



Telekelik Siloksan Oligomerleri İçeren Poliüretan Esaslı Kaplamaların Sentezi ve Karakterizasyonları

Mehmet Arif Kaya^{1*}

¹ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, (ORCID: 0000-0001-9339-3381), marifkaya@yalova.edu.tr

(International Conference on Design, Research and Development (RDCONF) 2021 – 15-18 December 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.1040411)

ATIF/REFERENCE: Kaya, M. A. (2021). Telekelik Siloksan Oligomerleri İçeren Poliüretan Esaslı Kaplamaların Sentezi ve Karakterizasyonları. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (32), 367-382.

Öz

Poliüretanlar (PU) diizosiyanat ve diol monomerlerinin reaksiyonu sonucu oluşan üretan bağlarını ana zincirinde barındıran geniş bir polimer ailesidir. Telekelik siloksan oligomerleri (TSO) uç gruplarında çeşitli reaktif fonksiyonel gruplar taşıyan ve bu fonksiyonel gruplar ile oligomerik yapıdaki farklı polimer bloklarıyla kimyasal olarak bağlanarak, molekül ağırlıkları ve ana zincirdeki bileşimlerine bağlı olarak pek çok uygulamada görev alabilecek blok kopolimerlerin eldesine imkân sağlayan eşsiz malzemelerdir. Çalışmada telekelik Polidimetilsiloksan (PDMS) oligomerlerinin kullanımı ile Poliüretan/Polidimetilsiloksan (PU/PDMS) multiblok kopolimerleri sentezlendi, kaplama malzemesi olarak görev yapması hedeflenen PU/PDMS esaslı malzemelerin bu fonksiyonu yerine getirirken sağlaması gereken en temel fonksiyon özellik olan yalıtım, yapışma performansları başta olmak üzere sertlik özellikleri, mekanik ve termal karakteristikleri ile yanma davranışları belirlenerek, gerçekleştirilen incelemeler sonucu yapı-özellik ilişkisi ortaya konarak en uygun bileşimin belirlenmesi sağlandı.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan, Polidimetilsiloksan, Telekelik Oligomer, Multiblok kopolimer, Kaplama, Yanma Davranışı.

Synthesis and Characterizations of Polyurethane Based Coatings Containing Telechelic Siloxane Oligomers

Abstract

Polyurethanes (PU) are a large family of polymers that have urethane bonds formed as a result of the reaction of diisocyanate and diol monomers in their main chain. Telechelic siloxane oligomers (TSO) are unique materials that have various reactive functional groups at their end groups and can chemically bond from these functional groups with various oligomer blocks, allowing to obtain block copolymers that can be used in many applications depending on their molecular weight and composition. In this study,

Polyurethane/Polydimethylsiloxane (PU/PDMS) multiblock copolymers were synthesized by using telechelic Polydimethylsiloxane (PDMS) oligomers. Basic functional properties such as insulation and adhesion performance of PU/PDMS-based materials intended to serve as coating material were determined. Also hardness, mechanical and thermal characteristics, and combustion behaviors of PU/PDMS based coatings were examined and the optimum composition was determined by revealing the structure-property relationship as a result of the examinations carried out.

Keywords: Polyurethane, Polydimethylsiloxane, Telechelic Oligomer, Multiblock copolymer, Coating, Flammability Behavior.

* Sorumlu Yazar: marifkaya@yalova.edu.tr

1. Giriş

Günümüzde polimerler gündelik hayatta pek çok alanda kullanılmakta ve modern yaşamın kalitesine büyük katkı sağlamaktadırlar. Sahip oldukları eşsiz özellikler nedeniyle yaygın olarak hayatımıza giren polimerlerin sergilediği yüksek yanıcılık özellikleri yüzleşilmesi gereken en önemli problemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bir yangın kolaylıkla başlayarak, yakıt kaynağı tükenene, temas ettiği yayıldığı nesnelere yok edene, yaralanmalara neden olacak ve saniyeler içinde can alacak seviyelere ulaşmaya kadar hızlı ve tehlikeli şekilde devam edebilmektedir. Ulusal Yangından Korunma Derneği'ne (NFPA) göre, İtfaiye departmanları ABD özelinde her yıl yaklaşık 7 milyar dolarlık doğrudan hasara neden olan 350.000'den fazla ev yapısı yangınına müdahale etmektedirler. Ayrıca bu yangınlarda yılda 2.500'den fazla sivil ölümü ve 12.300 sivilin yaralanmasının kayda geçtiği rapor edilmektedir. Ölümün çoğu, duman ve karbon monoksit gibi zehirli veya yanıcı gazların solunmasından kaynaklanırken, yaralanmaların, yangınlardan yayılan ısıya maruz kalmaktan kaynaklandığı bilinmektedir. Bu olumsuz sonuçlarla karşılaşılması amacıyla polimer endüstrileri için büyük ekonomik, sosyolojik ve yasal baskılar olduğu ve polimerlerin yanıcılık özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmaların temel motivasyonun bu bağlamda gerçekleştirildiği söylenebilir (Horrocks ve Price, 2001).

Polimerlere yönelik hızla artan talepler ve buna bağlı olarak artan yangın tehlikesi polimer yanıcılığı sorununa yönelik belli yaklaşımların oluşmasını sağlamaktadır. Bu konuya yönelik yaklaşımların temelinde ilk hedefin özellikle organik sistemler düşünüldüğünde, polimerlerin alev dayanıklı olması değil, "Alev Geciktirici" özellik sergilemesi gerektiği olarak karşımıza çıkmaktadır. İdeal "Alev Geciktirici" özelliğine sahip bir polimerin tutuşmaya ve alev yayılmasına karşı yüksek dirence, düşük yanma hızına, düşük hız ve miktarda duman oluşumuna, düşük yanıcılığa ve toksisiteye sahip olması beklenmektedir (Pearce, 2012).

Polimerlere "Alev Geciktirici" özelliğin kazandırılması için ise "Alev Geciktirici (Flame Retardant-FR)" adı verilen çeşitli katkı maddelerinin kullanıldığı görülmektedir. Yanıcı bir plastik malzeme, alev geciktirici bir katkı maddesinin eklenmesiyle yanmaz hale gelmez. Bununla birlikte, alev geciktirici polimer, modifiye edilmemiş plastiklere kıyasla tutuşmaya daha uzun süre dayanır, yanması daha uzun sürer ve daha az ısı üretir (Harper, 2000; Weil ve Levchik, 2009).

Yaygın olarak kullanılan alev geciktirici katkıları dört ana grupta sınıflandırılabilir: alüminyum trioksit, magnezyum hidroksit, amonyum polifosfat ve kırmızı fosforu içeren inorganik bileşikler, klor ve/veya brom içeren halojenli bileşikler, fosfat esterlerini içeren organofosfor bileşikleri ve azot esaslı bileşikler (Kulshreshtha ve Vasile, 2002).

Son yıllarda, başlıca maliyet, sağlık ve yüksek performans perspektifini önceleyerek bahsi geçen bu alev geciktirici katkı maddelerine yeni alternatiflerin geliştirilmesi üzerinde çalışmaların gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu alternatifler içinde silikon esaslı alev geciktirici (FR) sistemlerle ilgili yeni makalelerin, patentlerin ve ürünlerin sayısı, tamamen halojenlere veya fosfora dayanmayan FR yaklaşımlarına yenilenen ilginin kanıtıdır. Hemen hemen tüm silikon formları alev geciktirici olarak araştırılmaları konu olmaktadır. Siloksanlar, silikalar,

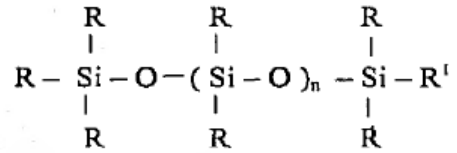
organosilanlar; silseskioksanlar ve silikatlar başta olmak üzere silikon esaslı FR araştırmalarında fonksiyonel sonlu gruplara sahip olan telekelik siloksanlar polimer ana zincirine dahil olarak, polimer matrisine eriyik karıştırma yöntemi ile dağıtılarak dahil edilen alternatiflere kıyasla uyumluluk, kalıcılık ve sergiledikleri yüksek performans ile öne çıkmaktadırlar (Grand ve Wilkie, 2000).

Poliüretanlar (PU) üretilen (-NH-COO-) bağları içeren genellikle bir diol ve diizosiyanatın reaksiyonundan elde edilen polimerlerdir. Çeşitli glikoller veya diaminler kullanılarak dallanmış ve/veya çapraz bağlı termoplastik veya termoset karakterde poliüretan üretimi mümkündür. Otto Bayer 1937 yılında ilk kez diizosiyanatlarla polioller reaksiyona sokarak poliüretan sentezini gerçekleştirmiştir. Poliüretanlar çok farklı başlangıç maddelerinden çok farklı yapılarda sentez edilebildiklerinden ürünlerin özellikleri de beklendiği gibi birbirinden çok farklıdır. Diğer polimerlerde olduğu gibi molekül ağırlığı ve dağılımı yanı sıra moleküller arası kuvvetler, zincir esnekliği ve dayanıklılığı, kristalizasyon ve çapraz bağlanma vb. gibi özellikler poliüretanlarda da sonuç ürün performansını belirler (Gooch, 2007; Herman, 1964; Parker, 2002; Martin, 2010).

Farklı tip başlangıç maddelerinin kullanımı ile Poliüretanlar elastomerlerden fiber imalatına, kaplamalardan köpük imalatına belki de diğer polimerlere kıyasla en geniş skalada kullanım imkânı bulabilmektedir. Poliüretanların yüksek kimyasal direnci, iyi mekanik mukavemet gibi avantaj sağlayan özelliklerinin yanında en bilinen dezavantajı sahip olduğu düşük Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) değerleri ve buna bağlı olarak da kolay yanabilmeleridir (Nyilas, 1971).

Silikonlar ($R_nSi(O)_{4-m/2}$) ($m = 1-3$, $n \geq 2$, $R =$ Alkil vb. fonksiyonel bir grup) formülüne sahip önemli bir polimer ailesidir. Polidimetilsiloksanlar (PDMS) bu ailenin en yaygın olarak kullanılan tipidir.

Silikonlar Şekil 1.1'de verilen genel formülle tanımlanan, silisyum-oksijen bağından oluşmuş bir ana zincir ve buna bağlı alifatik veya aromatik, çeşitli fonksiyonel gruplar veya elementler içerebilen yan (R : alkil grupları) ve uç gruplar (R' : alkil grupları) taşıyan çok farklı özelliklerde çok geniş bir polimer ailesidir. Burada " n " tekrarlanan birim sayısını gösterir. R ve R' aynı tür alkil grubu olabilecekleri gibi farklı da olabilirler (Pişkin, 2000).



Şekil 1.1 Silikonların genel yapısı.

