmuştur.

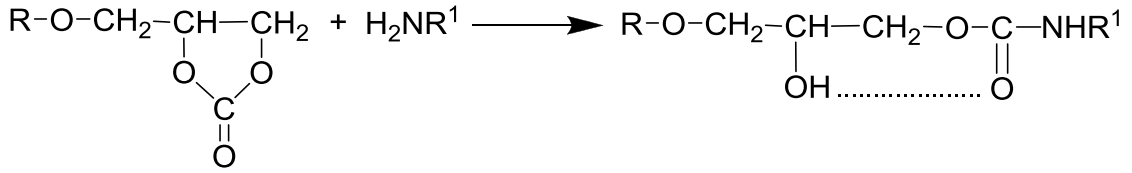
Geleneksel poliüretanların diğer sorunu, üretim aşamasında oldukça gözenekli malzeme elde edilmesidir. Çünkü geleneksel yöntemle elde edilen poliüretanlar neme karşı oldukça duyarlı olduğu için ortamdaki az miktardaki su istenmeyen yan reaksiyonlarla karbondioksit gazı çıkaracaktır. Bu gaz da poliüretan içinde kalarak gözenekli bir yapı oluşumuna sebep olacaktır. (Figovsky ve Shapovalov, 2004, Figovsky, 2000).

Ayrıca, izosiyanatlardan yola çıkılarak elde edilen poliüretanlar birçok uygulamada tercih edilmezler çünkü polimer zinciri hidrolitik olarak kararsız bağlar içerir. Bu da onların çevresel bozunmaya karşı yatkın hale getirir. Örneğin, asit ve alkali sulu çözeltilerde zayıf kimyasal direnç sergilerler. (Figovsky ve Shapovalov, 2004, Figovsky, 2000).

2.2. İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanan Poliüretanlar

Poliüretanlar üstün mekanik özellikler sergilemesine karşın zayıf hidrolitik kararlılığa, yetersiz geçirgenlik özelliğine ve gözenekli bir yapıya sahiptir. (Figovsky and Shapovalov, 2002). Ayrıca sentez aşamasında izosiyanat gibi zehirli bileşiklerin kullanımı poliüretan üretimini toksik açıdan oldukça tehlikeli yapmaktadır. (Figovsky vd., 2005). Bu amaçla, çevre dostu yeni poliüretan üretimi, siklokarbonat oligomerleri ve primer aminler kullanılarak gerçekleştirilmeye başlandı. (Diakoumakos ve Koizev, 2004). Epoksi bileşiklerinden sentezlenen siklokarbonatlar, gözeneksiz ve neme karşı duyarsız poliüretan sentezinde yoğun olarak araştırılmaktadır. İzosiyanat içermeyen

poliüretan sentezinde uçucu olan veya olmayan yan ürün oluşmazken polimer zincirinin hidrolize karşı hassasiyetini düşüren molekül içi hidrojen bağları oluşur.



Şekil 2.9. İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezi ve oluşan molekül içi hidrojen bağları

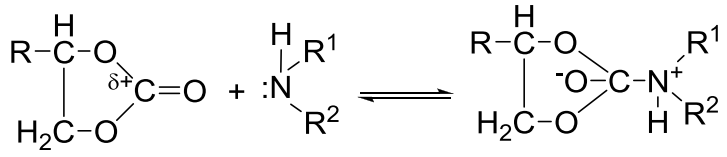
Kuantum-mekaniksel hesaplamalar, IR ve NMR spektroskopi sonuçları böyle bir halkanın varlığını kanıtlamıştır. Polimer zincirindeki hidroksil grubuyla β-karbon atomu arasında oluşan molekül içi hidrojen bağı karbonil grubunu bloke ederek poliüretanın hidrolize karşı dayanımını arttırır. Yapılan araştırmalar, molekül içi hidrojen bağı içeren malzemelerin bu bağları içermeyen benzer kimyasal yapıya sahip bileşiklere göre 1.5-2 kat daha fazla kimyasal direnç sergilediklerini göstermiştir. (Figovsky, 1998).

2.2.1. İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Poliüretan Sentezi

Ağ ya da lineer yapıda izosiyanatsız poliüretanlar, siklokarbonat uç grupları içeren bileşiklerle alifatik ya da aromatik primer aminler arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilirler. (Figovsky ve Shapovalov, 2001).

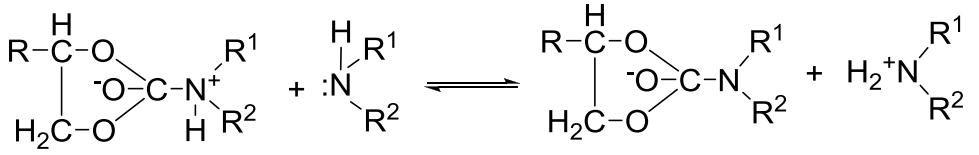
Siklokarbonat gruplarının aminlerle olan reaksiyon kinetiği Garipov tarafından araştırılmıştır. (Figovsky ve Shapovalov, 2004, Garipov vd., 2003).

Reaksiyonun birinci basamağında amin, siklokarbonat halkasının karbonil grubuna nükleofilik saldırı gerçekleştirir ve tetrahedral ara ürün oluşturur.



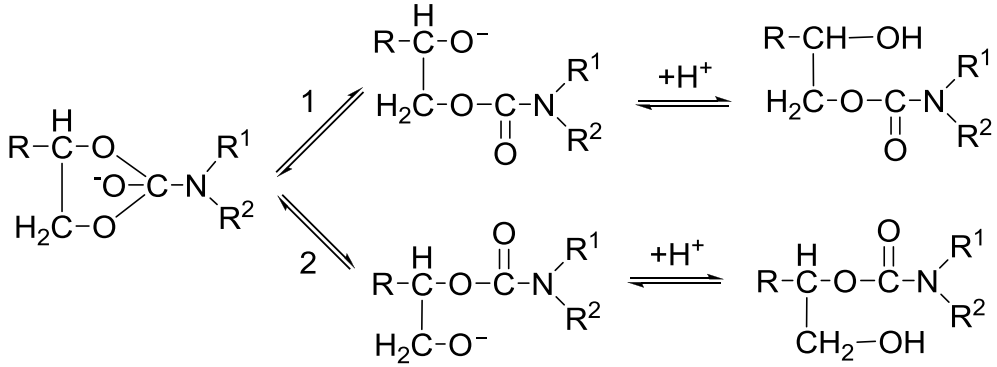
Şekil 2.10. İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezinde birinci basamak

İkinci aşamada, ortamdaki diğer bir amin molekülü, oluşan tetrahedral üründen proton koparır.



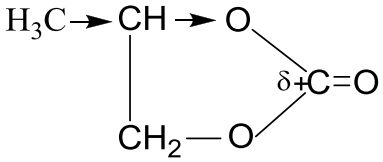
Şekil 2.11. İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezinde ikinci basamak

Son aşamada ise karbon oksijen bağı (1 ya da 2 yönünde) kırılırken üretan bağı oluşur.



Şekil 2.12. İzosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan sentezinde üçüncü basamak

Reaksiyon sonucunda iki ürün ele geçer ki bunların oranı R sübstütientinin indüktif etkisine bağlı olduğu kadar R^1 ve R^2 sübstitüentlerinin hacimlerine de bağlıdır. (Sarkar, 2007).



Şekil 2.13. Alkilen karbonat üzerindeki elektron verici grupların etkisi

Alkilen karbonat üzerinde elektron verici grupların olması karbonil karbonunun üzerindeki kısmi pozitif yükün azalmasına ve böylece siklokarbonatın reaktivitesinin

düşmesine sebep olur. Elektron-çeken gruplar ise karbonil karbonunun elektrofilliğini arttırır ve aminoliz reaksiyonunu kolaylaştırır.

Şekil 2.12.'de de görüldüğü gibi reaksiyon sonucu iki ürün ele geçer ve bu ürünlerden sekonder alkolün oluştuğu durum ana ürün olarak kabul edilir. Yapılan kinetik çalışmalar, reaksiyonun hızının aminin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu ve hidroksil grupları tarafından katalizlendiğini göstermiştir. Bu sonucun anlamı, reaksiyonun kendi kendini katalizleyen bir reaksiyon olduğudur, çünkü hidroksil grupları her halka açılması reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. (Webster, 2003).

Baizer ve arkadaşlarının, etil amin ve propilen karbonat ile yaptığı çalışmada, seconder alkol/primer alkol oranının 70/30 olduğu bulunmuştur. (Baizer vd., 1957).

Tabushi ve Ogata etilen karbonat ve çeşitli alkil aminlerin reaksiyonu ile ilgili çalışmasında yüksek amin konsantrasyonlarında reaksiyonun hızlı olduğunu ve reaksiyon ürününün de reaksiyonu hızlandırdığını göstermişlerdir. Çünkü her epoksi halka açılımı sonucu oluşan hidroksil grubu reaksiyonda otokatalitik etki gösterir. Ayrıca, amine göre α karbon atomu üzerindeki hidrojen atomlarının sayısı ile reaksiyon hızı arasında bir ilişkinin olduğunu söylemişlerdir. Bu, primer karbon atomu üzerindeki amin gruplarının sekonder karbon üzerinde olandan daha hızlı reaksiyona girdiğini gösterir. (Tabushi vd., 1963).

Mikheev, reaksiyon hızı üzerine siklik karbonat ve amin yapılarının yanında çözücünün etkisini de incelemiştir. Siklokarbonat halkası üzerindeki elektron çekici grupların reaksiyonu yavaşlattığını ayrıca, reaksiyon hızının protik çözücülerde apolar çözücülere göre daha yüksek olduğunu ve aprotik çözücünün polaritesi arttıkça reaksiyon hızının arttığını belirtmiştir. (Mikheev vd., 1983).

Tomita ve arkadaşları, çeşitli sübstitüe siklokarbonatlar üzerine araştırmalar yapmış ve amin ile olan reaksiyon hızının sübstitüentin elektron çekici karakteri artıkça arttığını bulmuşlardır. (Tomita vd., 2001). Çünkü üzerinde elektron verici grupların olması karbonil karbonunun üzerindeki kısmi pozitif yükün azalmasına neden olduğundan halkanın reaktivitesi düşer. Oysa elektron çekici gruplar ise karbonil karbonunu nükleofilik saldırıya daha açık hale getirir. Oysa bu sonuç Mikheev'in çalışmasının tersidir. (Mikheev vd., 1983). Sonuçta, sübstitientin elektron verici

karakteri artıkça, reaksiyonun seçiciliği sekonder hidroksi karbomatlar yönünde favori olmaktadır.

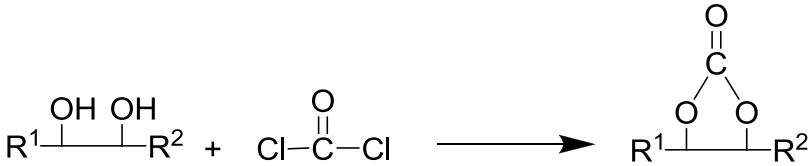
Aromatik diaminlerle siklokarbonatlar arasındaki reaksiyon Figovsky ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarda, 150 °C'ye kadar aromatik aminlerle siklokarbonat grupları arasında herhangi bir reaksiyon gözlenmemiştir. Bu sıcaklıktan sonra siklokarbonat yapısı kendisinini oluşturan epoksi ve karbondioksite dönüşmeye başlamıştır. (Figovsky vd., 2000).

Bu reaksiyonda asitler, bazlar ya da metaller katalizör olarak kullanılabilir. Yapılan çalışmalarda, trietilamin, piperazin, tetrabutilamonyumbromür, glasiyel asetik asit ve metansülfonik asit gibi katalizörlerin en etkin katalizörler olduğu bulunmuştur. Bu katalizörler %100 dönüşümü oda sıcaklığında 3-4 günde, 60 °C'de ise 1-2 günde gerçekleştirirler. (Garipov vd., 2003).

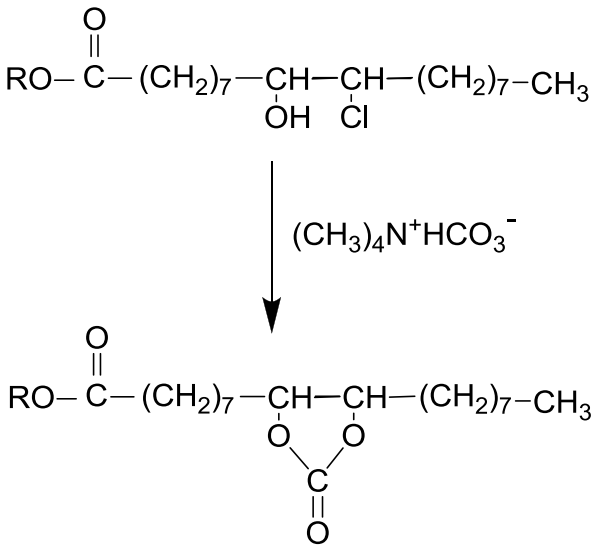
2.2.2. Siklokarbonat Sentezi

Siklokarbonatlar, yeni organik bileşiklerin, plastikleştiricilerin, çözücülerin, yakıt katkılarının ve kayganlaştırıcı yağların sentezi için mükemmel başlangıç maddeleridir. Düşük moleküler siklokarbonatlar, yüksek kaynama ve tutuşma noktası, düşük koku, buharlaşma hızı ve zehirlilik, iyi biyoparçalanma ve yüksek çözücü gücü özelliklerine sahiptir. (Javni vd., 2008).

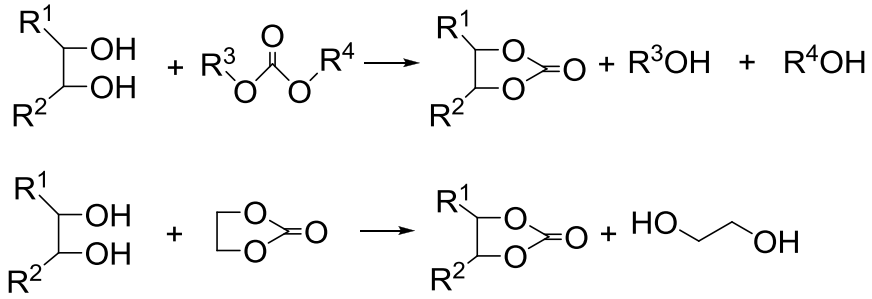
Siklokarbonatlar, fosgenin dihidroksi bileşikleriyle olan reaksiyonu, (Reideman, 1958), amonyum hidrojen karbonatların klorohidroksi bileşikleri ile olan reaksiyonu (Kenar ve Tevis, 2005) ve 1,2-diol veya 1,3-diollerin bazik katalizörler varlığında dialkil karbonatlar ile reaksiyonu (Yoshihisa vd., 1989) gibi birçok yöntemle elde edilebilirler. Siklokarbonat sentezi için kullanılan bir diğer yöntem ise klorohidrin eterleri ile alkali metal karbonatların reaksiyonudur.



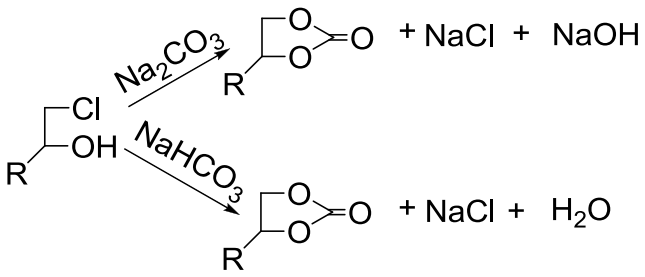
Şekil 2.14. Fosgenin dihidroksi bileşikleri olan reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi



Şekil 2.15. Amonyum hidrojen karbonatların klorohidroksi bileşikleri olan reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi

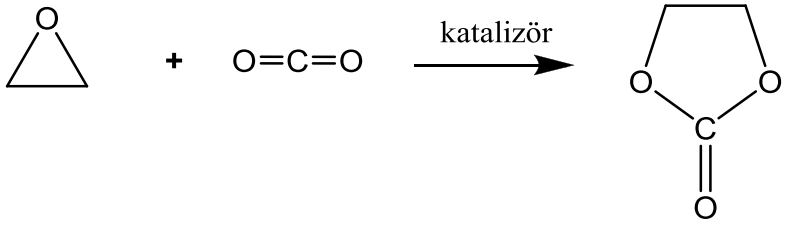


Şekil 2.16. 1,2-diollerin dialkil karbonatlar ile reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi



Şekil 2.17. Klorohidrin eterleri ile alkali metal karbonatların reaksiyonu ile siklokarbonat eldesi

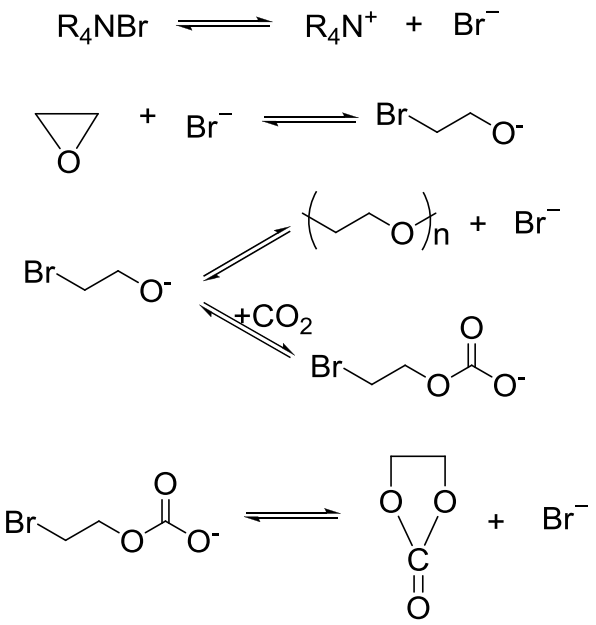
Siklokarbonatları sentezlemek için en ilgi çekici yöntem ise karbondioksit gazının katalizör varlığında direkt olarak sıvı epoksi oligomerlerinden geçirilmesiyle elde edilmesidir.



Şekil 2.18. Karbondioksit gazının katalizör varlığında direkt olarak sıvı epoksi oligomerlerinden geçirilmesiyle siklokarbonat eldesi

Bu yöntemde karbon kaynağı olarak herhangi bir sıvı ya da katı kimyasal yerine doğrudan karbondioksit gazının kullanılması, endüstriyel kullanım potansiyeli olan çevreye dost bir üretim sağlamaktadır. Çünkü karbondioksit, en ucuz ve en çok bulunan karbon kaynağıdır. (Mann vd., 2008, Du vd., 2006, Parzuchowski vd, 2006, Rokicki, 2000).

Karbondioksit gazının tetraalkilamonyumbromür katalizörlüğü varlığında direkt olarak sıvı epoksi oligomerlerinden geçirilmesiyle siklokarbonat eldesinin reaksiyon mekanizması Şekil 2.19.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.19. Siklokarbonat sentezinin reaksiyon mekanizması

Epoksitin karbon oksijen bağına karbondioksit eklenmesi genellikle yüksek basınç ve sıcaklık yanında çeşitli katalizörler gerektirir. Reaksiyonlar, 3-10 atm karbondioksit gaz basıncı altında, kuaterner amonyum tuzları, kuaterner fosfonyum tuzları, kuaterner arsenyum tuzları ve alkali metal halojenürleri gibi çeşitli katalizörler kullanılarak 70-150 °C'de 3-5 saat arasında gerçekleştirilir.

Örnek bir çalışma olarak Doll ve arkadaşlarının süper kritik karbon dioksit kullanarak tetrabutil amonyum bromür (TBAB) katalizörlüğünde epoksit halkasını karbonat halkasına dönüştürmesi verilebilir. (Doll ve Erhan, 2005).

1987 yılında Baba ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada hem atmosferik basınçta hem de 50 kg/cm^2 lik basınçta karbondioksitin oksiran halkasına katılmasını incelemişlerdir. Katalizör olarak organokalay halojenürleri ile tetraalkilonyum halojenürlerinin komplekslerini kullanmışlar ve her birinin ayrı ayrı hiçbir katalitik etkisi olmadığı halde Bu_3SnI-Bu_4PI kompleksinin normal şartlarda bile en yüksek verimi sağladığını bulmuşlardır. (Baba vd., 1987).

1992 yılında Kihara ve Endo, poli(glisidilmetakrilat) reçinesine CO_2 katılmasını NaI ve Ph_3P katalizör karışımı varlığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirmişlerdir. (Kihara ve Endo, 1992). Aynı grup 1994 yılında ise ana zincir üzerinde kuarterner amonyum grubu içeren epoksi fonksiyonel çeşitli kopolimerler hazırlamışlar ve bu reçinelerden 100 °C'de CO_2 gazı geçirerek epoksi gruplarını karbonatlamışlardır. Bu çalışmada zincir üzerinde bulunan kuarterner amonyum gruplarının reaksiyonu katalizlediğini göstermişlerdir. (Kihara ve Endo, 1994).

1997 yılında Park ve grubu glisidilmetakrilat ve diglisidil 1,2-siklohekzan dikarboksilat kullanarak epoksi gruplarının CO_2 ile siklokarbonata dönüşümlerini çeşitli faz transfer katalizörleri kullanarak incelemişlerdir. Kuarterner tuzlar atmosfer basıncında bile iyi bir epoksi dönüşümü sağlamışlardır. İncelenen katalizörler arasında daha büyük alkil grubu ve daha nükleofilik anyon içeren katalizörlerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır. (Park vd., 1997).

2000 yılına gelindiğinde Webster ve arkadaşları viniletilen karbonatın vinilester monomerleri ile serbest radikal polimerizasyonu yapılarak çeşitli karbonat fonksiyonel reçineler elde etmişler ve bu reçinelerden çeşitli diaminler kullanarak kaplamalar hazırlamışlardır. Daha sonra bu kaplamaları; amin etkisini, stokiyometriyi, solvent ve

kopolimer kompozisyonunun etkisini incelemek üzere karakterize etmişlerdir. (Webster ve Crain, 2000).

2.3. Poliüretanların Alev Geciktiriciliğinin Arttırılması

Polimerler yanabilen maddelerdir. Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkar. Bu gazlar, en az alevler kadar insan sağlığı açısından tehlikelidir. Ayrıca, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük parçalara veya moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelir.

Poliüretan sisteme artan sıcaklık uygulandığında, poliüretan zincirlerin kovalent bağları termal uyarılmaya başlar ve kritik sıcaklığa erişildiğinde poliüretan parçalanmaya başlar. Oluşan küçük moleküller buharlaşarak polimer/hava ara yüzeyinin üstündeki alev bölgesine yayılır ve hava ile karışarak yanabilir karışımı oluşturur. Bu karışımın konsantrasyonu ve sistem sıcaklığı yanabilirlik limitinin üstüne çıktığında yanma başlar. Yanma sonucu oluşan ekzotermik ısının bir kısmı yoğunlaşmış faza geri döner. Böylece poliüretanın degradasyonu hızlanarak daha fazla uçucu bileşikler üretilir ve yanma döngüsü devam eder. (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

Günümüzde, poliüretanların elektrik teli ve kablosu, mobilya döşemesi ve yataklar gibi çeşitli evsel ürünlerde köpük malzemesi, uçak iç döşemesi ve yanmaz kıyafetler gibi birçok önemli alanda kullanılmasından dolayı alev geciktirici özelliklerine son derece önem verilmektedir. Müşterilerin güvenliği, yanma sonucu oluşan çevresel kirlenme ve malzemelerin yanması sonucu oluşan maddi kayıp şirketleri poliüretanların alev geciktiriciliği konusunda adımlar atmaya yöneltmiştir. Poliüretan formülasyonlarına alev geciktirici özelliklerin eklenmesi, katkı veya reaktif alev geciktiriciler ile olmaktadır. (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

Geniş bir uygulama alanı olan katkı tipi alev geciktiriciler, poliüretana fiziksel olarak katılırlar. Bu, aslında alev geciktiriciliği arttırmak için en çabuk ve en ekonomik yoldur ama düşük karışabilirlik, yüksek oranda uçuculuk, mekanik özelliklerde azalma ve yanma sonucu duman ve karbondioksit miktarında artma, kalıcı olmama gibi çeşitli dezavantajlara sahiptirler. (Lu ve Hamerton, 2002, Dubois, 1986). Katkı tipi alev geciktiricilere örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilebilir. (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

- Halojenlenmiş parafinler
- Kloroflorokarbonlar (CFCs)
- İnorganik oksitler ve hidroksitler (antimon oksit, magnezyum hidroksit, aluminyum hidroksit, mika gibi)
- İnorganik karbonatlar (magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat, potasyum karbonat, magnezyum hidroksikarbonat gibi)
- Bor içeren inorganik bileşikler (borik asit, boraks, çinko borat, amonyum pentaborat)
- İnorganik fosfor içeren bileşikler (diamonyumhidrojen fosfat, amonyum polifosfat, melamin fosfat gibi)
- Trifenil fosfin oksit
- Kırmızı fosfor
- Melamin
- Organik fosfat, fosfonat
- Brom içeren bileşikler

Reaktif tip alev geciktiricilerin uygulaması, ya yeni alev önleyici polimerlerin tasarımını ya da var olan polimere alev geciktirici grubun kopolimerizasyonla zincir veya yan grup olarak modifikasyonunu gerektirir. Yeni polimerlerin tasarımı, hem üretimde ve proseste yeterli çeşitliliğe sahip değildir hem de yeni polimer sentezinin maliyeti yüzünden ekonomik değildir. Bu da modifikasyon yaklaşımının daha çok tercih edilmesini sağlar. Çünkü polimer iskeletine kovalent olarak eklenen alev geciktirici grup, alev geciktiriciliği kalıcı olarak arttırır ve orijinal polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmez. Yapılan son çalışmaların sonuçları, polimer zincirine çok düşük yüzdede eklenen grup, alev geciktirici özellikleri arttırmada önemli katkı yapmaktadır. (Lu ve Hamerton, 2002). Reaktif tip alev geciktiricilere örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilebilir. (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

- Fosfor içeren polioler veya hidroksi alkil fosfonatlar (etilenglikol bisfosfonatlar, etilen glikol bisfosfatlar, N,N bis(hidroksietil) aminometil fosfonat gibi)
- Organofosfor bileşikleri
- Siklotrifosfazenler

- Organoboran bileşikleri
- Organosilikon bileşikleri

Alev geciktirici katkılar, aynı zamanda köpük hücre yapısının homojenliğini sağlar, polimer iskeletini güçlendirir ve mekanik özellikleri iyileştirirler. Sünger laminasyon uygulamalarında fosfat içeriği yüksek alev geciktiriciler kullanılır. Bunlar yanmayı geciktirmekle birlikte süngerin eriyerek kumaşa yapışmasını sağlar.

2.3.1. Alev Geciktiriciliğinin Kül Miktarıyla İlişkisi

Poliüretanların alev geciktiriciliğinin arttırılmasında kül oluşumu ana faktördür. (Mequanint vd., 2002, Lyon vd., 2003). TGA verilerinden elde edilen kül miktarları, polimerlerin alev geciktiriciliğini ölçmede dolaylı bir yol olarak kabul edilir. Yangında kül oluşumu, polimerin yanması sonucu oluşacak uçucu yakıtların miktarını sınırlar. Oluşan kül, yanan polimerin yüzeyinde termal açıdan izole edici bir tabaka ya da bariyer oluşturarak malzemeye ısı ya da kütle iletimini azaltır ve alttaki yanabilen polimerin ısı ve alevden etkilenmemesi için iyi bir izolasyon sağlar.

Lyon, TGA verilerini kullanarak elde ettiği polimerlerin kül miktarlarından alev geciktiriciliğin mekanistik modelini geliştirdi. (Lyon, 1998).

Van Krevelen, kül miktarı ile çeşitli polimerlerin alev geciktirici özelliklerinin ilgisini araştırdı. (Van Krevelen, 1975).

2.3.2. Fosfor İçeren Poliüretanlar

Poliüretanların alev geciktiriciliğini arttırmanın en iyi yollarından biri fosfor içeren poliüretanlar sentezlemektir. Fosfor, poliüretanlara alev geciktirici özellik vermek için etkili bir elementtir. Fosfonatlar, fosfitler ve fosfatlar gibi fosfor içeren bileşikler, düşük zehir etkisi, yanma sırasında dioksin ve halojen asitleri gibi zehirli gaz oluşturmama ve az duman çıkarma gibi çeşitli avantajlara sahiptir. (Chattopadhyay ve Webster, 2009, Chen vd., 2007). Oysa halojen içeren alev geciktiriciler, oldukça etkin alev geciktiricilik sağlarlarken, bir yandan da çevreye zarar verirler. Halojen içeren alev geciktiricilerin yanma sırasında halojen asitleri gibi zehirli ve aşındırıcı gazları

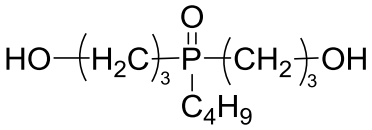
oluşturmasından ve yoğun duman oluşturarak boğucu etkiye sahip olmasından dolayı halojensiz alev geciktiriciler son zamanlarda bilim adamlarının yoğun araştırma noktası olmuştur. (Lu ve Hamerton, 2002).

Yapısında kovalent olarak bağlı fosfor yapısı içeren bileşikler, yanma sonucunda yüksek oranda kül bırakırlar. Çünkü yanma anında fosfor içeren gruplar, ilk önce parçalanarak fosforca zengin bir kül bırakırlar. (Alkon vd., 2003, Kahraman vd., 2004, Liu, 2002). Oluşan bu kül, altındaki polimeri yalıtıp hava girişini ve alevin beslenmesini engelleyerek termal bir bariyer oluşturduğundan yanma geciktiriciliğini belirlemede önemli bir kriterdir. (Chen vd., 2010).

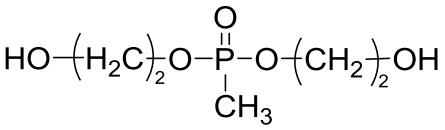
Organofosfor bileşikleri arasında P-C bağını içeren alev geciktiriciler daha çok tercih edilmektedir. Çünkü fosfonat yapısındaki P-C bağı, fosfat yapısındaki P-O-C bağına ve dialkil fosfit yapısındaki P-H bağına göre hidrolize karşı daha kararlıdır. (Quittmann vd., 2001, Espinosa vd., 2004).

Organofosfor bileşikleri, iyi alev direnci ve termal kararlılık göstermelerinin yanında, alt tabaka ile iyi yapışma, diğer polimerle daha iyi karışabilirlik, yüksek çözünürlük ve iyi mekanik özellik gösterirler. (Faghihi, 2006, Liu vd., 1996).

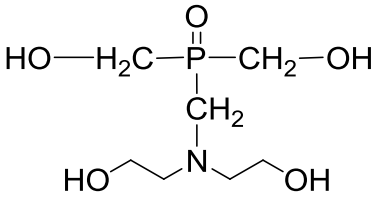
Çeşitli çalışmalarda alev geciktirici olarak kullanılan çeşitli organofosfor bileşikleri Şekil 2.20.' de verilmiştir.



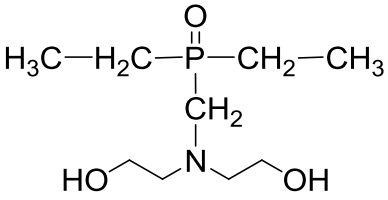
(Lee vd., 1982, Lee vd., 1984)



(Witte ve Krieger, 2003, Witte ve Krieger, 2002)

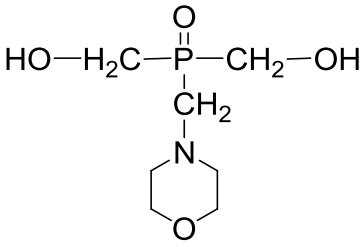


(Sivriev ve Zabski, 1994)

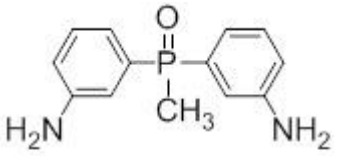


(Sivriev ve Zabski, 1994)

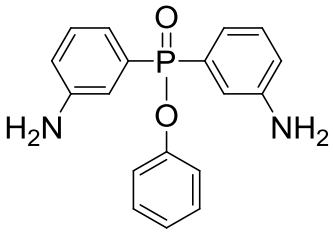
Şekil 2.20. Alev geciktirici olarak kullanılan çeşitli organofosfor bileşikleri



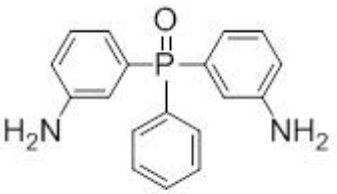
(Sivriev ve Zabski, 1994)



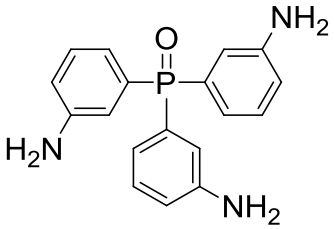
(Jain vd., 2002)



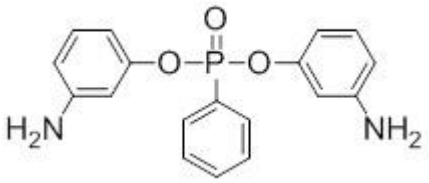
(Braun vd., 2006)



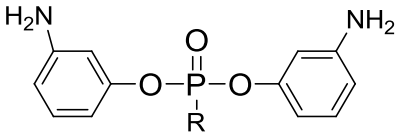
(Liu vd., 1997, Wang ve Lin, 1999)



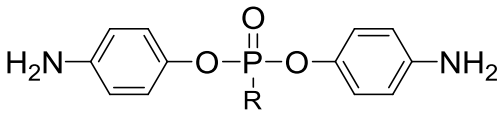
(Braun vd., 2006)



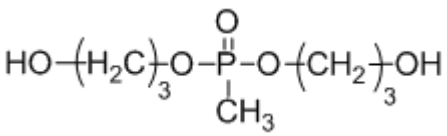
(Braun vd., 2006)

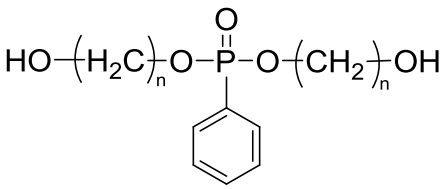


(Braun vd., 2006)



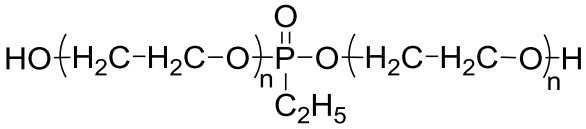
(Braun vd., 2006)



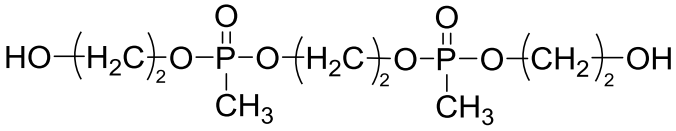


(Witte ve Krieger, 2003, Witte ve Krieger, 2002)

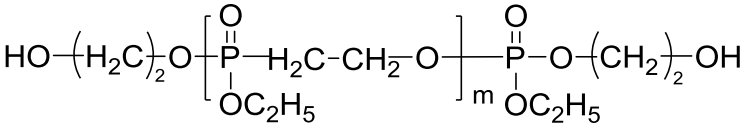
Şekil 2.20. Alev geciktirici olarak kullanılan çeşitli organofosfor bileşikleri (devam)



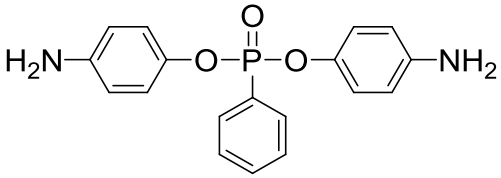
(Witte ve Krieger, 2003, Witte ve Krieger, 2002)



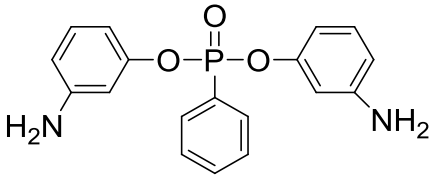
(Eilbracht ve Sicken, 2002)



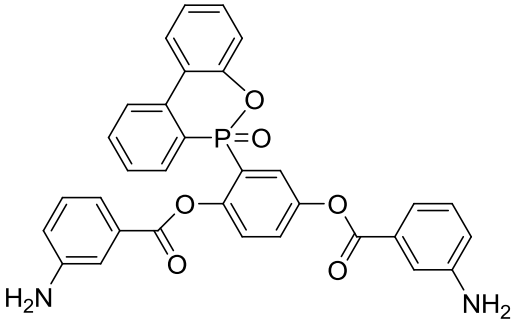
(Sicken ve Staendeke, 1999)



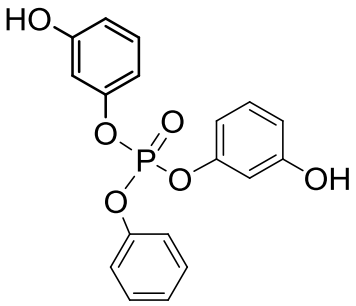
(Jain vd., 2002)



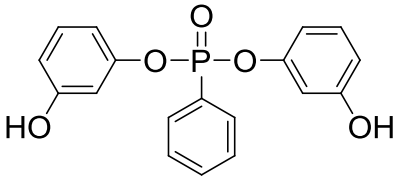
(Braun vd., 2006)



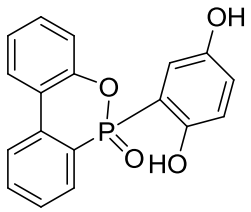
(Wang ve Lin, 1999)



(Ma vd., 1997, Wang ve Shieh, 2000)

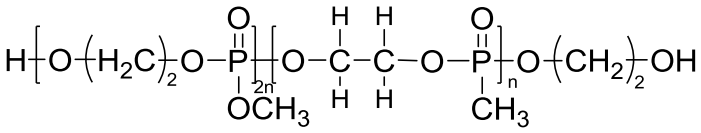


(Ren vd., 2007)



(Ma vd., 1997, Wang ve Shieh, 2000)

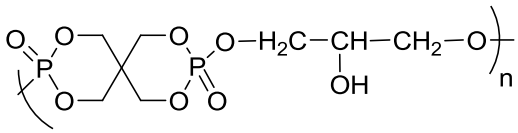
Şekil 2.20. Alev geciktirici olarak kullanılan çeşitli organofosfor bileşikleri (devam)



(Wu ve Yang, 2007)



(Wilson vd., 1974)



(Liu vd., 2007)



(Chen vd., 2007)

Şekil 2.20. Alev geciktirici olarak kullanılan çeşitli organofosfor bileşikleri (devam)

2.3.3. Orgonosilikon-Fosfor Bileşiklerinin Alev Geciktiriciliğine Olan Sinerjik Etkisi

Orgonosilikon bileşikleri, yüksek termal-oksidatif kararlılık ve düşük toksiklik gibi mükemmel termal ve kimyasal özellikleri iyi alev geciktirici özelliklerle birleştirirler. Yapılan çalışmalarda, çok az miktardaki reaktif tip silikon bileşiklerinin poliüretanların termal kararlılığını ve alev geciktiriciliğini arttırdığını göstermiştir. Bu, silikon bileşiklerinin daha yanıcı organik bileşiklerin miktarını azaltmasından ve ısı ve kütle transferini engelleyen geride silikaca zengin bariyer tabakaları bırakmasından kaynaklanmaktadır. Silikon içeren bileşiklerde fosfor bileşikleri gibi çevre dostu alev geciktiricilerdir çünkü yanma sırasında düşük oranda ve korezif olmayan duman

oluştururlar. Silikon içeren çeşitli reaktif tip alev geciktiriciler aşağıda verilmiştir. (Chattopadhyay ve Webster, 2009).

