ÖZET

Organik fotonik sistemler için poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesi

Buluş, organik fotonik sistemlerde metal elektrotların nem ve oksijenden izolasyonunu sağlamaya yönelik olarak poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesinin geliştirilmesi ile ilgilidir.

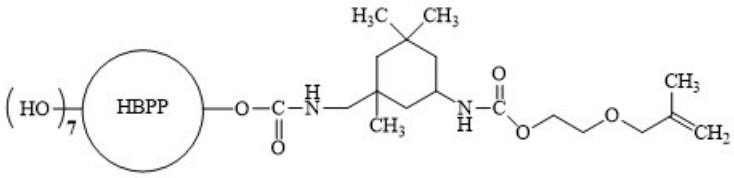
İSTEMLER

1. Organik fotonik sistemlerde metal elektrotların nem ve oksijenden izolasyonunu sağlamaya yönelik olarak poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesi üretiminde kullanılmak üzere üretan akrilat (HBUAc) sentezine ilişkin yöntem olup, özelliği;

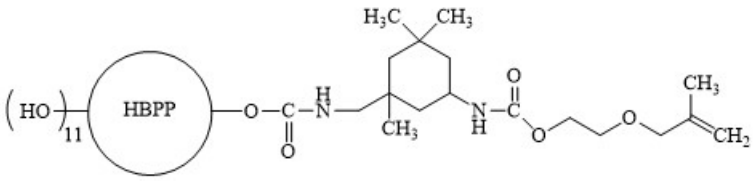
a. üretan monoakrilat (UAc) sentezlemek üzere; reaktöre yüklenen izoforon diizosiyanat (IPDI) üzerine dibutiltin dilaurat (DBTDL) ve hidrokinon ilave edilmesi ve elde edilen karışımın soy atmosferde geri soğutucu altında 35 °C'de karıştırılması,
b. damlatma hunisine alınan hidroksietil metakrilatın (HEMA) 60 dakika süreyle karışıma damla damla ilave edilmesi,
c. ilave işleminin bitiminde elde edilen karışımın 30 dakika süreyle soy atmosferde karıştırılması,
d. polyester polyol (HBPP) sentezlemek üzere, bis-MPA, p-TSA monohidrat katalizörün reaksiyon balonuna alınması ve üzerine neopentil glikol veya trimetilol propan veya pentaeritritol ilave edilerek soy atmosferde 140 °C'de 2 saat süreyle karıştırılması,
e. reaksiyon bitiminde kondenzasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan suyun vakum altında 1 saat süreyle uzaklaştırılması,
f. reaksiyon balonuna tekrar bis-MPA ve p-TSA'nın ilave edilerek soy atmosferde 140 °C'de 2 saat süreyle karıştırılması,
g. reaksiyon bitiminde açığa çıkan suyun vakum altında 1 saat süreyle uzaklaştırılması,
h. elde edilen sert mumsu ürünün hekzan ve etil asetat ile yıkama işlemine tabi tutulması,
i. h işlem adımında elde edilen polyester polyolün (HBPP) THF içerisinde 70 °C'de 1 gece süreyle karıştırılarak homojen bir şekilde çözülmesi,
j. elde edilen çözeltinin üzerine DBTDL ve hidrokinon ilave edilmesi,
k. c işlem adımında elde edilen UAc'nin THF içerisinde çözülmesi ve damlatma hunisinden j işlem adımında elde edilen ve soy atmosferde 70 °C'de karışmakta olan karışıma 60 dakika süreyle dengeli olacak şekilde ilave edilerek 3 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırılması,
l. elde edilen ürünün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmasının ardından 65 °C'de 8 saat süreyle vakum etüvünde kurutulması,

işlem adımını içermesidir.

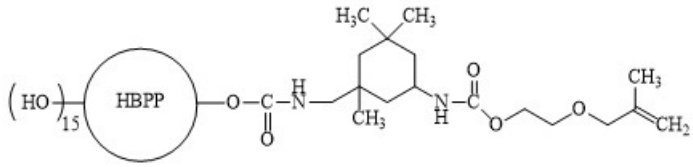
2. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; d işlem adımında neopentil glikol kullanılması ile l işlem adımında elde edilen üretan akrilatın (HBUAc-1) aşağıdaki formüle sahip olmasıdır.



3. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; d işlem adımında trimetilol propan kullanılması ile l işlem adımında elde edilen üretan akrilatın (HBUAc-2) aşağıdaki formüle sahip olmasıdır.

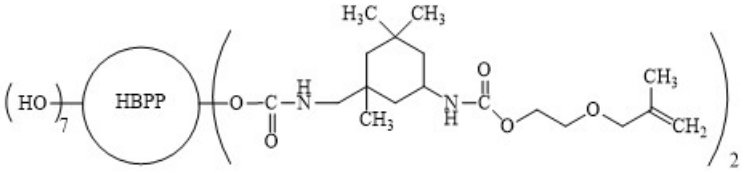


4. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; d işlem adımında pentaeritritol kullanılması ile l işlem adımında elde edilen üretan akrilatın (HBUAc-3) aşağıdaki formüle sahip olmasıdır.

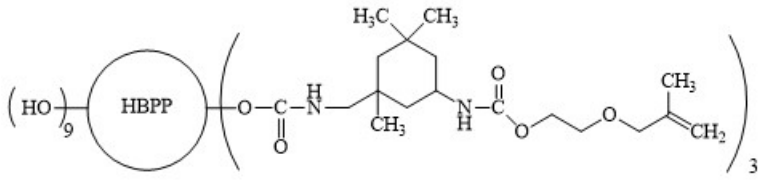


5. İstem 1-4'ten herhangi birine uygun yöntem olup, özelliği; HBPP miktarının ve UAc miktarının 0,2 mol olmasıdır.

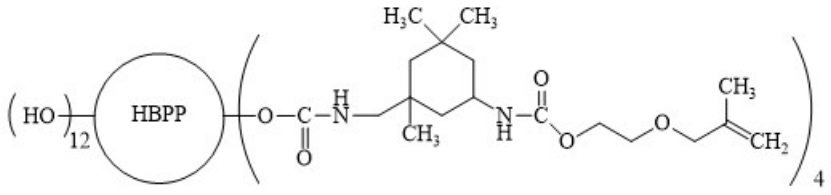
6. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; 0,2 mol d işlem adımında neopentil glikol kullanılması ile elde edilen HBPP ve 0,4 mol UAc kullanılması ile l işlem adımında elde edilen üretan akrilatın (HBUAc-4) aşağıdaki formüle sahip olmasıdır.



7. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; 0,2 mol d işlem adımında trimetilol propan kullanılması ile elde edilen HBPP ve 0,6 mol UAc kullanılması ile l işlem adımında elde edilen üretan akrilatın (HBUAc-5) aşağıdaki formüle sahip olmasıdır.



8. İstem 1'e uygun yöntem olup, özelliği; 0,2 mol d işlem adımında pentaeritritol kullanılması ile elde edilen HBPP ve 0,8 mol UAc kullanılması ile l işlem adımında elde edilen üretan akrilatın (HBUAc-6) aşağıdaki formüle sahip olmasıdır.



9. Poliüretan akrilat kaplama formülasyonu olup, özelliği; istem 1'de elde edilen üretan akrilat, polimerizasyon ve çapraz bağlanmaya yardımcı olmak üzere reaktif çözücü TMPTA, UV ışık altında polimerizasyonu gerçekleştirmek üzere foto başlatıcı olarak Doracure 1173, uygulama viskozitesini uygun duruma getirmek üzere reaktif olmayan çözücü olarak dimetil formamid (DMF) içermesidir.

10. İstem 9'a uygun poliüretan akrilat kaplama formülasyonu olup, özelliği; ağırlıkça %40 oranında üretan akrilat, %20 oranında TMPTA, %5 oranında Doracure 1173 ve %35 oranında DMF içermesidir.

11. İstem 9 veya 10'a uygun poliüretan akrilat kaplama formülasyonu olup, özelliği; bahsedilen üretan akrilatın HBUAc-5 olmasıdır.

12. İstem 11'e uygun poliüretan akrilat kaplama formülasyonu olup, özelliği; 3 mikron kalınlıkta $3.45x10^{-2}$ g/m^2.gün su iletim hızına sahip olmasıdır.