Polidimetilsiloksan içeren kopolimerlerinin üzerine yürütülen çalışmaların, polidimetilsiloksan esaslı elastomerlerin istenilen mekanik özellikleri sağlayamaması nedeniyle başlatıldığı söylenebilir. Bilindiği gibi pek çok sıra dışı özelliklerinde rağmen polidimetilsiloksanlar mekanik özellikler açısından oldukça zayıf bir görünüm sergilerler. Yüksek molekül ağırlıklarında bile polidimetilsiloksanlar zayıf elastomer özellikleri ve akma eğilimi gösterirler. Bu durumun önüne geçmek için polidimetilsiloksanlar uygun ajanlar ile kimyasal olarak çapraz bağlanırlar. Bu işleme rağmen polidimetilsiloksanlar hala düşük gerilme, yırtılma ve uzama

değerlerine sahiptirler. Gerilim uygulandığında polidimetilsiloksanların sahip oldukları yüksek mobilite, oda sıcaklığında kılcal çatlakların oluşumuna sebep olur.

Polidimetilsiloksan ana zincirinin çeşitli sübstituentlerle (düşük seviyelerde) modifikasyonu mekanik özelliklerde bir iyileşme sağlasa da bu arzu edilen nitelikte olamamaktadır. Pek çok ticari uygulamada polidimetilsiloksanlara çapraz bağlanma uygulanırken, aynı zamanda (ağırlıkça %40-50 oranında) yüksek yüzey alanına, düşük tane boyutuna sahip silika ile kompozit haline getirilir. Bu tip dolguların kullanılması ile mekanik özellikler ciddi oranda iyileşir ancak bu kompozit yapıda gerçekleştirilen çapraz bağlama işleminde de aşılması gereken problemler bulunmaktadır.

Kauçuksu polimerlerin zayıf mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için çapraz bağlanma haricinde etkin ve önemli bir yol daha vardır: blok kopolimerler. AB veya ABA şeklinde blok kopolimerler veya (AB)_n şeklinde multiblok kopolimerlerin kontrollü sentezi ile yumuşak, kauçuksu bileşen kimyasal olarak camsı veya kristal yapıdaki bileşene bağlanır. Bu yaklaşım polimer kimyasında oldukça iyi bilinen ve kullanılan bir yöntemdir. Ürün bileşenlerin büyüklüğüne, oranına ve türüne bağlı olarak termoplastik karakterden termoplastik elastomer karaktere geniş bir aralıkta elde edilebilir. Bu sistemler genelde iki faz morfolojisi sergilerler, sert kısımlar kauçuk faz içinde fiziksel olarak çapraz bağlar ve/veya dolgu vazifesi görürler. Daha da önemlisi bu kopolimerler çapraz bağlı yapıda olmadıklarından eriyik veya çözeltiden tekrar tekrar şekillendirilebilirler.

Polidimetilsiloksan içeren kopolimerlerinin sentezinde, başlangıç maddeleri olarak sert, camsı özellik gösteren bir bileşen ile kauçuksu özellikler gösteren polidimetilsiloksan bileşen görev yapmaktadır. Bu bileşenleri daha yakından incelersek polidimetilsiloksan bloğunun uç gruplarında reaktif bir fonksiyonel grup içerdiği görülebilir. İkinci bileşen olan sert, camsı blok ise polidimetilsiloksanın taşıdığı uç gruplar ile reaksiyon verebilecek uygun fonksiyonel gruplara sahip ve genelde yüksek performanslı mühendislik polimerleridir. Uç gruplarında taşıdıkları reaktif fonksiyonel gruplar nedeniyle telekelik oligomerler olarak adlandırılan bu bloklar uygun koşullar altında birbirlerine kimyasal olarak bağlanarak kopolimerleri oluştururlar.

Polimer kimyasında fonksiyonel grup sonlu reaktif oligomerlerin önemi çok iyi bilinmektedir. Farklı organik fonksiyonel reaktif gruplar ve oligomer ana zincir seçimindeki çeşitlilik çok geniş bir aralıkta blok, multiblok ve graft yapıda kopolimerlerin sentezine ve matrislerin modifikasyonuna imkân sağlamaktadır. Şimdiye kadar en yaygın olarak kullanılan reaktif uç gruplar hidroksil, amin, epoksi ve karboksil fonksiyonlu gruplarıdır. Pek çok endüstriyel uygulamalara bakıldığında ana zincir olarak poli(alkilen oksit)ler, polyesterler, polibütadien akrilonitril ve bisfenol A esaslı epoksi reçinelerin görev yaptığı görülebilir. Son zamanlarda fenol, amin, asetilen, ve bismaleimid uç gruplara sahip poliimidler, polisülfonlar ve poliarilen eterler gibi çeşitli termal dayanıma sahip aromatik ana zincirlere sahip polimerler üzerinde yaygın bir şekilde çalışmalar yürütülmektedir.

Reaktif uç gruplara sahip siloksan oligomerler 1940'lı yıllarında başındaki keşiflerinden bu yana yaygın olarak "silikon kauçuklar"ın eldesinde görev almaktadırlar. Günümüzde poliüretan köpük formülasyonlarında yer alan polidimetilsiloksan-poli(alkilen oksit) kopolimeri esaslı yüzey

aktif maddelerin ise 1950'li yılların ortalarında üretime geçtiği bilinmektedir.

Özel uygulamalar için, α,ω -organofonksiyonel uç gruplu siloksanlar en önemli başlangıç maddesi veya ara ürün olarak günümüzde kabul görmektedir. Karbon-fonksiyonel organik gruplara sahip silikonların kullanımının önümüzdeki yıllarda önemli gelişmelere sahne olacağı ve yine bu kullanımın organosilikon kimyası ve organik kimya arasında bir köprü vazifesi göreceği öngörüsünün haklılığı kanıtlandığı çalışmalar incelendiğinde görülebilir (Yilgör ve McGrath, 1988; Kazama, Tezuka ve Imai, 1989; Zhu, Feng ve Zhang, 2003; Tezuka, Kazama ve Imai, 1991; Kozakiewicz, 1996).

Poliüretan esaslı kaplamaların yüzleşmesi gereken en önemli dezavantajı kolay yanabilmesidir. Çalışmamızda bu olumsuz özelliğin iyileştirilmesi, özellikle yapı sektöründe zemin kaplama malzemesi başta olmak üzere metal ve ahşap yüzeylere de uygulanabilecek nitelikte yanma dayanımı iyileştirilmiş poliüretan esaslı kaplamaların sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla çalışmada telekelik Polidimetilsiloksan (PDMS) oligomerlerinin kullanımı ile Poliüretan/ Polidimetilsiloksan (PU/PDMS) multiblok kopolimerleri sentezlendi. Bir kaplama malzemesi olarak görev yapması hedeflenen PU/PDMS esaslı malzemelerin bu fonksiyonu yerine getirirken sağlaması gereken en temel fonksiyon özelliği olan yalıtım performansları da belirlenerek, gerçekleştirilen incelemeler sonucu yapı-özellik ilişkisi ortaya konarak en uygun bileşimin belirlenmesi sağlandı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyaller

Poliüretan esaslı tüm kaplamaların sentezlerinde diizosiyanat monomerleri olarak aromatik yapıdaki metilendifenil diizosiyanat (MDI) veya alifatik yapıdaki İzoforondiizosiyanat (IPDI) monomeri, poliöl olarak 2000 g/mol molekül ağırlığındaki polipropilen glikol (PPG) veya Tegomer® H-Si 2315 kodlu α,ω -hidroksi alkil telekelik polidimetilsiloksan oligomeri (PDMS), (özellikleri Tablo 2.1 de verilmektedir) zincir uzatıcı olarak monopropilen glikol (MPG) kullanıldı. MDI, IPDI, PPG ve MPG PÜRİN Poliüretan firmasından, PDMS Evonik firmasından temin edildi. Diizosiyanat ve tüm polioller kuru Argon atmosferinde tutuldu ve polimerizasyon reaksiyonları öncesinde vakum etüvünde uygun sıcaklıklarda 24 saat süreyle tutularak kurutuldu.

Tablo 2.1 Tegomer® H-Si 2315 Kodlu α,ω -Hidroksi Alkil Telekelik PDMS Oligomerinin Özellikleri.

Özellik	
Asit Sayısı	0,5 mg KOH/g
Hidroksil Sayısı	48 mg KOH/g
Viskozite	90 mPa s
Form	Sıvı
Molekül Ağırlığı	2315 g/mol

Polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak Dibütildilaurat (DBTDL), polimerizasyon reaksiyonlarında reaksiyon ortamının seyreltilmesi, uygun viskozitenin sağlanması için ve çözeltiden dökme yöntemi ile poliüretan kaplamalarının hazırlanmasında çözücü olarak tolüen, ksilen, dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAc) ve tetrahidrofuran (THF), poliüretan numuneleri için ilave saflaştırma yapılmak istendiğinde çöz-çöktür yönteminde non-solvent olarak metil alkol (MeOH) ve etil alkol (EtOH) kullanıldı. Analitik saflıkta

olan tüm katalizör ve çözücüler Sigma Aldrich firmasından temin edildi ve ilave bir saflaştırma uygulanmaksızın temin edildikleri gibi kullanıldı.

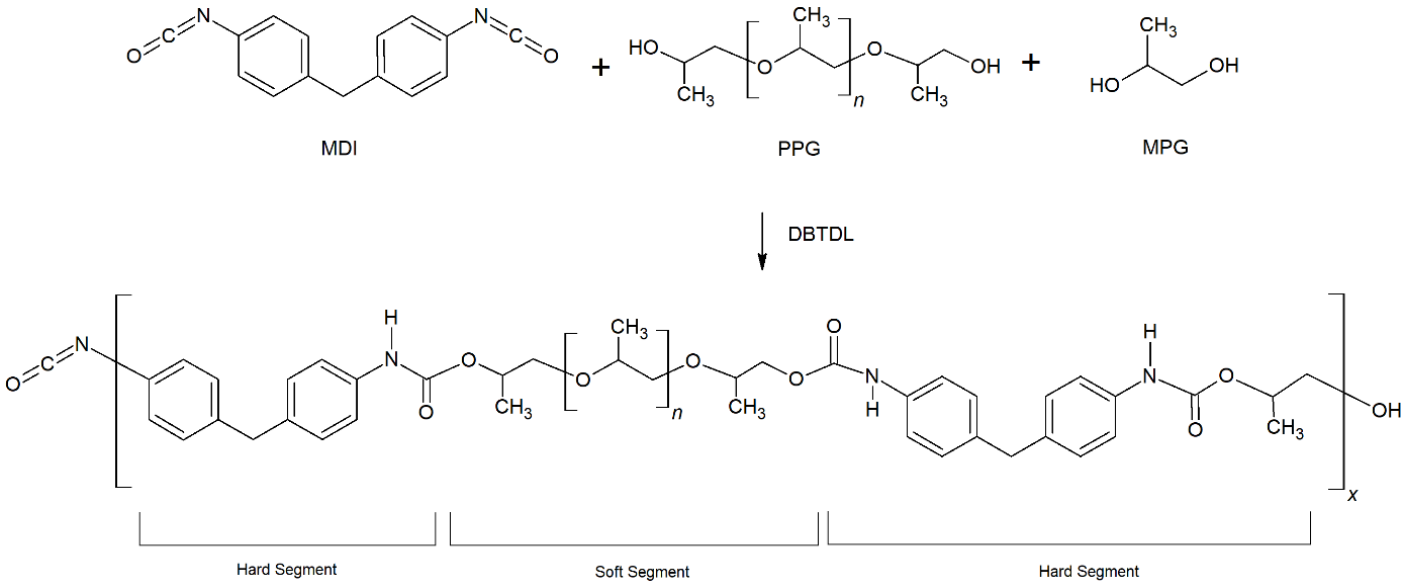
2.2. Poliüretan Esaslı Kaplamaların Sentezi

Poliüretan esaslı kaplamaların hazırlanması için gerçekleştirilen tüm polimerizasyon reaksiyonları 500 mL lik 3 boyunlu balonlarda, kuru Argon atmosferi ve mekanik karıştırıcı yardımıyla sağlanan 200 rpm sabit karıştırma hızı altında gerçekleştirildi. Balona öncelikle belirlenen miktarlarda homopolimerler için uygun polioller veya siloksan içeren blok kopolimerler için α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri, zincir uzatıcı ve katalizör konuldu, tüm reaksiyonlarda eşit katı madde miktarına erişilecek şekilde uygun miktardaki çözücü ortama ilave edildi. Hedeflenen sıcaklık değerine ulaşıldığında reaksiyon ortamına belirlenen miktardaki diizosiyanat monomeri azalan miktarlarda kısım kısım şırınga yardımıyla damla damla ilave edildi. Diizosiyanat monomerinin ilavesi ilk olarak

belirlenen miktarının %50 si, 2. aşamada belirlenen miktarının %25 i, 3. aşamada belirlenen miktarının %15 i, son olarak da belirlenen miktarının %10 u olacak şekilde toplamda 4 kısım halinde ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ortamdan alınan örneklerin FT-IR spektroskopi yöntemi ile incelenmesi ile takip edildi. Örneklerde izosiyanat fonksiyonel grubuna ait spesifik pikin kaybolduğu an reaksiyon sonlandırıldı.