1. Organo hidroksil ve organo amin sonlu siloksanlar: Bunlar poliüretan ön polimerlerin NCO uçları ile reaksiyona girerler. Amin sonlu siloksanlar ayrıca poliüretan ön polimerlerin epoksi uçları ile reaksiyona girerler. Örnek olarak polidimetil siloksan verilebilir.
2. Epoksi sonlu siloksanlar: Amino sonlu poliüretan polimerlerle reaksiyona girerler.
3. Doymamış siloksanlar: Doymamışlık fonksiyonel siloksanlar akrilat veya metakrilat uçlu poliüretan ön polimerleri ile çeşitli başlatıcılar kullanarak ısıyla polimerleştirilebilir veya çeşitli fotobaşlatıclar varlığında UV altında sertleştirilebilirler.
4. Silsesquioksanlar ve köprü siloksanlar
5. Sertleşme esnasında Si-O-Si ağları oluşturan alkoksitler gibi sol-jel başalangıç maddeleri

Silikon bileşikleri fosfor bileşikleri ile polimerlerin alev geciktiriciliğini arttırmada sinerjik etki gösterirler. Birleştirilmiş kompozisyonlar oldukça yüksek alev geciktiricilik sağlarken kullanılan alev geciktiricinin miktarı azalır. Sonuç olarak polimerin termal özellikleri artarken maliyet düşer. (Ding vd., 2009, Liu vd., 2003, Hsiue vd., 2000, Hsiue vd., 2001).

2.4. Hibrit Nanokompozit Kaplamalar

Kompozit malzeme tanımı, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik kazandırmak için, mikro, makro veya nano seviyede heterojen karışımla oluşan malzemeye birleşik veya kompozit malzeme denir. Eğer kullanılan takviye malzemesi nano boyutlarda ise oluşan malzeme, nanokompozit olarak adlandırılır. Kompozit yapı oluşumuyla geliştirilmesi

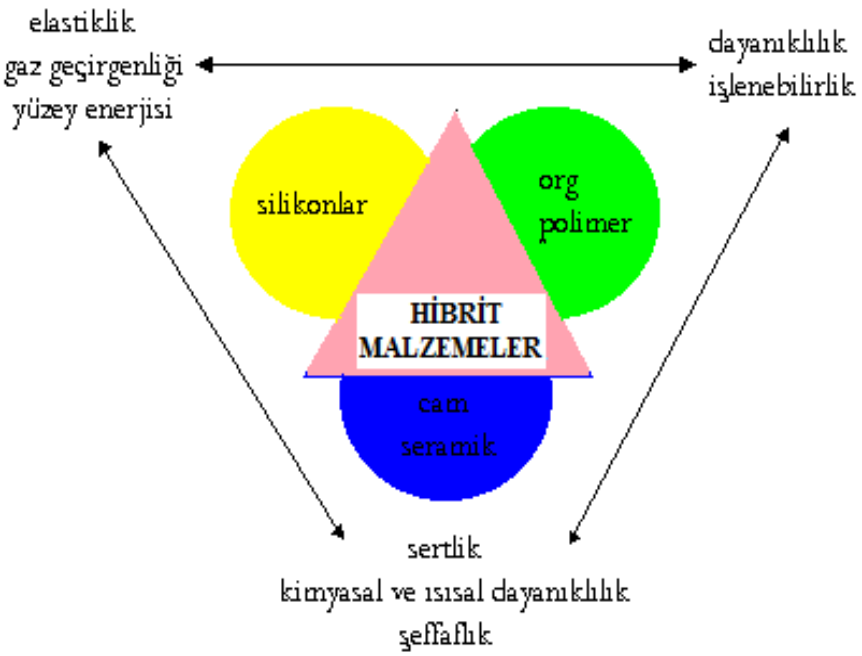
istenen özelliklerin bazıları, yorulma dayanımı, aşınma dayanımı, korozyon dayanımı, kopma mukavemeti, termal dayanım, elektrik iletkenliği, ısıl iletkenlik, akustik iletkenlik, ağırlık, rijitlik, estetik görünüm ve maliyettir. (Cao vd., 2005, Chen vd., 2000, Moon vd., 2004)

Kaplamalar, bir yüzey üzerine uygulanan ince ve sürekli tabakalardır. Böyle bir uygulamada elde edilen son sertleşmiş tabaka kaplama ve kullanılan malzeme ise kaplama sistemi olarak adlandırılır. İnorganik ve organik kaplamalar mevcuttur. Seramik ve enamel gibi inorganik kaplamalar daha çok koruma amaçlı uygulanırken, organik kaplamalar ise hem koruma hem de dekoratif amaçlı uygulanmaktadırlar.

Hibrit malzeme terimi kristalin polimerler, amorf sol-jel bileşikler, inorganik ve organik yapılar gibi çeşitli kimyasal yapıdaki malzemeler içeren çok farklı sistemler için kullanılmaktadır. En geniş tanımıyla hibrit malzeme, moleküler ölçekte iki farklı yapı içeren bir malzemedir. Genellikle bu malzemelerden biri inorganiktir ve diğeri ise organiktir. Bu çalışmada hibrit malzeme tanımı, organik ve inorganik yapıların birbirine kovalent bağlarla bağlandığı sistemler için kullanılacaktır.

İnorganik kaplamalar, ısıya ve hasara karşı olan yüksek dayanımları ile bilinirler, ancak çok kırılgandırlar. Diğer taraftan organik kaplamalar, esnektirler, substratlara iyi yapışırlar ve kolaylıkla modifiye ya da fonksiyonalize edilebilirken, hasara ve ısıya karşı yüksek dayanım sergilemezler. Hibrit malzemeler inorganik polimerlerin elastikliğini, yüzey enerjisini, gaz geçirgenliğini, seramik veya camların sertliğini, kimyasal ve ısısal dayanıklılığını, şeffaflığını, organik polimerlerin ise tokluk, işlenebilirlik gibi özelliklerini aynı yapıda bir araya getirebilirler.

Hibrit kaplamalar, polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımını arttırmanın yanı sıra uygulandığı malzemelerin yüzeylerine antireflektif, antistatik, hidrofilik, hidrofobik gibi özellikler kazandırmaktadır.



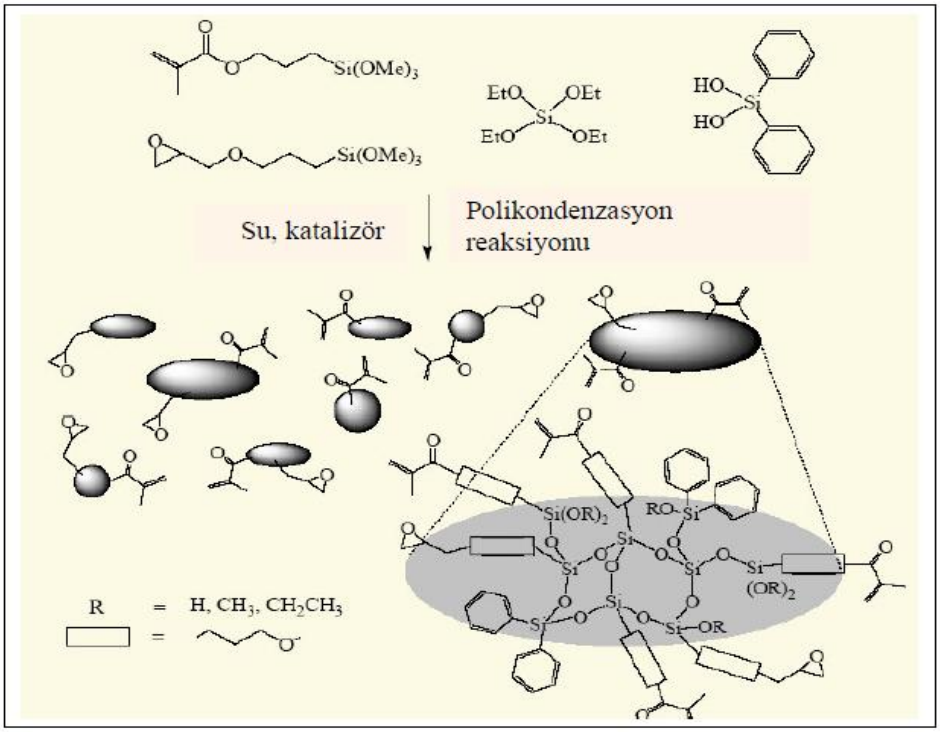
Şekil 2.21. Hibrit malzemelerin silikon-cam-seramik-organik polimerlerin özelliklerini birleştirmesi

Hibrit malzemelerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem, polimer ağ içerisinde çapraz bağlı inorganik silika yapının elde edilmesini sağlayan sol-jel tekniğidir.

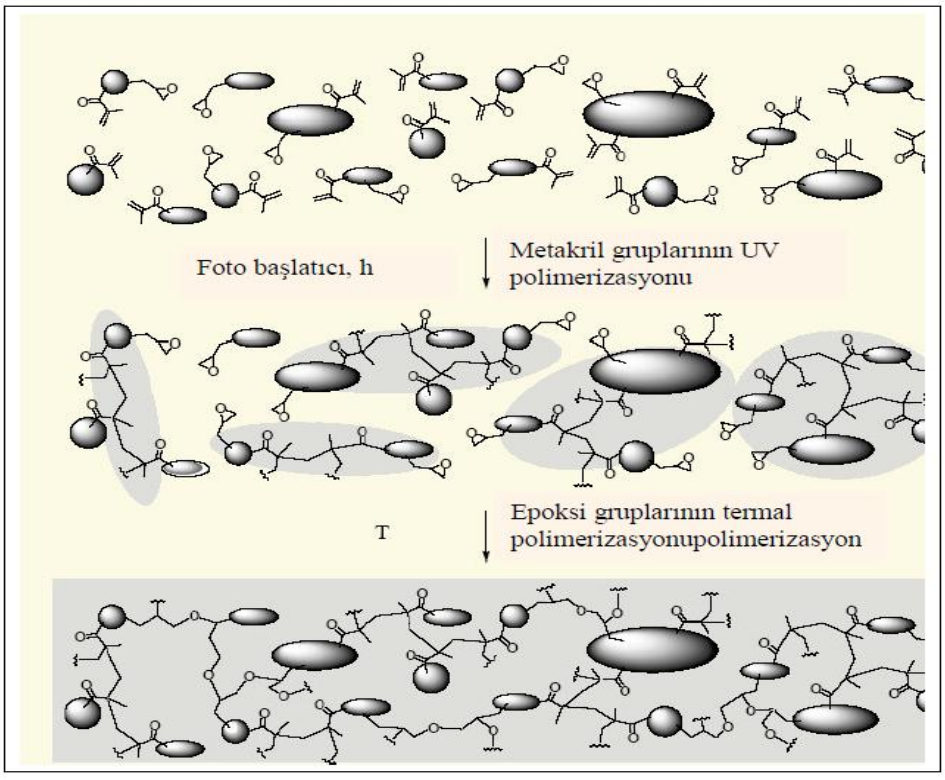
Kimyasal kompozisyonlarına göre hibrit malzemeler iki grupta toplanır. (Toker, 2009)

2.4.1. İnorganik- Organik Polimerler (IOP)

Bu tür polimerlerin ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik gruplar bulunmaktadır. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz bağlanması ve/veya polimerizasyonları mümkündür. Eğer modifiye metal alkoksitlerin klasik sol-jel prosesini bir organik polimerizasyon ya da çapraz bağlanma takip ediyorsa meydana gelen hibrit malzemelere ORMOCER adı verilir.



Şekil 2.22. Sol-jel yöntemiyle oluşturulan inorganik iskelet

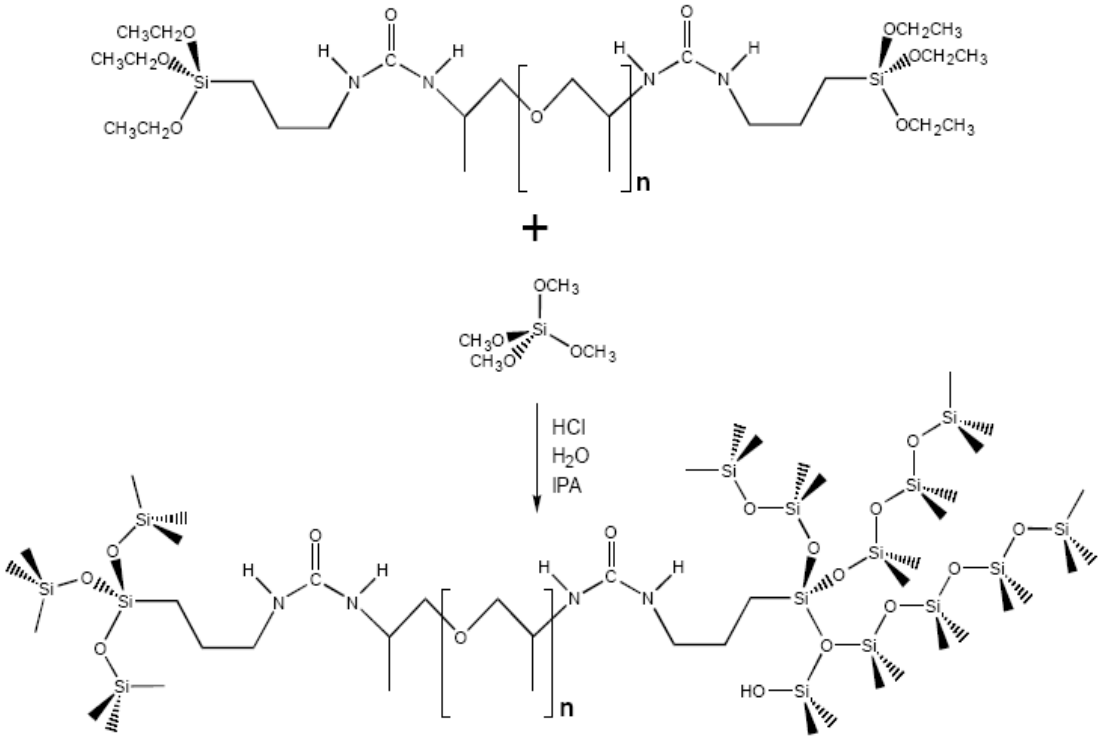


Şekil 2.23. Hibrid malzemelerin organik kısmının UV ve/veya termal yolla çaprazlanması

2.4.2. Organik- İnorganik Polimerler (OIP)

Bu tür malzemeler ana zincir / ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı uç gruplarda inorganik elementler de bulundurabilirler. Burada inorganik çapraz bağlanma mümkündür. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler/polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrit malzemeler CERAMER olarak adlandırılırlar.

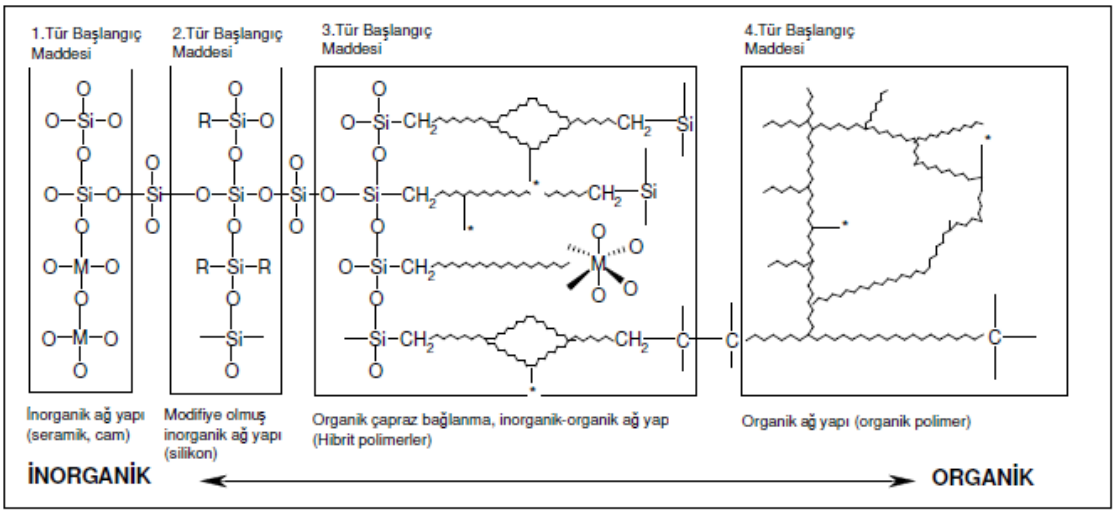
Hem OIP hem de IOP hibrit polimerlere örnek olarak gösterilebilirler. Her iki yaklaşımın da amacı inorganik ve organik fazlar arasında sinerjik bir etki elde etmektir. Hibrit polimerlerin kontrollü oluşumunda kullanılan yapısal birimler birkaç nm ile 10 nm aralığında olduğu zaman bu tür hibritler nanopartiküller ya da moleküler kompozitler olarak adlandırılırlar. Bunlar dışında organik ve inorganik yapılar arasında zayıf bağların (van-der-Waals, hidrojen bağları vb.) bulunduğu değişik türlerde hibrit polimerler de bulunmaktadır.



Şekil 2.24. Organik-inorganik hibrid malzemelerin (CERAMER) mekanizması

2.4.3. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri

Hibrit polimerler, Şekil 2.25'te görüldüğü gibi, inorganik camlar ile karbon esaslı organik polimerlere benzeyen ve yüksek oranda organik ağ yapı içeren kompozisyonlar arasında değişen yapısal birimlerden elde edilirler. Tüm yapısal birimler birbirlerine kuvvetli kovalent bağlar ile bağlanmışlardır. Farklı hibrit polimerlerin elde edilme prensipleri ise değişik türlerdeki başlangıç maddelerine bağlıdır. Bu başlangıç maddeleri, ağ yapılarının oluşumuna ya da modifikasyondaki görevlerine göre sınıflandırılabilirler. (Haas, 1999). Çeşitli polimerizasyon, polikondenzasyon ya da çapraz bağlanma reaksiyonları mümkündür. Hibrit polimerlerin sentezi için temel olarak dört çeşit başlangıç maddeleri kullanılabilir. (Hoşgör, 2004)



Şekil 2.25. İnorganik-organik hibrit polimerlerin yapısal birimleri ve başlangıç malzemeleri

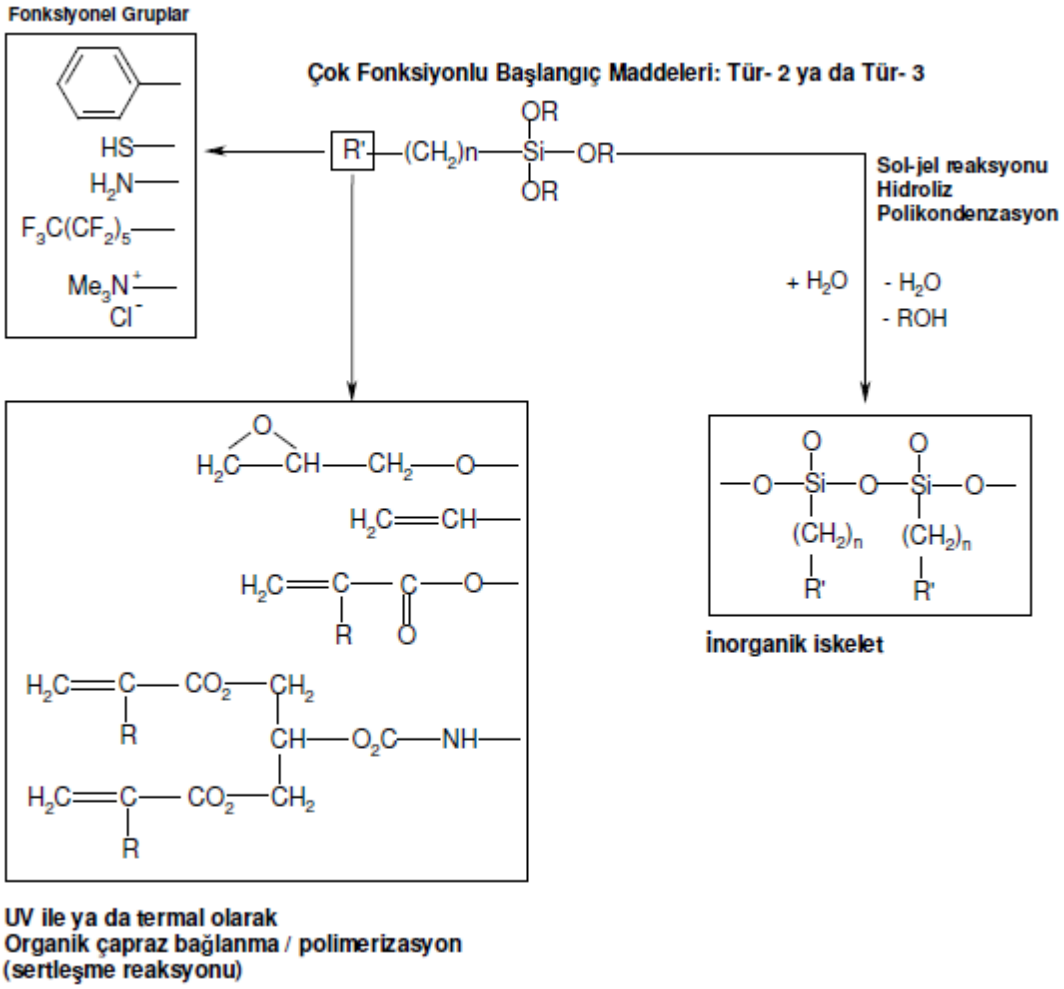
Tür–1: İnorganik ağ yapı oluşturucular; Si (tetrametoksisilan TMOS, Tetraetoksisilan TEOS) , Al (Al-tri-sec-butilat), Ti (Ti-izopropilat), Zr (Zr-butilat) alkoksitleri gibi…

Tür–2: Organik olarak reaktif olamayan modifikasyonla oluşmuş inorganik ağ yapı oluşturucular. Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapının modifikasyonu için oldukça çok farklı türlerde organik yapılar mevcuttur.

Tür–3: Çapraz bağlanma/polimerizasyon reaksiyonları için organik modifikasyon ile oluşturulan inorganik ağ yapılar ya da inorganik Si-O-Si bağları ile kokondenzasyon/çapraz bağlanma gerçekleştirmek için silanlanmış uç gruplara sahip

organik monomerler/polimerler. Bu tür başlangıç maddeleri hibrit polimerlerin kilit bileşenleridir.

Tür–4: Modifiye olmuş metal alkoksitlerin kimyasal çapraz bağlanma ya da polimerizasyon ile reaksyona girdikleri organik monomerler. Şekil 2.26' da 2. ve 3. tür başlangıç maddelerine çeşitli örnekler gösterilmektedir. Bu başlangıç maddeleri çok fonksiyonel gruplu moleküllerdir dolayısıyla bu moleküllerin birden fazla türde reaktif uç grupları (inorganik ve organik) vardır.



Şekil 2.26. İnorganik-organik hibrit polimerler için 2. ve 3. tür başlangıç malzemeleri

2.4.4. Hibrit Malzemeleri Sertleştirme Yöntemleri

2.4.4.1. Oda sıcaklığında sertleştirme

Oda sıcaklığında sertleştirilen hibrit materyallere örnek olarak inorganik silika yapısı olarak kullanılan Tetraetoksisilan (TEOS) ile alkolde çözülebilen poliüretan filmlerin bulunduğu hibrit materyaller verilebilir. Burada poliüretan reçine-silika hibrit sol çözeltisini hazırlamak için alkolde çözülebilen poliüretan reçinesi TEOS ile karıştırılır. Karışımın atmosferik şartlarda kurutulmasından hibrit malzemeler elde edilir. TEOS ve poliüretan reçinesinin hibridizasyonu, doğal ortamda kuruyan bir film verir. Bu film, çok sert ve parlak olup çözücülere karşı dayanıklıdır. (Hoşgör, 2004)

2.4.4.2. Termal yolla sertleştirme

Yüksek sıcaklıkta yapılan sol-jel reaksiyonu için silikon ve fosfor içeren epoksi türlerini verebiliriz. İlk aşamada, diglisidil eter bisfenol A (DGEBA) ve 3-izosiyanato propil trietoksisilandan (IPTEOS) oluşan karışım 60 °C'de karıştırılarak ısıtılır ve reaksiyonun sonunda NCO grupları kaybolur. Sonra 4,4'-diaminofenilsülfon (sertleştirme ajanı) ilave edilerek şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Daha sonra 80 °C'de ısıtılarak sertleşme sağlanır. Elde edilen modifiye edilmiş epoksi bazlı nanokompozitler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal kararlılık göstermişlerdir. Aynı zamanda modifiye edilmiş epoksinin çok yüksek yanma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. (Hoşgör, 2004)

2.4.4.3. Yüksek enerjili ışıma ile sertleştirme

2.4.4.3.1. Elektron demeti (EB) ile sertleştirme:

Elektron demeti (EB) ile sertleştirme yöntemi, özellikle fotobaşlatıcıya gerek duyulmaması nedeniyle spesifik kullanım alanları bulmaktadır. Sol-jel malzemeleri EB'ne karşı çok hassas olup çok kısa sürede polimerleşmeye uğramakta ve hibrit malzemeler elde edilebilmektedir.

Örnek olarak, EB ile hibrit SiO_2/TiO_2 sol-jel camlarında refraktif mikrolenslerin üretimini verebiliriz. (Hoşgör, 2004)

2.4.4.3.2. Ultraviole (UV) ışınlarıyla sertleştirme

UV ışınlarına duyarlı reaktif komponentlerle yapılan sol-jel reaksiyonundan elde edilen kaplamalar, düşük maliyete, çok hızlı sertleşmeye, düşük viskoziteye ve uzun raf ömrüne sahiptir. Bu yöntemle, süper yapışkanlığa, sertliğe ve mükemmel mekanik, kimyasal özelliğe sahip, çevreye karşı uyumlu kaplama malzemeleri elde edilmiştir.

UV ile sertleşebilen ORMOCER kaplamaların refraktif indeks, sertlik ve yapışma gibi özelliklerinin zirkonyum gibi komplekslerin yapı içersinde bulunmasıyla daha da arttığı tespit edilmiştir. Böylece, lenslerin refraktif indeksine çok yakın reaktif indise sahip UV-ışınları ile sertleşebilen hibrit kaplamalar elde edilmiştir.

Ancak UV ile sertleştirmede, yoğun UV ışımasının sebep olduğu sararma gibi sakıncalı yönler vardır. Bu problemler, özel alüminyum komplekslerinin kullanılmasıyla çözülmüştür. Bu bileşik, lakların UV-ışınları ile sertleşme prosesine etki etmeksizin UV absorplayıcı olarak görev yaptığı gibi kaplamada önemli bir ölçüde sertleşmeyi de sağlar. (Hoşgör, 2004)

2.4.5. Hibrit Malzemelerin Avantajları

Hibrit malzemelerin başlıca avantajları;

1. Cam ve metal gibi birçok yüzeye iyi yapışabilmesi,
2. Klasik kaplama metotlarının kolaylıkla uygulanabilmesi,
3. Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi (< 200 °C),
4. Toksik olmaması,
5. Düşük kapasitelerde bile ekonomik olması,
6. İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (sınırsız ve kısmı renklendirme),
7. Nemli ortama dayanıklı olmaları,
8. Yüksek elektriksel dirençleri,
9. Homojen ve şeffaf olmaları,
10. İstenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi,
11. Yüksek aşınma ve yırtılma direncine sahip olmaları,

12. Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesi,
13. Tozlanmama, anti statik ve anti reflektif gibi özelliklere sahip olmaları sayılabilir. (Hoşgör, 2004)

2.4.6. Hibrit Malzemelerin Uygulama Alanları

Hibrit malzemelerin kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

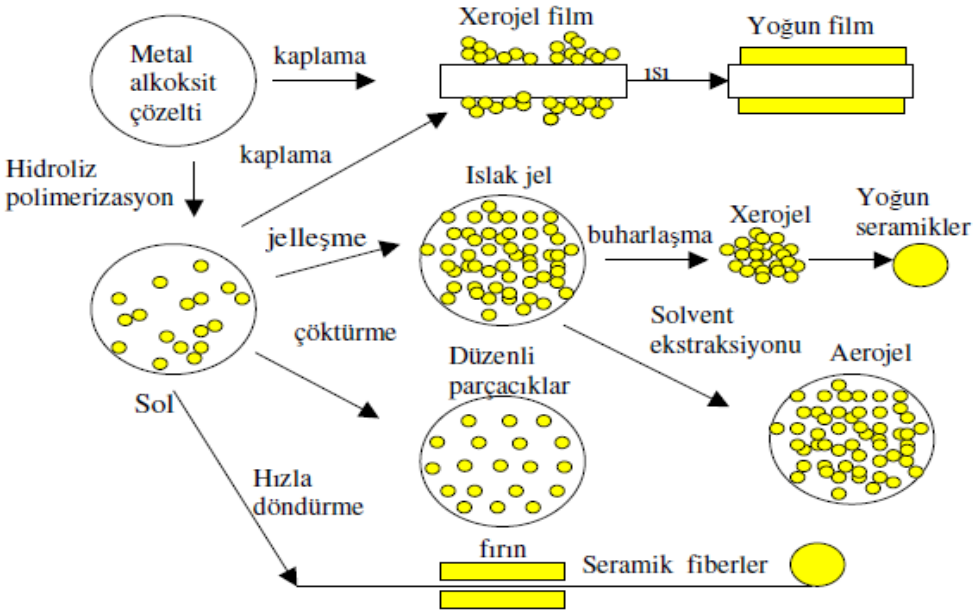
- Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası,
- Cam yüzeyine dekoratif amaçlı olarak renkli kaplamalar,
- Otomotiv sektöründe,
- İnşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalar,
- Katı iyon iletkenleri (Lityum bataryalar, süper kapasitörler ve elektronik camlar),
- Mikrosistem teknolojilerinde dielektrikler ve izole sistemler,
- Cam, metal gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak,
- UV ışınları ile sertleşebilen yapıştırıcılar,
- Antireflektif kaplamalar,
- Sensör teknolojisinde,
- Optik mikrosistem uygulamalarında,
- Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalar,
- Diş dolgusu ve ilaçlarında,
- Korozyon önleyici kaplamalarda,
- Kontak lenslerde,
- Membranlarda,
- Elyaf yapımında,
- Yanma geciktirici malzemelerin yapımında

2.4.7. Sol-Jel Yöntemi ve Hibrit Kaplamalarda Kullanımı

Sol-jel yönteminin cam ve seramik alanındaki önemi geçmiş yıllar içinde hızla artmıştır. Metal alkoksit monomerlerinden, çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem, ilk kez 1800'lerde keşfedilmiş ise de, 1930'ların başlarından itibaren üzerinde

daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi gündeme getirmiştir. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. Ayrıca jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler; fiberler, monolitler, ince-kalın film tabakaları ve tozlar gibi çeşitli formlarda oluşturularak, optik, koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısılı süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılabilmektedir.

Sol-jel prosesi, bir sol hazırlanması, bu solün jelleşmesi ve çözücünün uçurulması şeklinde seramik malzemelerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, ''sol'' kelimesi kollaidal parçacıkların dispersiyonunu, ''jel'' ise solün birleşmesiyle elde edilen ağ yapıları ifade eder. Sol-jel yönteminde, metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn,…) asidik ya da bazik ortamda hidrolizini takiben kondensasyonundan çeşitli inorganik ağ yapılar oluşturulmaktadır. Şekil 2.27'de sol-jel reaksiyonu sonucunda elde edilen yapılar gösterilmiştir.



Şekil 2.27. Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik görüntüsü

Sol-jel yöntemi, geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok sayıda avantajlarının yanında dezavantajları da vardır. Sol-jel yönteminin sağladığı avantajlar şunlardır:

• Moleküler düzeydeki reaktiflerin etkileşiminden dolayı, çok sayıda bileşen içeren sistemlerin karışımı homojendir.

• Elde edilen materyaller kolaylıkla reaksiyona girebilirler ve geleneksel olarak hazırlanan tozlara nazaran daha düşük katılaşma sıcaklıklarına sahiptirler. Bu durum, sol-jel türevli kolloidal parçacıkların yüksek yüzey enerjilerinden kaynaklanmaktadır.

• Eğer işlemler esnasında kirlilik olmadıysa, sonuçta elde edilen ürünün ham materyallerle (kimyasallarla) karşılaştırıldığında, oldukça yüksek oranda saflığa sahip olması beklenmektedir. (örneğin ticari titanyum isopropoksit %97 saflığa sahiptir.)