13. İstem 11'e uygun poliüretan akrilat kaplama formülasyonu olup, özelliği; 10 mikron kalınlıkta $7.9x10^{-3}$ g/m^2.gün su iletim hızına sahip olmasıdır.

TARİFNAME

Organik fotonik sistemler için poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesi

Teknik Alan

Buluş, organik fotonik sistemlerde metal elektrotların nem ve oksijenden izolasyonunu sağlamaya yönelik olarak poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesinin geliştirilmesi ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

Işığın algılanması, üretimi ve kontrolü gibi süreçleri içeren fotonik teknolojilerden güneş hücreleri, ışık yayan diyotlar, detektörler gibi uygulamalarda aygıtların atmosferik koşullar altında dayanımları çoğunlukla inorganik malzemelerin yüksek vakum altında kaplanmalarını içeren tekniklerle sağlanmaktadır.

Organik materyallerin kullanımı ile elde edilen aygıtlar hafiflikleri, esneklikleri ve potansiyel olarak düşük maliyetleri nedeniyle, bazı uygulamalarda, inorganik yarıiletkenlere tercih edilir konuma erişmiştir. Organik fotonik ve organik optoelektronik aygıtlardan güneş hücreleri (sınırlamak gerekirse, organik güneş hücreleri, perovskit güneş hücreleri, organik çoklu katman güneş hücreleri, perovskit/CIGS çoklu katman güneş hücreleri ve kuantum nokta güneş hücreleri) için oksijen iletim hızı (OTR) ve su buharı iletim hızı (WVTR) değerlerinin 10^{-3} cm^3/m^2.gün olması gerekmektedir. Benzer değerler, günümüzde oldukça ilgi çeken nesnelerin interneti (IoT) teknolojisi için tasarlanan çeşitli organik fotonik sensörler için de geçerlidir.

Organik fotonik sistemlerde güç ve performans verimliliğini arttırmak, ömrü uzatmak, esneklik ve göze hoş gelen tasarım alanında araştırma ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir ve yeni molekül alternatifleri, enkapsülasyon kaplaması formülasyonlarına ve yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaç özellikle metal elektrotların ve dolayısıyla organik fotonik aygıtların zamanla bozulmalarını engellemek için son derece önemlidir.

Düşük iş fonksiyonlu elektrota nüfuz eden su buharı, bu elektrotla tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkmasına ve elektrotun delaminasyonuna neden olmaktadır.

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Oksijen gazı ise elektrot/organik ara yüzeyine girerek zamanla bir tabaka oluşturmakta ve bu durum organik yapının yükseltgenmesine neden olmaktadır. Organik yapının yükseltgenmesi ve ara yüzeyde oksit tabakasının oluşması nadiren de olsa kontrollü ve istemli bir şekilde uygulanmaktaysa da, suyun varlığının neden olduğu elektrokimyasal delaminasyonuna hiçbir şekilde istenmeyen bir süreçtir. Bu nedenle suyun, oda sıcaklığında, oksijenden çok daha zararlı olduğu bilinmektedir.

Organik fotonik aygıtlarda uygulanan dört ayrı enkapsülasyon yöntem vardır. Bunlar, (i) yapıştırıcı ve desikant ile cam ya da metal enkapsülasyonu, (ii) ince film oluşturma ile enkapsülasyon, (iii) düşük WVTR değerine sahip polimerik film ile enkapsülasyon ve (iv) hibrit yaklaşım şeklindedir. Laboratuvar uygulamalarında en çok tercih edilen yöntem, ilkidir ve parçalar genellikle epoksi esaslı ışık ile sertleşebilen bir yapıştırıcı ile birleştirilir. Ancak bu yöntem tek başına çok başarılı değildir ve aygıt bileşenlerinden oluşan sistem dayanımını artırılabilmesi için sanayi uygulamalarında ek higroskopik desikantların kullanımını gerektirmektedir. Bu tür bir uygulamada, esneklik, bükülebilirlik gibi özelliklerden söz etmek mümkün değildir. İkinci izlenen yöntem, kimyasal buhar biriktirme,fiziksel buhar biriktirme ve atomik kaplama gibi teknikleri ve bunların türevleri ile daha çok SiN_x, SiO_x, SiO_xN_y ve Al_2O_3 gibi inorganik materyallerin kullanımını içerir. Bu tekniklerin hemen hepsi aygıt içi organik yapılara zarar vermemek adına yüksek vakum altında ve düşük sıcaklıklarda kaplamayı gerektirir. Ayrıca, bu tekniklerin yatırım ve işletim maliyetleri yüksektir ve zahmetli süreçler sonunda elde edilen kaplamalar kırılgandır. Hibrit yaklaşımda (iv), inorganik ince film ile polimerik filmler (iii) birlikte kullanılmaktadır. Bu tekniğin en başarılı örneği Vitex firması tarafından geliştirilen Barix adlı kaplamadır. Barix adlı kaplama çok katmanlı olarak ardışık akrilat ve Al_2O_3'ten oluşmaktadır. Toplamda 3 μm olan bariyer özel bir vakum sistemi ile organik fotonik sistem üzerine kaplanmaktadır. Önce sıvı akrilat reçine yüzeye uygulanmakta ve UV yardımı ile sertleştirilmekte ve ardından ince bir alimüna tabakası oluşturulmaktadır. Bu yaklaşım organik fotonik sistemlerin ihtiyaç duyacağı bilinen en yüksek WVTR değerini (10^{-6} g/m^2.gün) sağlayabilmektedir ancak, yine (ii) numaralı yaklaşımdaki yatırım ve işletim maliyetleri sorunları devreye girmektedir.