2.2.1. Poliüretan Homopolimerlerinin Sentezi

Çalışmanın temel amacı α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin poliüretan esaslı kaplamaların yapısına girmesinin başta yanma davranışı olmak üzere diğer kaplama özellikleri üzerine etkisinin incelenmesidir. Bu amaca yönelik özellikler üzerindeki değişimin kıyaslamalı incelenmesi için öncelikle α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içermeyen homopolimer yapıdaki poliüretan kaplamaların hazırlanması ve bu kaplamaların özelliklerinin belirlenmesi hedeflendi.



Şekil 2.1 MDI Monomeri Esaslı Homopolimer Yapıdaki Poliüretanların Sentezinin Şematik Gösterimi.

Bu amaçla farklı yapıdaki diizosiyanat monomerlerinden Metilendifenil diizosiyanat (MDI) ve İzoforondiizosiyanat (IPDI) bileşikleri kullanıldı. Polioller olarak ise gerçekleştirilen ön denemeler neticesinde daha uygun sonuçlar sergileyen 2000 g/mol molekül ağırlığına sahip polipropilen glikol (PPG 2000) tercih edildi. Dimetilformamid (DMF) çözücüsü, Dibütildilaurat (DBTDL) katalizöründe gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında zincir uzatıcı olarak Monopropilen glikol (MPG) devreye alındı. Reaksiyonlarda sert (hard) segment ve yumuşak (soft) segment oranları zincir uzatıcı ile poliollerin mol oranları değiştirilerek sağlandı. Farklı sert/yumuşak segment oranlarına sahip kaplamalar hazırlanarak bu parametrenin kaplama özellikleri üzerine olan etkisi ortaya konulmaya çalışıldı. Homopolimer yapıdaki poliüretan kaplamaların hazırlanmasında öncelikle MDI monomeri kullanıldı. MDI monomeri kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarının şematik genel gösterimi Şekil 2.1 de verilmektedir.

MDI esaslı homopolimer yapıdaki poliüretan kaplamaların hazırlanmasından sonra, IPDI esaslı homopolimer yapıdaki

poliüretan kaplamaların hazırlanması aşamasına geçildi. IPDI monomeri kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarının şematik genel gösterimi Şekil 2.2 de verilmektedir. MDI ve IPDI esaslı homopolimer yapıdaki poliüretan kaplamalarda zincir uzatıcı:polioller oranları dolayısıyla sert:yumuşak segmentlerin oranlarının değiştirildiği örneklerin hazırlanmasında esas alınan değerler ve ilgili örnek kodları Tablo 2.2 de verilmektedir.

2.2.2. PDMS İçeren Blok Kopolimerlerin Sentezi

Çalışmamızın bu aşamasında α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren poliüretan esaslı kaplamaların hazırlanması hedeflendi.

Bu hedefe yönelik olarak farklı yapıdaki diizosiyanat monomerlerinden Metilendifenil diizosiyanat (MDI) ve İzoforondiizosiyanat (IPDI) bileşikleri kullanıldı. Polioller olarak ise homopolimer yapıdaki poliüretan kaplamaların hazırlanmasında kullanılan 2000 g/mol molekül ağırlığına sahip polipropilen glikole (PPG 2000) molekül ağırlığı olarak en yakın olan ticari alternatif olan molekül ağırlığı 2315 g/mol olan α,ω -

hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) tercih edildi. Çözücü olarak gerçekleştirilen ön denemelerden en olumlu sonucu veren hacimce 3:1 oranındaki THF:DMAc çözücü karışımı içinde Dibütildin dilaurat (DBTDL) katalizörlüğünde gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında zincir uzatıcı olarak Monopropilen glikol (MPG) devreye alındı. Reaksiyonlarda sert (hard) segment ve yumuşak (soft) segment oranları zincir uzatıcı ile polioliün mol oranları değiştirilerek sağlandı. Farklı sert/yumuşak segment oranlarına sahip kaplamalar hazırlanarak bu parametrenin kaplama özellikleri üzerine olan etkisi ortaya konulmaya çalışıldı.

MDI ve IPDI monomeri kullanılarak gerçekleştirilen kopolimerizasyon reaksiyonlarının şematik genel gösterimi sırasıyla Şekil 2.3 ve Şekil 2.4. de verilmektedir. MDI ve IPDI esaslı PU/PDMS blok kopolimer kaplamalarda zincir uzatıcı:poliol oranları dolayısıyla sert:yumuşak segmentlerin oranlarının değiştirildiği örneklerin hazırlanmasında esas alınan değerler ve ilgili örnek kodları ise sırasıyla Tablo 2.3 de verilmektedir.

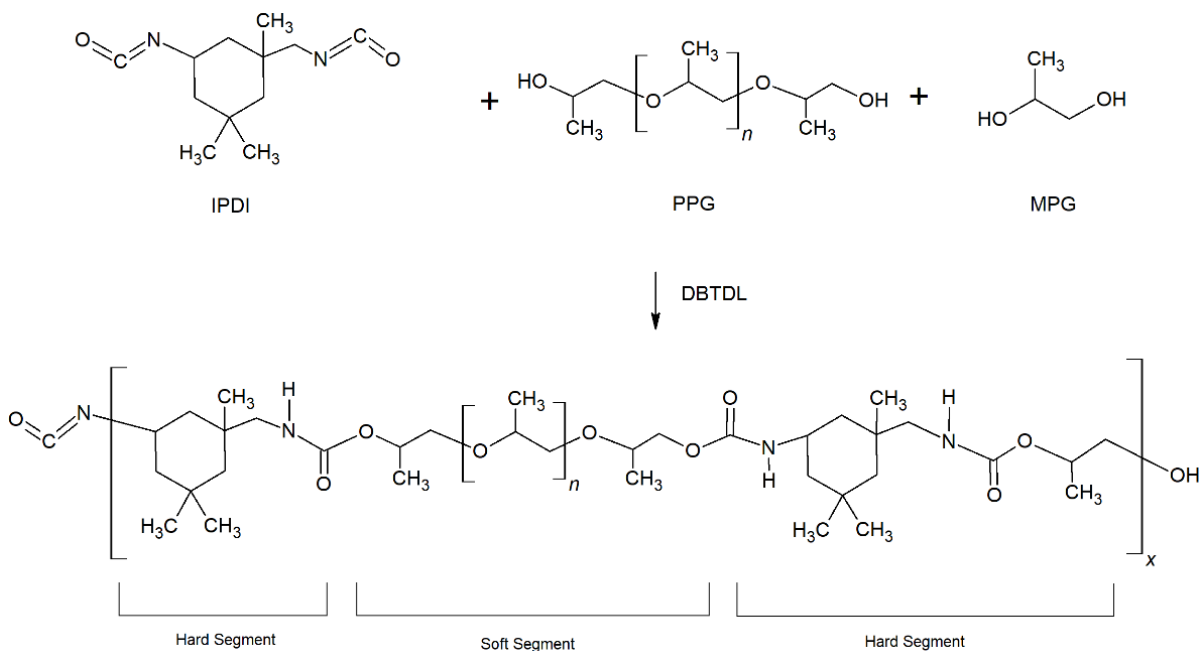
Tablo 2.2 MDI ve IPDI Esaslı Hazırlanan Homopolimer Yapıdaki Poliüretan Kaplamaların Bileşim Özellikleri.

Polimer Kodu	İzosiyanat Tipi ve Miktarı (mmol)	Poliol (PPG2000) Miktarı (mmol)	Zincir Uzatıcı (MPG) Miktarı (mmol)	Katalizör (DBTDL) Miktarı (mmol)	Çözücü (DMF) Miktarı (mL)	NCO:OH Oranı (mol)	Zincir Uzatıcı:Poliol Oranı (mol)	Katı Madde Miktarı (%w)	Yumuşak Segment Oranı (%mol)
MP0	MDI 30	30	0	1	110	1:1	0:1	65	50
MP1	MDI 50	25	25	2	105	1:1	1:1	65	20
MP3	MDI 80	20	60	3,2	105	1:1	3:1	65	12,5
MP5	MDI 102	17	85	4	108	1:1	5:1	65	8,3
IP0	IPDI 30	30	0	1	108	1:1	0:1	65	50
IP1	IPDI 50	25	25	2	102	1:1	1:1	65	20
IP3	IPDI 80	20	60	3,2	100	1:1	3:1	65	12,5
IP5	IPDI 102	17	85	4	102	1:1	5:1	65	8,3

2.2.3. Kaplamaların Hazırlanması

MDI ve IPDI monomerleri kullanılarak hazırlanan homopolimer ve blok kopolimer yapıdaki poliüretan kaplamalara ait polimerizasyon reaksiyonların bitiminde örnekler iç yüzeyi silikon kaplı kalıplara alınarak kurutuldu. Daha sonra homojen kalınlıkta uygun filmlerin hazırlanması için poliüretan kaplamalar tekrardan uygun çözücülerde çözüldü. Bu işlem için homopolimer yapıdaki

poliüretan örnekleri için DMF çözücüsü, blok kopolimer yapıdaki poliüretan örnekleri için THF:DMAc çözücü karışımı kullanıldı, çözeltiler 250 mL lik beherlerde oda sıcaklığında manyet yardımıyla karıştırılarak ve çözeltilerin katı madde miktarı %20 oranında olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler film aplikatörü yardımıyla ıslak kalınlıkları 120 µm olacak şekilde silikon yüzeylere yayıldı. Uygun kurutma işlemleri sonrasında ele geçen filmler karakterizasyon işlemlerinde kullanıldı.