• Sol jel türevli materyallerin düşük kalsinasyon ve katılaşma sıcaklıklarından dolayı elde edilen parçacıkların büyüklüğü ve kristalliliği kontrol edilebilir.

• Sol durumunu çeşitlendirerek (örneğin pH, viskozite) ve jelleşme parametrelerini değiştirerek; fiberler, ince ve kalın film tabakaları, katı, yoğun ya da gözenekli parçalar gibi çeşitli formlarda malzemeler geliştirilebilir.

Geleneksel yöntemlerle oluşturulan seramiklerle karşılaştırıldığında oluşturulan sol-jel'in dezavantajları şunlardır:

• Kurutma ve ısıya dayalı işlemler sırasında, elde edilen jelin bütünüyle büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir. Aynı zamanda, eğer ısıya bağlı oluşum basamağı tam olarak tamamlanmazsa kalan çözücü ve karbonlu tortular, şişme ve istenmeyen organik bileşikler gibi çeşitli bozukluklara yol açabilir.

• Metal alkoksitler (örneğin Aldrich Titanyum isopropoksit), genellikle yüksek saflıkta ve pahalı kimyasallardır.

• Bu zaman alıcı ve çok aşamalı bir yöntemdir.

2.4.8. Sol-jel Reaksiyon Mekanizması

Sol-jel yöntemi, organik modifiye metal alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ve kondensasyonu ile inorganik ağın oluşturulması ve daha sonra inorganik ağlara bağlanmış polimerize olabilen grupların termal veya UV ışınları sistemleri ile aktive edilerek reaksiyon vermesi esasına dayanır. Sol-jel metodunda en çok kullanılan metal

alkoksitler, tetra etoksi silan (TEOS) ve tetra metoksi silan (TMOS) bileşikleridir. Silikatlardan farklı olarak ayrıca titanyum ve zirkonyum gibi diğer metal alkoksitler de kullanılabilir. Ayrıca, aynı bileşik içinde iki farklı metal içeren ikili alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı da vardır.

I. Aşama: İnorganik ağın oluşumu

a) Hidroliz

$$\equiv Si{-}OR + H{-}OH \longrightarrow \equiv Si - OH + ROH$$

b) Kondensasyon

$$\equiv Si - OH + HO - Si\equiv \longrightarrow \equiv Si - O - Si\equiv + H_2O$$

$$\equiv Si - OH + RO - Si\equiv \longrightarrow \equiv Si - O - Si\equiv + ROH$$

II. Aşama: Organik ağın oluşumu

$$\equiv Si - X + X - Si\equiv \longrightarrow \equiv Si \approx \approx Si\equiv$$

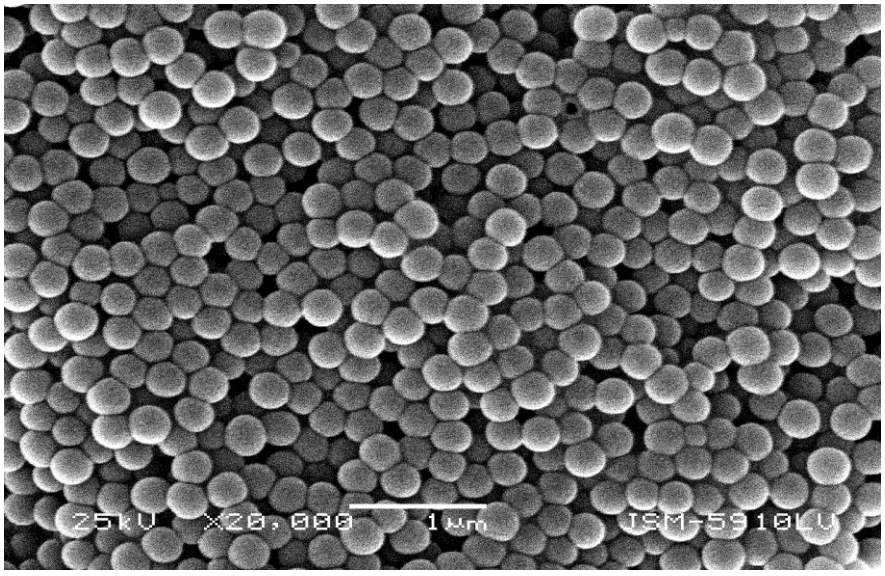
Kovalent bağlı akrilik, vinil, epoksi gibi X monomerlerinin çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu organik ağ oluşturulur.

Bir sol-jel reaksiyonu ile elde edilen hibrit malzemenin özellikleri, ortamın pH'ı, alkoksi grubunun (R) türü, H_2O/alkoksi silan molar oranı, sıcaklık, çözücü miktarı ve zaman gibi birçok faktöre bağlıdır.

Su ilavesiyle yapılan hidroliz reaksiyonu, alkoksit grupları (-OR) ile hidroksil gruplarının (-OH) yerini değiştirir. Sonraki kondensasyon reaksiyonları silokzan bağları (Si-O-Si) oluşur. Çoğu durumda, kondensasyon, hidroliz tamamlanmadan önce başlar. Ancak pH, H_2O/Si molar oranı ve katalizör gibi koşullar kondensasyon başlamadan önce hidrolizin tamamlanmasını zorlayabilir. Ayrıca su ve alkoksitler iyi karışmadığı için etanol, metanol gibi ortak bir çözücüden yararlanılır. Siloksan bağlarının sayısı arttıkça, bağımsız moleküller köprü kurar ve solün içinde birleşerek toplanırlar. Sol partikülleri birleştiğinde veya bir ağ oluşturduğunda, jel oluşur. Kurutulurken su ve alkol gibi çözücüler atılır. (Hoşgör, 2004)

2.4.9. Sol-jel Yöntemi ile Silika Nanopartikül Sentezi

Ticari olarak üretilen silika partiküller, silisyumtetraklorürün bir hidrojen torku içinde yakılması ile elde edilirler ve 100 nm nin altında boyutlara sahiptirler. Ancak bu şekilde elde edilen partiküller, oldukça polidispers haldedirler ve çok düzensiz bir şekilde agregatlaşarak süspansiyon olarak tanımlanamayacak sınıfçıklar oluştururlar. Sol-jel yöntemi, mikron ve nanometrik boyutlarda silika partikül sentezlemede alternatif bir yöntemdir.

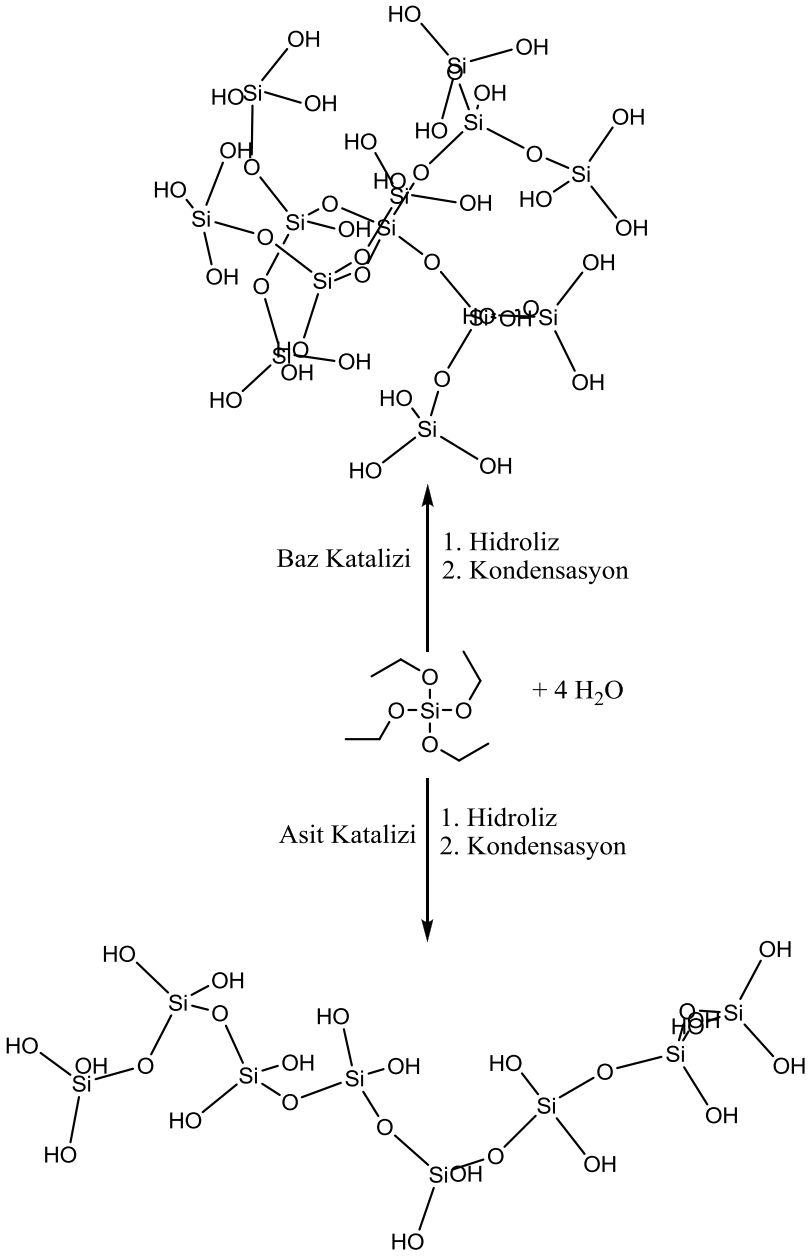


Şekil 2.28. TEOS kullanılarak elde edilen silika nanopartiküller

Kolloidal partiküllerin boyutları ve partiküllerdeki çapraz bağ yoğunluğu pH ile su ve solvent miktarına bağlıdır. Genellikle; asit katalizörlüğünde oluşan jel doğrusal ya da az dallanmış silikat, baz katalizörlüğünde oluşan jel ise çok dallanmış üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptir. (Şekil 2.29). (Türünç, 2007)

Sol jel yöntemi ile silika kürecik sentezi ile ilgili bilinen en eski çalışma 1968 yılında Werner Stöber tarafından yapılmıştır. Stöber, bugün hala kendi adıyla bilinen bir yöntem geliştirerek, kontrollü olarak nano ve mikro boyutlarda üniform silika kürecikleri elde etmeyi mümkün kılmıştır. Tipik bir Stöber yöntemi, alkil silikatların hidrolizini ve sonrasında oluşan silisik asidin alkol çözeltisi içinde amonyak katalizörlüğünde kondensasyonunu kapsar. Stöber, yaptığı çalışmada 0.05 μ ile 2 μ

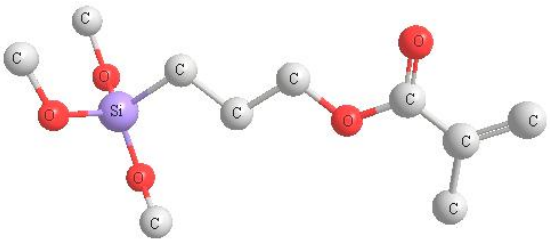
boyutlarında üniform silika kürecikleri hazırlamıştır. (Stöber vd., 1968). Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ya da transmisyon elektron mikroskobu (TEM), silika nanopartiküllerinin boyutlarını ve dağılımını analiz etmek üzere kullanılmaktadır. Reaktanların miktarlarındaki ve sıcaklıktaki değişiklik, farklı boyutlarda nanopartikül oluşumuna sebep olmaktadır. (Rao vd., 2005, Green vd., 2003). 100 nm çapındaki partiküller santrifüj ile toplanabilecek büyüklüktedirler. (Türünç, 2007)



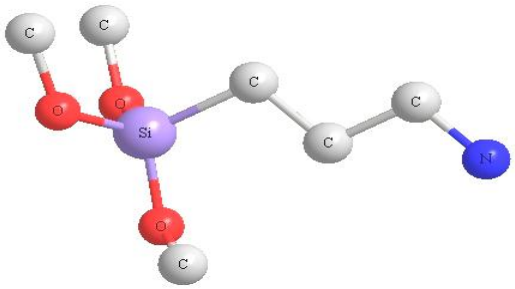
Şekil 2.29. TEOS'tan asit ya da baz katalizörlüğünde elde edilen silika jel yapıları.

2.4.10. Sol-jel Yöntemi ile Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu

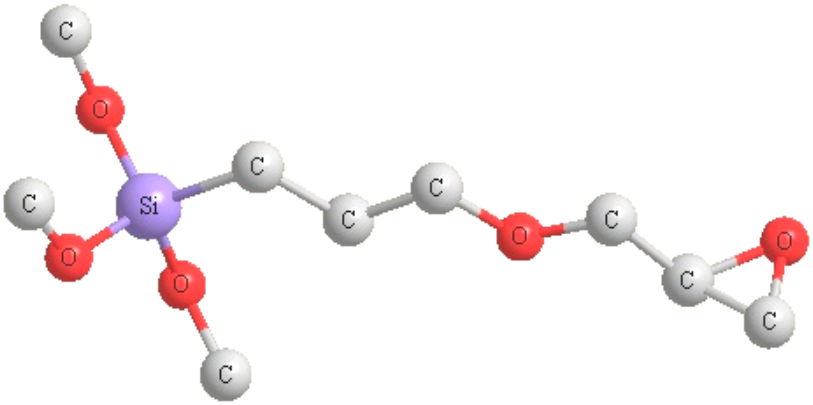
Silika nanopartikülleri Stöber Metod'u ile sentezlendiklerinde silanol (Si-OH) fonksiyonel grupları ile sonlanırlar. Bu silanol grupları, metakriloiloksipropil trimetoksisilan, 3-aminopropiltrimetoksisilan ya da 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan gibi organosilan birleştirme ajanları ile reaksiyona girerek, silika nanopartiküllerine farklı yüzey özellikleri kazandırırlar. (Türünç, 2007)



Metakriloiloksipropil trimetoksisilan



3-aminopropil trimetoksisilan



Glisidiloksipropil trimetoksisilan

Şekil 2.30. Çeşitli organosilan bileşikleri

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

***p*-Brom flor benzen:** Fluka firmasından temin edilen ürün %99 saflıktadır.

Diklor fenil fosfin oksit: Fluka firmasından temin edilen ürün %98 saflıktadır.

Magnezyum: Fluka firmasından temin edilen ürün %99.5 saflıktadır.

Tetrahidrofuran: Merck firmasından temin edilen ürün %99 saflıktadır. Metalik sodyum ile destillenerek kurutulduktan sonra kullanıldı. Molekül Ağırlığı: 72.11 g/mol

Tetrametil ortosilikat: İnorganik partikül sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. %98 saflıktaki bileşik Merck firmasından temin edildi.

Tetrabutilamonyum bromür: Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan: Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Cyracure UV-6107: Sikloalifatik diepoksi reçinesidir. Dow Chemical firmasından temin edildi. Epoksi grup içeriği: 136-140 mmol/kg

Poli(propilen glikol) diglisidileter: Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Epiklorohidrin: Fluka firmasından temin edildi.

1,6-Hekzandiamin: NIPU sentezinde sertleştirici olarak kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilen bileşik %99 saflıktadır.

Trietil amin: Fluka firmasından temin edildi.

Trifenilfosfin: Merck firmasından temin edildi.

***p*-Toluen Sülfonik Asit:** Sol-jel reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı. Fluka firmasından temin edilen bileşik %98 saflıktadır.

BYK 333: Polieter modifiye polidimetil siloksan içerikli bileşik yüzey ıslatıcı olarak kullanıldı. BYK Chemie tarafından temin edildi.

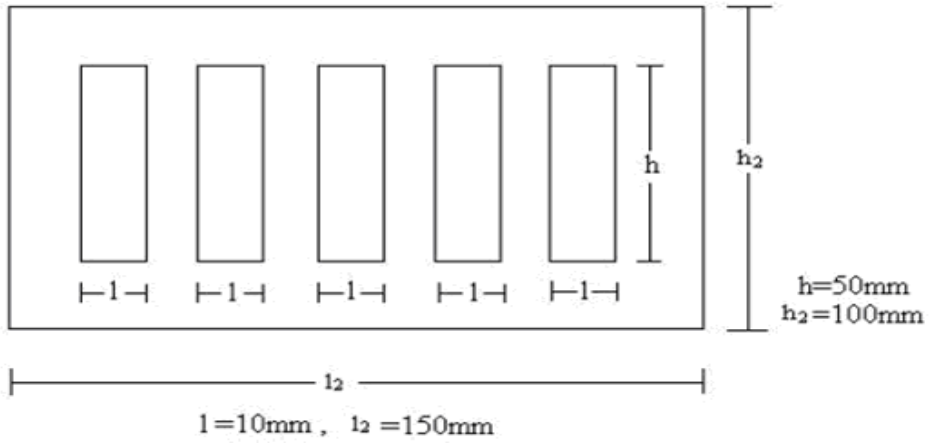
Kullanılan Diğer Kimyasallar: Deneysel çalışmalar sırasında çeşitli amaçlarla sülfürik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, amonyak, metanol, etanol, diklorometan, toluen, izopropil alkol, metil etil keton, aseton, eter, hekzan, dimetilsülfoksit gibi kimyasallar kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler:

Alüminyum Levhalar: Organik-inorganik hibrid kaplama malzemelerinin, kaplama performanslarını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar alüminyum levhalar üzerine kaplandı. Bu levhalar, 75 mm $\times$ 150 mm $\times$ 0,82 mm boyutlarında kesilmiş olan eloksallanmış alüminyum plakalardır. Eloksallanmış yüzeyde kullanım öncesi oluşabilecek herhangi bir aşınmanın olmaması için alüminyum levhalar üretici firma tarafından geçici koruyucu polyester film ile kaplanmıştır.

Aplikatörler: Hazırlanan kaplama formülasyonlarını alüminyum levhalar üzerine istenilen kalınlıkta ve homojen olarak uygulayabilmek amacıyla aplikatör kullanıldı. Çapı 7 mm ve uzunluğu 300 mm olan çelik bir çubuk üzerine sarılmış özel alaşımlı ince tellerden meydana gelmiştir. İstenilen film kalınlığına göre 15µ, 30µ, 40µ , 50µ , 60µ'luk aplikatörler kullanılmaktadır. Bu çalışmada 30µ'luk aplikatör kullanıldı.

Teflon® Kalıp: Şekil III.1'de görülen 150 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki Teflon® kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında bölmeler yapılmıştır. Bu kalıp, kaplama formülasyonlarının bölmelere dökülerek serbest film hazırlanması amacıyla tasarlanmıştır.



Şekil 3.1. Serbest film hazırlamak için kullanılan Teflon® kalıp

Yüksek Basınç Reaktörü: Epoksi bileşiklerinin karbonatlama reaksiyonları Sabancı Üniversitesi Süper Kritik Karbondioksit Reaktörü kullanılarak yapıldı.

FT-IR Spektrofotometre: Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları PerkinElmer Spectrum 100 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak aydınlatıldı.

^{13}C-NMR Spektrofotometre: Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları 400 MHz MercuryVX400 BB markalı NMR cihazı kullanılarak alındı.

^{29}Si-NMR Spektrofotometre: Hazırlanan modifiye silika partiküllerin katı hal ^{29}Si-NMR spektrumları 300 MHz Bruker Avance marka NMR cihazı kullanarak çekildi.

Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA): Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemesinin termo-oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla, Perkin Elmer STA 6000 markalı TGA cihazı kullanılmıştır. Örnekler, hava atmosferinde dakikada 10 °C ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800 °C'ye ısıtılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetrre (DSC): Hazırlanan hibrit kaplama malzemelerinin T_g değerleri Perkin Elmer DSC Pyris Diamond markalı cihaz kullanarak belirlendi. Örnekler, azot atmosferinde dakikada 10 °C ısıtma hızıyla -80 °C'den 80 °C'ye ısıtılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) : Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojileri ve partikül boyutları ile hazırlanan serbest filmlerin yüzey morfolojileri JEOL markalı JSM-5910LV model SEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler sıvı azot içinde kırılarak kırık yüzey görüntüleri incelenmiştir.

Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM): Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojileri ve partikül boyutları JEOL marka 1011 B model TEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örnekler pioloform kaplı bakır gridler üzerine damlatılarak incelenmiştir.

Sarkaç Sertlik Cihazı (Pendulum Hardness Tester): BYK Gardner Pendulum Hardness Tester Sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı: Polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Rolle markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı.

Parlaklık Ölçüm Cihazı: BYK-Gardner (Micro-TRI) marka parlaklık ölçüm cihazı ile kaplama yüzeyinin parlaklığı ölçülerek yüzey düzgünlüğü incelendi.

Çapraz-Kesme Yapışma Testi Cihazı: Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit tester marka çapraz-kesme yapışma testi aparatı kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Hazırlanan silika partiküllerin metanol içerisinde yeterince dağıtılması amacıyla Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı: Polimerik filmlerin statik su temas açıları Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

4. DENEYLER

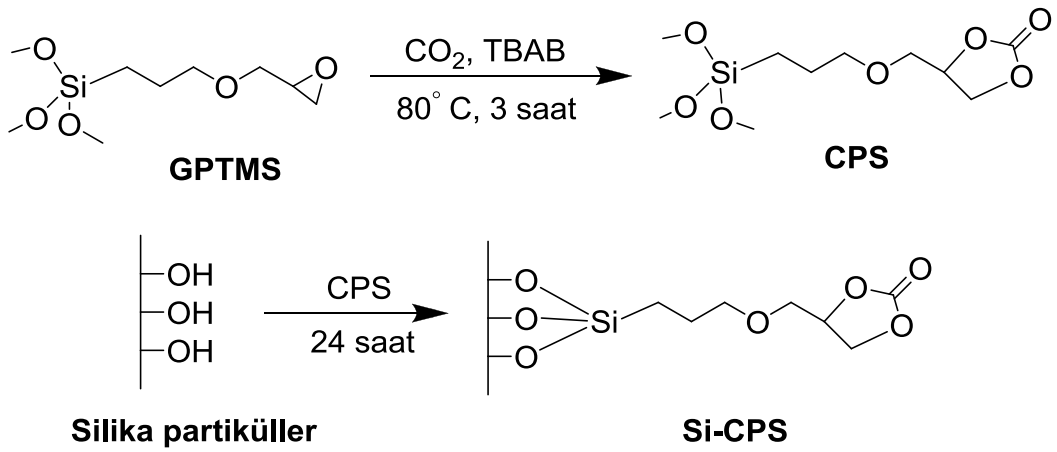
4.1. Silika Nanopartiküllerin Sentezi

Silika nanopartiküller, Stöber yöntemine göre, TMOS'ın metanol, su ve amonyum katalizörlüğü varlığında hidroliz ve kondensasyon reaksiyonuyla hazırlandı. (Stöber vd., 1968). Bunun için ilk olarak mekanik karıştırıcı ve damlatma hunisiyle donatılmış üç boyunlu 100 ml'lik balona 10 mmol TMOS ve kullanılacak metanolün yarısı (5 ml) yüklenip sıcaklık 50 °C'ye getirildi. Bu sıcaklıkta 1 mmol amonyak, 40 mmol su ve metanolün diğer yarısı (5 ml) damlatma hunisinden yavaşça ilave edildi. Damlatmanın ardından sabit sıcaklıkta 19 saat karıştırıldı. Küresel silika nanopartiküller elde etmek için kullanılan amonyak birkaç kez diklorometanla ekstraksiyon yapılarak uzaklaştırıldı. (Türünç vd., 2008). Elde edilen silika nanopartiküller 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen partiküllerin morfolojik incelemeleri SEM ve TEM analizleri ile yapıldı.

4.2. Siklokarbonat Modifiye Silika Partiküllerin Sentezi (Si-CPS)

Sentezlenen silika nanopartiküllerin, izosiyanat içermeyen poliüretan sentezinde (NIPU) nanokompozit hazırlamak üzere kullanılabilmesi için, yüzeylerinin siklokarbonat modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ilk olarak, silan bağlama ajanı olan glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTMS) 100 °C'de tetrabutilamonyum bromür (TBAB) katalizörlüğünde, 2000 psi CO_2 gazı basıncında 3 saat karıştırılarak 4-((3-(trimetoksisilil)propoksimetil)-1,3-dioxolan-2-on (CPS) sentezlendi. Katalizör olarak kullanılan TBAB diklorometanla yıkanarak uzaklaştırıldı. CPS bileşiğinin oluştuğu FT-IR ve ^{13}C-NMR ile takip edildi. Daha sonra, 300 ml taze destillenmiş toluen içinde dağıtılan 10 g silika nanopartiküllerin içine 13.3 ml CPS bileşiği ve 240 µl trietilamin eklenip 24 saat 65°C'de reaksiyona sokularak partiküllerin yüzeyine CPS bağlanması sağlandı. Reaksiyona girmeyen CPS, santrifüjün ardından partiküllerin sırasıyla toluen, diklorometan ve asetonla yıkanmasıyla uzaklaştırıldı. Modifiye

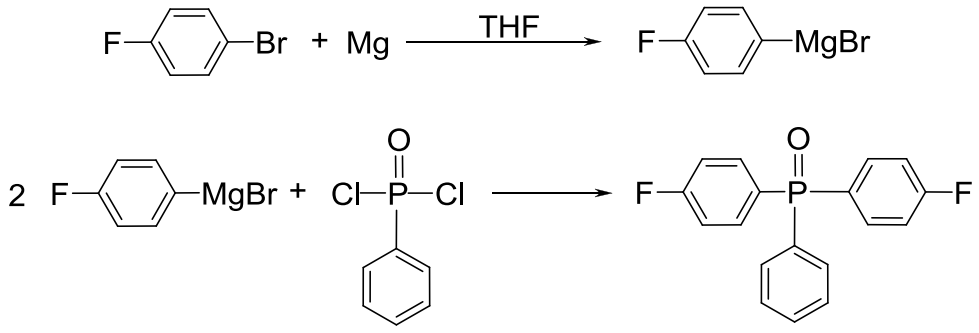
partiküller 50 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. (Ponchel vd., 2004, Radi vd., 2003). Modifikasyonun gerçekleştiği FT-IR, ^{29}Si-NMR ve TGA ile kanıtlandı.



Şekil 4.1. CPS bileşiğinin ve siklokarbonat modifiye silika partiküllerin sentezi

4.3. Bis(4-florofenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi(BFPPO)

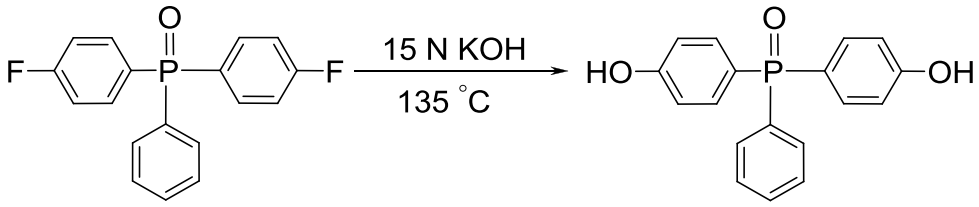
Azot girişi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisiyle donatılmış üç boyunlu iki litrelik cam balona 13.44 g (0.56 mol) magnezyum ve 600 ml kuru ve destillenmiş THF yüklendi. 61.51 ml (0.56 mol) *p*-bromo floro benzen damlatma hunisinden dört saatlik karıştırma boyunca damla damla ilave edildi. *p*-bromo florobenzen ilavesi bittikten sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırma sürdürüldü. Oluşan grimsi renkli çözeltinin üzerine damlatma hunisinden 40 ml (0.28 mol) diklorofenil fosfin oksit iki saat içinde damla damla ilave edildi. İlavenin ardından bir gece boyunca azot altında karıştırma devam etti. Oluşan sarı renkli çözeltinin üzerine %10'luk H_2SO_4 çözeltisi, çözelti asidik olana kadar yavaş yavaş ilave edildi. Eter ile ekstraksiyonun ardından çözücü evaporasyonla uzaklaştırıldı. Elde edilen kristaller hacimce (30/70) oranında THF/hekzan karışımında kristallendirildi. Erime noktası 126-127 °C olan beyaz kristaller elde edildi. %70 verimle elde edilen ürün vakumda kurutuldu. (Smith vd., 1991, Karataş vd., 2006)



Şekil 4.2. Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit sentezi

4.4. Bis(4-hidroksifenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi (BHPPO)

Azot girişi, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve termometre ile donatılmış üç boyunlu iki litrelik cam balona 20 g (0.064 mol) bis(4- florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPO) ve 80 ml DMSO yüklendi. 15 N potasyum hidroksitin 21.3 ml çözeltisi eklendi. Karışım 135 °C'de 8 saat boyunca refluks edildi. Açık sarı renkli çözelti %10'luk HCl ilavesi ile bembeyaz bir çözelti şekline dönüştü. DMSO evaparatörde uzaklaştırıldı. Tuzu uzaklaştırmak amacıyla su ilave edilerek mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Hacimce (1/5) oranında metanol/su karışımından kristallendirildi. Erime noktası 236-237 °C olan beyaz kristaller elde edildi. %65 verimle sentezlenen ürün vakumda kurutuldu. (Smith vd., 1991, Karataş vd., 2006)

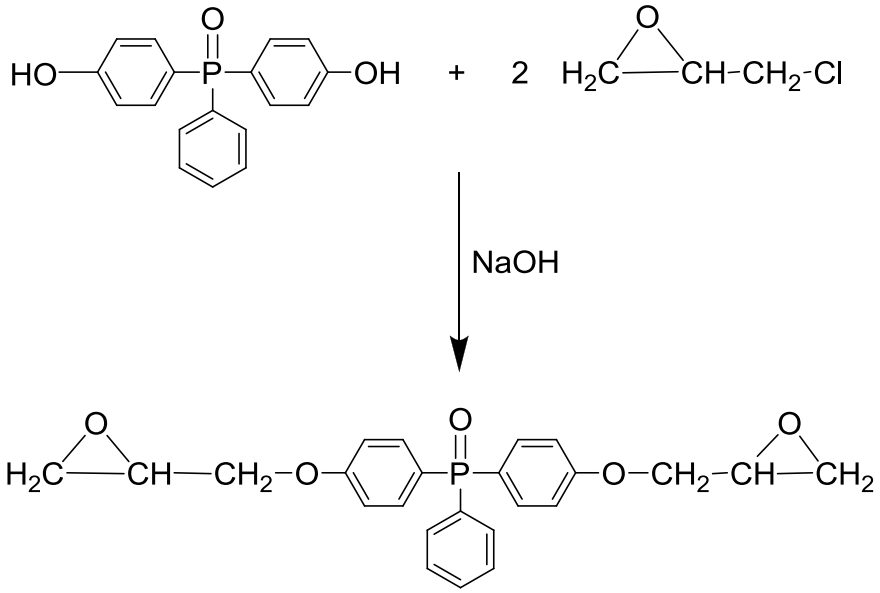


Şekil 4.3. Bis(4-hidroksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi

4.5. Bis(4-glisidiloksifenil) Fenil Fosfin Oksit Sentezi (BGPPO)

Azot girişi, manyetik karıştırıcı, termometre ve soğutucu ile donatılmış üç boyunlu balona 55.2 ml (0.698 mol) epiklorohidrin ve 20 g (0.064 mol) bis(4-

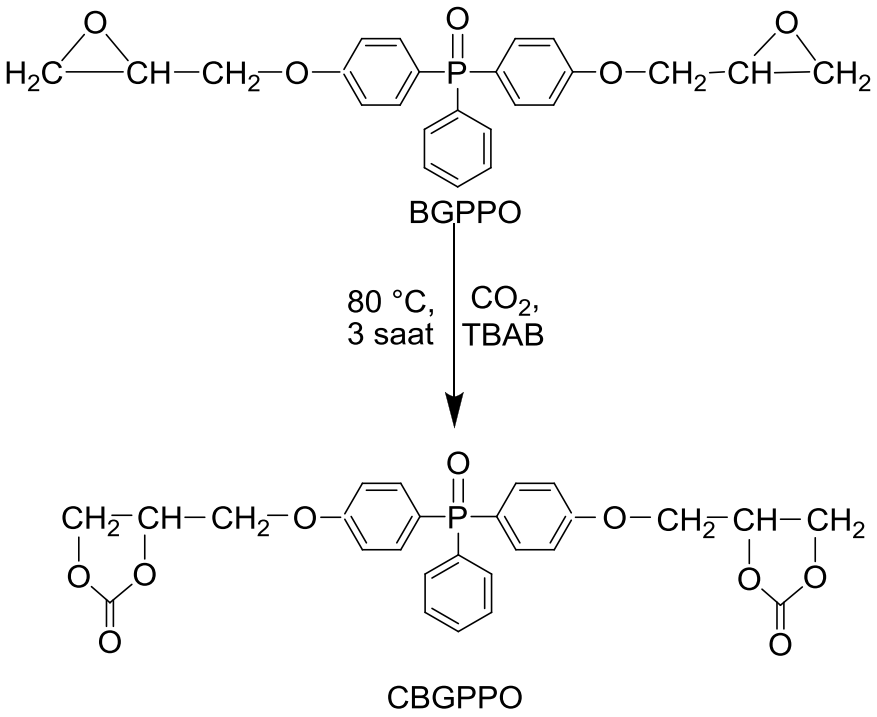
hidroksifenil) fenil fosfin oksit ve 10 ml isopropil alkol yüklendikten sonra ağırlıkça %30'luk sodyum hidroksit sulu çözeltisinden 19.4 ml yavaş yavaş damlatıldı. Karışım 110 °C'de azot atmosferi altında üç saat refluks edildi. Ham ürünün toluen ve sıcak su ile ekstraksiyonun ardından destillenmesiyle sarı renkli viskoz ürün %75 verimle elde edildi. (Ren vd., 2007)



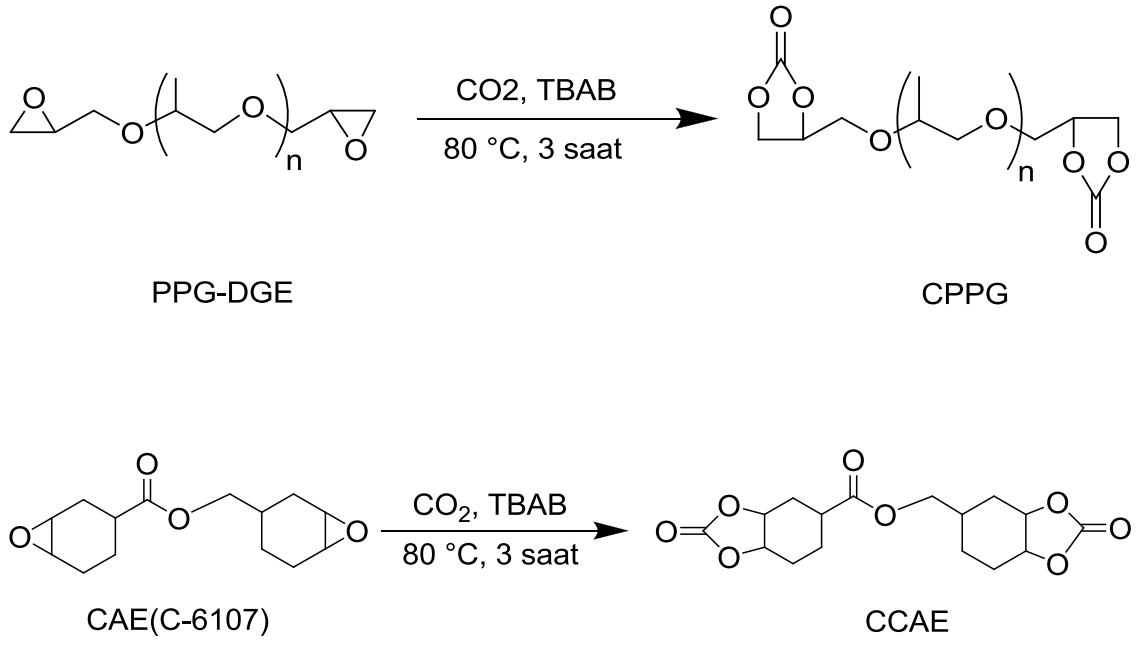
Şekil 4.4. Bis(4-glisidiloksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi

4.6. Epoksi Reçinelerinin Karbonatlama Reaksiyonları

Bu aşamada, nanokompozit malzemeye yanmazlık özelliği katmak için kullanılan bis(4-glisidiloksi fenil) fenil fosfin oksitten başka iki farklı ticari reçinenin de siklokarbonat modifikasyonu gerçekleştirildi. Bunlar, polipropilenglikol-diglisidileter (PPG-DGE) ve Cyracure UV-6107 ticari isimli sikloalifatik epoksidir. Tüm epoksi reçinelerinin karbonatlama reaksiyonları, 80 °C'de TBAB katalizörlüğünde 1500 psi CO_2 gazı basıncında 3 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. (Türünç vd., 2008). Katalizörü uzaklaştırmak için su ve diklorometanla yapılan ekstraksiyonun ardından çözücüler destillenerek viskoz siklokarbonat modifiye epoksi reçineleri %90 verimle elde edildi.