Düşük WVTR değerine sahip polimerik film ile kaplama yöntemi (iii) ile günümüze kadar WVTR ve OTR değerleri sırasıyla 10^{-1} g/m^2.gün ve 10^{-2} cm^3/m^2.gün değerlerine ulaşılabilmiştir. Bu değerler, organik fotonik sistemler için yeterli değildir. Tablo-1'de hali hazırda farklı alanlarda kullanılan polimerik enkapsülasyon malzemelerinin OTR ve WVTR değerleri verilmektedir.

Tablo-1: Hali hazırda farklı alanlarda kullanıma yönelik enkapsülasyon malzemesi olarak test edilmiş malzemelerin oksijen ve su baharı iletim hızı sonuçları

POLİMER	**TİCARİ İSMİ**	**OTR (cm^3mm/m^2 gün) 25 ˚C**	**WVTR (gmm/m^2 gün) 25 ˚C**
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	HDPE	26,3 – 98,5	0,1 – 0,24
Orta Yoğunluklu Polietilen	MDPE	98,5 – 210	0,4 – 0,6
Düşük Yoğunluklu Polietilen	LDPE	98 – 453	0,39 – 0,59
Polietilen teraftalat	PET	130	0,213
Polietilen Naftalat	PEN	0,5	0.096 – 4,2
Polipropilen	PP	1,5-5,9	93-300
Florlanmış Etilen Propilen	FEP	295 – 394	0,087
Polistiren	PS	7,9-40	200-540
Poliamid (PA)	Nylon	0,3 – 23,6	0,24 - 125
Poliimid	PI	0,4-21	0,04-17
Polieterimid	PEI	10,0-53,0	2,3-3,0
Polieter sülfon	PES	14	0,04
Akrilonitril Bütadien Stiren	ABS	19,7 - 102	2,0 – 6,3
Polivinil Florid	PVF	1,18	0,83
Polivinil klorit	PVC	275	0,451
Etilen Vinil Alkol	EVOH	0,01 – 0,15	0,8 – 2,4
Polimetil Metakrilat	PMMA	5,8-6,7	1,7
Polimetil penten	PMP	-	7,8-9,1

Tekniğin bilinen durumunda konu ile ilgili ulaşılan, EP3041908B1 numaralı patent dokümanında, UV ile kürlenebilir kaplama bileşimleri ve bunların kullanımına ilişkin yöntemler açıklanmıştır. Modifiye edilmiş bir fonksiyonel üretan akrilatla, kaplama bileşiminin reolojisi geliştirilmiştir. Buluşa konu kaplama bileşimi, iki tip fonksiyonel üretan akrilat, bir foto başlatıcı, bir çözgen ve bir çözgenle modifiye edilmiş fonksiyonel üretan akrilat içermektedir.