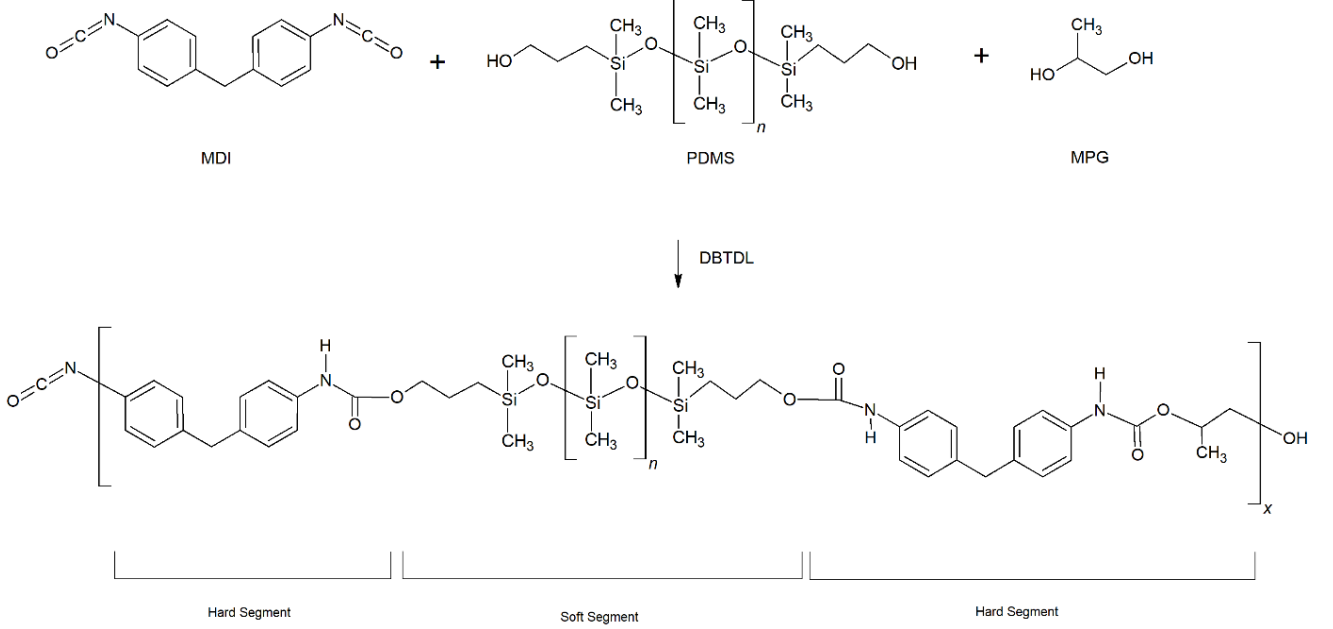


Şekil 2.2 IPDI Monomeri Esaslı Homopolimer Yapıdaki Poliüretanların Sentezinin Şematik Gösterimi.

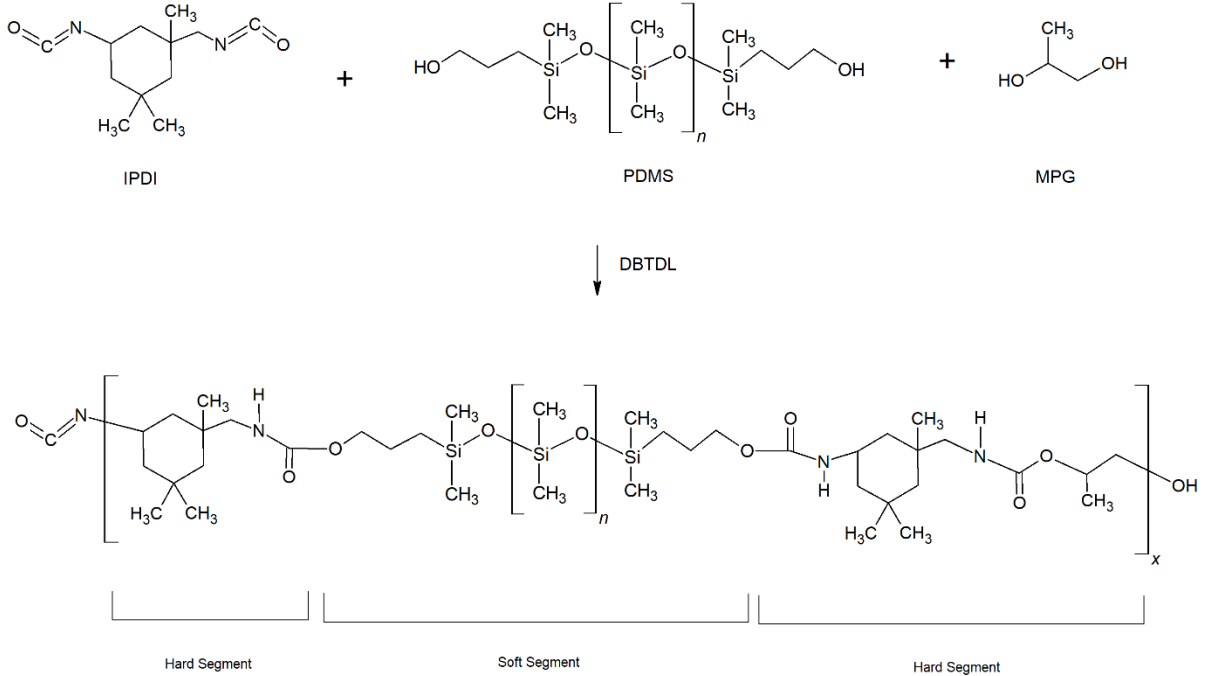
2.2.4. Saflaştırma ve Ekstraksiyon İşlemi

Elde edilen film örnekleri safsızlıklardan kurtulmak amacıyla Soxhlet aparatı yardımıyla ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Çözücü olarak monomerik ortamda

kalabilecek tüm safsızlıkları çözebilecek metanol non-solventi kullanıldı. İşlem 8 saat süre devam ettirildi, işlem sonrasında örnekler vakum etüvünde 65 °C de 24 saat süre ile kurutuldu.



Şekil 2.3 MDI Monomeri Esaslı PU/PDMS Blok Kopolimerlerin Sentezinin Şematik Gösterimi.



Şekil 2.4 IPDI Monomeri Esaslı PU/PDMS Blok Kopolimerlerin Sentezinin Şematik Gösterimi.

2.3 Karakterizasyonlar

2.3.1 Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu

Polimerizasyon reaksiyonlarının ilerlemesi, poliüretan örneklerinin kimyasal yapılarının belirlenmesi ve doğrulanması amacıyla FT-IR spektroskopisinden yararlanıldı. Film halindeki poliüretan örneklerinin FT-IR spektrumları Perkin

Elmer Spectrum One cihazından ATR aparatı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} aralığında 4 kez tarama yapılarak alındı.

2.3.2 Kaplamaların Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Poliüretan örneklerinin mekanik özellikleri 1 kN lık load cell'e sahip Zwick marka universal test cihazında ASTM D 638 standardına uygun olarak 50 mm/dak. çekme hızında 20 x 100

mm ebatlarındaki film örnekleri kullanılarak tespit edildi. Tüm testler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her bir test 5 adet standarda uygun olarak hazırlanan numuneler üzerinde gerçekleştirildi. Örneklerden elde edilen değerlerin ortalaması sonuç olarak verildi.

2.3.3 Kaplamaların Sertlik Özelliklerinin Belirlenmesi

Poliüretan örneklerinin sertlik değerleri ASTM D 2240 standardına göre Zwick marka sertlik cihazı ile gerçekleştirildi, numunenin farklı noktalarından toplam 10 adet gerçekleştirilen ölçümler Shore A tipi değerleri olarak kayıt altına alındı.

2.3.4 Kaplamaların Termal Dayanım Özelliklerinin Belirlenmesi

Poliüretan örneklerinin termal dayanım özellikleri Seiko SII TG/DTA 6300 marka termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak belirlendi. Ölçümler azot atmosferinde 10 °K/dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 750 °C ye kadar işlem devam edecek şekilde alındı.

Tablo 2.3 MDI ve IPDI Esaslı Hazırlanan PU/PDMS Blok Kopolimerlerin Bileşim Özellikleri.

Polimer Kodu	İzosiyanat Tipi ve Miktarı (mmol)	Poliol (Tegomer® H-Si 2315) Miktarı (mmol)	Zincir Uzatıcı (MPG) Miktarı (mmol)	Katalizör (DBTDL) Miktarı (mmol)	3:1 (v:v) oranındaki THF:DMAc Çözücü karışım Miktarı (mL)	NCO:OH Oranı (mol)	Zincir Uzatıcı:Poliol Oranı (mol)	Katı Madde Miktarı (%w)	Yumuşak Segment Oranı (%mol)
MS0	MDI 30	30	0	1	132	1:1	0:1	65	50
MS1	MDI 50	25	25	2	124	1:1	1:1	65	20
MS3	MDI 80	20	60	3,2	120	1:1	3:1	65	12,5
MS5	MDI 102	17	85	4	120	1:1	5:1	65	8,3
IS0	IPDI 30	30	0	1	128	1:1	0:1	65	50
IS1	IPDI 50	25	25	2	120	1:1	1:1	65	20
IS3	IPDI 80	20	60	3,2	116	1:1	3:1	65	12,5
IS5	IPDI 102	17	85	4	116	1:1	5:1	65	8,3

2.3.5 Kaplamaların Yapışma Kuvvetinin Belirlenmesi

Poliüretan örneklerinin yapışma kuvvet özellikleri ASTM D 3359 standardına göre Çapraz Kesim (Cross Cut) Adhezyon testi ile tespit edildi. Uygun çözücülerin kullanımı ile hazırlanan poliüretan örneklerinin çözeltileri önceden aseton ile temizlenmiş alüminyum plakalara ve yüzeyi fırça ile tozdan arındırılmış beton örnekler üzerine film aplikatörü ile tatbik edildi. Uygun kuruma sürelerinden sonra testler gerçekleştirildi.

2.3.6 Kaplamaların Su Yalıtım Özelliğinin Belirlenmesi

Poliüretan örneklerinin su yalıtım özellikleri BS EN 1928 standardı Metot A'ya göre belirlendi. Ölçümler oda sıcaklığında 24 saat süre ile 500 mm ve 750 mm su sütünü yüksekliklerindeki basınçlara karşı gerçekleştirildi.

2.3.7 Kaplamaların Yanma Davranışının Belirlenmesi

Poliüretan örneklerinin yanma davranışları UL 94 standardına göre, yatay yanma hızları ise ASTM D 635 standardına göre belirlendi. Uygun çözücülerin kullanımı ile hazırlanan poliüretan örneklerinin çözeltileri silikon yüzeylerde film aplikatörü kullanılarak tatbik edildi eşit kalınlıkta olan film numuneleri üzerinde testler gerçekleştirildi.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen poliüretan kaplamaların film oluşturma, genel görünüm ile ilgili özellikleri Tablo 3.1 de verilmektedir.

Poliüretan kaplamaların gözle muayenesinden elde edilen verilen özelliklere bakıldığında, molce %50 oranında yüksek yumuşak segmente (molce yüksek oranda poliol veya α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren) sahip örneklerin beklenildiği gibi film oluşturma özelliklerinin zayıf olduğu, ele geçen ürünün yapışkan özellikte olduğu görülmektedir. Yumuşak segmentin molce daha düşük (sırasıyla molce %20, %12,5 ve %8,3) tutulduğu reçetelerin kullanımı ile elde edilen örneklerin ise bir kaplamadan beklenileni sağlayacak film özelliklerini başarı ile yerine getirdiği görülmektedir.