Şekil 4.5. BGPPO bileşiğinin karbonatlama reaksiyonlar

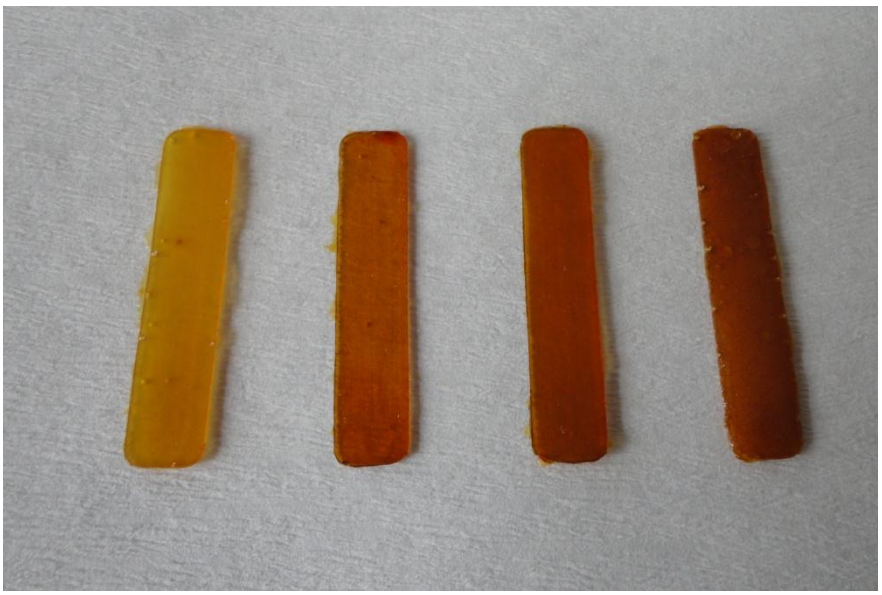


Şekil 4.6. Ticari epoksi reçinelerinin karbonatlama reaksiyonları

4.7. Si-CPS Partikülleriyle Hazırlanmış Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplamaların ve Serbest Filmlerinin İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanması

Tablo 4.1.'deki formülasyonlarda çeşitli kaplamalar ve serbest filmler hazırlandı. Bu amaçla ilk olarak Si-CPS kodlu silika partiküller, ıslatıcı olarak BYK ve katalizör olarak trifenil fosfin (PPh_3) içeren etanol çözeltisinde 120 dakika süresince ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karbonatlanmış epoksi reçineler katılarak 75 °C'de vakum etüvde etanol uzaklaştırıldı. Daha sonra hekzametilen diamin (HMDA) eklenerek homojen tek fazlı bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Karıştırma sırasında oluşan hava kabarcıkları, 35 °C'de vakumda tutularak giderildi. Hazırlanan karışım, MEK ile ovularak temizlenmiş eloksallı alüminyum levhalara, 30 µm üniform kalınlık elde etmek için tel güdümlü metal aplikatör kullanılarak kaplandıktan sonra 24 saat boyunca 100 °C'de sertleştirildi.

Serbest filmler ise, aluminyum levhaların yüzeyini kaplamak için kullanılan sıvı formülasyonların 10mm×50mm×1mm ebatlarındaki Teflon® kalıplara dökülmesi ile hazırlandı. Yine filmlerin hazırlanması sırasında oluşan hava kabarcıkları, kalıpların bir süre vakumda bekletilmesi ile giderildi. Hazırlanan filmler 100 °C'de 24 saatte sertleştirildi.



Şekil 4.7. Hazırlanan serbest film örnekleri

Tablo 4.1. Si-CPS partikülleriyle hazırlanmış fosfin oksit bazlı poliüretan/silika nanokompozit kaplamaların ve serbest filmlerinin hazırlanmasında kullanılan formülasyonlar

	Silika %	Silika (g)	EtOH (g)*	CCAE (g)	CPPG (g)	CBGPPO (g)	HMDA (g)	PPh_3 (g)
CCAE-PPG-0	0	-	4	5	5	-	3,005	0,075
CCAE-PPG-1	1	0,05	4	5	5	-	3,015	0,075
CCAE-PPG-1.5	1,5	0,1	4	5	5	-	3,025	0,075
CCAE-PPG-2	2	0,2	4	5	5	-	3,035	0,075
CCAE-PPG-4	4	0,4	4	5	5	-	3,045	0,075
CCAE-PPG-6	6	0,6	4	5	5	-	3,055	0,075
CCAE-PPG-BGPPFO-10-4	4	0,4	4	4,5	4,5	1	2,98	0,075
CCAE-PPG-BGPPFO-20-4	4	0,4	4	4	4	2	2,95	0,075
CCAE-PPG-BGPPFO-30-4	4	0,4	4	3,5	3,5	3	2,92	0,075
CCAE-PPG-BGPPFO-20-0	0	0	4	4	4	2	2,95	0,075

* %2'lik BYK/Etanol çözeltisi

4.8 Sol-jel Karışımının Hazırlanması

Si-CPS partikülleriyle hazırlanmış fosfin oksit bazlı poliüretan/silika nanokompozit kaplamaların yüzeyinde, silika partiküllerinin kuruma esnasında birbirlerine yapışmasından dolayı topaklanma problemi yaşandı. Bunun önüne geçebilmek için silika partiküllerin kaplama malzemesine sıvı sol-jel karışımı olarak eklenmesine karar verildi. Sol-jel karışımı, inorganik başlangıç maddesi olarak 1.52 g (0.01 mol) TMOS, organik ve inorganik fazlar arasında kovalent bağlanmayı artırması için bağlama ajanı olarak 1.4 g (0.005 mol) siklokarbonat fonksiyonel alkoksi silan (CPS), çözücü olarak 1.85 g (0.06 mol) metanol, 0.74 g (0.04 mol) destile su ve hidroliz için katalizör olarak 0.1 g p-toluen sülfonik asit kullanarak hazırlandı. İlk olarak TMOS, CPS, destile su ve metanol 25 ml'lik kapaklı cam şişe içine ilave edildi. Ardından p-toluen sülfonik asit yavaş yavaş karışıma eklendi ve manyetik karıştırıcı ile 10 saat oda sıcaklığında kısmi hidroliz ve kondensasyonun tamamlanması için karıştırıldı. Sol- jel karışımının pH'ı 4 ila 5 arasında tutulmaya çalışıldı. (Karataş vd., 2009, Karataş vd, 2010)

4.9. Sol-jel Karışımı ile Hazırlanmış Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplamaların ve Serbest Filmlerinin İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanması

Tablo 4.2.'deki miktarlarda siklokarbonat modifiye epoksi reçineleri, çözücü olarak metanol, ıslatıcı olarak BYK ve katalizör olarak trifenilfosfin içeren karışıma belirtilen miktarda sol-jel karışımı da eklenerek 10 dakika homojen ve berrak oluncaya kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Vakum etüvünde metanol 75 °C'de uzaklaştırıldıktan sonra sertleştirici ajan olarak HMDA eklenerek 10 dakika daha karıştırıldı. Karıştırma sırasında oluşan hava kabarcıkları, 35 °C'de vakumda tutularak giderildi. Hazırlanan karışım, MEK ile silinmiş eloksallı alüminyum levhalara dökülerek 30 μm'luk metal aplikatör ile sabit hızla levhanın bir ucundan diğer ucuna hızla çekilerek yüzeyin yaş filmle kaplanması sağlandı. Yaş filmle kaplı levhalar 24 saat boyunca 100 °C'de tutularak sertleştirildi.

Serbest filmler ise, aluminyum levhaların yüzeyini kaplamak için kullanılan sıvı formulasyonların 10mm×50mm×1mm ebatlarındaki Teflon® kalıplara dökülmesi ile hazırlandı. Yine filmlerin hazırlanması sırasında oluşan hava kabarcıkları, kalıpların bir süre vakumda bekletilmesi ile alındı. Hazırlanan filmler 100 °C'de 24 saatte sertleştirildi.

Tablo 4.2. Sol-jel karışımı ile hazırlanmış fosfin oksit bazlı poliüretan/silika nanokompozit kaplamaların ve serbest filmlerinin hazırlanmasında kullanılan formülasyonlar

	Sol-jel %	Metanol (g)	CPPG (g)	CBGPPG (g)	HMDA (g)	PPh_3 (g)
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(0)	0	2	8	-	1.534	0.075
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(0)	0	2	6	2	1.663	0.075
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(0)	0	2	4	4	1.86	0.075
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(20)	20	2	8	-	1.63	0.075
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(20)	20	2	6	2	1.76	0.075
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20)	20	2	4	4	1.96	0.075
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(10)	10	2	6	2	1.71	0.075
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(5)	5	2	6	2	1.687	0.075

4.10. Nanokompozit Kaplamaların Karakterizasyonu

Nanokompozit kaplamaların termal özellikleri TGA ve DSC analizleri ile, mekanik özellikleri çekme kopma testleri ile, jelleşme yüzdeleri soxhlet ekstaksiyonuyla ve yüzey morfolojileri SEM analizleri ile hazırlanan serbest filmler kullanılarak incelendi.

Hazırlanan aluminyum kaplamalara parlaklık, çapraz kesme, sertlik, darbe ve bastırma gibi testler uygulanarak kaplama özellikleri incelendi.

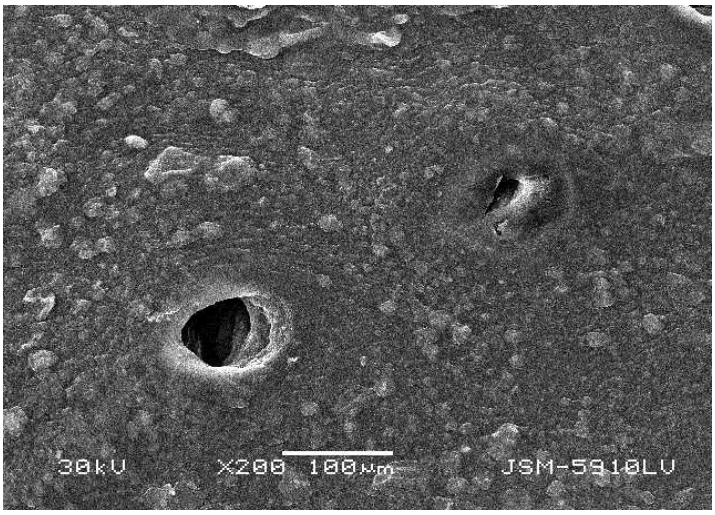
Kaplamaların yüzey özellikleri ise temas açısı ölçümleri ile karakterize edildi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

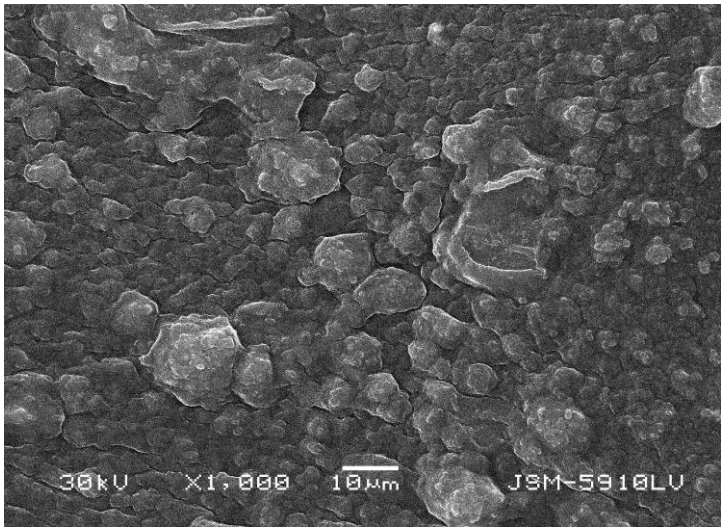
5.1. Silika Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Stöber metoduna göre mekanik karıştırıcı kullanılarak hazırlanan silika nanopartiküllerin morfolojisi ilk olarak SEM ile analiz edildi. Şekil 5.1.'de gösterilen SEM görüntülerinde silika partiküllerinin kurumaları esnasında çok küçük olduklarından dolayı topaklandığı görülmektedir.

a)

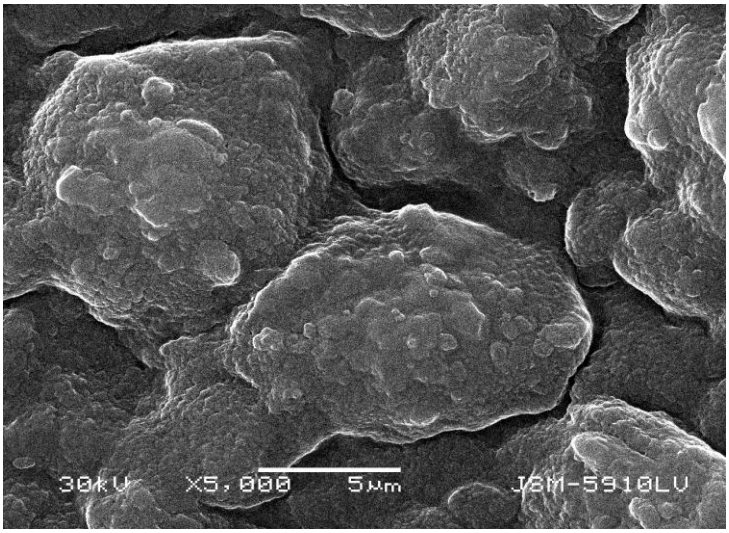


b)

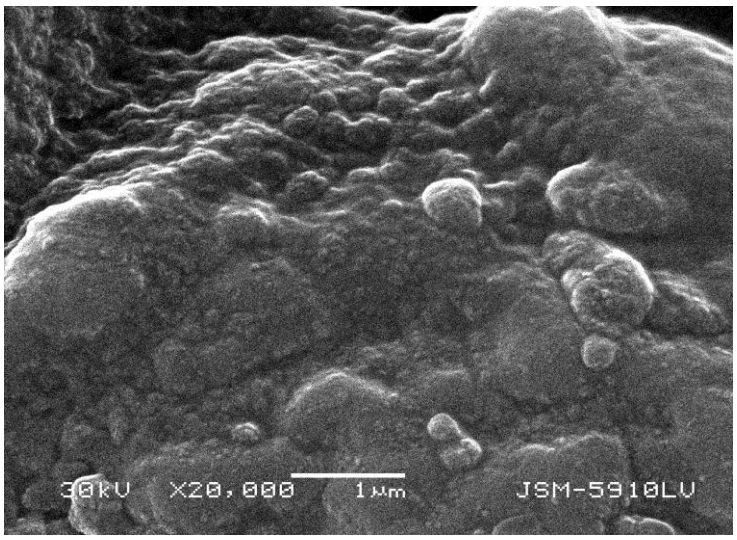


Şekil 5.1.a-b. Hazırlanan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri

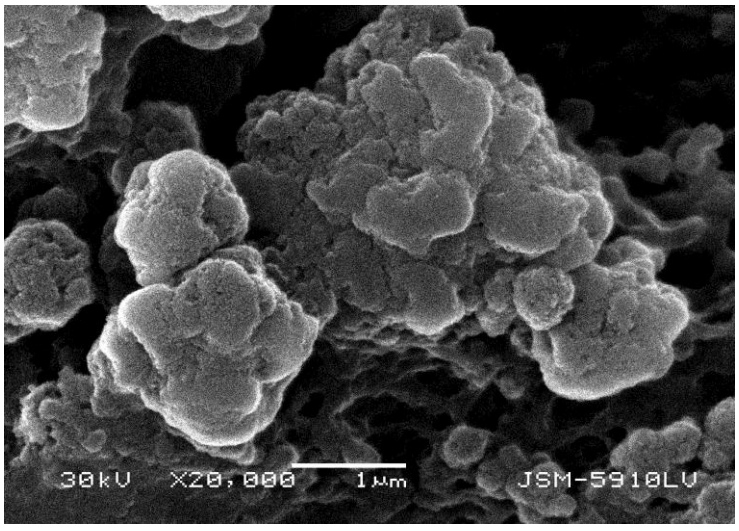
c)



d)

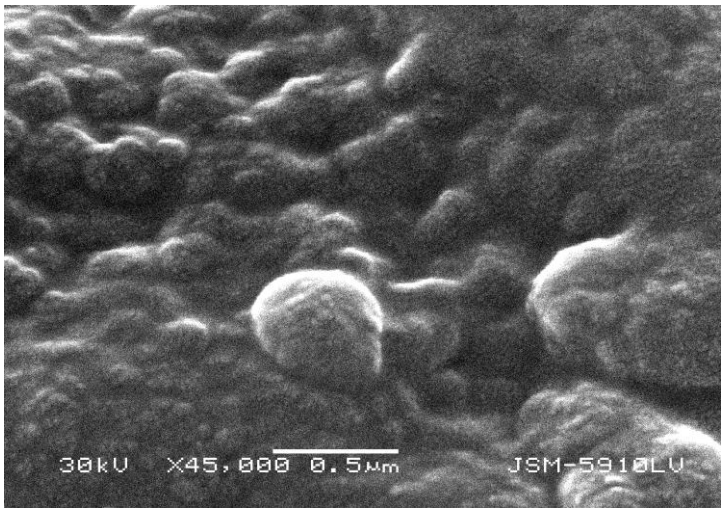


e)

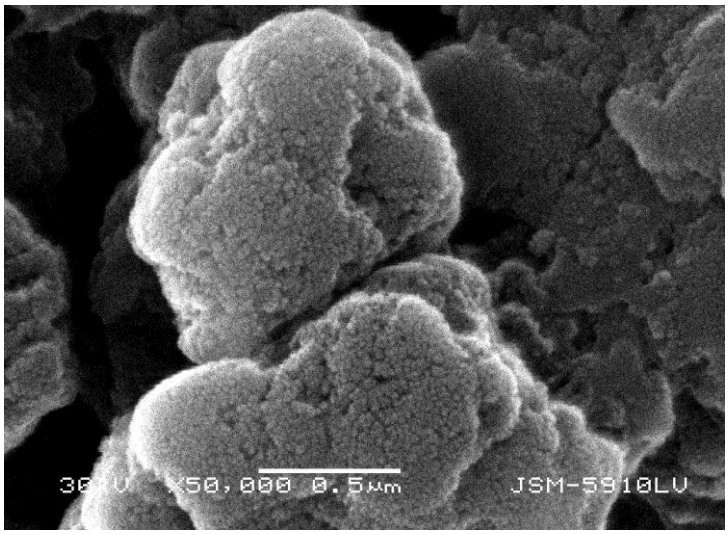


Şekil 5.1.c-e. Hazırlanan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri

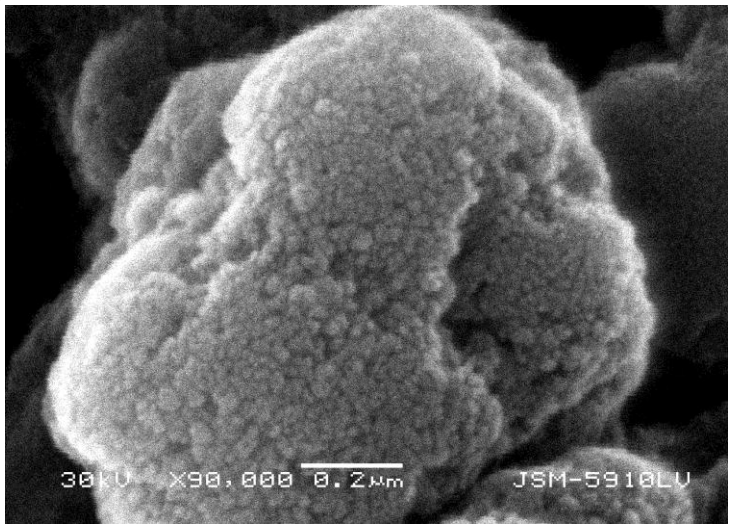
f)



g)

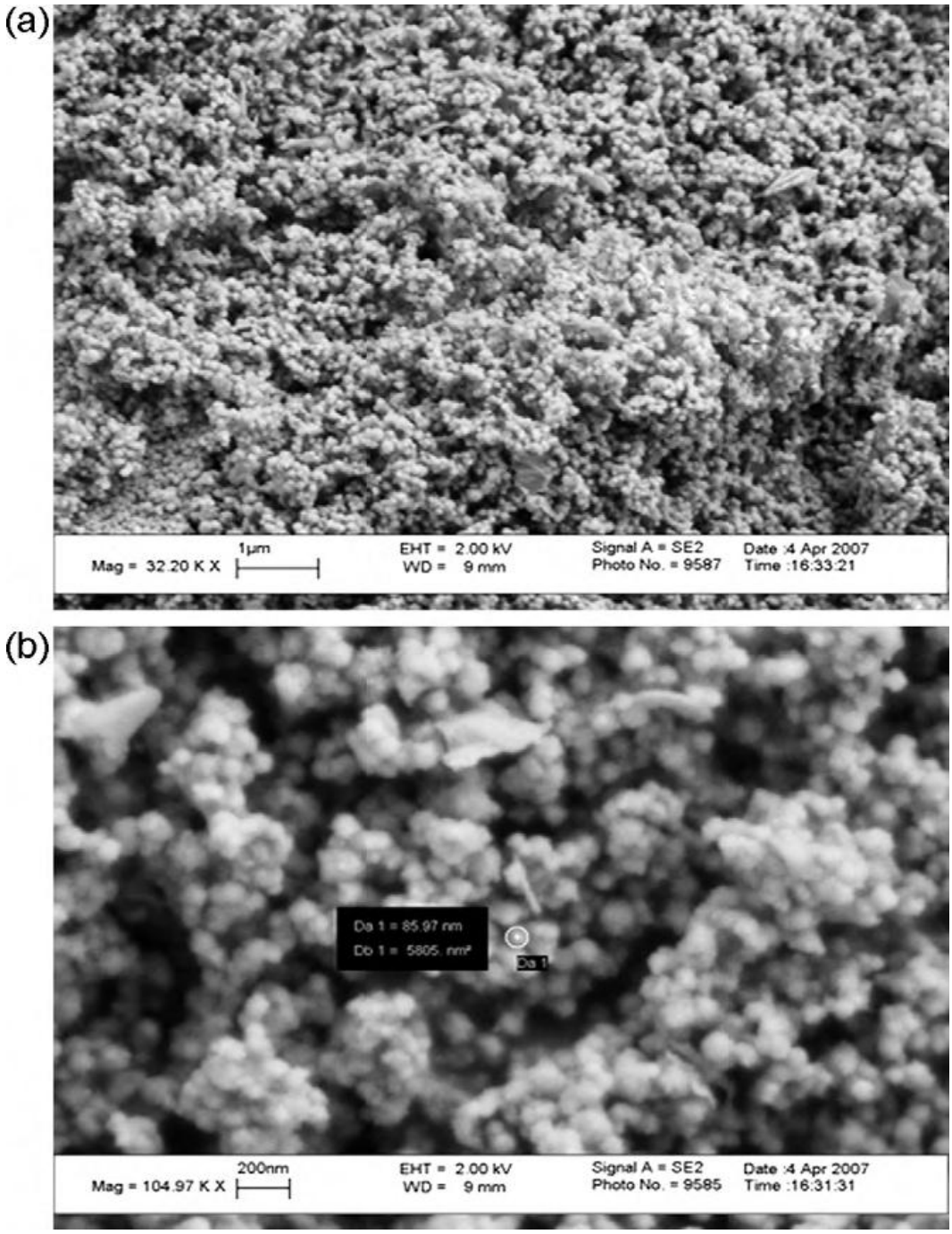


h)



Şekil 5.1.f-h. Hazırlanan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri

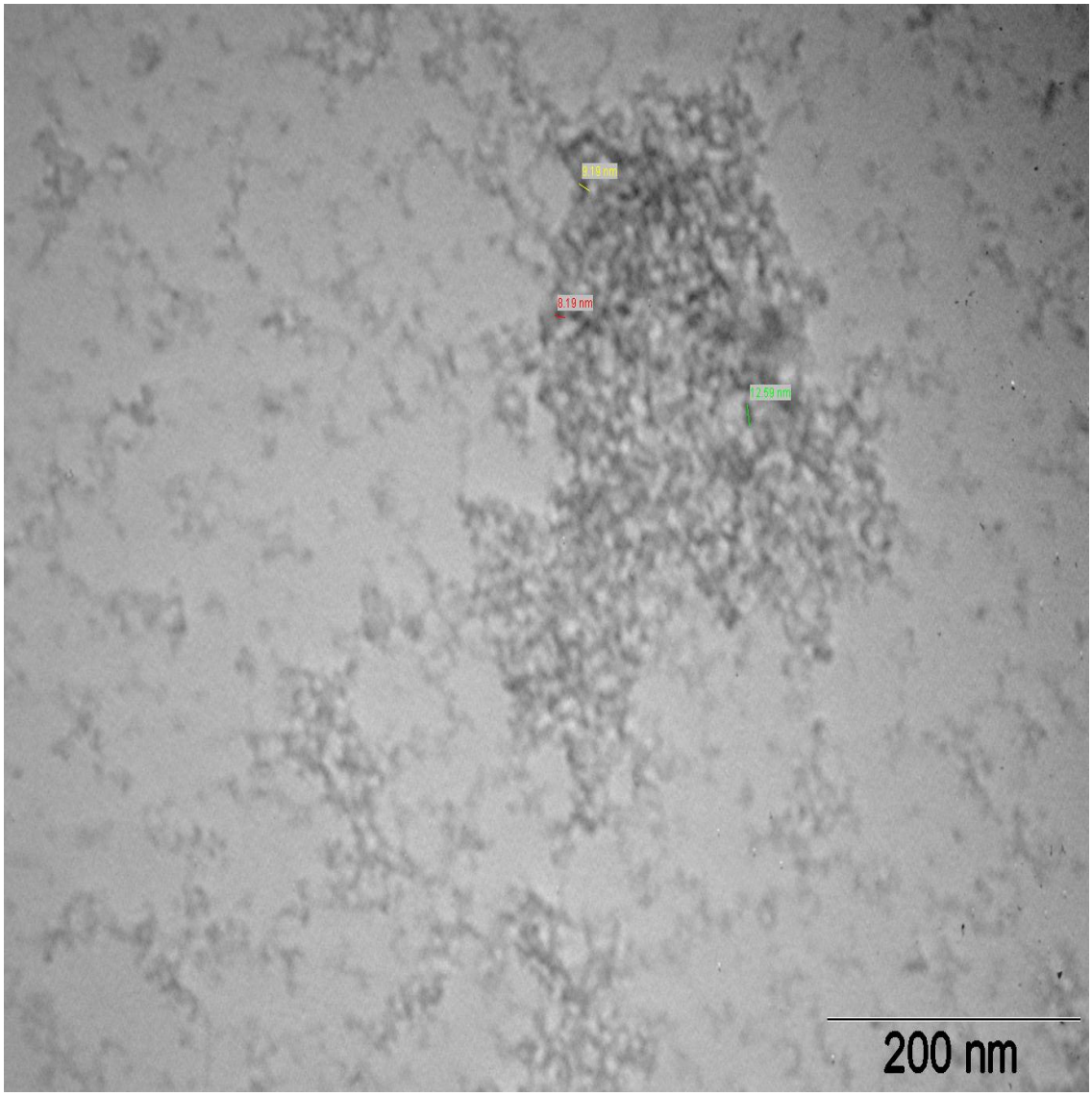
Ayrıca elde edilen partiküllerden kritik koşullarda karbondioksit gazı geçirilerek partiküller dağıtılmaya çalışıldı ve bu örneklerin SEM analizleri incelendi. Ölçülebilen ortalama partikül boyutu 100 nm'nin altındadır.



Şekil 5.2.a-b. Kritik koşullarda karbondioksit gazı geçirilerek dağıtılan silika nanopartiküllerin SEM görüntüleri

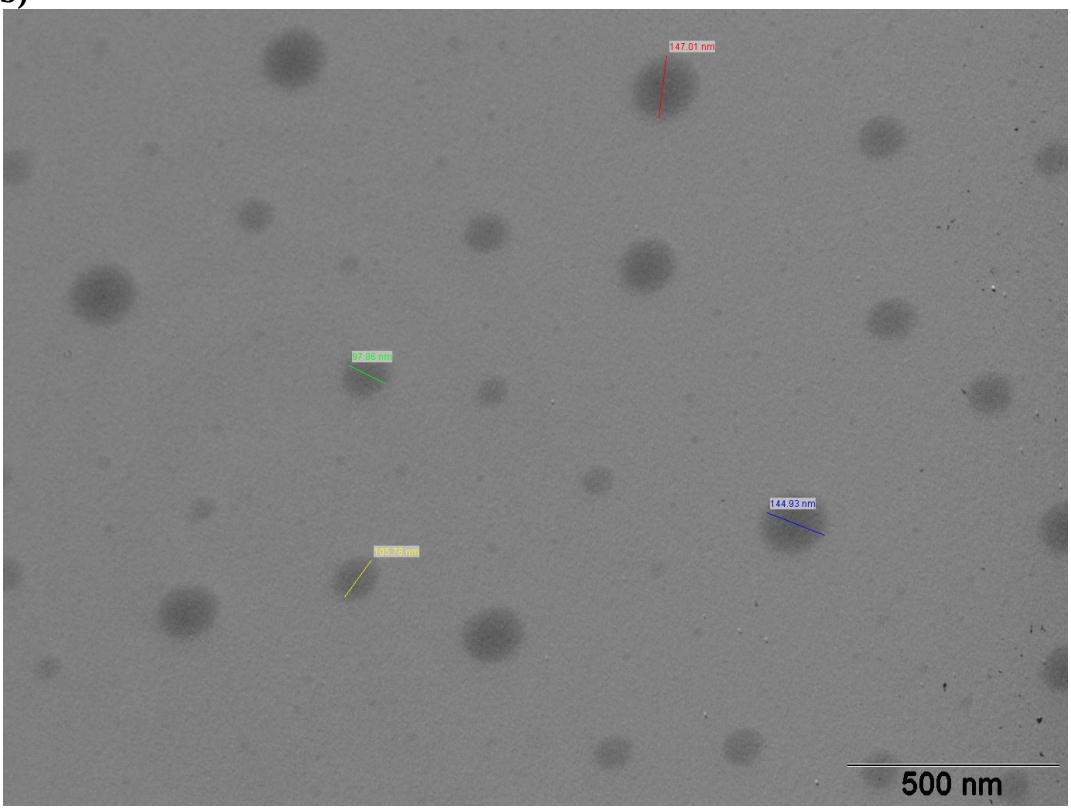
Partiküllerin morfolojisi ayrıca TEM analizi ile incelendi. Şekil 5.3.'de gösterilen TEM görüntülerinde 50 nm'den küçük birçok partikül olmasına rağmen, çok küçük olanların topaklanmasından dolayı 100-150 nm boyutlarındaki partiküller de görülmektedir.

a)

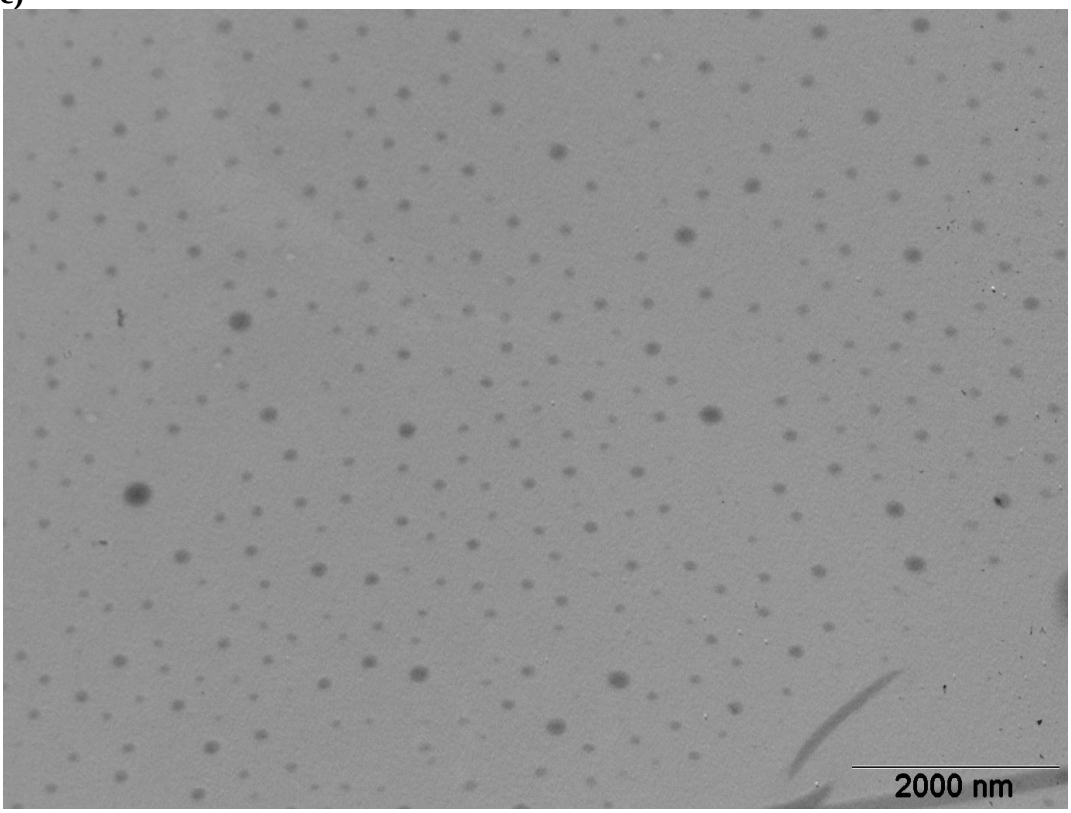


Şekil 5.3.a. Hazırlanan silika nanopartiküllerin çeşitli büyütmelerdeki TEM görüntüleri

b)



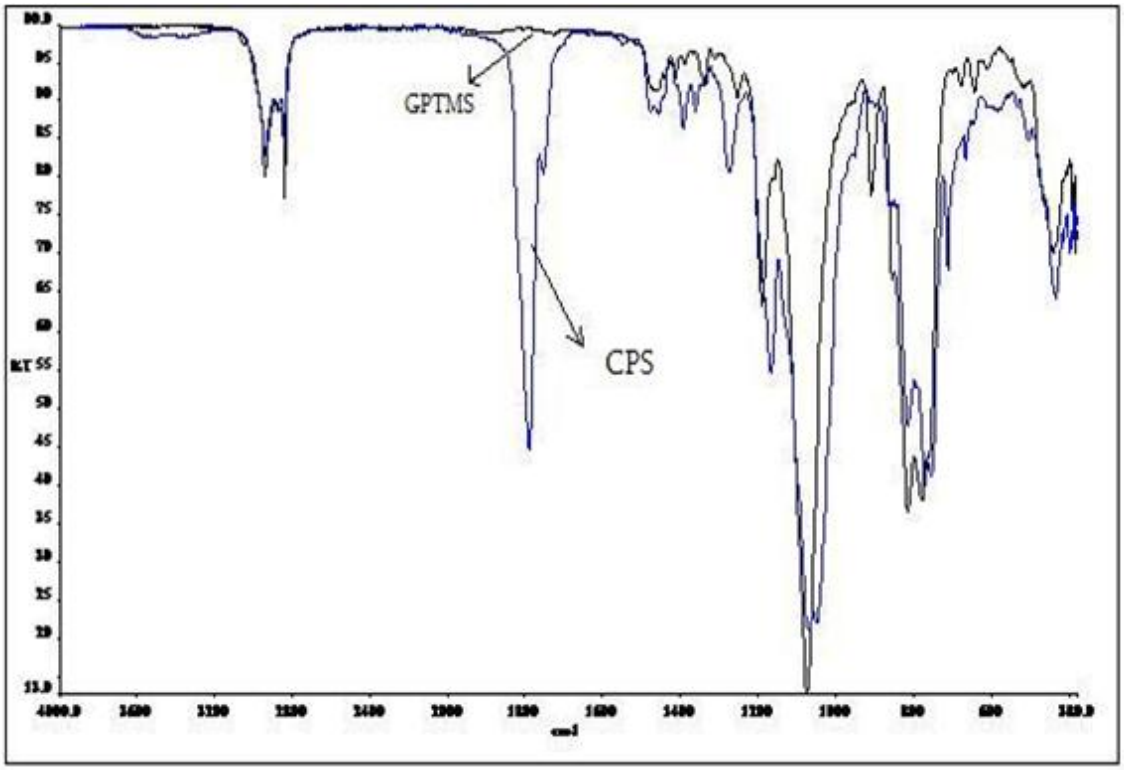
c)