EP2912084B1 numaralı patent dokümanında ise, iyi bir ateşleme, yüksek optik transparanlık ve ilave olarak yüksek sıcaklıkta kurutmada çok düzgün bir filmi gösteren ışıma ile sertleşebilen, suda çözünür ya da suda dağıtılabilir üretan(met) akrilatların geliştirilmesine yönelik bir buluş ortaya koyulmuştur.

Organik fotonik sistemler için literatürde yapılan çalışmalar genel olarak epoksi ve poliakriatlarlar bazlı kaplamalar üzerinedir. Poliüretanlar üzerine çalışmalar oldukça sınırlı olmakla birlikte, ulaşılabilen bir çalışmada, laboratuvarda sentezlenen UV kürlenir poliüretan akrilat kaplama malzemesi ile ticari olarak satılan epoksi enkapsülasyon malzemesi karşılaştırılmış ve UV kürlenir poliüretanın aygıt ömrünü iki kat artırdığı raporlanmıştır.

Polimerik kaplamaların (iii) gerek maliyet gerekse süreç hızı açısından avantajlara sahip olduğu aşikardır ve tek başına uygulanabilirlikleri için farklı molekül tasarımları üzerine hali hazırda çalışmalar devam etmektedir.

Sonuç olarak yukarıda bahsedilen olumsuzluklardan ve eksikliklerden dolayı, ilgili teknik alanda bir yenilik yapma ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Buluşun Amacı

Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan, tüm dezavantajları ortadan kaldıran ve ilave bazı avantajlar getiren, organik fotonik sistemler için poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesi ile ilgilidir.

Buluşun amacı, organik fotonik sistemlerde metal elektrotların nem ve oksijenden izolasyonunu sağlamaya yönelik üretan-akrilat tabanlı ve bu yapıları UV ışık ile kürlenebilen enkapsülasyon malzemesi ortaya koymaktır.

Buluşun amacı, poliüretan-akrilat kaplamaların film fazında termal, mekanik, yüzey ve WVTR (su buharı iletim hızı) değerlerini belirlemektir.

Buluşun amacı, su buharına karşı bariyer özelliği geliştirilmiş bir poliüretan akrilat kaplama ortaya koymaktır.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için buluş, organik fotonik sistemlerde metal elektrotların nem ve oksijenden izolasyonunu sağlamaya yönelik olarak poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesi üretiminde kullanılmak üzere üretan akrilat (HBUAc) sentezine ilişkin yöntem olup, özelliği;

a) üretan monoakrilat (UAc) sentezlemek üzere; reaktöre yüklenen izoforon diizosiyanat (IPDI) üzerine dibutiltin dilaurat (DBTDL) ve hidrokinon ilave edilmesi ve elde edilen karışımın soy atmosferde geri soğutucu altında 35 °C'de karıştırılması,
b) damlatma hunisine alınan hidroksietil metakrilatın (HEMA) 60 dakika süreyle karışıma damla damla ilave edilmesi,
c) ilave işleminin bitiminde elde edilen karışımın 30 dakika süreyle soy atmosferde karıştırılması,
d) polyester polyol (HBPP) sentezlemek üzere, bis-MPA, p-TSA monohidrat katalizörün reaksiyon balonuna alınması ve üzerine neopentil glikol veya trimetilol propan veya pentaeritritol ilave edilerek soy atmosferde 140 °C'de 2 saat süreyle karıştırılması,

e) reaksiyon bitiminde kondenzasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan suyun vakum altında 1 saat süreyle uzaklaştırılması,

f) reaksiyon balonuna tekrar bis-MPA ve p-TSA'nın ilave edilerek soy atmosferde 140 °C'de 2 saat süreyle karıştırılması,

g) reaksiyon bitiminde açığa çıkan suyun vakum altında 1 saat süreyle uzaklaştırılması,

h) elde edilen sert mumsu ürünün hekzan ve etil asetat ile yıkama işlemine tabi tutulması,

i) h işlem adımında elde edilen polyester polyolün (HBPP) THF içerisinde 70 °C'de 1 gece süreyle karıştırılarak homojen bir şekilde çözülmesi,

j) elde edilen çözeltinin üzerine DBTDL ve hidrokinon ilave edilmesi,

k) c işlem adımında elde edilen UAc'nin THF içerisinde çözülmesi ve damlatma hunisinden j işlem adımında elde edilen ve soy atmosferde 70 °C'de karışmakta olan karışıma 60 dakika süreyle dengeli olacak şekilde ilave edilerek 3 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırılması,

l) elde edilen ürünün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmasının ardından 65 °C'de 8 saat süreyle vakum etüvünde kurutulması,

işlem adımlarını içermektedir.