Poliol ve α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren kaplamalar ayrı ayrı değerlendirildiğinde poliol yerine aynı mol oranlarında α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri kullanmanın yukarıda bahsedilen eğilimi değiştirmedeği böylelikle α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin poliüretan kaplamaların hazırlanmasında çalışmamızda belirlenen oranlar dahilinde olmak şartıyla (sırasıyla molce %20, %12,5 ve %8,3) başarıyla kullanılabilceği ortaya konmuştur.

Kullanılan farklı izosiyanat monomerleri açısından bir değerlendirme yapmak gerekirse, MDI monomerinin kullanımının, IPDI monomerinin kullanımına kıyasla renklenmeye (açık sarı renk) neden olduğu söylenebilir. Aromatik yapıdaki monomerlerin yapılarındaki delokalize elektronlar sebebiyle renklenmeye sebep olduğu bilinen bir gerçektir, çalışmamızda da aromatik yapıdaki MDI monomerinin kullanımı ile elde edilen kaplamaların açık sarı bir renk taşıdığı buna karşılık IPDI monomerinden elde edilen kaplamaların ise şeffaf olduğu görülmektedir. Bu renklenmenin dezavantaj oluşturabileceği uygulamalar için hazırlanacak poliüretan esaslı

kaplamalarda MDI monomeri yerine IPDI monomeri tercih edilebileceği veya uygun pigment boyar madde ilavesi ile ürün arzu edilen görseleğe ulaştırılabileceği değerlendirilmektedir.

MDI monomeri ve poliöl (PPG 2000) kullanılarak sentezlenen farklı zincir uzatıcı oranlarına sahip MP1, MP3 ve

MP5 kodlu poliüretan kaplamaların ATR FT-IR spektroskopisi yöntemi ile elde edilen spektrumları Şekil 3.1 de verilmektedir spektruma bakıldığında;

MDI monomerinin sahip olduğu 2260 cm^{-1} de gözlenen karakteristik izosiyanat titreşim pikinin kaybolması,

Tablo 3.1 Poliüretan Esaslı Kaplamaların Özellikleri.

Polimer Kodu	Özellik	
	Film Oluşturma	Genel Görünüm
MP0	-	Yapışkan, Açık Sarı Renkli
MP1	+	Şeffaf film, Açık Sarı Renkli
MP3	+	Şeffaf film, Açık Sarı Renkli
MP5	+	Şeffaf film, Açık Sarı Renkli
MS0	-	Yapışkan, Açık Sarı Renkli
MS1	+	Şeffaf film, Açık Sarı Renkli
MS3	+	Şeffaf film, Açık Sarı Renkli
MS5	+	Şeffaf film, Açık Sarı Renkli
IP0	-	Yapışkan, Renksiz
IP1	+	Şeffaf film, Renksiz
IP3	+	Şeffaf film, Renksiz
IP5	+	Şeffaf film, Renksiz
IS0	-	Yapışkan, Renksiz
IS1	+	Şeffaf film, Renksiz
IS3	+	Şeffaf film, Renksiz
IS5	+	Şeffaf film, Renksiz

-CO-NH- bağına ait deformasyon titreşim pikinin 1532 cm^{-1} de gözlenmesi ve PPG 2000'e ve MPG ye ait -CH gruplarına ait 2900-3000 cm^{-1} aralığındaki gözlenen pikler,

MDI ve PPG 2000 esaslı poliüretan kaplamaların başarı ile sentezlendiği ortaya koymaktadır.

MDI monomeri ve α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri kullanılarak sentezlenen farklı zincir uzatıcı oranlarına sahip MS1, MS3 ve MS5 kodlu poliüretan kaplamaların ATR FT-IR spektroskopisi yöntemi ile elde edilen spektrumlar Şekil 3.2 de verilmektedir.

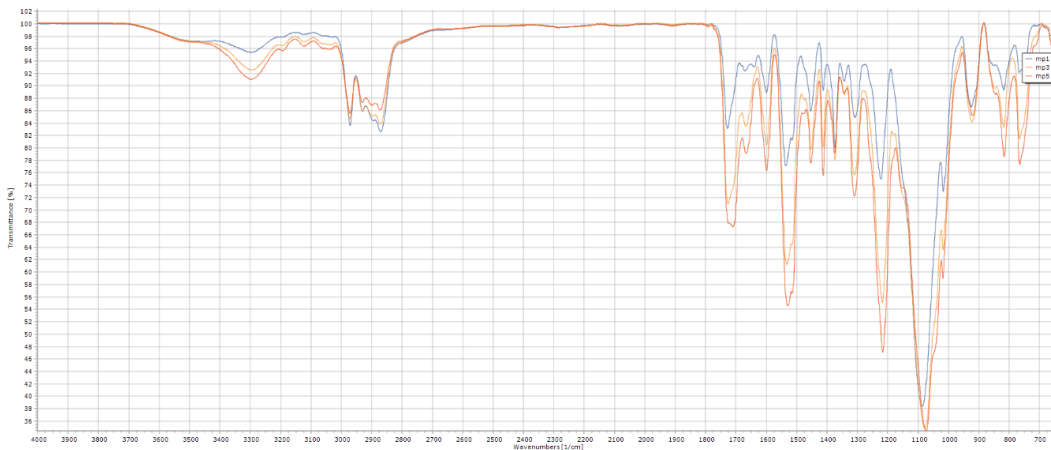
Şekil 3.2 de verilen spektruma bakıldığında;

MDI monomerinin sahip olduğu 2260 cm^{-1} de gözlenen karakteristik izosiyanat titreşim pikinin kaybolması,

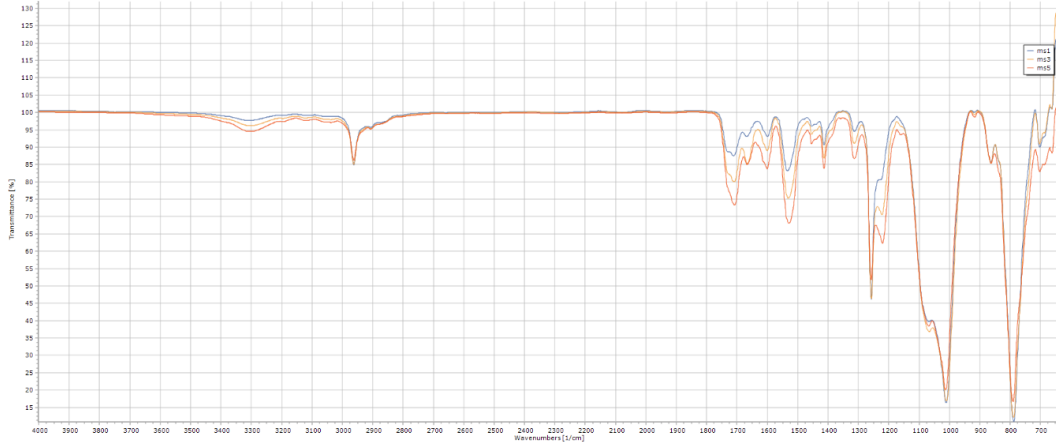
-CO-NH- bağına ait deformasyon titreşim pikinin 1532 cm^{-1} de gözlenmesi,

MPG ye ait -CH gruplarına ait 2900-3000 cm^{-1} aralığındaki gözlenen pikler ve

α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin yapısında bulunan Si-O-Si ve Si-CH₃ gruplarına ait sırasıyla 1063 cm^{-1} ve 822 cm^{-1} de gözlenen pikler, MDI ve α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri esaslı poliüretan kaplamaların başarı ile sentezlendiği ortaya koymaktadır.



Şekil 3.1 MP1, MP3 ve MP5 Kodlu Poliüretan Kaplamaların ATR FT-IR Spektroskopisi Yöntemi İle Elde Edilen Spektrumları.



Şekil 3.2 MS1, MS3 ve MS5 Kodlu Poliüretan Kaplamaların ATR FT-IR Spektroskopisi Yöntemi İle Elde Edilen Spektrumları.

.IPDI monomeri ve poliöl (PPG 2000) kullanılarak sentezlenen farklı zincir uzatıcı oranlarına sahip IP1, IP3 ve IP5 kodlu poliüretan kaplamaların ATR FT-IR spektroskopisi yöntemi ile elde edilen spektrumlar Şekil 3.3 de verilmektedir. Şekil 3.3 de verilen spektruma bakıldığında;

IPDI monomerinin sahip olduğu 2260 cm^{-1} de gözlenen karakteristik izosiyanat titreşim pikinin kaybolması,

-CO-NH- bağına ait deformasyon titreşim pikinin 1532 cm^{-1} de gözlenmesi,

PPG 2000 ve MPG ye ait -CH gruplarına ait 2900-3000 cm^{-1} aralığındaki gözlenen pikler ve

IPDI ve PPG 2000 esaslı poliüretan kaplamaların başarı ile sentezlendiği ortaya koymaktadır.

IPDI monomeri ve α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri kullanılarak sentezlenen farklı zincir uzatıcı oranlarına sahip IS1, IS3 ve IS5 kodlu poliüretan kaplamaların ATR FT-IR

spektroskopisi yöntemi ile elde edilen spektrumlar Şekil 3.4 de verilmektedir.

Şekil 3.4 de verilen spektruma bakıldığında;

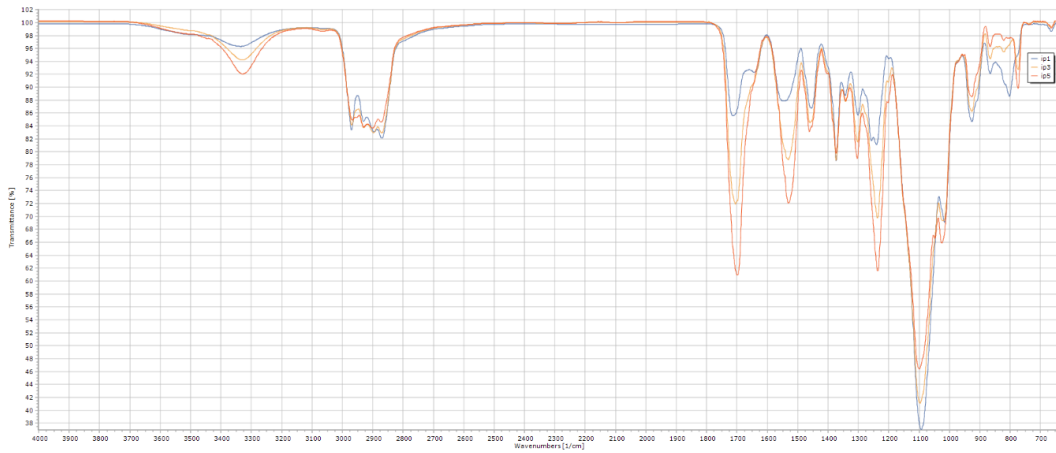
MDI monomerinin sahip olduğu 2260 cm^{-1} de gözlenen karakteristik izosiyanat titreşim pikinin kaybolması,