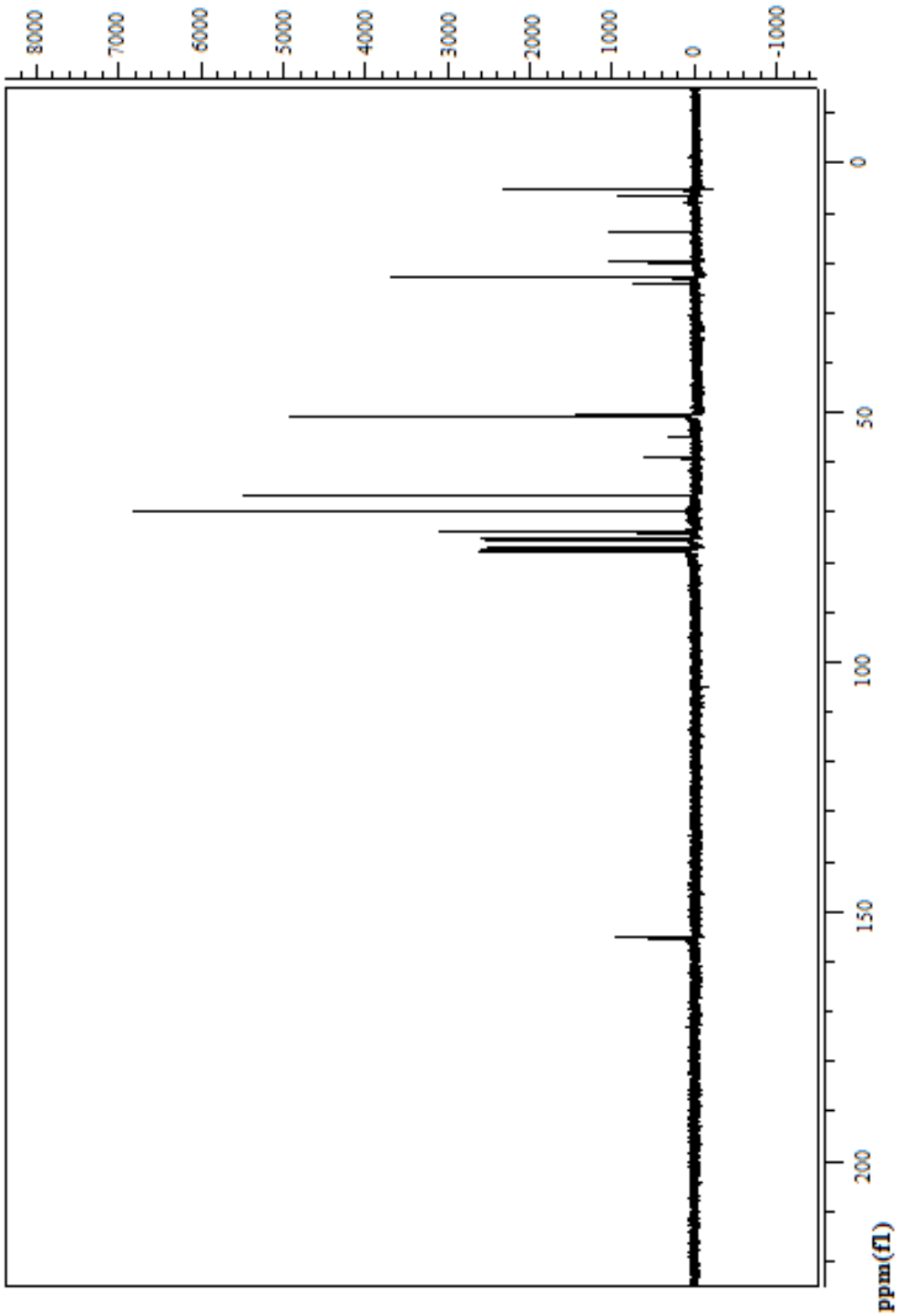
Şekil 5.3.b-c. Hazırlanan silika nanopartiküllerin çeşitli büyütmelerdeki TEM görüntüleri

5.2 Silika Partiküllerin Yüzeyine Siklokarbonat Modifikasyonun İncelenmesi

Silika partiküllerinin yüzeyine siklokarbonat modifiye etmek için öncelikle GPTMS molekülü karbonatlanarak CPS elde edildi. CPS sentezi FT-IR ve ^{13}C-NMR ile takip edildi. Şekil 5.4.'te gösterilen FT-IR spektrumu incelendiğinde, GPTMS molekülünün spektrumunda 909 cm^{-1} görülen epoksi pikinin kaybolup yerine 1790 cm^{-1} 'de karbonat halkasına ait karbonil pikinin görülmesi ve Şekil 5.5.'te gösterilen ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde 155 ppm civarında karbonat halkasın karbonuna ait pikin görülmesi yapının başarıyla sentezlendiğini gösterdi.

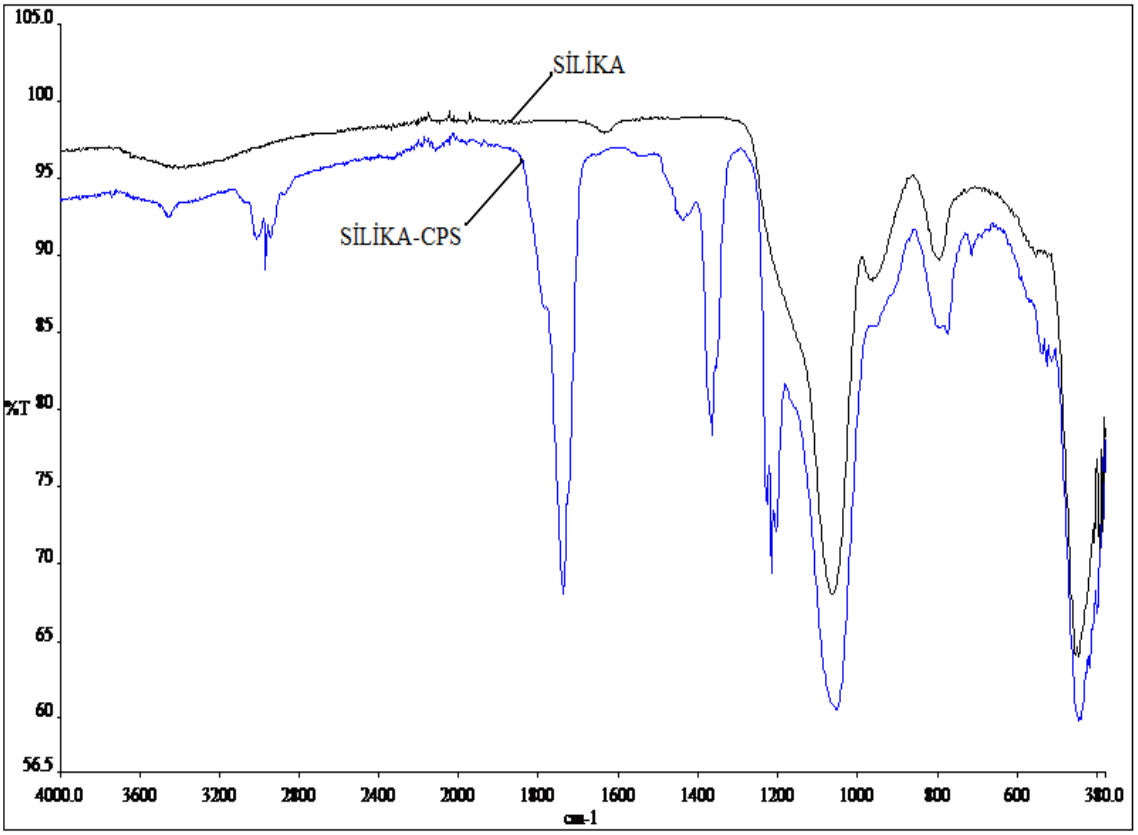


Şekil 5.4. CPS bileşiğine ait FT-IR spektrumu



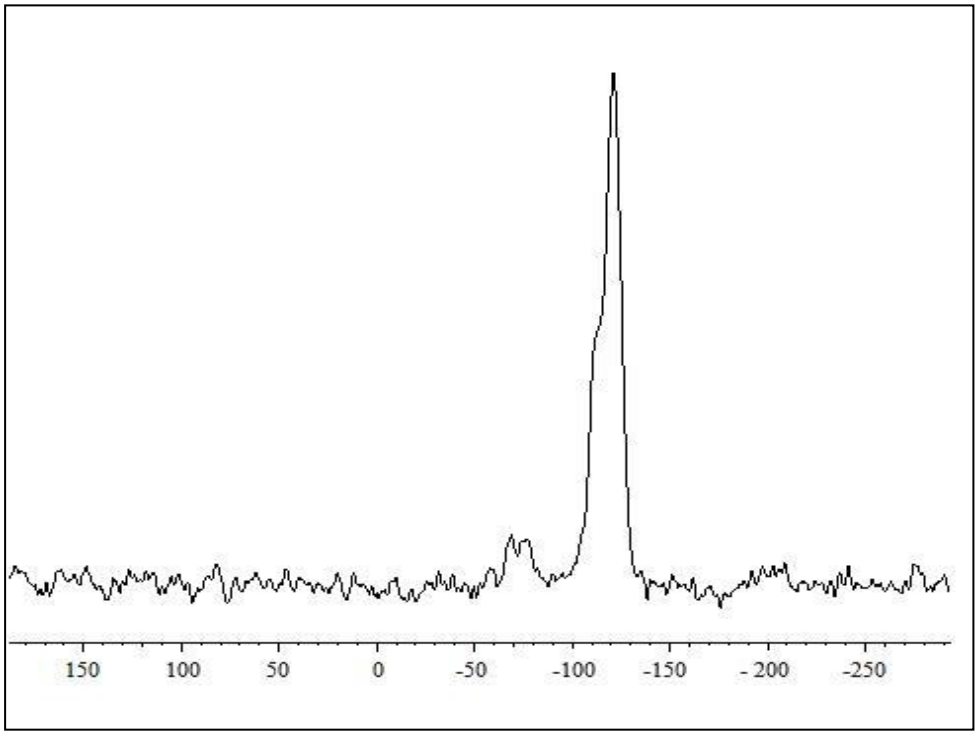
Şekil 5.5. CPS bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumu

Sentezlenen CPS bileşiği ile silika partiküllerinin yüzey modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyonun gerçekleştiği FT-IR ve katı hal CP/MAS ^{29}Si-NMR ile doğrulandı. Modifiye silika partiküllerinin Şekil 5.6.'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1738 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1}' de CPS bileşiğine özgü piklerin görülmesi modifikasyonun başarılı olduğunu gösterdi.



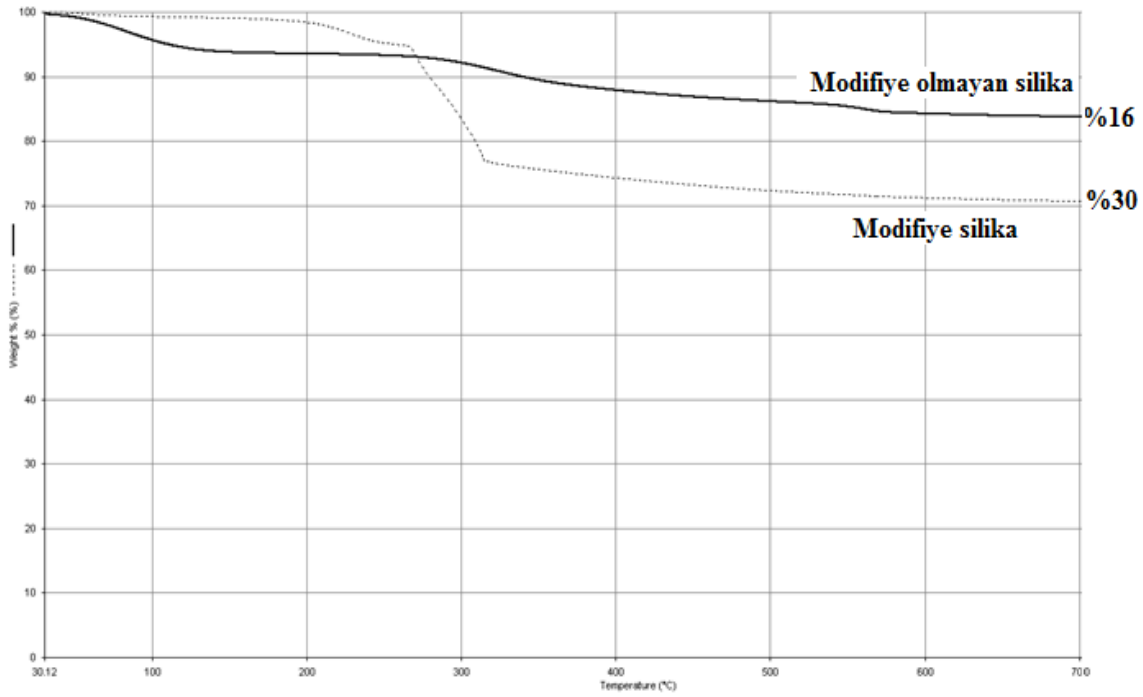
Şekil 5.6. Si-CPS bileşiğine ait FT-IR spektrumu

^{29}Si-NMR'ında, 4 oksijen atomuna bağlı Si atomları -90 ile -110 ppm aralığında görülen Q pikleri vermekte, 3 oksijen atomuna bağlı Si atomları ise -45 ile -70 aralığında görülen T pikleri vermektedir. Silika partikül sentezinde Si kaynağı olarak sadece TMOS kullanılmaktadır, bu yüzden bu partiküllerin ^{29}Si-NMR'ında yalnız Q pikleri gözlenmelidir. Nitekim modifikasyon öncesi silikaya ait spektrumda yalnız Q pikleri görülmektedir. CPS bileşiğinin yapısında bulunan Si atomu, 3 oksijen ve 1 karbon atomuna bağlı olduğundan T pikleri verecektir. Modifikasyon sonrası alınan spektrumda ise -110 ve -120 ppm aralığındaki Q piklerine ek olarak -70 ve -75 ppm aralığında 2 adet T pikinin çıkması CPS bileşiğinin silika partiküllerine kovalent bağlandığını göstermektedir. (Şekil 5.7) (Davis vd., 2003, Zhang vd., 2006, Fasce vd., 2005, Kao vd., 2005)



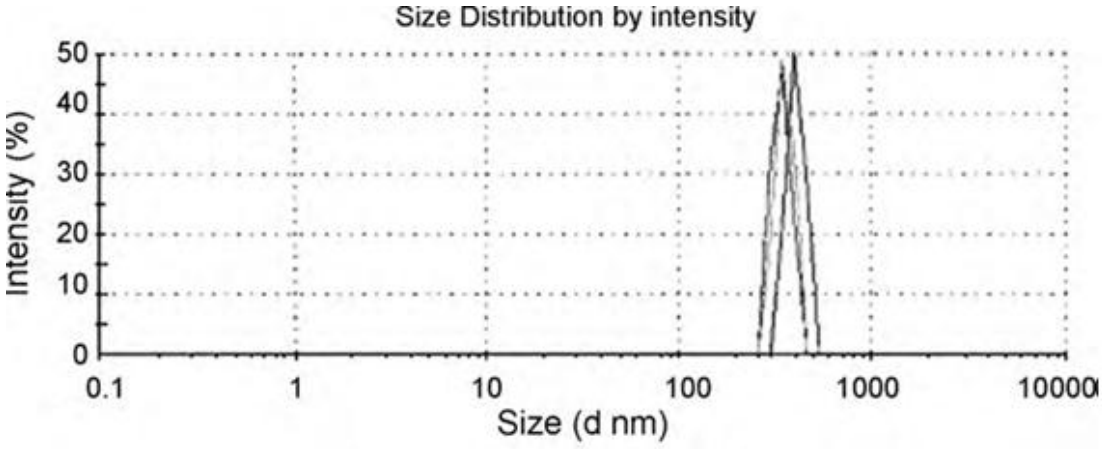
Şekil 5.7. Si-CPS bileşiğine ait ^{29}Si-NMR spektrumu

CPS bileşiğinin silika partiküllerinin yüzeyine bağlandığını bir başka yolla göstermek için TGA analizi yapıldı. Şekil 5.8.'de modifiye olmuş ve olmamış silika partiküllerine ait TGA eğrileri görülmektedir. Bu eğriler incelendiğinde, modifiye olmuş silika partikülleri yakıldığında %30 kütle kaybına uğrarken modifiye olmamış partiküller ise sadece %16'lık bir kütle kaybına sahiptir. %16'lık kütle kaybı silikaların içinde kalmış nemden, aradaki %14' lük kütle kaybı farkı modifiye olmuş silikaların üzerindeki organik kısımdan ve geri kalan %70'lik kütle ise silisyum dioksitten ileri gelmektedir.



Şekil 5.8. Modifiye olmuş ve olmamış silika partiküllerine ait TGA spektrumu

CPS modifiye silika partiküllerinin ortalama boyutlarını ölçmek için dinamik ışık saçılım spektrometresi (DLS) kullanıldı. Ölçüm sonuçları, modifiye silika partiküllerin boyutunun 402 nm ve polidispersite katsayısının (PDI) 0.74 olduğunu göstermektedir. (Şekil 5.9.). PDI, dağılım homojenliğinin bir ölçüsüdür ve 0 ila 1 arasında değer alır. 0'a yakın değerler homojen bir dağılım gösterirken, 0.3'ten yüksek değerler yüksek heterojenlik sergilemektedir. Dolayısıyla 0.74 gibi yüksek bir PDI değeri, partikül boyutunun oldukça değişken olduğunu göstermektedir. Partikül boyutu için 402 nm gibi yüksek bir değer modifikasyon sonucu partiküllerin büyümesinden kaynaklanmaktadır. Bu büyüme, aralarında meydana gelen fiziksel bağlanma sonucu partiküllerin topaklanmalarından ileri gelmektedir. Silika partikülleri ile matrix arasındaki kovalent bağlanma, kaplamadaki çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için çok önemli bir faktör olmasına rağmen, maalesef partiküllerin birleşerek topaklanmasına da yol açmaktadır.

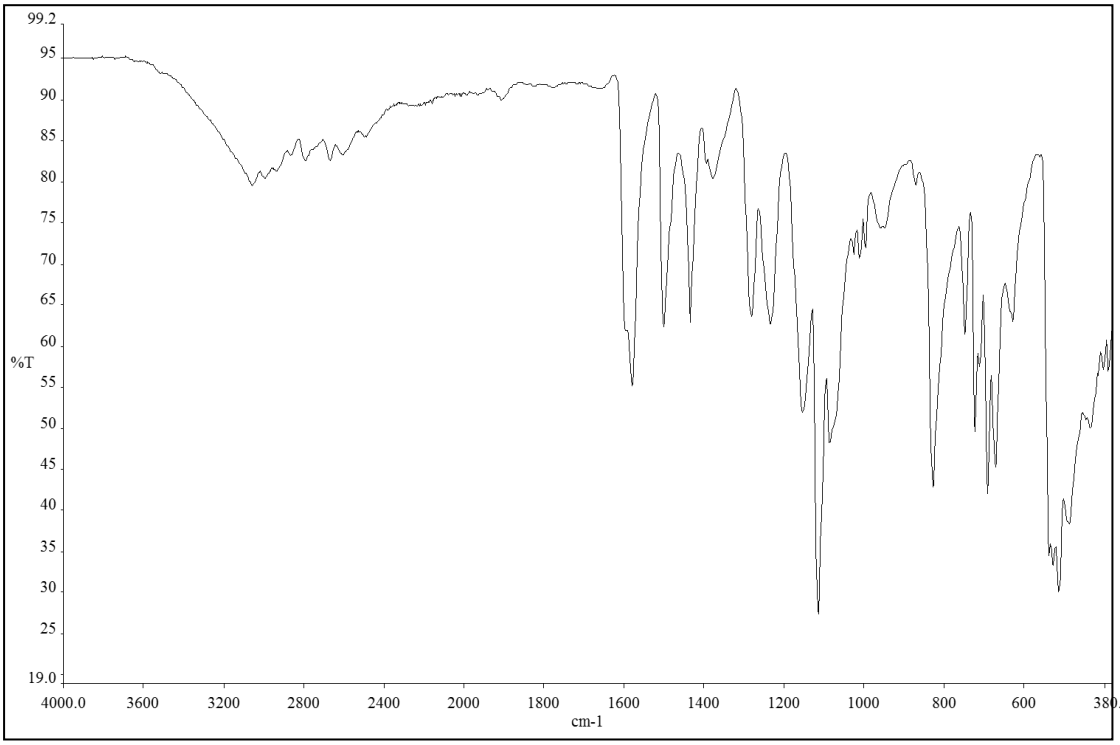


Şekil 5.9. Modifiye olmuş silika partiküllerine ait DLS sonucu

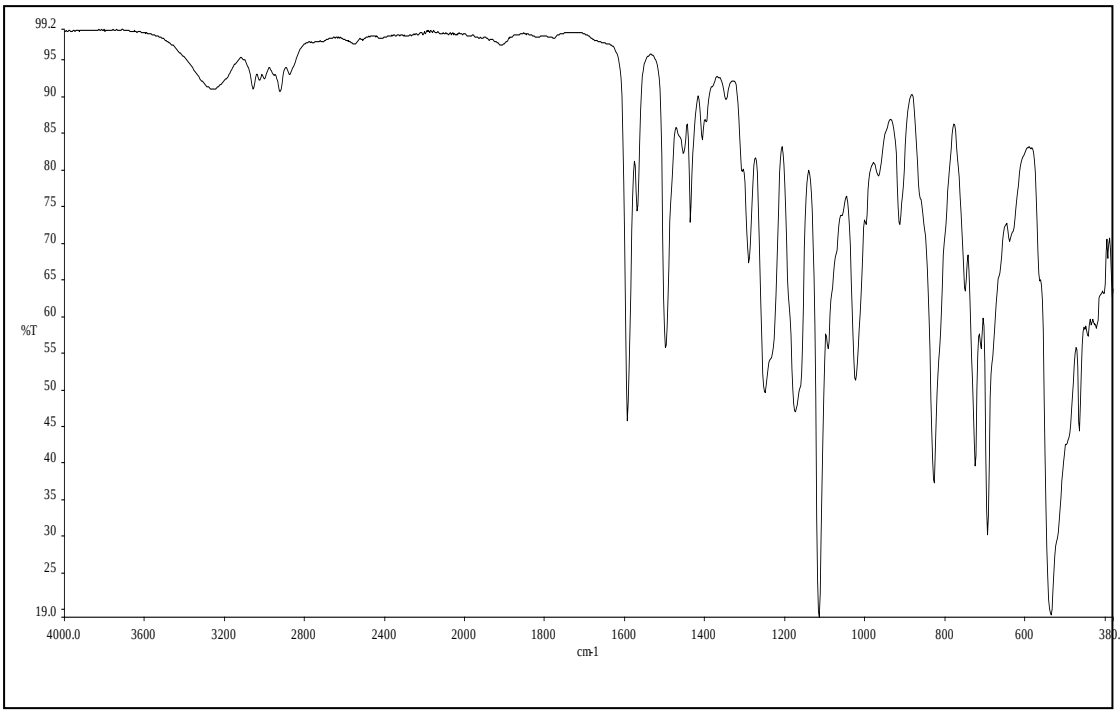
5.3. (4-glisidiloksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi (BGPPO)

BGPPO bileşiği, BHPPO bileşiğinden yola çıkılarak hazırlanmıştır. BHPPO bileşiği ise grignard reaksiyonu ile BFPPO bileşiğini elde ettikten sonra KOH ile hidroliz sonucu sentezlendi. Sentezlenen bileşikler FT-IR ile karakterize edildi. Şekil 5.10'da gösterilen FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3100 cm^{-1} dolaylarında yayvan hidroksil pikinin görülmesi BFPPO'in hidroliz olduğunu göstermektedir. Şekil 5.11.'de görülen BGPPO'e ait spektrumda ise 914.6 cm^{-1}'deki pik epoksi halkasının varlığını işaret eder. 3300 cm^{-1}'de görülen hidroksil piki ise epoksi halkasının kısmen

açılmasından ve ekstraksiyon sonrasında bileşiğin içinde kalmış olabilecek nemden kaynaklanmaktadır.



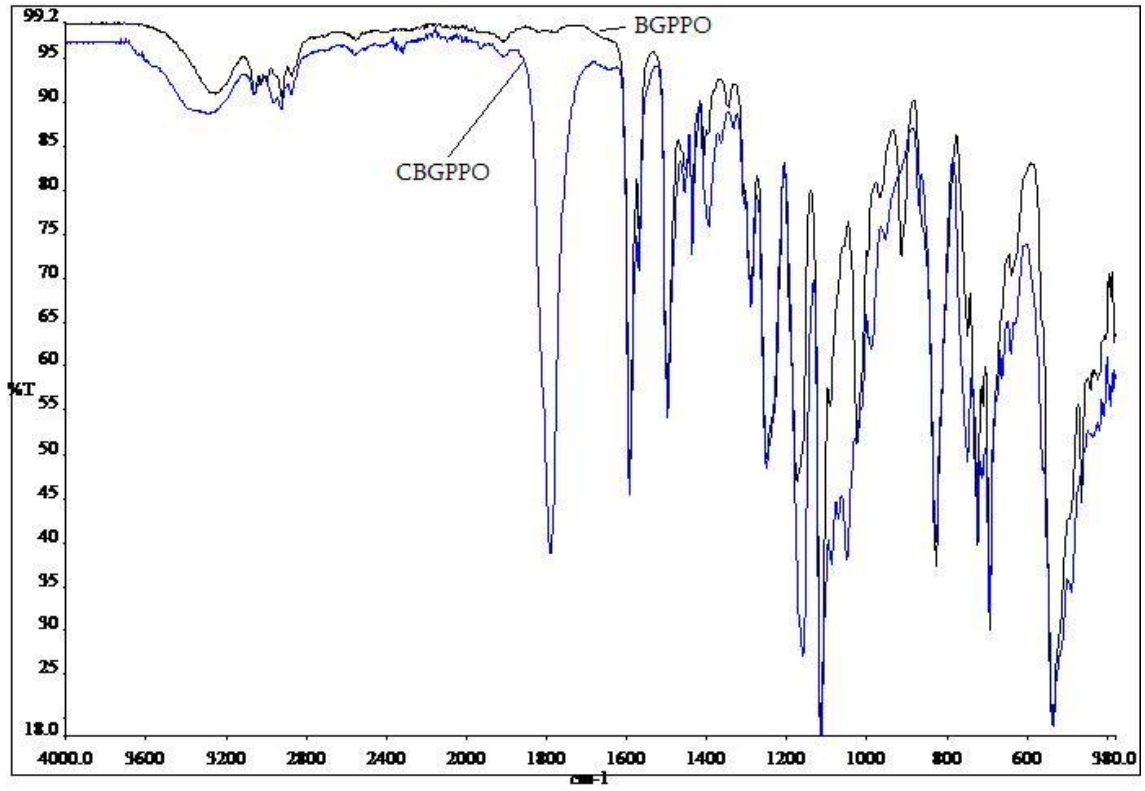
Şekil 5.10. BHPPO bileşiğine ait FT-IR spektrumu



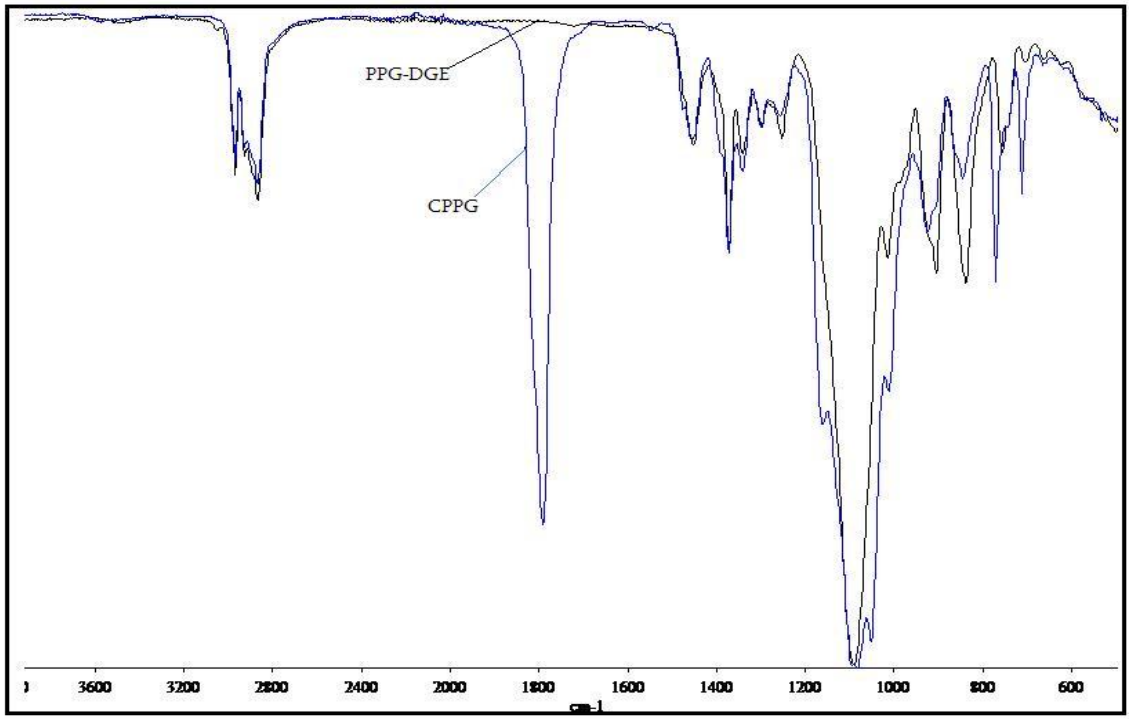
Şekil 5.11. BGPPO bileşiğine ait FT-IR spektrumu

5.4. Epoksi Reçinelerinin Karbonatlama Reaksiyonlarının Karakterizasyonu

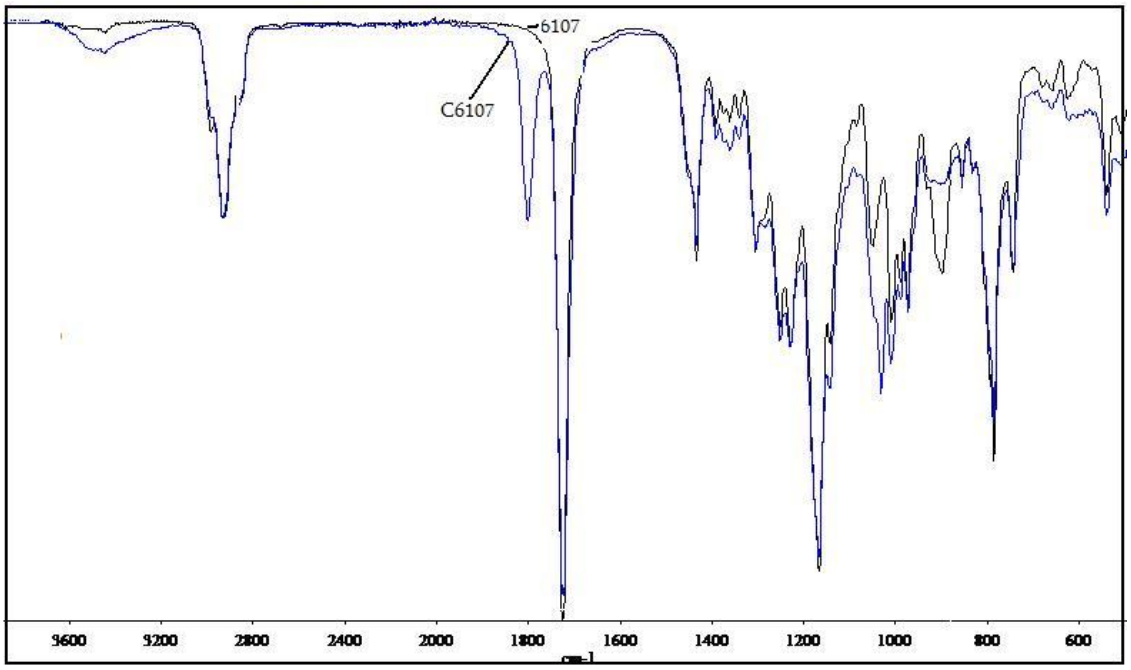
Epoksi reçinelerinin karbonatlanmaları süper kritik şartlarda gerçekleştirildi. Reaksiyonları takip etmek için FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Karbonatlanmış reçinelere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 1790 cm^{-1} dolaylarında karbonata ait karbonil pikinin görülüp, epoksi halkasına ait 914 cm^{-1} dolaylarındaki pikin kaybolması tüm epoksilerin siklik karbonat halkasına dönüştüğünü gösterdi. (Şekil 5.12., 5.13. ve 5.14.)



Şekil 5.12. CBGPPO bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.13. CPPG bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. CCAE bileşiğine ait FT-IR spektrumu

5.5. Si-CPS Partikülleriyle Hazırlanan Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplama ve Serbest Filmlerinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, kaplama özelliklerine hem silikanın etkisini hem de fosfin oksit yapısının etkisini incelemek için iki farklı formülasyon serisi hazırlandı. Birinci seride, silikanın etkisini incelemek için CCAE-CPPG reçine oranı ağırlıkça yüzde 50:50 olarak tutularak silika partiküllerin miktarı aşamalı olarak arttırıldı. İkinci seride ise fosfin oksit yapısının etkisini incelemek için %4 silika içeriği sabit tutularak CCAE-CPPG reçine oranları eşit ölçüde azaltılıp yerine azalan miktar kadar CBGPPO reçinesi ilave edildi. Tüm formülasyonlarda, HMDA, izosiyanat içermeyen yöntemle poliüretan/ silika nanokompozitleri termal yolla hazırlamak için sertleştirici ajan olarak kullanıldı.