Yukarıda anlatılan amaçların yerine getirilmesi için buluş, poliüretan akrilat kaplama formülasyonu olup, özelliği; üretan akrilat, polimerizasyon ve çapraz bağlanmaya yardımcı olmak üzere reaktif çözücü TMPTA, UV ışık altında polimerizasyonu gerçekleştirmek üzere foto başlatıcı olarak Doracure 1173, uygulama viskozitesini uygun duruma getirmek üzere reaktif olmayan çözücü olarak dimetil formamid (DMF) içermektedir.

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de bu detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

Buluşun Anlaşılmasına Yardımcı Olacak Şekiller

Şekil-1: HBUAc-1'in FTIR diyagramıdır.

Şekil-2: HBUAc-1'in DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramıdır.

Şekil-3: HBUAc-2'nin FTIR diyagramıdır.

Şekil-4: HBUAc-2'nin DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramıdır.

Şekil-5: HBUAc-3'ün FTIR diyagramıdır.

Şekil-6: HBUAc-3'ün DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramıdır.

Şekil-7: HBUAc-4'ün FTIR diyagramıdır.

Şekil-8: HBUAc-4'ün DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramıdır.

Şekil-9: HBUAc-5'in FTIR diyagramıdır.

Şekil-10: HBUAc-5'in DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramıdır.

Şekil-11: HBUAc-6'nın FTIR diyagramıdır.

Şekil-12: HBUAc-6'nın DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramıdır.

Şekil-13: Her bir formülasyon için diferansiyel taramalı kalorimetri grafikleridir.

Buluşun Detaylı Açıklaması

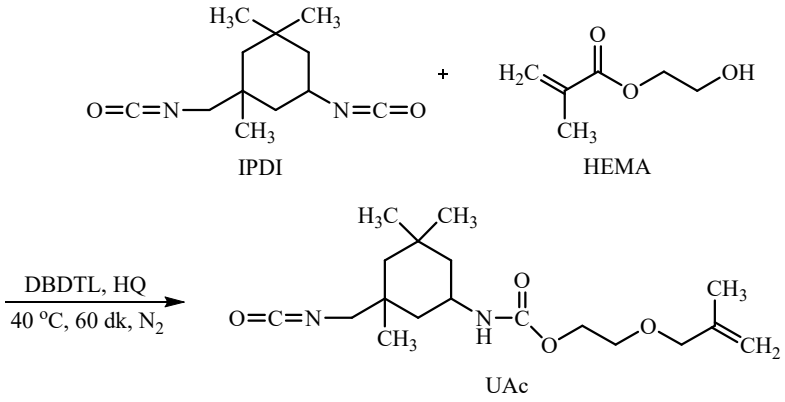
Bu detaylı açıklamada, organik fotonik sistemler için poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesi, sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik olarak ve hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak şekilde açıklanmaktadır.

Buluş, organik fotonik sistemlerde metal elektrotların nem ve oksijenden izolasyonunu sağlamak üzere, poliüretan/akrilat enkapsülasyon malzemesinin sentezine ilişkin yöntem ile ilgilidir.

Buluş kapsamında, altı farklı üretan akrilat sentezi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen malzemelerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Son aşamada sentezlenen malzemeler ile polimerik kaplamalar oluşturulmuş ve film fazında termal, mekanik, yüzey ve WVTR (su buharı iletim hızı) değerleri ölçülmüştür.

<u>Genel Sentez Yöntemleri</u>

<u>Üretan monoakrilat (UAc) sentezi</u>:



(0,3 mol 66,684 gr) IPDI (izoforon diizosiyanat) reaktöre yüklenir, 0,33 gr DBTDL (Dibutiltin dilaurat) ve 0,2 gr hidrokinon ilave edilir. Karışım 35 °C' de inert ortamda geri soğutucu

altında karıştırılır. (0,3 mol, 39,042 gr) HEMA (hidroksiletil metakrilat) 60 dakikada damlatma hunisi ile dengeli olarak ilave edilir. İlave sonrası 30 dakika soy atmosferde karıştırma işlemine devam edilir. İzosiyanat dönüşümü Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ile takip edilmesi gerekmektedir.