-CO-NH- bağına ait deformasyon titreşim pikinin 1532 cm^{-1} de gözlenmesi,

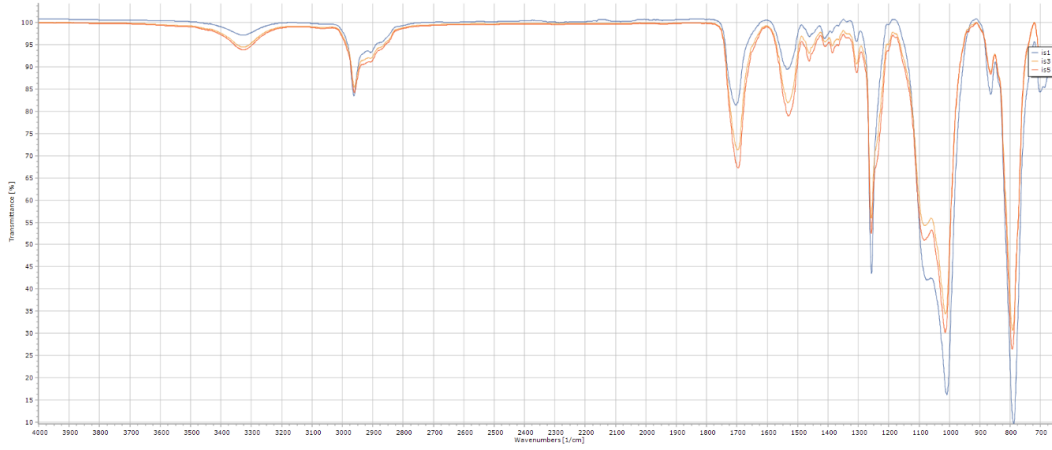
MPG ye ait -CH gruplarına ait 2900-3000 cm^{-1} aralığındaki gözlenen pikler ve

α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin yapısında bulunan Si-O-Si ve Si-CH₃ gruplarına ait sırasıyla 1063 cm^{-1} ve 822 cm^{-1} de gözlenen pikler,

IPDI ve α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri esaslı poliüretan kaplamaların başarı ile sentezlendiği ortaya koymaktadır.



Şekil 3.3 IP1, IP3 ve IP5 Kodlu Poliüretan Kaplamaların ATR FT-IR Spektroskopisi Yöntemi İle Elde Edilen Spektrumları.



Şekil 3.4 IS1, IS3 ve IS5 Kodlu Poliüretan Kaplamaların ATR FT-IR Spektroskopisi Yöntemi İle Elde Edilen Spektrumları.

3.2. Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Poliüretan esaslı kaplamaların ASTM D 638 standardına göre tespit edilen mekanik özellikleri aşağıda Tablo 3.2 de verilmektedir.

MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu numuneler uygun nitelikte film oluşturamadıklarından bu örneklerin mekanik özellikleri tespit edilememiştir.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında polioliol (PPG 2000) kullanılarak hazırlanan örneklerin α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) kullanılarak hazırlanan aynı bileşimdeki örneklere kıyasla daha yüksek bir kopma mukavemeti sergiledikleri bunun yanında kopma uzaması değerlerinde ise düşüş eğilimi gösterdikleri ilk gözlenen olgu olarak not edilebilir. α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin (Tegomer® H-Si 2315) kullanılan polioliol (PPG 2000) kıyasla daha elastik ve daha düşük mukavemet karakteristiğinde olması nedeniyle bu özellikleri poliüretan yapılarına aktarması elde edilen sonuçlarla da desteklendiği üzere beklenen bir durumdur denilebilir. Ayrıca poliüretan zincirlerinde artan yumuşak segment miktarının kopma mukavemetinde azalmaya ve kopma uzaması değerlerinde artışa sebep olduğu görülmektedir. Bir polimerde ve özelden de poliüretan örneğinde malzemeye uygulanan yükü ilk elden üstelenen, gerilime karşı direnç gösteren yapıların kristalin formda olan sert segmentler olduğu bilinen bir gerçektir. Zincir yapısındaki yumuşak segmentler ise mekanik özellikler açısından darbe dayanım ve uzama özelliklerinin belirginleşmesinde önemli rol oynarlar.

Farklı yumuşak:sert segmentlere sahip olacak şekilde tasarlanarak sentezlenen poliüretan kaplama örneklerinin mekanik olarak incelenmesinden elde edilen sonuçlar bu genel çerçeve ile uyum içindedir. Yüksek oranlarda sert segment içeren örnekler daha yüksek kopma mukavemetlerine sahip iken uzama değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Yüksek oranlarda yumuşak segmentlere sahip örneklerde ise gözlenen durum bunun tam tersi şekilde kendinin ortaya koymaktadır. Özetle hazırlanacak kaplamaların uygulama gereksinimleri neyi gerektiriyorsa, bu performansı sağlayacak nitelikte mekanik özelliklere sahip kaplamalar yumuşak:sert segmentlerin oranlarındaki değişikliklerle hazırlanabilir. Bu konfigürasyonlara ulaşmak için ise sentezlenecek poliüretanın bileşiminde yer alan polioliol veya

PDMS ile zincir uzatıcının başlangıç miktarları belirlenmesi ve çalışmamızda ortaya koyduğumuz yöntemle sentezlenmesi yeterli olacaktır.

Formülasyonlarda kullanılan izosiyanat monomerinin farklılandırılması ile hazırlanan örneklerden elde edilen sonuçlara bakıldığında; MDI monomeri kullanılarak hazırlanan poliüretan örneklerinin IPDI monomeri kullanılarak hazırlanan poliüretan örneklerinin aynı bileşimdekilerine kıyasla daha yüksek bir kopma mukavemeti ve daha düşük kopma uzaması değerlerine sahip olduğu tespit edildi. MDI monomerinden hazırlanan örneklerin sergilediği bu davranış MDI monomerinin aromatik yapıya sahip olması ile açıklanabilir, yüksek performanslı polimerlerin genellikle aromatik yapıdaki monomerleri yapısında bulundurduğu, alifatik monomerleri içeren polimerlerin ise daha düşük mekanik özellikler sergileyen yaygın (commodity) polimer ailesine dahil oldukları bilinen bir gerçektir. Bu gerçek çalışmamızda hazırlanan poliüretan örneklerinde de aynı eğilimi sergiler şekilde karşımıza çıkmaktadır.

3.3. Kaplamaların Sertlik Özellikleri

Poliüretan esaslı kaplamaların ASTM D 2240 standardına göre tespit edilen sertlik değerleri aşağıda Tablo 3.3 de verilmektedir.

MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu numuneler uygun nitelikte film oluşturamadıklarından bu örneklerin sertlik özellikleri tespit edilememiştir.

Sonuçlara bakıldığında tüm poliüretan kaplama örneklerinde artan zincir uzatıcı oranına bağlı olarak sertlik değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Zincir uzatıcı bileşik (MPG) kısa zincir yapısıyla polimer zincirlerindeki sert segmentlerin miktarını artırması ortaya çıkan bu eğilimi anlaşılır kılmaktadır.

Poliüretan kaplamaların sertlik değerlerine karşılaştırılmalı bakıldığında α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) kullanılarak hazırlanan aynı bileşimdeki örneklerin Polioliol (PPG 2000) kullanılarak hazırlanan aynı bileşimdeki örneklere kıyasla daha düşük sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. PDMS zincirlerinin sahip olduğu poliollerle kıyasla daha yüksek elastisite karakteristiği kaplamaların sertlik değerlerinde de baskın bir rol oynayarak aynı sıcaklık değerlerinde daha elastomerik ve yumuşak yapıda ürünler ortaya çıkmasına imkân verdiği değerlendirilebilir.

Tablo 3.2 Poliüretan Esaslı Kaplamaların ASTM D 638 Standardına Göre Belirlenen Mekanik Özellikleri.

Polimer Kodu	Özellik	
	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)
MP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MP1	1,13	230
MP3	2,34	175
MP5	5,15	80
MS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MS1	0,84	585
MS3	1,45	350
MS5	4,24	280
IP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IP1	0,94	760
IP3	1,66	640
IP5	2,64	435
IS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IS1	0,56	> 900
IS3	1,17	780
IS5	2,35	540

Tablo 3.3 Poliüretan Esaslı Kaplamaların ASTM D 2240 Standardına Göre Tespit Edilen Sertlik Değerleri.

Polimer	Sertlik Değeri (Shore A)
MP0	Belirlenemedi
MP1	50
MP3	65
MP5	75
MS0	Belirlenemedi
MS1	32
MS3	45
MS5	85
IP0	Belirlenemedi
IP1	60
IP3	75
IP5	90
IS0	Belirlenemedi
IS1	40
IS3	55
IS5	80

Formülasyonlarda izosiyanat tipinin değiştirilmesi hazırlanan farklı poliüretanların sertlik değerleri değişen izosiyanat tipine göre incelendiğinde aynı bileşimde olmak şartıyla IPDI ile hazırlanan örneklerin sertlik değerlerinin MDI ile hazırlanan örneklerin sertlik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Alifatik yapıdaki IPDI monomerine kıyasla aromatik yapıdaki MDI monomerinin moleküler açıdan daha yüksek rijitlik sergilemesi, yüksek kristaliniteye imkân sağlaması ve dolayısıyla daha sert filmler oluşturması beklenirken tespit edilen sonuçlar farklı bir eğilim ortaya koymaktadır. Bu durum IPDI monomerinin ve MDI monomerinin kimyasal yapısına bakıldığında görülebilecek izosiyanat gruplarının konum ve aralarındaki var olan diğer gruplar ve birbirlerine olan mesafeleri

açısından değerlendirildiğinde açıklanabilir olmaktadır. IPDI monomeri aynı sıklık halka üzerinde ve birbirlerine oldukça yakın konumda -NCO grupları içerirken, MDI monomerindeki -NCO gruplarının iki ayrı aromatik halka üzerinde bulunduğu ve bu halkaları birbirlerine bağlayan bir alifatik yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu bilgiler ışığında IPDI monomerinin poliüretan zincirlerinde MDI monomerine kıyasla daha yakın üretilen bağlarının oluşmalarını sağladıkları söylenebilir. Bilindiği gibi üretilen bağları poliüretan zincirlerinde sert segmentlerin oluşmasının asli unsurlarından biridir. Sonuç olarak kullanılan izosiyanatın tipinin aromatik veya alifatik olmasının yanında molekül üzerindeki serbest harekete imkân verecek üretilen bağlarının oluşturacak -NCO gruplarının birbirlerine uzaklığı ve -

NCO grupları arasındaki diğer fonksiyonel grupların da sertlik değerleri üzerinde etkin rol oynadıkları söylenebilir.

3.4. Kaplamaların Termal Dayanım Özellikleri

Poliüretan esaslı kaplamaların TGA yöntemi ile belirlenen termal dayanım özellikleri, artan sıcaklığa bağlı olarak örneklerin bozunma karakteristiğini ortaya koyacak şekilde örneklerin başlangıç miktarlarından kalan yüzdelik kütle miktarı ve buna karşılık gelen sıcaklık değerleri ve maksimum DTG değerleri olarak Tablo 3.4 de verilmektedir.

MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu numuneler uygun nitelikte film oluşturamadıklarından bu örneklerin termal özellikleri incelenmedi.