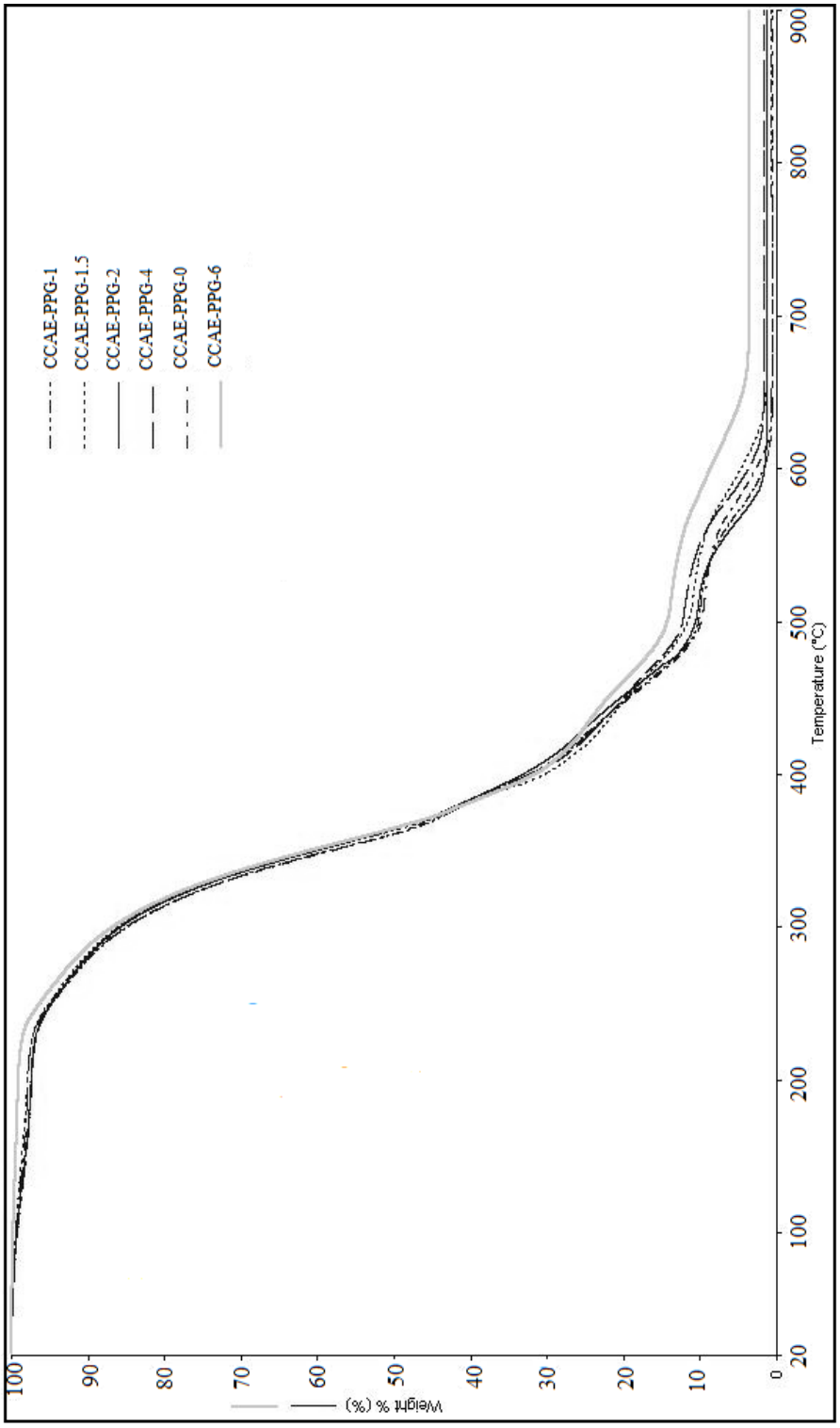
5.5.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Si-CPS partikülleriyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit kaplamaların termal kararlılıkları TGA ile incelendi. Tablo 5.1'deki TGA analizi değerlendirmelerine bakıldığında bütün formülasyonların 198 ile 242 °C civarında filmlerin içinde kalmış olabilecek etanol, silikanın nemi ve stokiyometrik miktardan %25 fazlası alınan aşırı HMDA gibi uçucu parçalanma ürünlerinin çıkışından kaynaklanan %5'lik bir kütle kaybına uğradıkları görülmektedir. Fosfin oksit esaslı karbonat reçinesi içeren ve içermeyen poliüretan-silika nanokompozitlerin TGA analizlerinden elde edilen termogramlarına bakıldığında (Şekil 5.15. ve 5.16.) üç aşamalı parçalanma görülmektedir. Silika içermeyen örnekte (CCAE-PPG-0), maksimum kütle kaybının 350°C' civarında gerçekleştiği, 455°C deki ikinci kütle kaybının ardından 564°C de son kütle kaybıyla polimer iskeletinin parçalandığı belirlendi. Silika içeriğinin artmasıyla ikinci ve üçüncü kütle kaybı sıcaklıklarında belirgin bir artış görüldü. Özellikle %6 silika içeren örnek (CCAE-PPG-0) maximum değere (612°C) ulaştı. Silika içeriğinin artmasıyla kül yüzdeleri de artış gösterdi. Fosfin oksit içeren reçinenin kaplama formülasyonuna katılmasıyla poliüretan nanokompozit malzemelerin maximum ve ikinci kütle kayıpları film üzerinde oksijen ile teması kesen camsı tabakanın oluşmasından dolayı beklenildiği gibi daha düşük sıcaklıkta gerçekleşti. Diğer yandan son kütle kaybı sıcaklığında ve kül miktarında belirgin bir artış oldu. Bu özellik fosfin

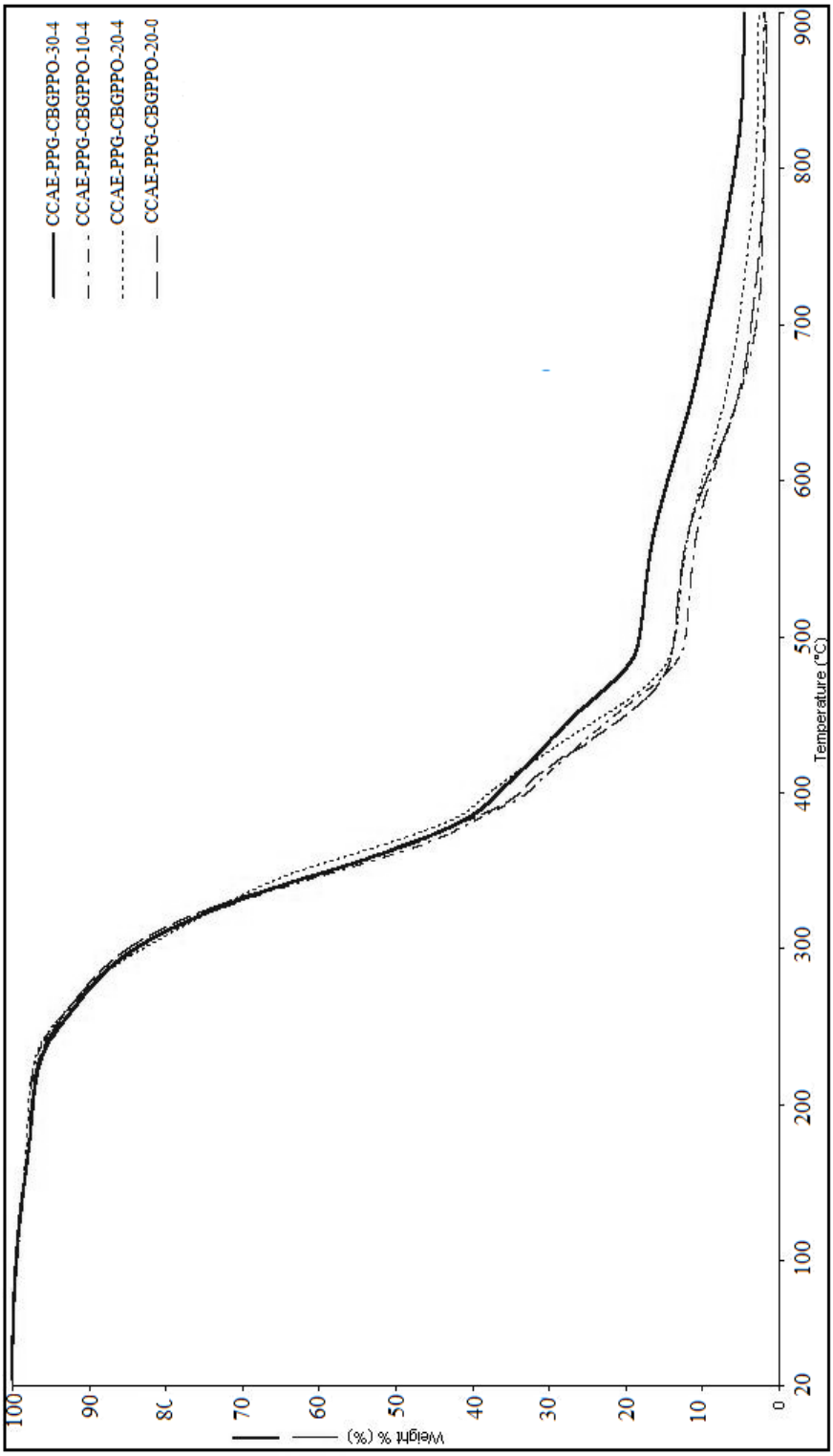
oksitlerin klasik yanma geciktirici özelliğidir. Fosfin oksit içeren karbonat reçinesinin oranı %30'a çıkarıldığında, son kütle kaybının 582°C den 657°C'ye çıkması ve ayrıca kül miktarının da % 1.7'den % 4.5'a çıkması kaplamanın yanmazlığının ve termal kararlılığının arttığını gösterdi.

Tablo 5.1. Si-CPS partikülleri ile hazırlanan filmlerin TGA analiz sonuçları

	%5 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	İkinci Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Üçüncü Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kül Miktarı (%)
CCAE-PPG-0	205	351	455	564	0.6
CCAE-PPG-1	210	353	460	572	0.7
CCAE-PPG-1.5	230	354	470	586	1.2
CCAE-PPG-2	214	353	467	574	1.3
CCAE-PPG-4	198	355	465	582	1.7
CCAE-PPG-6	242	355	465	612	3.5
CCAE-PPG-BGPPFO-10-4	225	335	428	600	2.1
CCAE-PPG-BGPPFO-20-4	233	339	435	633	2.8
CCAE-PPG-BGPPFO-30-4	210	339	441	657	4.4
CCAE-PPG-BGPPFO-20-0	210	357	439	621	1.7



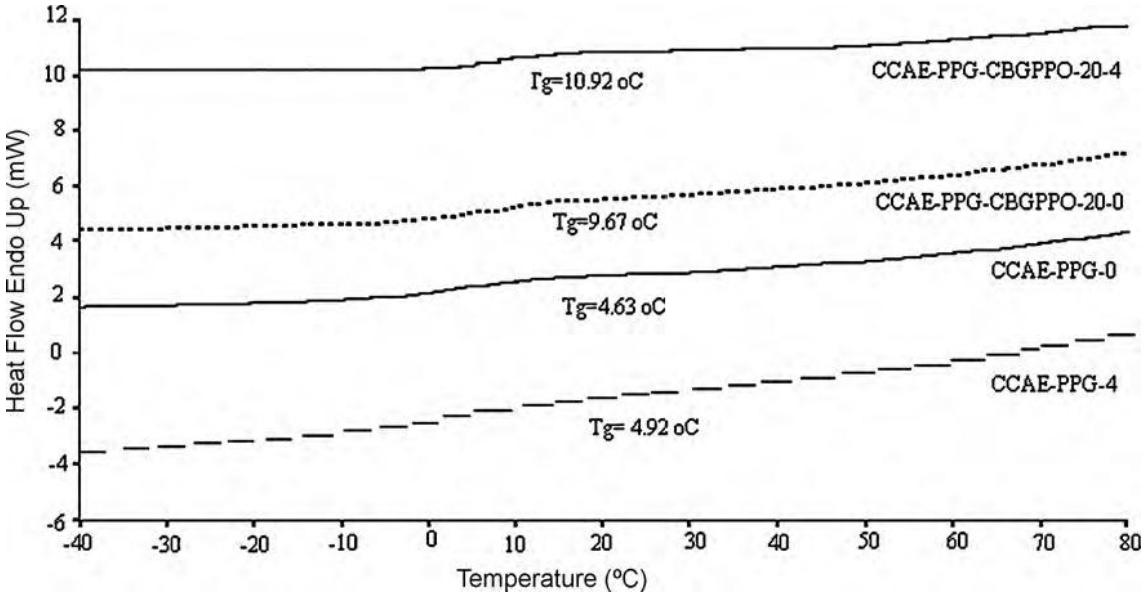
Şekil 5.15. CCAE-PPG içeren örneklere ait TGA eğrileri



Şekil 5.16. CBGPPO reçinesi içeren örneklere ait TGA eğrileri

5.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Poliüretan/silika nanokompozitlerin termal davranışları DSC analizi ile incelendi. Şekil 5.17.'de gösterilen DSC termogramlarında, silika ilavesinin Tg değerlerine önemli bir etki yapmadığı ama fosfin oksit içeren reçinenin ilavesinin Tg değerini 5-6 °C yükselttiği görülmektedir. Ayrıca tüm formülasyonlarda tek bir Tg görülmesi üç reçinenin homojen bir şekilde karıştığını gösterdi.



Şekil 5.17. Si-CPS partikülleri ile hazırlanan hibrit filmlerin DSC eğrileri

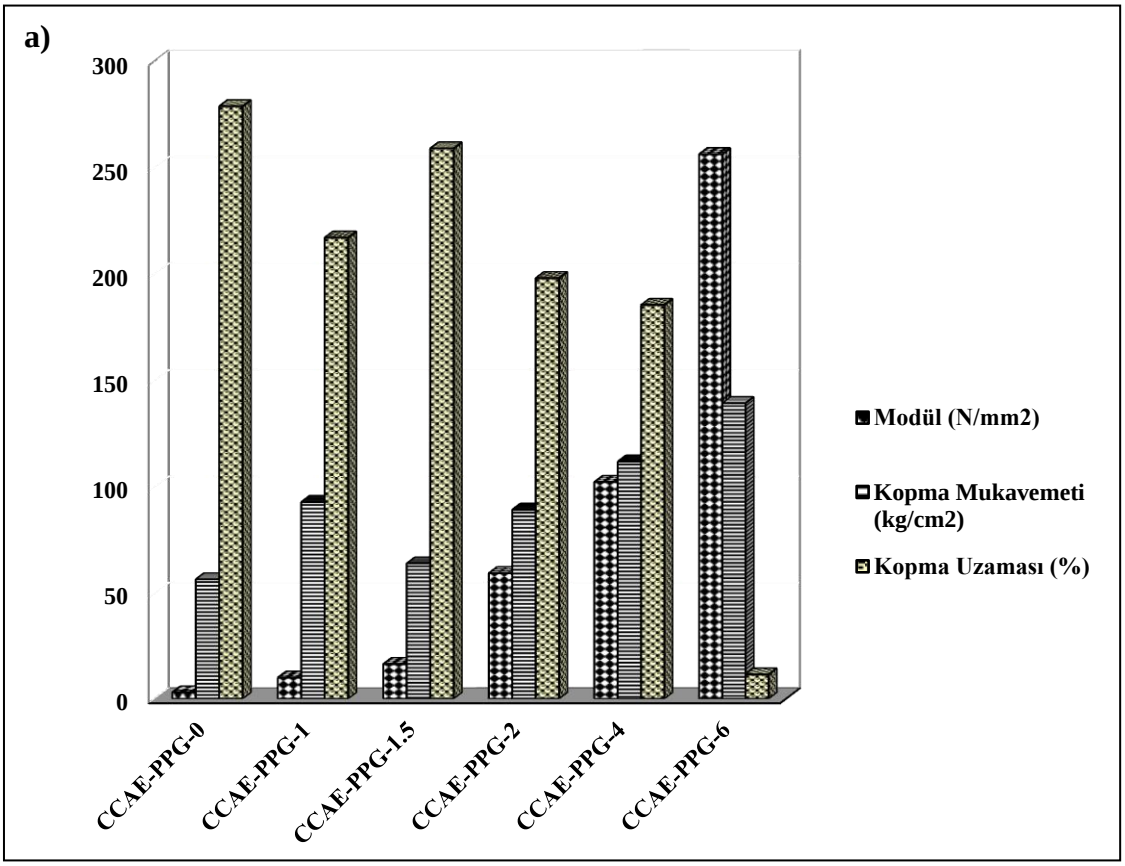
5.5.3 Çekme-Kopma Testi

Serbest filmlerin mekanik özelliklerini incelemek için çekme-kopma testi uygulandı. Modül, kopma mukavemeti ve kopma uzaması sonuçları Tablo 5.2.'de ve grafikleri ise şekil 5.18.'de görülmektedir. Silika içeriğinin artması ile modül 3.0 N/mm^2'den 256.2 N/mm^2'ye ve kopma mukavemeti 56.5 kg/cm^2'den 139,3 kg/cm^2'ye ulaşırken, kopma uzaması ise %278.7'den % 11.5'e düştü. Bu sonuç, silikanın malzemeyi yüksek mukavemetlere daha dayanıklı hale getirirken aynı zamanda esnekliğini düşürdüğünü gösterdi. Özellikle, %6 silika içeriğine sahip örnekte uzama değeri, silikanın topaklanarak malzemeyi kırılgan hale getirmesinden dolayı çok keskin bir düşüş gösterdi. CBGPPO reçinesinin ilavesiyle kaplamaların modül değerleri dikkat

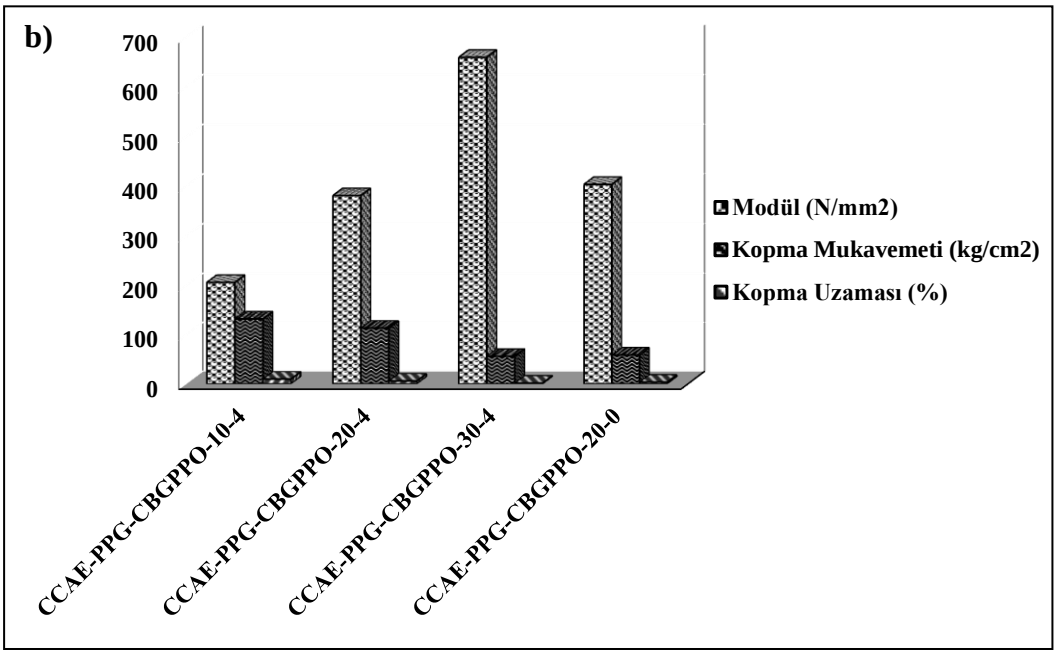
çekici oranda arttı. % 10 fosfin oksit reçinesi oranında kopma mukavemeti ve uzama optimum değere ulaştı fakat miktarın artmasıyla düşme gösterdi. Çünkü aromatik rijit gruplar malzemeyi fazlasıyla sertleştirerek kırılgan hale dönüştürmektedir.

Tablo 5.2. Si-CPS ile hazırlanmış poliüretan/silika filmlerin çekme-kopma test sonuçları

	Modül (N/mm^2)	Kopma Mukavemeti (kg/cm^2)	Kopma Uzaması (%)
CCAE-PPG-0	3,0	56,5	278,7
CCAE-PPG-1	10,0	92,9	217,0
CCAE-PPG-1.5	16,4	64,0	258,9
CCAE-PPG-2	59,4	89,3	198,0
CCAE-PPG-4	102,3	111,9	185,4
CCAE-PPG-6	256,2	139,3	11,5
CCAE-PPG-BGPPFO-10-4	206,8	132,2	9,6
CCAE-PPG-BGPPFO-20-4	381,7	113,5	5,7
CCAE-PPG-BGPPFO-30-4	660,1	55,9	1,4
CCAE-PPG-BGPPFO-20-0	404,4	58,7	3,4



Şekil 5.18.a. Si-CPS partikülleri ile hazırlanan serbest filmlerin çekme kopma grafikleri (Sol-jel miktarının etkisi)



Şekil 5.18.b. Si-CPS partikülleri ile hazırlanan serbest filmlerin çekme kopma grafikleri (CBGPPO miktarının etkisi)

5.5.4. Kaplama testleri

Kaplanmış alüminyum plakalara darbe, bastırma, temas açısı, sertlik ve çapraz kesme gibi performans testleri uygulandı. Sonuçlar Tablo 5.3.'de özetlendi.

Yapılan darbe ve bastırma testlerinde yüzeyde herhangi bir hasara rastlanmadı. Sertlik testi sonuçlarında, salınım sayısının 5-10 defa gibi çok az çıkması kaplama malzemesinin oldukça yumuşak olduğunu gösterdi. Salınım sayısı, silika ve fosfin oksit içeren reçinenin ilavesiyle bir miktar artsa da hala oldukça elastik bir kaplamadır. Çapraz kesme testinde, tüm sonuçların 1 ile gösterilmesi malzemenin yüzeye iyi yapıştığı kanıtladı.

Kaplamaların yüzey özelliklerini incelemek için ayrıca temas açısı ölçüldü. Tablo 5.3'de verilen her bir sonuç 8-10 tane paralel çalışma sonucunun ortalamasıdır. Temas açısı sonuçlarının silika ve fosfin oksit içeren reçinenin ilavesiyle bir miktar artış göstermesi malzemenin hidrofilik özelliğinin az da olsa hidrofobik yöne doğru kaydığını gösterdi.

Tablo 5.3. Si-CPS ile hazırlanmış poliüretan/silika filmlerin çekme-kopma test sonuçları

	Temas Açısı	Basınca	Darbe	Sertlik	Çapraz kesme	Jel yüzdesi
CCAE-PPG-0	31,0	HASAR YOK	HASAR YOK	5	1	95
CCAE-PPG-1	34,0	HASAR YOK	HASAR YOK	6	1	91
CCAE-PPG-1.5	34,4	HASAR YOK	HASAR YOK	6	1	95
CCAE-PPG-2	35,3	HASAR YOK	HASAR YOK	7	1	96
CCAE-PPG-4	36,9	HASAR YOK	HASAR YOK	8	1	95
CCAE-PPG-6	39,3	HASAR YOK	HASAR YOK	9	1	96
CCAE-PPG-BGPPFO-10-4	36,5	HASAR YOK	HASAR YOK	9	1	99
CCAE-PPG-BGPPFO-20-4	37,0	HASAR YOK	HASAR YOK	10	1	99
CCAE-PPG-BGPPFO-30-4	38,5	HASAR YOK	HASAR YOK	10	1	96
CCAE-PPG-BGPPFO-20-0	36,9	HASAR YOK	HASAR YOK	9	1	97

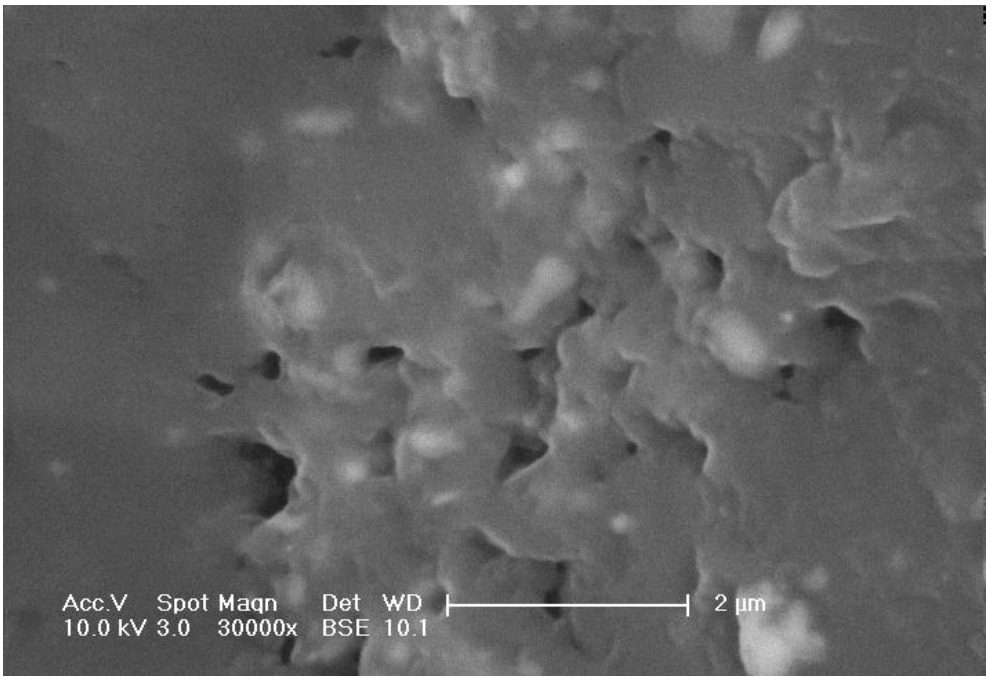
5.5.5. Jelleşme Yüzdesi

Serbest filmlere üç saat boyunca asetonla soxhlet ekstraksiyonu yapılarak jelleşme yüzdesi bulundu. Tablo 5.3.'de görülen sonuçlara göre tüm formülasyonlar %90'ın üzerinde jelleşme gösterdi.

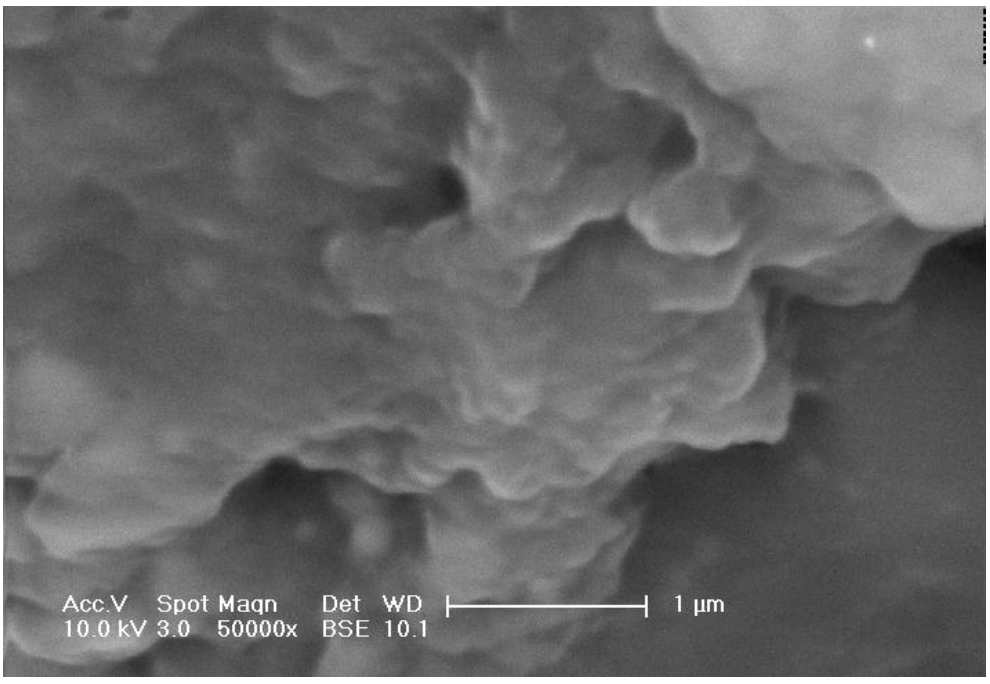
5.5.6. SEM Analizi

Hazırlanan serbest filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için kırık yüzey SEM analizi gerçekleştirildi. %4 modifiye silika partiküller içeren CCAE-PPG esaslı nanokompozit filmlerin SEM analizlerinde "back scattering" metodu kullanılmıştır. Şekil 5.19.'da görüldüğü gibi 30000 ve 50000 kat büyütülen görüntülerde silika tanecikler yüzeyde görülmektedir. Partiküller, yüzeyin elektron demetiyle hasar görmesini engellemek için üç kat altın ile kaplandığından yüzeyde gömülmüş olarak seçilebilmektedir. Topaklanma nedeniyle ortalama partikül boyutu 500 nm civarındadır. Diğer yandan aynı silika içerikli fosfin oksit içeren kaplamalarda Şekil 5.20'de hem "back scattering (BSE)" hem de ''seconder elektron (SE)'' yöntemleriyle görüntü alınmıştır. Görüldüğü gibi fosfin oksit içeren reçine ile dağılmanın daha iyi olmasından dolayı yüzeyde yaklaşık 70 nm boyutlarında tanecikler görülmektedir.

a)

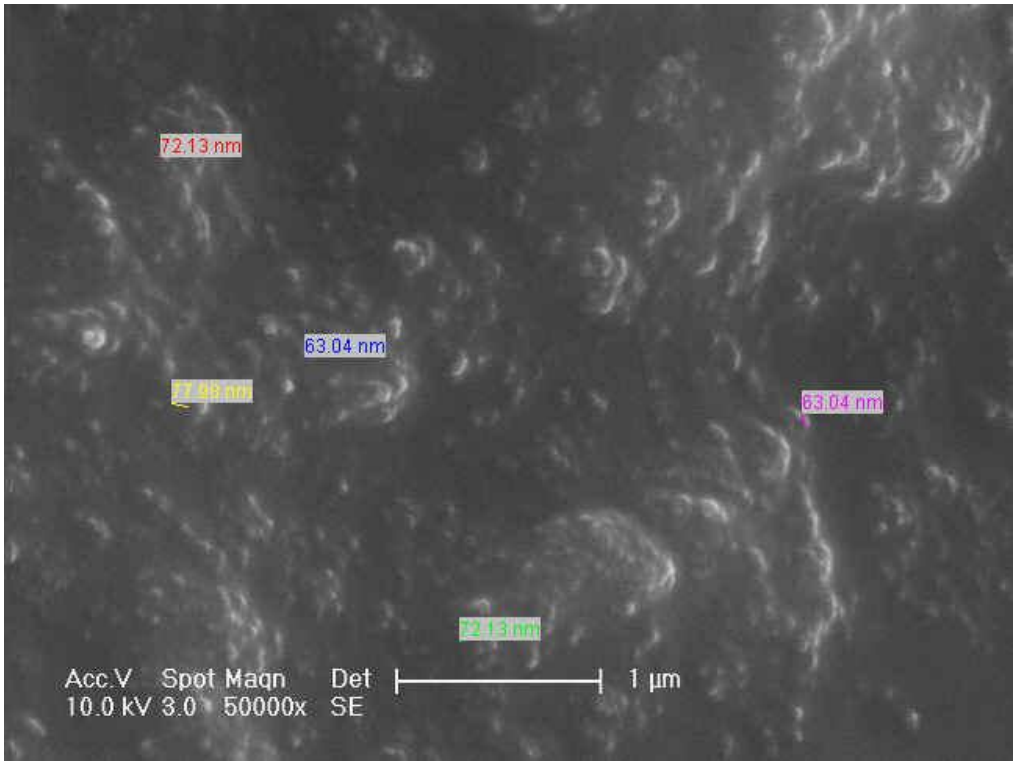


b)

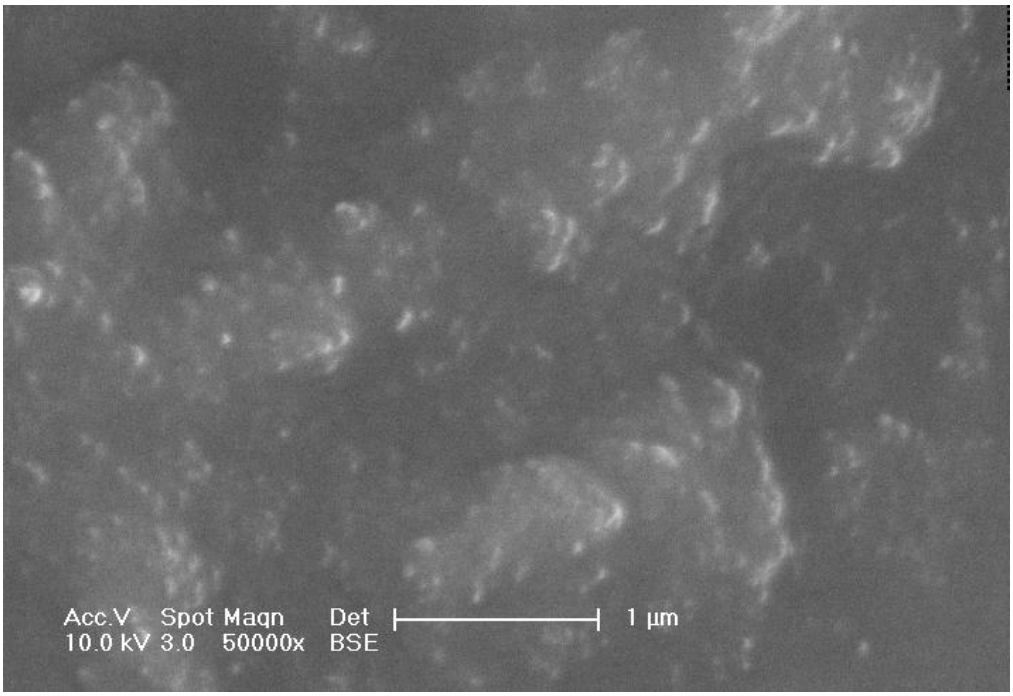


Şekil 5.19. %4 modifiye silika partiküller içeren CCAE-PPG esaslı silika/poliüretan filmlerinin BSE modunda görüntülenmiş SEM mikrografları
a) X30000 büyütme, b)X50000 büyütme

a)



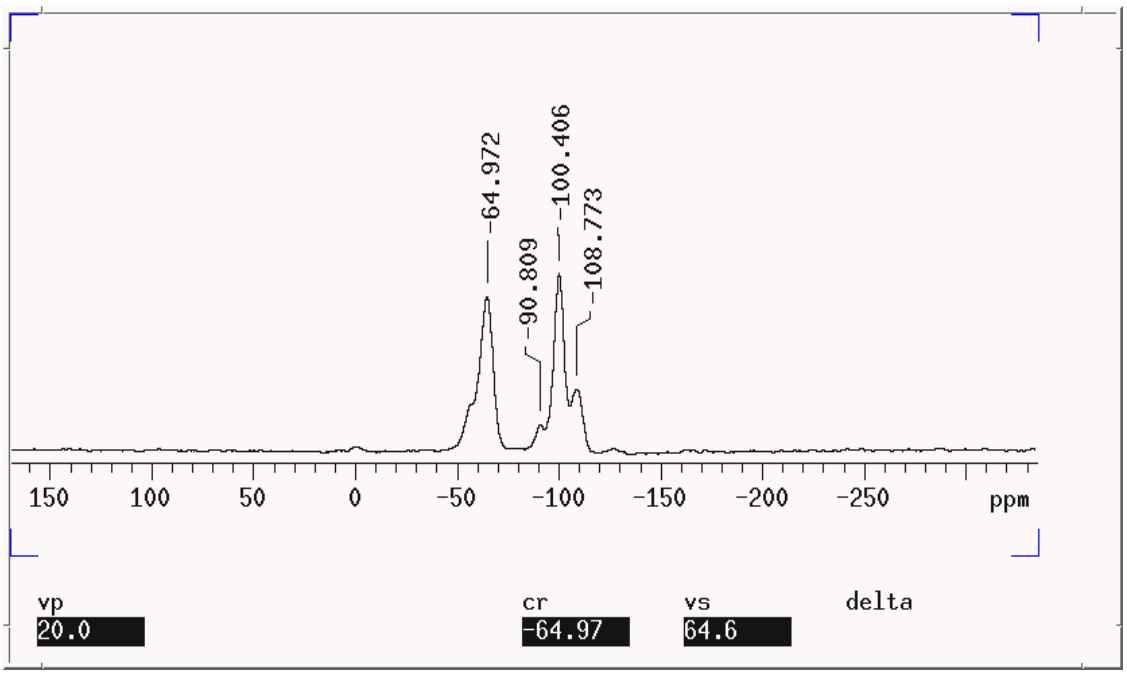
b)



Şekil 5.20. %4 modifiye silika partiküller içeren CCAE-PPG-BGPPFO esaslı silika/poliüretan filmlerinin a) SE ve b) BSE modlarında görüntülenmiş SEM mikrografları

5.6. Hazırlanan Sol-jel karışımın Karekterizasyonu

Sol-jel içindeki silikaların yüzeyine CPS bileşiğinin bağlandığını göstermek için sol-jel formülasyonu 50 °C'de kurutularak katı hal ^{29}Si-NMR spektrumu alındı. ^{29}Si-NMR spektrumu, silika yüzeyindeki silanol grupları ile bağlama ajanı arasında kovalent bağlanmanın gerçekleştiğini gösterdi. Spektrumda T bölgesinde görülen pikler, trialkoksi silan (CPS) bileşiğinin Si atomlarından, Q bölgesinde görülen pikler ise TMOS bileşiğine ait Si atomlarından kaynaklanmaktadır. -108, -100 ve -90 ppm'de görülen pikler sırasıyla Q^4, Q^3 ve Q^2 türünün sinyalidir. Oysa -64 ppm'de görülen pik ise R-Si(O-Si) bağından ileri gelen T^3 türünün sinyaline aittir. (Davis vd., 2003, Zhang vd., 2006, Fasce vd., 2005, Kao vd., 2005)



Şekil 5.21. Sol-jel formülasyonuna ait katı hal ^{29}Si-NMR spektrumu

5.7. Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/silika Nanokompozit Kaplama ve Serbest Filmlerinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, hem silikanın hem de fosfin oksit yapısının etkisini incelemek için sekiz farklı formülasyon hazırlandı. Önceki çalışmalarda silika partiküllerin topaklanmasından dolayı bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak formülasyonlara

silika içeriği kazandırıldı. CBGPPO reçinesi hem malzemenin yanmazlığını, hem de silika partiküllerinin organik polimer içinde dağılımını arttırmak için kullanıldı. Malzemeye esneklik kazandırmak için bu çalışmada da CPPG reçinesi tercih edildi. Öncelikle %20 sol-jel içeren ve içermeyen formülasyonlarda fosfin oksit içeren reçinenin miktarı artarken CPPG reçinesinin miktarı aynı oranda azaltılarak fosfin oksit yapısının etkisi incelendi. Sol-jel ilavesinin etkisini görmek için ise CPPG(75)-CBGPPO(25) reçine oranı sabit tutularak sol-jel içeriği %5 ile %20 arasında olan formülasyonlar hazırlandı. HMDA yine sertleştirici ajan kullanılarak termal yolla nanokompozit filmler hazırlandı.

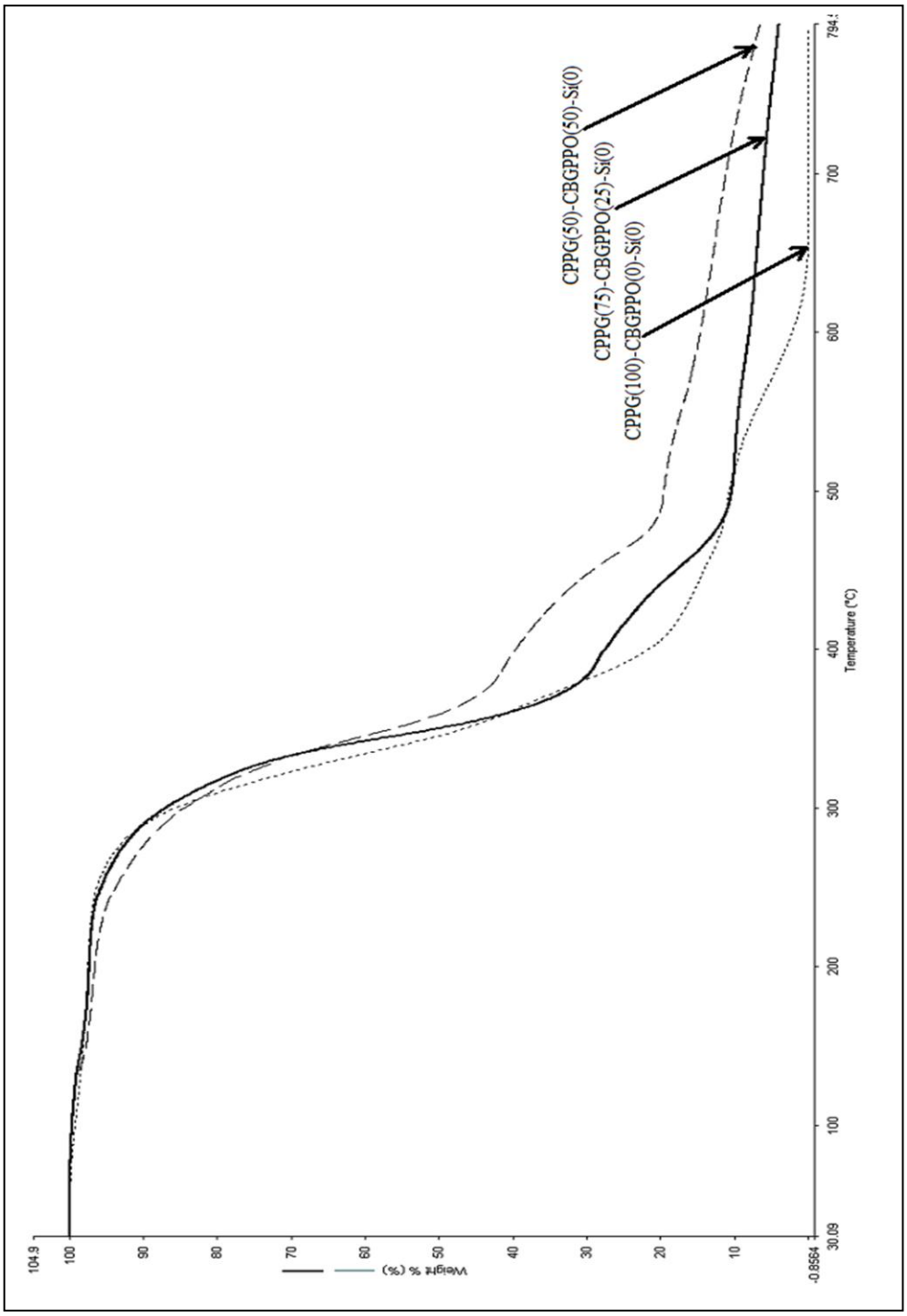
5.7.1. TGA Analizi

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit kaplamaların termal kararlılıkları TGA ile incelendi. Tablo 5.4.'deki TGA değerlendirmelerine bakıldığında bütün formülasyonların 197 ile 203 °C civarında %5'lik bir kütle kaybına uğradıkları görülmektedir. Bu kütle kaybı, filmlerin içinde kalmış olabilen metanolden, silikanın neminden ve stokiyometrik miktardan %25 fazlası alınan HMDA gibi uçucu bileşiklerden kaynaklanmış olabilir.

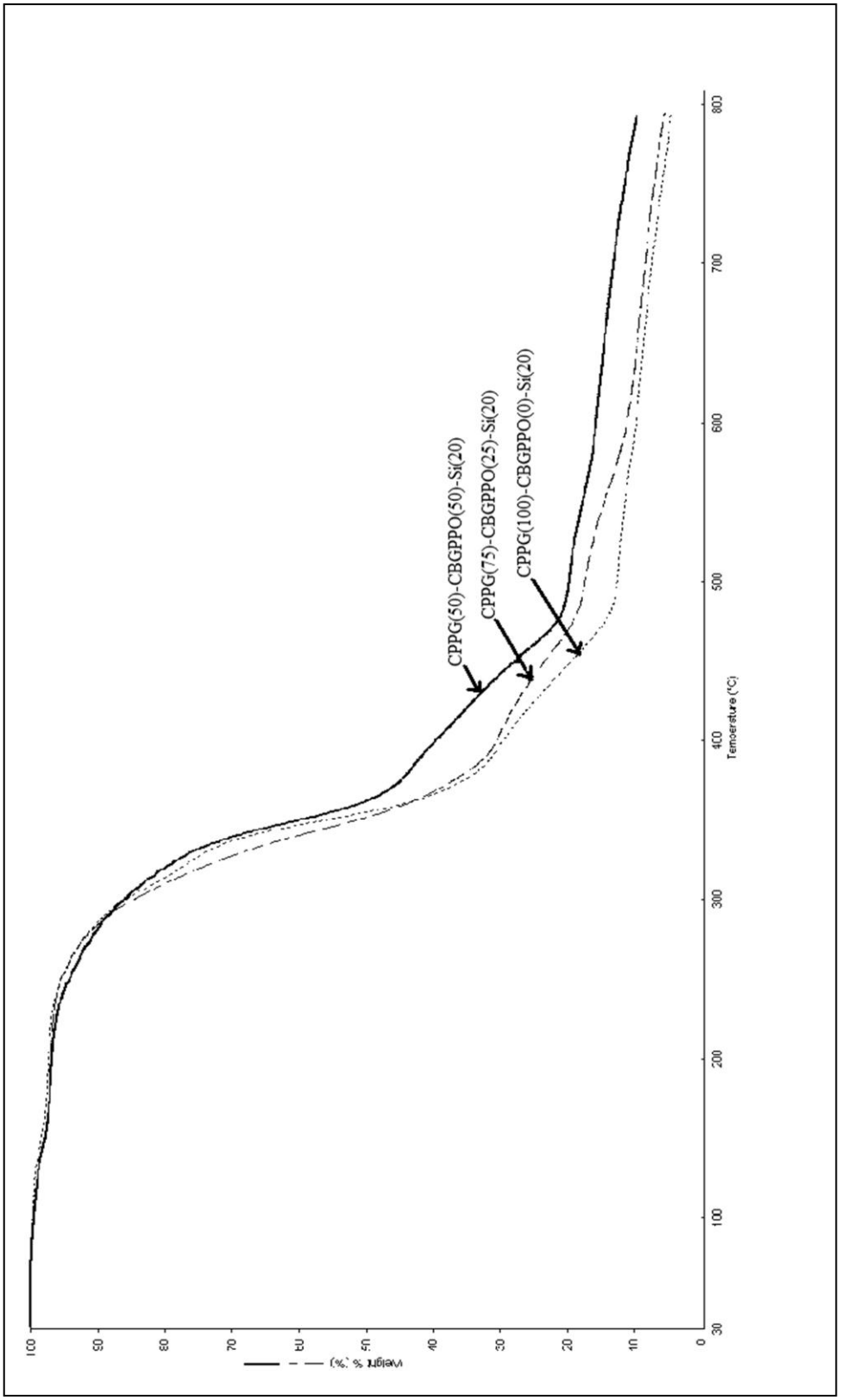
TGA analizlerinde en göze çarpan sonuç fosfin oksit içeren reçinenin ve sol-jelin ilavesiyle üçüncü kütle kaybı ve kül yüzdelerinde bir artış olmaktadır. Hiç sol-jel ve fosfin oksitli reçine içermeyen filmler nerdeyse hiç kül bırakmadan 569 °C'de parçalanırken, CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20) kodlu örnek % 10'a yakın kül bırakarak 716 °C'de parçalanmaktadır. Bu da bize malzemenin sol-jel ve fosfor ilavesiyle termal dayanımının ve yanmazlığının arttığını göstermektedir.

Table 5.4. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA analiz sonuçları

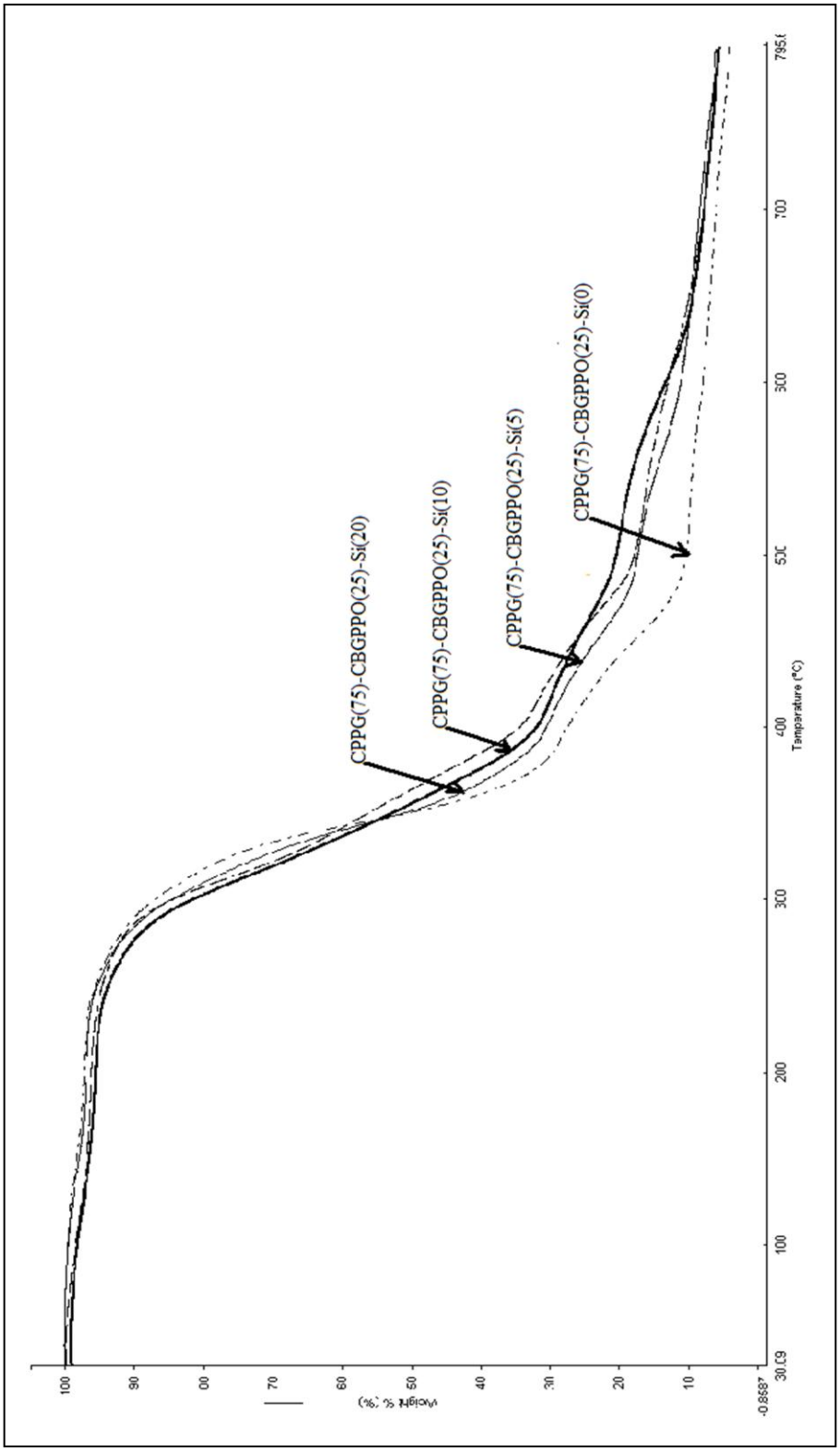
	%5 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	İkinci Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Üçüncü Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kül Miktarı (%)
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(0)	197	331	-	569	0.0
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(0)	200	342	441	630	4.0
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(0)	201	336	443	627	6.6
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(20)	203	346	441	643	4.6
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(20)	198	337	443	713	5.5
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20)	183	340	432	716	9.6
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(10)	147	332	450	706	6.4
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(5)	134	334	453	687	6.3



Şekil 5.22.a. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA grafikleri (Sol-jel içermeyen örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi)



Şekil 5.22.b. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA grafikleri (%20 sol-jel içeren örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi)



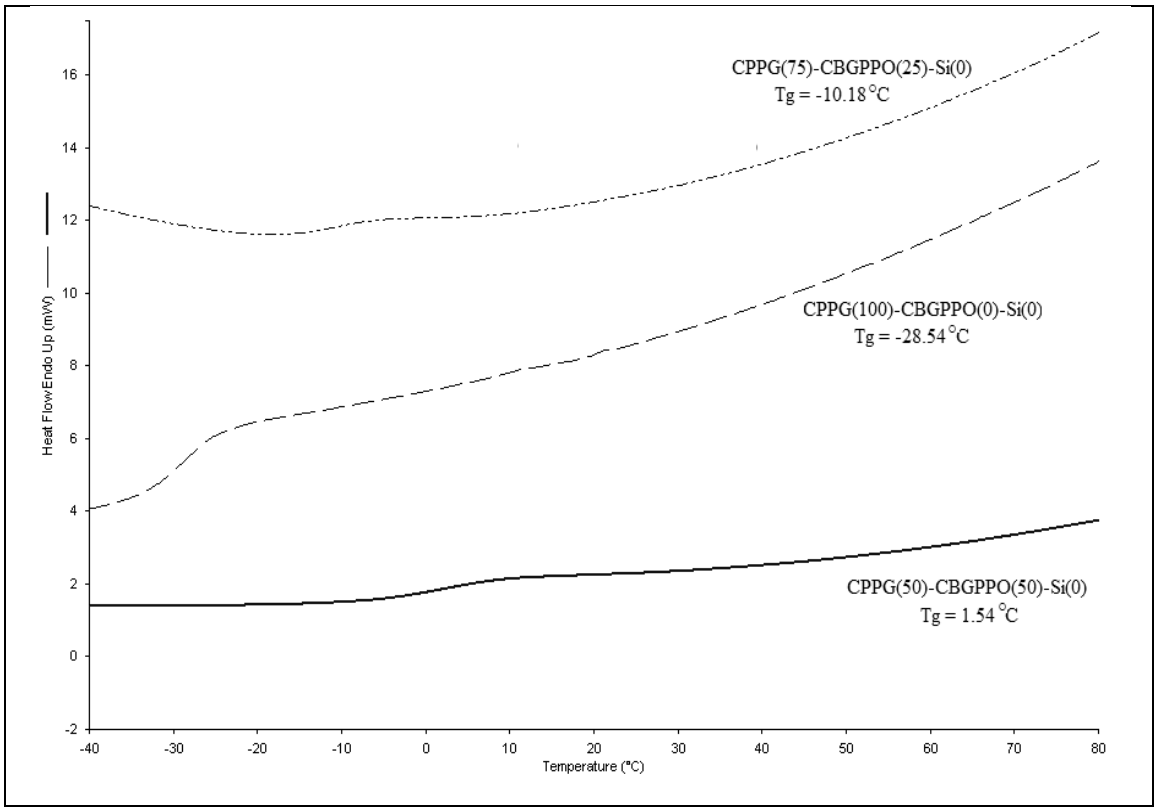
Şekil 5.22.c. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin TGA grafikleri (%25 BGPPO içeren örneklerde sol-jel miktarının etkisi

5.7.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

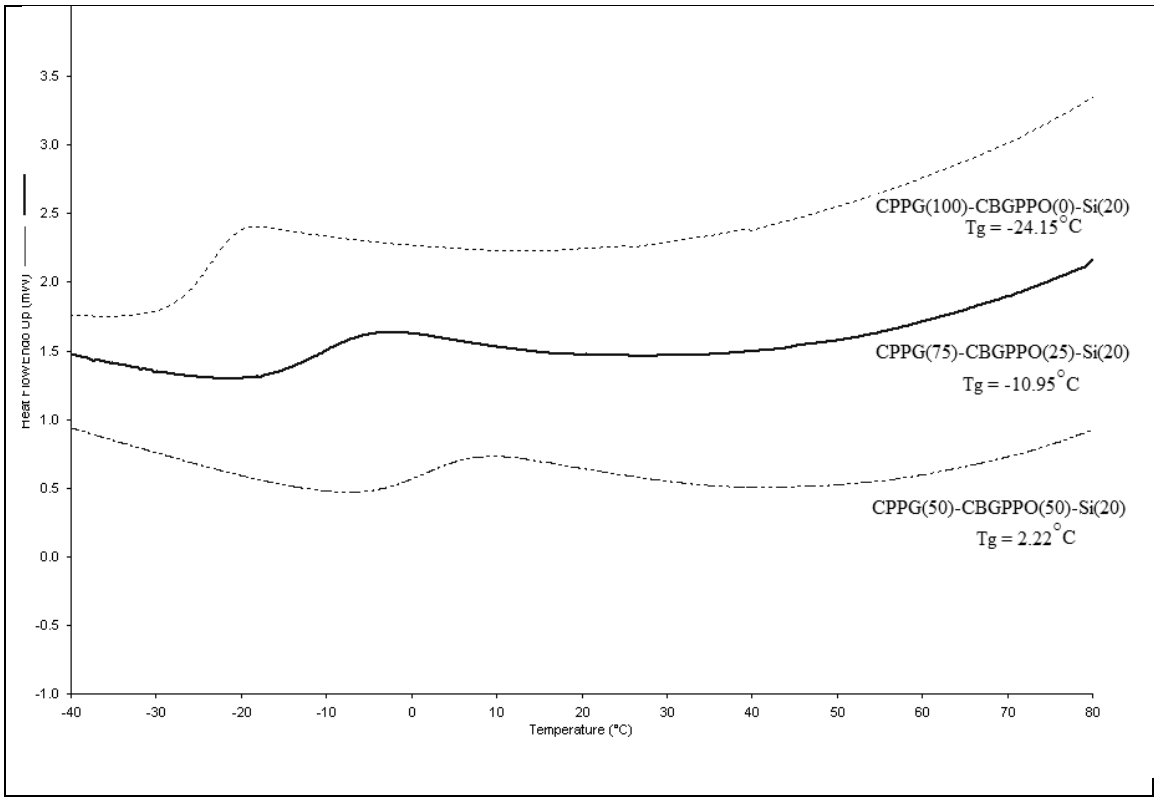
Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC sonuçları Tablo 5.5.'te özetlendi. Sol-jel ilavesinin malzemenin Tg değerlerine önemli bir katkısı olmazken değişik miktarlardaki fosfin oksit reçinesinin ilavesi Tg değerini -28.5 °C'den 2.2 °C'ye yükseltti. Daha önceki çalışmada da belirtildiği gibi, hacimli aril fosfin oksit gruplarının ilavesi reçinelerin dönme bariyerlerini arttırdığından polimerlerin Tg değerlerini de yükseltmektedir. Ayrıca tüm formülasyonlarda tek bir Tg görülmesi iki reçinenin homojen bir şekilde karıştığını gösterdi.

Tablo 5.5. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC sonuçları

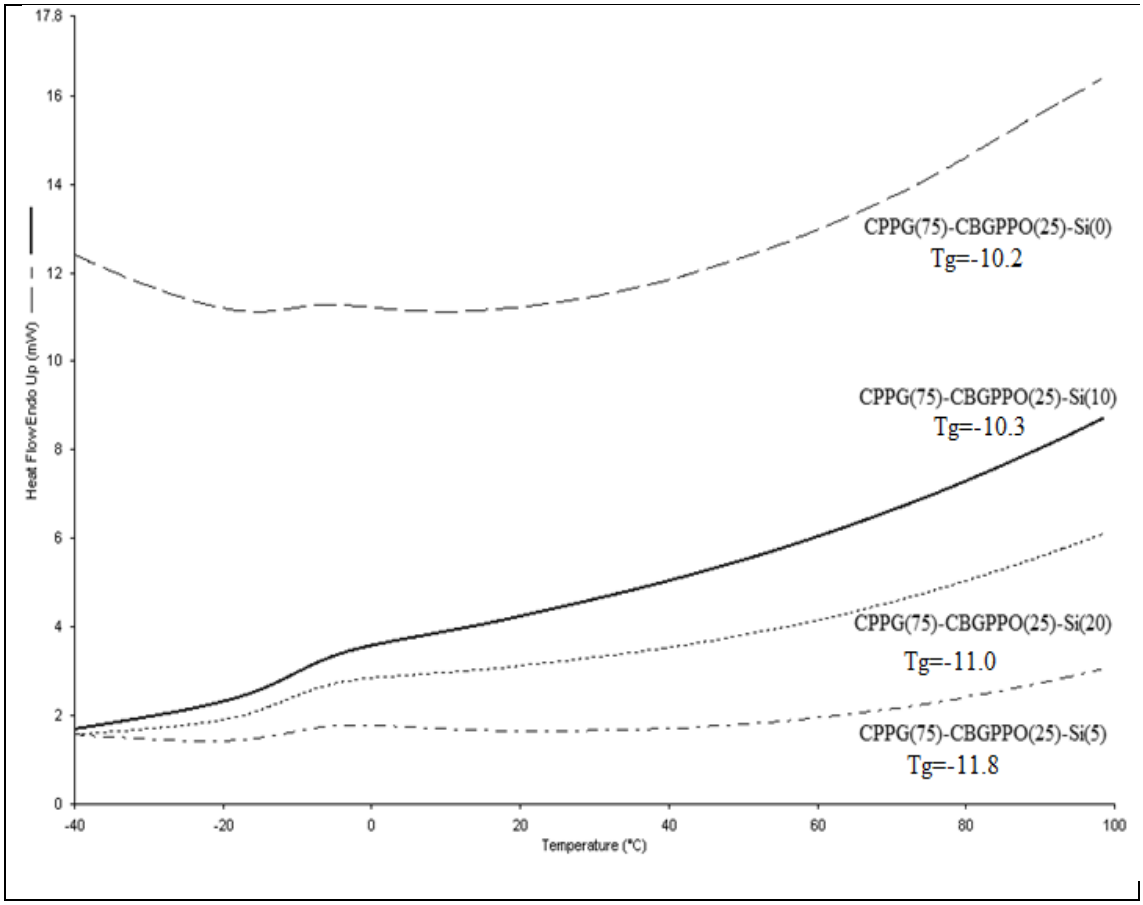
	Tg (°C)
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(0)	-28.5
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(0)	-10.2
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(0)	1.5
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(20)	-24.2
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(20)	-11.0
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20)	2.2
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(10)	-10.3
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(5)	-11.8



Şekil 5.23.a. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC eğrileri (Sol-jel içermeyen örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi)



Şekil 5.23.b. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC eğrileri (%20 sol-jel içeren örneklerde fosfin oksit reçinesinin etkisi)



Şekil 5.23.c. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin DSC eğrileri (%25 BGPPO içeren örneklerde sol-jel miktarının etkisi)

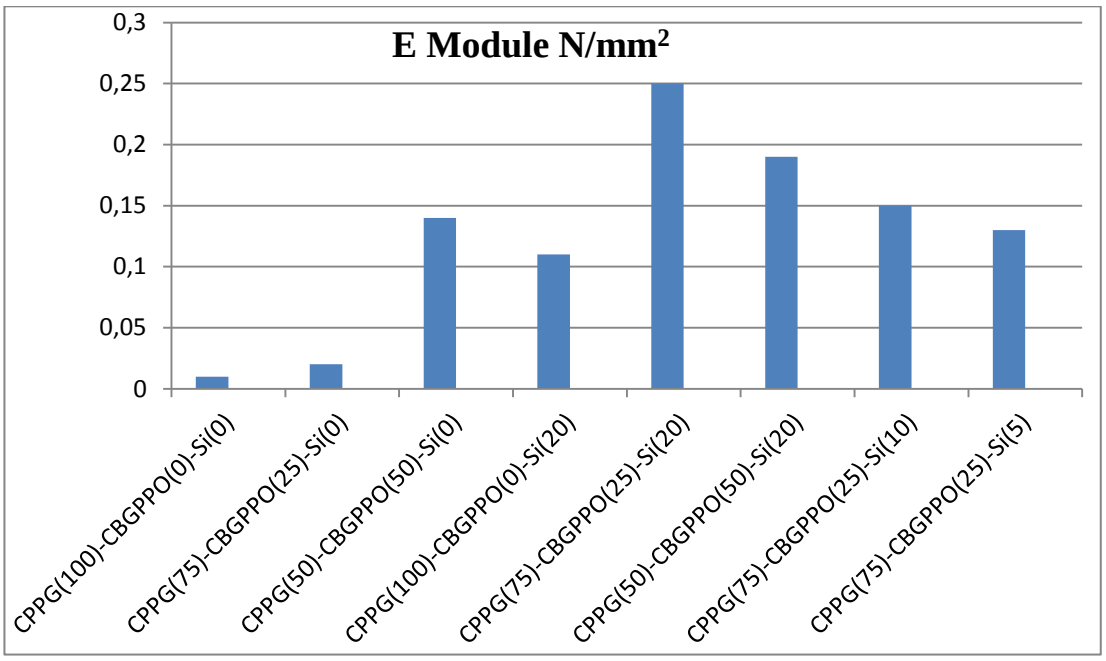
5.7.3. Çekme Kopma Testi

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin ölçülen modül, kopma mukavemeti ve kopma uzama sonuçları Tablo 5.6.'da verildi. Sol-jel içermeyen kaplamalar, elastik alifatik üretan olarak kullanılabilen bir malzeme olan polipropilenoksitin elastik özelliğinden dolayı çok düşük modül (0.01 N/mm^2), zayıf mukavemet (4.13 kg/cm^2) ve yüksek uzama (%2314) değerlerine sahiptir. Fosforlu monomerin eklenmesi ile modül 0.14 N/mm^2'ye ve mukavemet 12.14 kg/cm^2'ye artarken aromatik rigid yapıdan dolayı uzamalar azaldı. Çünkü aromatik rigid gruplar sertliği arttırırken malzemeyi kırılgan hale getirir. Bu sonuçlar DSC ile desteklendi. %20 sol-jel ilavesinde modül ve mukavemet sol-jel içermeyene göre arttı. Yine CPPG(75)-CBGPPO(25) reçine oranında sol-jel içeriğinin %0'dan %20'ye çıkarılması modülü arttırırken uzamaları düşürdü. Çünkü sol-jel ilavesi malzemeyi güçlendirirken kırılgan yapmaktadır. Uzamada düşüş görülmesi beklenen bir sonuçtur. Çünkü azalma

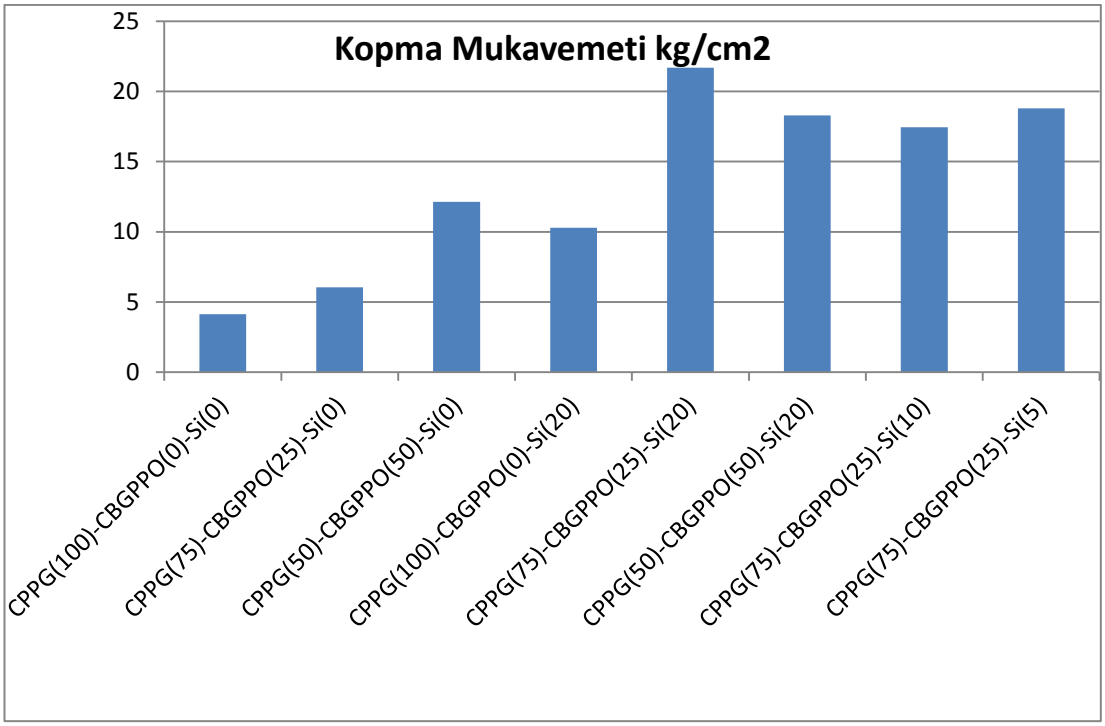
bile olsa %300-400 lük uzama malzemenin kırılgan değil esnek olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre %20 sol-jel ilavesinde bile malzememiz hala elastiktir.

Tablo 5.6. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin çekme-kopma test sonuçları

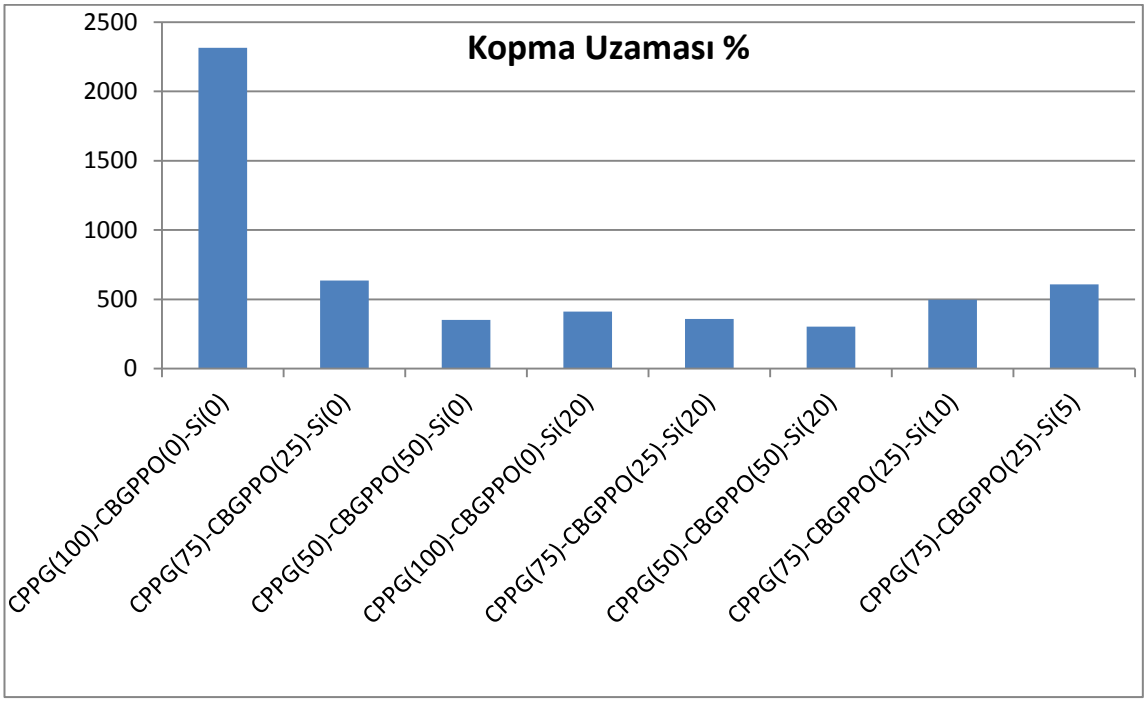
	Modül (N/Mm^2)	Kopma Mukavemeti (Kg/cm^2)	Kopma Uzaması (%)
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(0)	0.01	4.13	2314
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(0)	0.02	6.06	636
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(0)	0.14	12.14	351
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(20)	0.11	10.3	411
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(20)	0.25	21.7	360
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20)	0.19	18.3	304
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(10)	0.15	17.46	497
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(5)	0.13	18.80	609



Şekil 5.24. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin E- modül grafiği



Şekil 5.25. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin **%** kopma mukavemeti grafiği



Şekil 5.26. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin **%** kopma uzaması grafiği

5.7.4. Kaplama Testleri

Silika/poliüretan nanokompozit malzemelerin kaplama testleri Tablo 5.7'de özetlendi.