Sonuçlara bakıldığında MDI ve IPDI esaslı ve polioliol içeren iki tip poliüretan kaplama serisinin de iki aşamalı bir bozunma gösterdikleri elde edilen maksimum DTG piklerinden görülmektedir. MDI (MP1, MP3 ve MP5 kodlu) serisi ve IPDI (IP1, IP3 ve IP5 kodlu) serisinden ele geçen sırasıyla %5, %10, %50 ve %90 oranındaki kütle azalma miktarı sıcaklıklarının birbirlerine yakın değerlere sahip olduğu tespit edildi. Maksimum DTG ve %5, %10, %50 ve %90 oranındaki kütle kalıntılarının kaldığı sıcaklık değerleri topluca incelendiğinde polioliol içeren MDI esaslı poliüretan kaplamalar ile IPDI esaslı poliüretan kaplamaların benzer termal bozunma karakteristiği sergiledikleri kolaylıkla söylenebilir.

MS1, MS3 ve MS5 kodlu MDI esaslı ve IS1, IS3 ve IS5 kodlu IPDI esaslı α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren kaplamaların ilgili değerlerine bakıldığında ise ilk göze çarpan

hususun elde edilen maksimum DTG piklerinden görülebileceği gibi MDI ve IPDI esaslı polioliol içeren örneklerin aksine termal bozunmanın iki değil üç aşamalı şekilde gerçekleştiğinin tespiti olduğu söylenebilir. Bahsi geçen üçüncü aşamanın daha yüksek sıcaklık değerlerinde ve ayrı bir maksimum DTG piki şeklinde ortaya çıkması yapıya giren α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin poliüretan kaplamanın termal dayanımına önemli bir katkısı olarak değerlendirilmelidir.

Ayrıca %5, %10, %50 ve %90 oranındaki kütle azalma miktarı sıcaklıkları açısından MS1, MS3 ve MS5 kodlu MDI esaslı ve IS1, IS3 ve IS5 kodlu IPDI esaslı α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren kaplamaların ilgili değerlerine bakıldığında termal bozunma işleminin başlangıcında (%5, %10) görece daha düşük sıcaklık değerleri görülürken işlemin ilerleyen aşamalarında (%50 ve üstü oranlarda) polioliol içeren örneklerle kıyasla daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bu durum yapıdaki α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin kaplamalarda ilk olarak bozulan uçucu bileşenleri koruyamadığı %5, %10 oranındaki kütle azalmasının düşük sıcaklıklarda görece daha kolay gerçekleştiği ancak poliüretan yapının ana zincirindeki temel bileşenleri ise çok daha başarılı bir şekilde koruduğu sonucuna bizi ulaştırmaktadır.

Tüm bu değerlendirmeler ışığında poliüretan kaplama yapısına α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin dahil edilmesinin kaplamaların termal bozunma dayanımlarını iyileştirdiği değerlendirilmektedir.

Tablo 3.4 Poliüretan Esaslı Kaplamaların TGA Sonuçları.

Polimer Kodu	T%5 °C	T%10 °C	T%50 °C	T%90 °C	DTG _{max} °C	% Kalıntı @ 700 °C
MP0	-	-	-	-	-	-
MP1	264	309	383	415	258/392	4,27
MP3	247	274	382	463	260/395	6,80
MP5	239	263	375	473	264/393	6,65
MS0	-	-	-	-	-	-
MS1	232	275	447	545	233/306/470	3,41
MS3	231	247	436	552	244/315/475	3,99
MS5	216	239	369	534	256/324/474	5,91
IP0	-	-	-	-	-	-
IP1	269	303	357	400	269/386	0,40
IP3	255	273	321	385	276/376	1,32
IP5	248	268	315	386	283/375	1,77
IS0	-	-	-	-	-	-
IS1	226	263	386	443	231/342/379	1,21
IS3	220	241	365	472	253/342/403	0,75
IS5	216	239	348	469	257/342/427	0,39

3.5. Kaplamaların Yapışma Kuvvetinin Belirlenmesi

Poliüretan esaslı kaplamaların ASTM D 3359 standardına göre Çapraz Kesim (Cross Cut) Adhezyon testi ile tespit edilen yapışma özellikleri aşağıda Tablo 3.5 de verilmektedir.

Bir kaplamanın uygulanan yüzeye iyi şekilde yapışması koruma ve yalıtım açısından performans gösterebilmesi adına beklenen en önemli özelliklerden biridir. Yetersiz etkileşim düşük adhezyon

karakteristiği kaplamanın yüzeyden ayrılmasına yol açacağından, yüzeyin korumasız kalmaması adına bu özelliğin ortaya konması önem arz etmektedir.

Tablo 3.5 deki verilere bakıldığında en yüksek yumuşak segment (molce %50) oranına sahip MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu örneklerin uygun nitelikte film oluşturamamaları sebebiyle

değerlendirilememeleri haricindeki tüm örneklerin ilgili standarda göre en yüksek yapışma derecesi sınıfına ait 5B sınıfına girdiği görülmektedir.

En yüksek yapışma derecesine sahip olan örneklerin bu sonuçlar ışığında kaplama uygulamaları için yüksek performans ortaya koyacak nitelikte olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Tablo 3.5 Poliüretan Esaslı Kaplamaların ASTM D 3359 Standardına Göre Belirlenen Yapışma Dereceleri.

Polimer Kodu	Yapışma Derecesi*	
	Beton Yüzey	Metal Yüzey
MP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MP1	5B	5B
MP3	5B	5B
MP5	5B	5B
MS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MS1	5B	5B
MS3	5B	5B
MS5	5B	5B
IP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IP1	5B	5B
IP3	5B	5B
IP5	5B	5B
IS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IS1	5B	5B
IS3	5B	5B
IS5	5B	5B

*ASTM D 3359 Standardına göre yapışma dereceleri:

5B = En iyi derecelendirme: Kesimlerin kenarları tamamen pürüzsüzdür; düzlem karelerinin hiçbiri ayrılmamıştır.

4B = 5B den daha kötü: Kaplamanın kesim birleşimlerinde alanın %5'inden az oranda ayrılma gözlenir.

3B = 4B den daha kötü: Kaplamanın kesim birleşimleri ve kenarlarında alanın %5- 15 oranında ayrılma gözlenir.

2B = 3B den daha kötü: Kaplamanın kenarlarında ve karelerde alanın %15- 35 oranında ayrılma gözlenir.

1B = 2B den daha kötü: Kaplamanın kenarlarında ve yüzeyde şerit şeklinde alanın %35- 65 oranında ayrılma gözlenir.

0B = En kötü derecelendirme: Pul şeklinde kalkma ve tüm yüzeyden ayrılma

3.6. Kaplamaların Su Yalıtım Özelliğinin Belirlenmesi

Poliüretan esaslı kaplamaların BS EN 1928 standardı Metot A'ya göre tespit edilen su yalıtım özellikleri aşağıda Tablo 3.6 de verilmektedir. MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu numuneler uygun nitelikte film oluşturamadıklarından bu örneklerin su yalıtım özellikleri tespit edilememiştir.

Su sızdırmazlık tekstil ürünlerinden kaplamalara, boyalardan sızdırmazlık elemanlarına kadar pek çok sektörde dikkat edilen önemli bir parametredir. Bilindiği gibi suyun bir fazdan geçişi uyguladığı veya uygulanan basınca sıkı sıkıya bağlıdır. Örneğin bir conta normal şebeke basıncında başarı ile çalışabilirken yüksek basınçlı bir ortamda bu özelliğini koruyamayabilir. Bu ilişki nedeniyle su sızdırmazlık (watertightness/waterproofing) performansının belirlenmesinde örnekler belli basınçlardaki suya maruz bırakılarak suyu geçirip geçirmediği tespit edilir.

Hazırlanan poliüretan örneklerinden film oluşturma özelliğine sahip olan örneklerin bu test ile incelenmesinde Tablo 3.6 de özetlenen sonuçlara ulaşıldı.

Bu sonuçlara göre örneklerin 500 mm ve 750 mm su sütun yüksekliklerindeki basınç değerlerinde 24 saat süre ile tutulduklarında örnek üstüne yerleştirilen filtre kağıdında renklenme gözlenmediği görüldü.

Böylece örneklerin su sızdırmadığı, su geçirmez (watertight/waterproof) sınıfında olduğu belirlendi.

3.7. Kaplamaların Yanma Davranışının Belirlenmesi

Poliüretan esaslı kaplamaların UL 94 standardına göre tespit edilen yanma davranışları aşağıda Tablo 3.7 de verilmektedir.

MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu numuneler uygun nitelikte film oluşturamadıklarından bu örneklerin yanma davranış özellikleri tespit edilememiştir.

UL 94 standardına göre sınıflandırılmalar yapılırken en kötü sınıfa örnek olarak gösterilen poliüretanların yanma davranışlarının iyileştirilmesi çalışmamızın odağında bulunduğu bilgisi ile Tablo 3.7 deki sonuçlara bakıldığında yanma özellikleri açısından en problemlili polimer tipi olan poliüretanların genel karakteristiği ile karşılaşılmaktadır.

Poliol (PPG 2000) kullanılarak hazırlanan tüm poliüretan kaplama örneklerinin ilgili teste tabi tutulduğunda yanmaya devam ettikleri, kendilerini söndüremedikleri bu nedenle de UL 94 standardının belirlediği sınıflandırmalara giremeyerek en kötü sonuçlara sahip oldukları tespit edildi.

Bununla beraber α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) kullanılarak hazırlanan örnekler teste tabi tutulduğunda alevin çekilmesini takiben hemen alevin söndüğü ancak alevli olmayan damlama yaptığı görüldü.

Kimyasal yapısı nedeniyle son derece yanıcı özellik sergileyen hidrokarbon yapılu poliollerin aksine, poliüretan yapıya farklı oranlarda dahil olan α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin (Tegomer® H-Si 2315) sahip olduğu yanmazlık

özelliğini başarı ile poliüretan kaplamanın yanma davranışı özelliklerine aktardığı görülmektedir.

Tablo 3.6 Poliüretan Esaslı Kaplamaların BS EN 1928 Standardı Metot A'ya Göre Belirlenen Su Yalıtım Özellikleri.

Polimer Kodu	Basınç (Su Sütun Yüksekliği)	
	500 mm	750 mm
MP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MP1	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
MP3	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
MP5	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
MS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MS1	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
MS3	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
MS5	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
IP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IP1	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
IP3	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
IP5	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
IS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IS1	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
IS3	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok
IS5	Sızdırma Yok	Sızdırma Yok

Poliüretan esaslı kaplamaların ASTM D 635 standardına göre tespit edilen yatay yanma hızları aşağıda Tablo 3.7 de verilmektedir. MP0, MS0, IP0 ve IS0 kodlu numuneler uygun nitelikte film oluşturamadıklarından bu örneklerin yatay yanma hızları tespit edilememiştir. Sonuçlara bakıldığında polioller (PPG 2000) esaslı poliüretan kaplamaların yüksek hızlarda yandığı (8-10 s) buna karşılık α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) esaslı poliüretan kaplamalarda alevin ilerlemediği tespit edildi.