Kaplama malzemesinin son derece elestik olmasından dolayı bu çalışmada sertlik testi yapılmadı. Darbe ve bastırma testlerinde malzemede herhangi bir hasara rastlanmaması malzemenin dayanıklılığını bir kez daha kanıtladı. Yapılan çapraz kesme testi de malzemenin yüzeye oldukça iyi yapıştığını gösterdi. 60° de ölçülen parlaklık sonuçlarında fosfor ve sol-jel ilavesiyle bir azalma gözlendi. Temas açısı sonuçlarında ise CPPG reçine yüzdesi düşüp aromatik fosfin oksit reçinesinin ve sol-jel miktarının artması yüzeyin hidrofilliğini azalttı. Ancak bir yüzeyin hidrofob olabilmesi için temas açısının 80° ve üzeri olması gerekir. Bu sonuçlar göre, en yüksek fosfor ve Si içeriğiyle CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20) kodlu örneğin hidrofobik bir kaplama malzemesi olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 5.7. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliüretan-silika nanokompozit filmlerin kaplama test sonuçları

	Temas Açısı	Bastırma	Darbe	Parlaklık 60°	Çapraz Kesme	Jel yüzdesi
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(0)	43	HASAR YOK	HASAR YOK	132	1	95
CPPG(75)-CBGPPO(25-Si(0)	45	HASAR YOK	HASAR YOK	136	1	95
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(0)	49	HASAR YOK	HASAR YOK	138	1	95
CPPG(100)-CBGPPO(0)-Si(20)	45	HASAR YOK	HASAR YOK	135	1	93
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(20)	63	HASAR YOK	HASAR YOK	138	1	90
CPPG(50)-CBGPPO(50)-Si(20)	85	HASAR YOK	HASAR YOK	140	1	97
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(10)	51	HASAR YOK	HASAR YOK	138	1	92
CPPG(75)-CBGPPO(25)-Si(5)	47	HASAR YOK	HASAR YOK	137	1	91

5.7.5. Jelleşme Yüzdesi

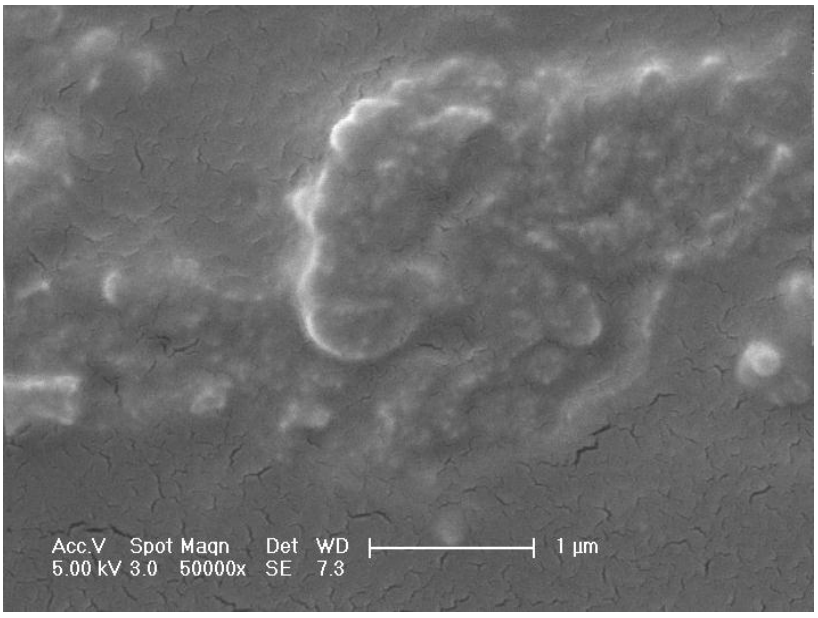
Serbest filmlere üç saat boyunca asetonla yapılan soxhlet ekstraksiyonu sonucunda tüm formülasyonlar %90'nın üzerinde jelleşme göstermiştir.

5.7.6. SEM Analizi

Hibrit filmlerin morfolojileri SEM analizi ile incelendi. Şekil 5.27.-5.29.'daki SEM görüntüleri incelendiğinde, silika partiküllerinin organik matriks içinde homojen bir şekilde dağıldığını gösterdi. Silika partiküllerin çaplarının ise 100 nm'den küçük olduğu görülmektedir.

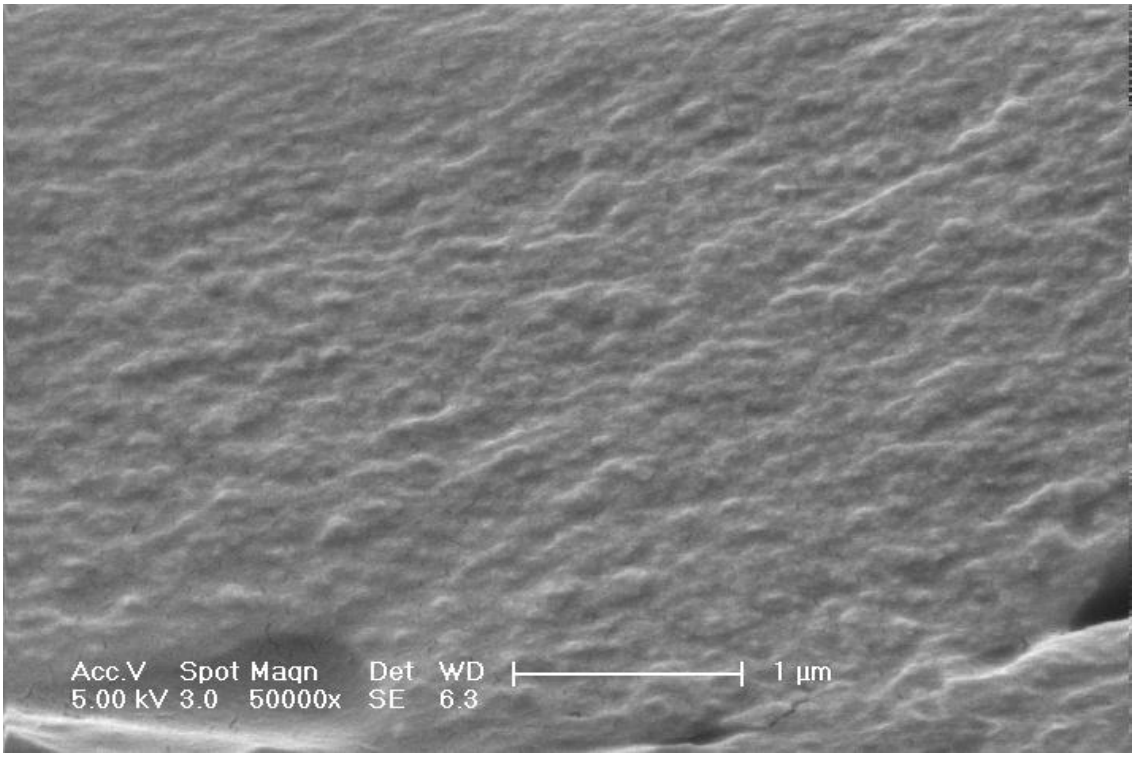
SEM görüntüleri incelendiğinde, %20 sol-jel içeren örneklerde fosfin oksit reçinesinin oranı %25'ten %50'ye çıkarıldığında, silika partiküllerin daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Çünkü fosfin oksit reçinesi organik ve inorganik kısımlar arasındaki uyumu arttırıcı bir özellik taşımaktadır.

Ayrıca, %25 fosfin oksit reçine oranında sol-jel oranı %20'den %10'a düşürüldüğünde yüzey morfolojisi daha homojen bir hale gelmektedir. Çünkü artan silisyum miktarıyla topaklanma daha belirgin hale gelmektedir.

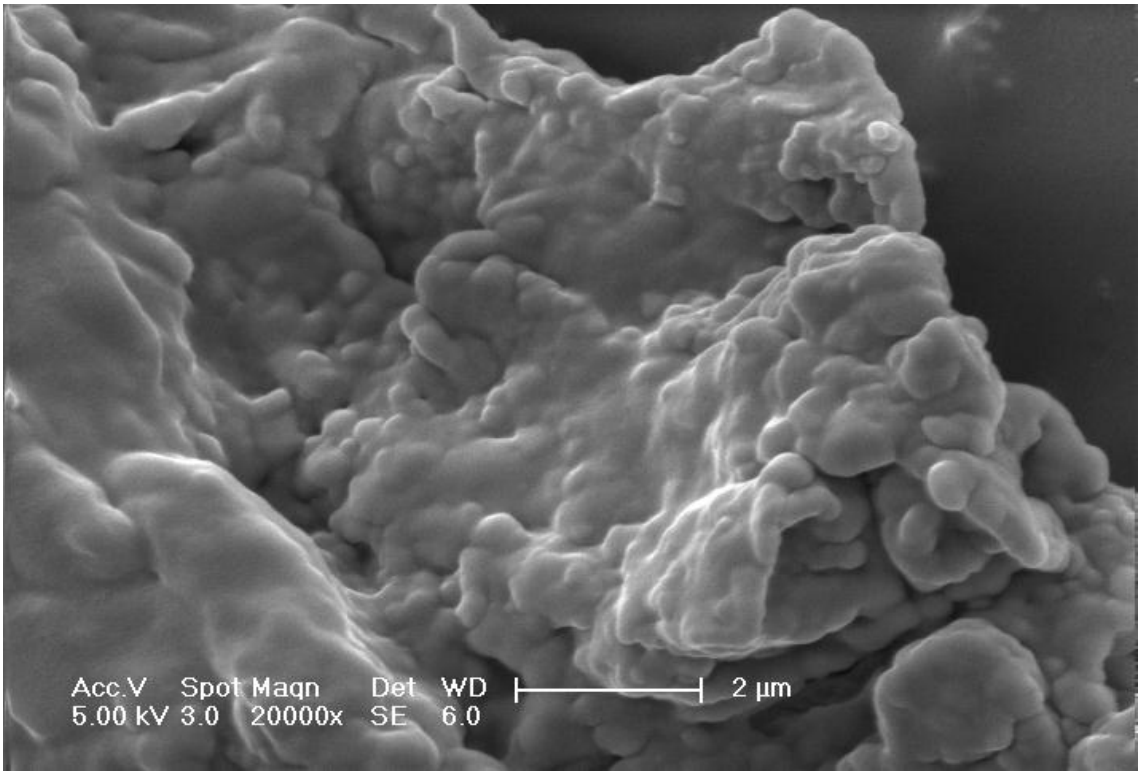


Şekil 5.27. PPG(75)-CBGPPO(25)-%20 Si formülasyonuna ait SEM görüntüsü

a)

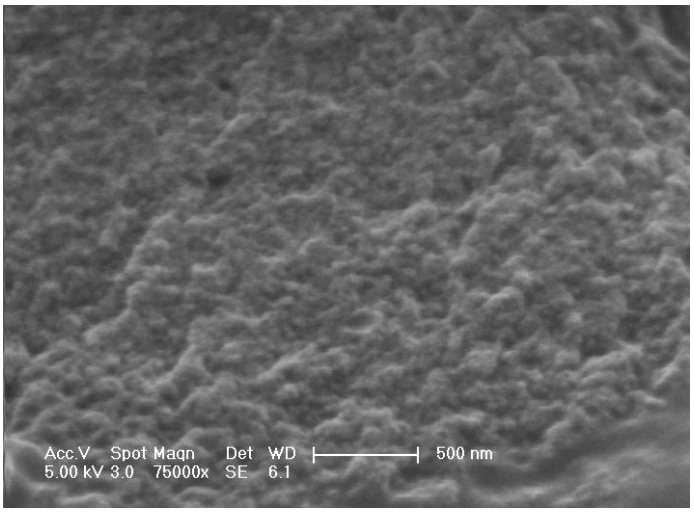


b)

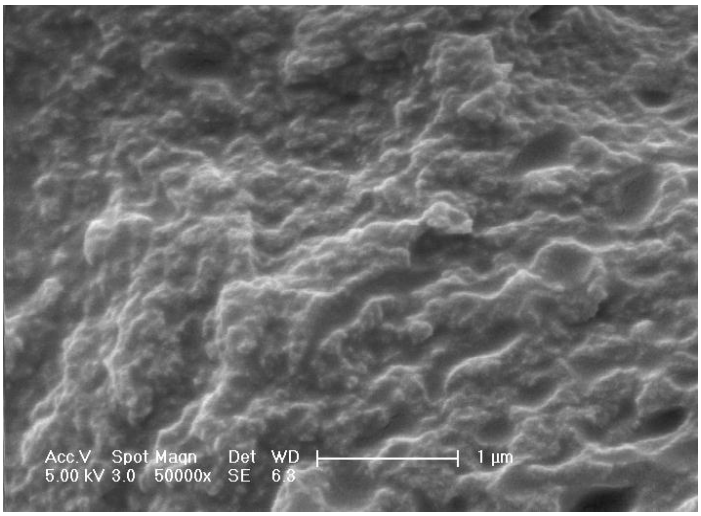


Şekil 5.28. PPG(50)-CBGPPO(50)-%20 Si formülasyonuna ait SEM görüntüleri
a) 50000 büyütme ve b) 20000 büyütme

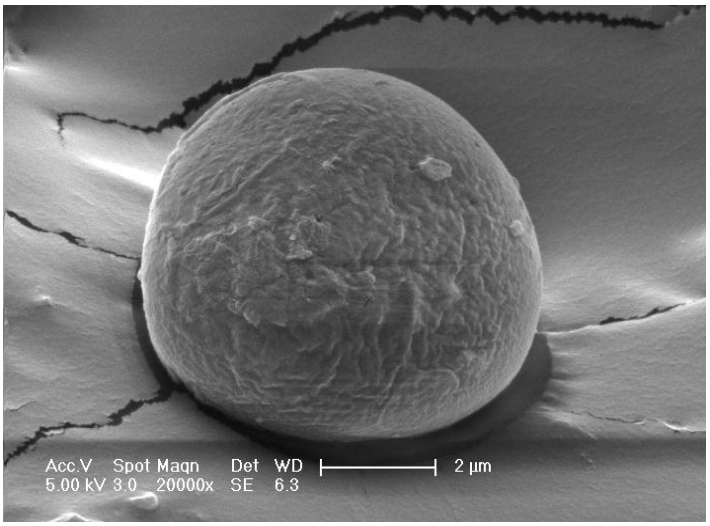
a)



b)



c)



Şekil 5.29. PPG(75)-CBGPPO(25)-%10 Si formülasyonuna ait SEM görüntüleri a)75000 büyütme b) 50000 büyütme ve c) 20000 büyütme

Bu çalışmada, fosfin oksit bazlı poliüretan/silika nanokompozitler izosiyanat içermeyen yöntemle hazırlandı. Silika ve fosfin oksit yapısının kaplama özelliklerine etkisini incelemek için, hazırlanan nonokompozitlere termal, mekanik ve morfolojik testlerin yanında kaplama performans testleri uygulandı. Silika ve fosfin oksit yapısının miktarının artması malzemenin sertliğini ve modül değerlerini arttırırken malzemeyi daha kırılgan bir hale getirdi. Malzemenin termal kararlığı da silika ve fosfin oksit yapısının eklenmesiyle artış gösterdi. Hem silika hem de fosfin oksit yapısına sahip nanokompozitler en yüksek kül yüzdesine sahip olduklarından yanmazlık dayanımı en iyi olan kaplama formülasyonu olarak belirlendiler. Yapılan morfolojik çalışmalar silikanın yüzeye homojen bir şekilde dağılmasında içerdiği fosfin oksit yapısının etkili olduğunu ispatladı. Ayrıca, darbe, bastırma ve çapraz kesme testlerinde yüzeyde herhangi bir hasara rastlanmaması hazırlanan nanokompozitlerin kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini gösterdi.

KAYNAKLAR

1. Alcon, M.J., Ribera, G., Galia, M., Cadiz, V., **2003**, "Synthesis characterization and polymerization of isobutylbis(glycidylpropylether) phosphine oxide", *Polymer*, 44, 7291-7298.

2. Andrady, A.L., **2003**, *Plastics and The Enviroment*, John Wiley and Sons, Hoboken.

3. Baba, A., Nozaki, T., Matsuda, H., **1987**, "Carbonate formation from oxiranes and carbondioxide catalyzed by organotin halide-tetra alkyl phosphonium halide complexes", *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 60(4), 1552-1554.

4. Baizer, M.M., Clark, J.R., Smith, E., **1957**, "Reaction of 4-methyldioxolone-2 with aqueous ethylamine", *Journal of Organic Chemistry*, 22, 1706-1707.

5. Bayer, O., **1947**, "Das di- isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane)", *Angewandte Chemie*, 59, 275.

6. Braun, U., Balabanovich, A.I., Schartel, B., Knoll, U., Artner, J., Ciesielski, M., **2006**, "Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites", *Polymer*, 47, 8495–508.

7. Cao, X., Lee, J., Widya, T. and Macosko, C., **2005**, "Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing,structure and properties", *Polymer*, 46, 775-783.

8. Chattopadhyay, D.K., Webster, D. C., **2009**, "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes", Progress in Polymer Science, 34, 1068-1183.

9. Chen, T., Tien, Y. and Wei, K., **2000**, "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites", *Polymer*, 41, 1345-1353.

10. Chen, X., Hu, Y., Jiao, C., Song, L., **2007**, "Preparation and thermal properties of a novel flame-retardant coating", *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1141-1150.

11. Chen, X., Song, L., Hu, Y., **2010**, "Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorous-containing compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 3332-3338.

12. Çobanoğlu, E., **2008**, "Otomotiv endüstrisinde yer alan poliüretan parçaların üretiminde kullanılan kalıpların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi", Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

13. Davis, S.R., Brough A.R., Atkinson, A., **2003**, "Formation of silica/epoxy hybrid network polymers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315, 197-205.

14. Diakoumakos, C.D., Koizev, D.L., **2004**, "Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins", *Macromol. Symp.*, 216, 37-46.

15. Ding, J., Tao, Z., Zuo, X., Fan, L., Yang, S., **2009**, "Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phophorus-containing siloxanes", *Polym. Bull.*, 62, 829- 841.

16. Doll, K.M., Erhan, S.Z., **2005**, "The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbondioxide at a reduced reaction time", *Gren Chem.*, 7, 849-854.

17. Du, Y., Wang, J.Q., Chen, J., Cai, F., Tian, J., Kang, D., He, L., **2006**, "A poly(ethylene glycol)-supported quaternary ammonium salt for highly efficient and enviromentally friendly chemical fixation of CO_2 with epoxides under supercritical conditions", *Tetrahedron Letters*, 47, 1271-1275.

18. Dubois, A.B., **1986**, "Hazards associated with fires. Fire and smoke: understanding the hazards", Chapter 4, Washington, D. C: National Academy Press, 62-67.

19. Eilbracht, C., Sicken, M., **2002**, "Process for producing flame-retardant flexible polyurethane foams", US Patent 6,380,273.

20. Espinosa, M.A., Galia, M., Cadız, V., **2004**, "Novel flame-retardant thermosets: phosphine oxide-containig diglycidylether as curing agent of phenolic novalac resins", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3516-3526.

21. Faghihi, K., **2006**, "A new flame-retardant polyamid containing phosphine oxide and N,N-(4,4-diphenylether) moieties in the main chain: Synthesis and Characterization", *Türk. J. Chem.*, 30, 643-651.

22. Fasce, D.P., dell'Erba, I. E., Williams, R.J.J., **2005**, "Synthesis of a soluble functionalized-silica by the hydrolysis and condensation of organotrialkoxysilanes bearing (β-hydroxy) tertiary amine groups with tetraethoxysilane", *Polymer*, 46, 6649-6656.

23. Figovsky, O.L., **1988**, "İmproving the protective properties of nonmetalic corrosion-resistant materials and coatings", *Journal of Mendeleev Chemical Society*, 33(3), 31-36.

24. Figovsky, O.L., **2000**, "Hybrid nonisocyanate polyurethane networks polymers and composites formed therefrom", United States Patent Number 6, 120, 905.

25. Figovsky, O.L., Shapovalav, L.D., **2002**, "Features of reaction amino-cyclo carbonate for production of new type nonisocyanate polyurethane coatings", *Macromol. Sym.*, 187, 325-332.

26. Figovsky, O.L., Shapovalov L.D., **2001**, "Nonisocyanate polyurethanes for adhesives and coatings", *First İnternational IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Electronics*, Germany, 257-264.

27. Figovsky, O.L., Shapovalov L.D., **2004**, "Nonisocyanate polyurethane: synthesis, nanostructuring and application", *Scientific Israel-Technological Advantages*, 6(3), 45-52.

28. Figovsky, O.L., Shapovalov, L., Blank, N., Buslov, F., **2000**, "Method of synthesis polyfunctional polycyclocarbonate oligomers and polymers formed thereform", European Patent Number: 1020457.

29. Figovsky, O.L., Shapovalov, L., Buslov, F., **2005,** "Ultraviolet and thermostable non-isocyanate polyurethane coatings", *Surface Coatings Int. Part B: Coating Transactions*, 88, 67-71.

30. Garipov, R.M., Sysoev, V.A., Mikheev, V.V., Zagidullin A.I., Deberdeev, R.Y., Irzhak, V.I. ve Berlin, A.A., **2003**, "Reactivitiy of cyclocarbonate groups in modified epoxy-amine compositions", *Deklody Physical Chemistry*, 393, 289-292.

31. Green, D.L., Lin, J.S., Lam, Hu, M.Z., Schaefer, D.W., Harris, M.T., **2003**, "Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 346-358.

32. Gültekin, G., **2006**, "Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi", Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

33. Haas, K.H., Wolter, H., **1999**, "Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 571-580.

34. Harper, C.A., **2006**, *Handbook of Plastic Technologies*, McGraw Hill companies, New York.

35. Hoşgör, Z., **2004**, "UV-ışınları ile sertleşebilen fosfin oksit bazlı reçinelerin sentezi, karakterizasyonu ve sol-jel kaplamalarda kullanımı", Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

36. Howard, G.T., **2002**, "Biodegradition of polyurethane", *International Biodeterioration and Biodegradition*, 49, 245-252.

37. Hsiue, G.H., Liu, Y.L., Liao, H.H., **2001**, "Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39, 986-996.

38. Hsiue, G.H., Liu, Y.L., Tsıao, J., **2000**, "Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: Synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy", *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1-7.

39. Jain, P., Choudhary, V., Varma, I.K., **2002**, "Flame retarding epoxies with phosphorus", *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.*, 42, 139–183.

40. Javni, I., Hong, D.P., Petrovic, Z.S., **2008**, "Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route", *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3867-3875.

41. Kahraman, M.V., Apohan, N.K., Arsu, N., Güngör, A., **2004**, "Flame retardance of epoxyacrylate resin modified with phosphorus containing compounds", *Progress in Organic Coatings*, 51, 1697-1701.

42. Kao, H.M., Tsai, Y.Y., Chao, S. W., **2005**, "Functionalized mesoporous silica MCM-41 in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes: NMR and conductivity studies", *Solid State Ionics*, 176, 1261-1270.

43. Karatas, S., Hosgor, Z., Apohan, N.K., Gungor, A., **2009**, "Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process", *Progress in Organic Coatings*, 65(1), 49-55.

44. Karatas, S., Hosgor, Z., Apohan, N.K., Gungor, A., **2010**, "Preparation and characterization of photopolymerizable organic-inorganic hybrid materials by the sol-gel method", *J. Polym. Res.*, 17, 247-254.

45. Karatas, S., Hosgor, Z., Menceloglu, Y., Apohan, N.K., Gungor, A., **2006**, "Synthesis and Characterization of Flame Retarding UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Coatings", *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 1906-1914.

46. Kenar, İ.A., Tevis, I.D., **2005**, "Convenient preparation of fatty ester cyclic carbonates", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, 135-137.

47. Kihara, N., Endo, T., **1992**, "Incorporation of carbondioxide into poly(glycidyl methacrylate)", *Macromolecules*, 25, 4824-4825.

48. Kihara, N., Endo, T., **1994**, "Self-catalyzed carbondiokside incorporation system. The reaction of copolymers bearing an epoxide and a quternary ammonium group with carbondioxide", *Macromolecules*, 27(22), 6239-6244.

49. Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G., **2005**, *Handbook of Polymer Synthesis*, Second Edition, New York.

50. Krol, P., **2007**, "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes", *Progress in Material Science*, 52, 915-1015.

51. Lee, F.T., Green J., Gibilisco, R.D., **1984**, "Recent developments using phosphorus-contining diol as a reactive combustion modifier for rigid polyurethane foams - part III", *J. Fire Sci.*, 2, 439–453.

52. Lee, F.T., Nicholson, P., Green, J., **1982**, "New reactive phosphorus flame retardant for rigid polyurethane application, Part I", *J. Fire Retardant Chem.*, 9, 194–205.

53. Liu, W., Chen, D.Q., Wang, Y.Z., Wang, D.Y., Qu, M. H., **2007**, "Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent", *Polym. Degrad. Stabil.*, 92, 1046–52.

54. Liu, Y.L., **2002**, "Phosphorus-containig epoxy resins from a novel synthesis route", *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1697-1701.

55. Liu, Y.L., Chiu, Y.C., Wu, C. S., **2003**, "Preparation of silicon-/phosphorous containing epoxy resins from the fusion process to bring a synergistic effect on improving the reins' themal stability and flame retardancy", *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 404-411.

56. Liu, Y.L., Hsiue, G.H., Chiu, Y.S., Jeng, R.J., Perng, L.H., **1996**, "Phosphorus containing epoxy for flame retardant. I. synthesis, thermal and flame retardant properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 613-621.

57. Liu, Y.L., Hsiue, G.H., Lee, R.H., Chiu Y.S., **1997**, "Phosphorus-containing epoxy for flame retardant, 3. Using phosphorylated diamines as curing agents", *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 895–901.

58. Lu, S.Y., Hamerton, I., **2002**, "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers", *Progress in Organic Coatings*, 27(8), 1661-1712.

59. Lyon, R.E., Speiel, L., Walters, R.N., Crowley, S., **2003**," Fire-resistant elastromers", *Fire Matter*, 27, 195-208.

60. Lyon, R.E., **1998**, "Pyrolysis kinetics of char forming polymers", *Polymer Degrad. Stabil.*, 61, 201-210.

61. Ma, Z.L., Zhao, W.G., Liu, Y.F., Shi, J.R., **1997**, "Intumescent polyurethane coatings with reduced flammability based on spirocyclic phosphatecontaining polyols", *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 471–5.

62. Mann, N., Mendon, S.K., Rawlins, J.W., Thomas, S.F., **2008**, "Synthesis of carbonated vernonia oil", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 85, 791-796.

63. Mansuroğlu, A., **2008**, "Poliüretan/kendinden–dopingli , dopingli ve dopingi alınmış formdaki polianilinlerin blendlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu", Yüksek lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

64. Mequanint, K., Sanderson, R., Pasch, H., **2002**, "Thermogravimetric study of phosphated polyurethane ionomers", *Polymer degradation and Stability*, 77, 121-128.

65. Mikheev, V.V., Svetlakov, V.A., Sysoev, R.H., Gumerova, Z., **1983**, *Org. Khim*, 19, 498-501.

66. Moon, Y., Kim, K., Nah, C. and Lee, S., **2004**, "Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders", *European Polymer Journal*, 40, 1615-1621.

67. Park, D.W., Moon, J.Y., Yang, J.G., Lee, J.K., **1997**, "Catalytic conversion of carbondioxide using phase transfer catalysts", *Energy Conversion and Management*, 38, 449-454.

68. Parzuchowski, P.G., Kowalska, M.J., Ryszkowska, J., Rokicki, G., **2006**, "Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups", *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2904-2914.

69. Ponchel, A., Abramson, S., Quartararo, J., Bormann, D., Barbaux, Y., Monflier, E., **2004**, "Cyclodextrin silica-based materials: advanced characterizations and study of their complexing behavior by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy", *Microporous and Mesoporous Materials*, 75, 261-272.

70. Quitmann, U., Lecamp, L., El Khatib, W., Youssef, B., Bunel, C., **2001**, "Synthesis of phosphonated dimethacrylate: photocuring kinetics in homo- and copolymerization, determination of thermal and flame-retardant properties", *Macromolecular Chemistry and Physics*,202,628-635.

71. Radi, S., Ramdani, A., Lekchiri, Y., Morcellet, M., Crini, G., Janus, L., Bacquet, M., **2003**, "Immobilization of pyrazole compounds on silica gels and their preliminary use in metal ion extraction", *New J. Chem.*, 27, 1224-1227.

72. Rao, K.S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K., Makino, K., **2005**, "A novel method for synthesis of silica nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 125-131.

73. Reideman, W.L., **1958**, "Plastic compositions containing carbonate esters of fatty acids", US Patent, 2, 858, 286.

74. Ren, H., Sun, J., Wu, B., Zhou, Q., **2007**, "Synthesis and properties of a phosphorus-containing flame retardant epoxy resin based on bis-phenoxy (3-hydroxy) phenyl phosphine oxide", *Polymer Degradation and Stability*, 92, 956-961.

75. Rokicki, G., **2000**, "Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers", *Prog. Polym. Sci*. 25, 259-342.

76. Sarkar, S., **2007**, "Nonisocyanate PU-A new generation polyurethane", *Paintindia*, 57, 99-110.

77. Sicken, M., Staendeke, H., **1999**, "Flame-resistant polyurethanes", US Patent 5,985,965.

78. Sivriev, C., Zabski, L., **1994**, "Flame retarded rigid polyurethane foams by chemical modification with phosphorus- and nitrogen-containing polyols", *Eur. Polym. J.*, 30, 509–14.

79. Smith, C.D., Grubbs, H., Webster, H.F., Gungor, A., Wightman, J.P., McGrath, J.E., **1991**, "Unique charactearistics derived from poly (arylene ether phosphine oxide)s", *High Perform Polym*, 3, 211.

80. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., **1968**, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62-69.

81. Tabushi, I., Ogata, Y., **1963**, "Nippon Kagaku Zasshi", 84, 162-167.

82. Tamer, N., **2007**, "Termoplastik poliüretan hazırlanması ve polimer harmanlarında kullanımı", Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

83. Toker, R.D., **2009**, "UV ışınları ile sertleşebilen aşınma ve yanma dayanımlı, nanokompozit kaplamaların hazırlanması ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

84. Tomita, H., Sanda, F., Endo, T., **2001**, "Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: substituent effect on the reactivity and selectivity of ring opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine", *J. Polymer Sci. A: Polym. Chem.*, 39, 3678-3685.

85. Tsai, Y.M., Yu, T.L., Tseng, Y.H., **1998**, "Physical properties of crosslinked polyurethane", *Polymer International*, 47, 445-450.

86. Türünc, O., Apohan, N.K., Kahraman M.V., Menceloglu, Y., Gungor, A., **2008**, "Nonisocyanate based polyurethane/silica nanocomposites and their coating performance", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 47, 290-299.

87. Türünç, O., **2007**, "Poliüretan/silika nanokompozitler ve kaplama performanslarının incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

88. Van Krevelen, D.W., **1975**, "Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials", *Polymer*, 16, 615-620.

89. Wang, C.S., Lin, C.H., **1999**, "Properties and curing kinetics of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing daimine", *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 1635–45.

90. Wang, C.S., Shieh, J.Y., **2000**, "Synthesis and properties of epoxy resins containing bis(3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate", *Eur. Polym. J.*, 36, 443–52.

91. Webster, D.C., **2003**, "Cyclic carbonate functional polymers and their applications", *Progress in Organic Coatings*, 47, 77-86.

92. Webster, D.C., Crain, A.L., **2000**, "Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings", *Progress in Organic Coatings*, 40, 275-282.

93. Wilson, B.N., Gordon, I., Hindersinn, R.R., **1974**, "Phosphoramidates as reactive fire-retardant polymer modifiers*", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.*, 13, 85–9.

94. Witte, A., Krieger, W., **2002**, "Halogen-free, flame-retardant rigid polyurethane foam and a process for its production", US Patent 6,472,448.

95. Witte, A., Krieger, W., **2003**, "Halogen-free, water-blown, flame-retardant rigid polyurethane foam and a process for its production", US Patent 6518325.

96. Wu, W., Yang, C.Q., **2007**, "Comparison of different reactive organophosphorus flame retardant agents for cotton, Part II: Fabric flame resistant performance and physical properties", *Polym.Degrad. Stabil.*, 92, 363–9.

97. Yoshihisa, K., Yuuichi, M., Masoa, I., **1989**, "Preparation of cyclic corbonates", US Patent, 4, 880, 942.

98. Yücedağ, F., **2006**, "Antibakteriyel poliüretan film üretimi ve karakterizasyonu", Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

99. Zhang, X., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., **2006**, "Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate over amine-functionalized silica catalysts", *Catalysis Today*, 115, 102-106.

100. Zlatanic, A., Cava, C., Zhang, W., Petrovic, Z.S., **2004**, "Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils", *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, 42, 809-819.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı: Zuhal HOŞGÖR
Doğum tarihi: 22.03.1979
Doğum yeri: Edirne -TÜRKİYE
Medeni hali: Evli

EĞİTİM DURUMU

Yüksek Lisans: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005

Tezin adı: "UV-ışınları ile sertleşebilen fosfin oksit bazlı reçinelerin sentezi, karakterizasyonu ve sol-jel kaplamalarda kullanımı" Danışman: Prof.Dr. Atilla Güngör

Lisans: Marmara Üniversitesi Fen Edebiyet Fakültesi Kimya Bölümü, 2001

Lise: Edirne Anadolu Lisesi, 1997

AKADEMİK DURUM

Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi, 2009

İŞ TECRÜBESİ

Haziran 2008- Aralık 2008: Kimyager, Betareks Metalize İplik ve Ambalaj Sanayi

2003- 2006: Fen Bilgisi Öğretmeni, Mustafa Mihriban Boysan İ.Ö.O.

ARAŞTIRMACI OLARAK GÖREV ALDIĞI PROJELER

1. 2006-2008 : "İzosiyanat içermeyen yöntemle hazırlanmış poliüretan/silika nanokompozitler ve kaplama performanslarının incelenmesi **" , TÜBİTAK-FEN/106T083,** Proje yürütücüsü: Prof.Dr. Nilhan K.Apohan

2. 2003-2006: "Yeni tip sol-jel malzemelerin geliştirilmesi", **BAPKO-FEN 043/030303**, Proje yürütücüsü: Prof.Dr.Atilla Güngör

ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİ MAKALELERİ

1. Sevim Karataş, Zuhal Hoşgör, Yusuf Menceloğlu, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Güngör, 2006, "Synthesis and characterization of flame retarding uv-curable organic-ınorganic hybrid coatings", Journal of Applied Polymer Science, 102, 1906-1914.

2. Sevim Karataş, Zuhal Hoşgör, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Güngör**,** 2009, ‘‘Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process ’’, Progress in Organic Coatings , 65(1), 49-55.

3. Sevim Karataş, Zuhal Hoşgör, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Güngör, 2010, ‘‘Preparation and characterization of photopolymerizable organic–inorganic hybrid materials by the sol-gel method’’, J. Polymer Research, 17, 247-254

KATILDIĞI KONFERANSLAR

1. Zuhal Hoşgör, Oğuz Türünç, Sevim Karataş, Nilhan Kayaman-Apohan, M. Vezir Kahraman, Yusuf Menceloğlu, Atilla Güngör, ‘‘Nonisocyanate based polyurethane / silica nanocomposites and their coating performance’’, 4. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, İstanbul Teknik Üniversitesi, 9-13 Haziran 2008, Poster.

2. Zuhal Hoşgör, Sevim Karataş, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Güngör, ‘‘Preparation and characterization of organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process’’ 4. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, İstanbul Teknik Üniversitesi, 9-13 Haziran 2008, Poster.

3. Zuhal Hoşgör, Sevim Karataş, Nilhan Kayaman-Apohan, Yusuf Menceloğlu, Atilla Güngör, ‘‘Phosphine oxide based polyurethane/silica nanocomposite via nonisocynate route’’, 6. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, İzmir, 15-18 Haziran 2010, Poster.

4. Zuhal Hoşgör, Nilhan Kayaman-Apohan, Sevim Karataş, Yusuf Menceloğlu, Atilla Güngör, ‘‘İzosiyanat İçermeyen Yöntemle Hazırlanmış Fosfin Oksit Bazlı Poliüretan/Silika Nanokompozitler’’, 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Sözlü.