α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin (Tegomer® H-Si 2315) poliüretan yapısına katılması ile elde edilen UL 94 standardına göre sınıflandırmaya bile giremeyen örneklerin en iyi sınıf olan V0 sınıfı değerlerine ulaştırılabilmesi ve yatay yanma hızları açısından elde edilen sonuçlar, çalışmamızın odağında bulunan ve en öncelikli çabamız olan poliüretan kaplamaların yanma davranışlarının iyileştirilmesi amacıyla başarı ile ulaşıldığının önemli delilleri olarak değerlendirilebilir.

Tablo 3.7 Poliüretan Esaslı Kaplamaların UL 94 Standardına Göre Tespit Edilen Yanma Davranışı Özellikleri ve Yanma Hızları.

Polimer Kodu	Yanma Davranışı*	Yanma Hızları (s)***
MP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MP1	Sınıflandırma Dışı**	~ 10
MP3	Sınıflandırma Dışı**	~ 10
MP5	Sınıflandırma Dışı**	~ 10
MS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
MS1	V0	Alev ilerlemedi
MS3	V0	Alev ilerlemedi
MS5	V0	Alev ilerlemedi
IP0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IP1	Sınıflandırma Dışı**	~ 8
IP3	Sınıflandırma Dışı**	~ 8
IP5	Sınıflandırma Dışı**	~ 8
IS0	Belirlenemedi	Belirlenemedi
IS1	V0	Alev ilerlemedi
IS3	V0	Alev ilerlemedi
IS5	V0	Alev ilerlemedi

*UL 94 Standartına göre yanma sınıfları:

V0 = Örnekte alev çekildikten sonra 10 saniye içinde yanma durur; alevli damlama olmamalıdır.

V1 = Örnekte alev çekildikten sonra 30 saniye içinde yanma durur; alevli damlama olmamalıdır.

V2 = Örnekte alev çekildikten sonra 30 saniye içinde yanma durur; alevli damlama olabilir.

**Örnekler alev çekildikten sonra yanmaya devam ettiği, sönmeye gözlenmediğinden sınıflandırmaya girmedi.

*** ASTM D 635 standardına göre tespit edilen yatay yanma hızları.

4. Sonuçlar

Farklı moleköl ağırlığına sahip polioller, MPG zincir uzatıcısı, MDI, IPDI monomerleri ve α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri kullanılarak çeşitli bileşimlerde poliüretan kaplamalar başarı ile sentezlendi.

Sentezlenen poliüretan kaplamaların yapısal karakterizasyonları ATR FT-IR spektroskopisi yöntemi ile doğrulandı. Film oluşturma, görünüm, mekanik özellikler, termal dayanım, kaplama performans parametreleri olan yapışma kuvveti, su yalıtım özellikleri ve projemizin en önemli aşaması olan yanma dayanım özellikleri yönünden incelenen poliüretan kaplamaların bileşim performans özellikleri ortaya konuldu.

Elde edilen sonuçlar aşığında özetlenmektedir:

Farklı moleköl ağırlığına sahip çeşitli poliöl türleri arasından film oluşturma özellikleri başta olmak üzere diğler özellikler açısından kullanıma en uygun poliölün 2000 g/mol moleköl ağırlığına sahip olan PPG 2000 olduğı tespit edildi.

α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren PU/PDMS blok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılabilecek alternatif çözücü veya çözücü karışımı için en uygun seçimin hacimce 3:1 oranında olacak şekilde THF:DMAc özücü karışımı olduğı tespit edildi.

Poliüretan kaplamaların molce %50 oranında yüksek yumuşak segmente (molce yüksek oranda poliöl veya α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri içeren) sahip örneklerin film oluşturma özelliklerinin zayıf olduğı, ele geçen ürünün yapışkan özellikte olduğı, yumuşak segmentin molce daha düşük (sırasıyla molce %20, %12,5 ve %8,3) tutulduğı reçetelerin kullanımı ile elde edilen örneklerin ise bir kaplamadan beklenileni sağlayacak film özelliklerini başarı ile yerine getirdiğı tespit edildi.

Mekanik özellikler penceresinden sentezlenen örnekler incelendiğinde poliöl (PPG 2000) kullanılarak hazırlanan örneklerin α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) kullanılarak hazırlanan aynı bileşimdeki örneklere kıyasla daha yüksek bir kopma mukavemeti sergiledikleri bunun yanında kopma uzaması değerlerinde ise düşüş eğilimi gösterdikleri tespit edildi. Yüksek oranlarda sert segment içeren tüm örneklerin daha yüksek kopma mukavemetlerine sahip iken uzama değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Yüksek oranlarda yumuşak segmentlere sahip örneklerde ise gözlenen durum bunun tam tersi şekilde kendinin ortaya koymaktadır. Sentezlenen poliüretan kaplamalarda yumuşak segment olarak kullanılan poliöl veya α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin yapıdaki molce oranı arttıkça beklenildiğı gibi mukavemet değerlerinde azalma olduğı buna karşılık uzama ve elastiklik değerlerinde iyileşme olduğı tespit edildi.

Özetle hazırlanacak kaplamaların uygulama gereksinimleri neyi gerektiriyorsa, bu performansı sağlayacak nitelikte mekanik özelliklere sahip kaplamalar yumuşak:sert segmentlerin oranlarındaki değişikliklerle hazırlanabilecekleri, bu konfigürasyonlara ulaşmak için ise sentezlenecek poliüretanın bileşiminde yer alan poliöl veya PDMS ile zincir uzatıcının başlangıç miktarları belirlenmesi ve çalışmamızda ortaya koyduğumuz yöntemle sentezlenmesi yeterli olacağı sonucuna ulaşıldı.

Uygun nitelikte film oluşturabilen tüm poliüretan kaplamalarda artan zincir uzatıcı oranına bağılı olarak sertlik değerlerinde artış olduğı tespit edildi.

Poliüretan kaplama yapısına α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin dahil edilmesinin kaplamaların termal bozunma dayanımlarını iyileştirdiğı tespit edildi.

Uygun nitelikte film oluşturabilen tüm poliüretan kaplamaların ilgili standarda göre en yüksek yapışma derecesi sınıfına ait 5B sınıfına girdiğı tespit edildi.

Uygun nitelikte film oluşturabilen tüm poliüretan kaplamaların 500 mm ve 750 mm su sütun yüksekliklerindeki basınç değerlerinde 24 saat süre ile tutulduklarında örnek üstüne yerleştirilen filtre kağıdında renklenme gözlenmediğı görüldü. Böylece örneklerin su sızdırmadığı, su geçirmez (watertight/waterproof) sınıfında olduğı belirlendi.

Poliöl (PPG 2000) kullanılarak hazırlanan tüm poliüretan kaplama örneklerinin ilgili teste tabi tutulduğunda yanmaya devam ettikleri, kendilerini söndüremedikleri bu nedenle de UL 94 standardının belirlediğı sınıflandırmalara giremeyerek en kötü sonuçlara sahip oldukları tespit edildi. Bununla beraber α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) kullanılarak hazırlanan örnekler teste tabi tutulduğunda alevin çekilmesini takiben hemen alevin söndüğü ancak alevli olmayan damlama yaptığı görüldü.

Poliöl (PPG 2000) esaslı poliüretan kaplamaların yüksek hızlarda yandığı (8-10 s) buna karşılık α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri (Tegomer® H-Si 2315) esaslı poliüretan kaplamalarda alevin ilerlemediğı tespit edildi. α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin (Tegomer® H-Si 2315) poliüretan yapısına katılması ile elde edilen UL 94 standardına göre sınıflandırmaya bile giremeyen örneklerin en iyi sınıf olan V0 sınıfı değerlerine ulaştırılabilmesi ve yatay yanma hızları açısından elde edilen sonuçlar, çalışmamızın odağında bulunan ve en öncelikli çabamız olan poliüretan kaplamaların yanma davranışlarının iyileştirilmesi amacına başarı ile ulaşıldığının önemli delilleri olarak değerlendirilebilir.

Sonuç olarak başarı ile sentezlenen poliüretan kaplamalarda α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri kullanımının en öncelikli performans kriteri olan yanma davranışının iyileştirilmesi parametresinde üstün bir başarı ortaya koyduğı ilgili standarta göre sınıflandırmaya bile giremeyen örneklerin en üst sınıfın performansına ulaştırıldığı tespit edildi.

Ayrıca bir kaplamadan beklenen en temel özellikler olan yapışma kuvveti ve su yalıtım özellikleri açısından α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomeri kullanılarak sentezlenen poliüretan kaplamaların poliöl kullanılarak sentezlenen poliüretan kaplamalarla benzer özellikler sergilediğı yani yanma davranışının iyileştirilmesi amacıyla poliüretan kaplamaların yapısına α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin dahil edilmesinin kaplama özellikleri açısından olumsuz bir sonuç doğurmayacağı tespit edildi.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen yöntem esas alınarak sentez reçetesinde zincir uzatıcı ve poliöl veya α,ω -hidroksi alkil telekelik PDMS oligomerinin mol oranlarının istenilen oranlarda alınarak yumuşak ve sert segmentlerin oranının ayarlanabilmesi ile arzu edilen nitelikte mekanik özelliklere sahip poliüretan kaplamaların başarı ile hazırlanabileceğı gerçeğine ulaşıldı.

5. Teşekkür

Bu çalışmayı 2016/BAP/137 proje kodu ile destekleyen Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Birimine teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Gooch, J. W. (2007). *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer.
- Grand, A. F. ve Wilkie, C. A. (2000). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker Inc.
- Harper, C.A. (2000) *Handbook of Building Materials for Fire Protection*. McGraw-Hill.
- Herman, F. M. (1964). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley and Sons.
- Horrocks, A.R. ve Price, D. (2001). *Fire Retardant Materials*. Woodhead Publishing.
- Kazama, H. Tezuka, Y. ve Imai, K. (1989). Synthesis of Polyurethane- Polysiloxane Block Copolymer Having Uniform-Size Polydimethylsiloxane) Segments. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 28(2), 109-121.
- Kozakiewicz, J. (1996). Polysiloxaneurethanes new polymers for potential coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 27, 123-131.
- Kulshreshtha, A.K. ve Vasile, C. (2002). *Handbook of Polymer Blends and Composites*. Rapra Technology Limited.
- Martin, E.A. (2010). *A Dictionary of Science*. Oxford University Press.
- Nyilas, E. (1971). Polysiloxane-Polyurethane Block Copolymers. US Patent 3,562,352.
- Parker, S. P. (2002). *Mcgraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*. Mcgraw-Hill Education.
- Pearce, E. (2012). *Flame-Retardant Polymeric Materials*. Springer Science & Business Media.
- Pişkin, E. (2000). *Polimerler 2 Mühendislik Polimerleri*. Pagay Yayıncılık.
- Tezuka, Y. Kazama, H. ve Imai, K. (1991). Environmentally induced Macromolecular Rearrangement on the Surface of Polyurethane-Polysiloxane Block Copolymers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.*, 87(1), 147-152.
- Weil, E.D. ve Levchik, S.V. (2009). *Flame retardants for plastics and textiles*. Carl Hanser Verlag.
- Yilgör, İ. ve McGrath, J. E. (1988). Polysiloxane containing copolymers: A survey of recent developments. *Advances in Polymer Science Series*, 86, 1-86.
- Zhu, Q. Feng, S. ve Zhang, C. (2003). Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-Polysiloxane Crosslinked Polymer Networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 310-315.