Sentez sonrası titrasyon ile yüzde NCO oranı kontrol edilmiştir. IPDI için %NCO değeri 37,46 iken reaksiyon sonucu oluşan UAc ürünü için %NCO değeri %11,45 olarak bulunmuştur. FTIR da takibi ise 2274 cm^{-1} de ki pik şiddeti zamanla azalırken 1530 cm^{-1} de oluşan N-H piki ile sağlanmaktadır. Tablo-2'de UAc sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑmax: (N-H) 3340 cm^{-1}, (-NCO) 2250 cm^{-1}, (C=O) 1700 cm^{-1}, (C=C) 1630 cm^{-1},(N-H) 1534 cm^{-1}, (C-O) 1373, 1343, 1297, 1109 cm^{-1}, (C=C-H) 940 cm^{-1}.

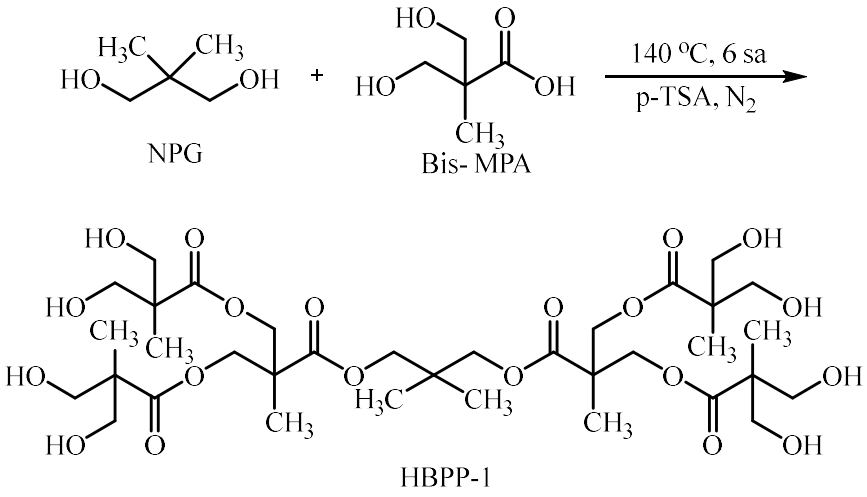
^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6, TMS/ppm): δ = 7.2 (N-H), δ = 5.59 ve 6.13 (-C(CH_3)=C$\underline{H_2}$ - HEMA), δ = 4.21 ve 4.32 (-O-C$\underline{H_2}$-C$\underline{H_2}$-O - HEMA), δ = 3.54 (-C$\underline{H}$- IPDI), δ = 2.93 (-C$\underline{H_2}$ – NCO), δ = 1.95 (-C(C$\underline{H_3}$)=CH_2 – HEMA), δ =1.06, 1.33, 1.42, ve 1.68 (-C$\underline{H_2}$- IPDI) δ =0.88 ve 0.93(-CH_3 – IPDI) ppm.

^{13}C NMR (DMSO-d6) δ =167.045, 155.82, 136.34, 126.62, 122.03, 63.80, 62.15, 57.04, 46.70, 45.94, 44.53, 40.15, 36.60, 35.43, 32.03, 27.94, 23,52

Tablo-2: UAc sentezi reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol Sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
IPDI	222.3	0.3	66.684	1.061	62.285
HEMA	130.4	0.3	39.042	1.077	36.251
HQ	104.148	$1.9x10^{-3}$	0.2	1.1	0.18
DBTDL	631.56	$5.2x10^{-3}$	0.33	1.05	0.314

Polyester polyol (HBPP-1) sentezi:



0,4 mol bis-MPA (53.65 gr), 0,2 mol neopentil glikol (20,83 gr) ve katalizör olarak 0,27 gr p-TSA monohidrat reaksiyon balonuna ilave edilir. 140 °C' de soy atmosfer 2 saat karıştırılır. 2 saatin sonunda, soy atmosfer gazı kesilerek kondenzasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su 1 saat vakum altında dean stark aparatı vasıtasıyla uzaklaştırılır. 0,8 mol bis-MPA (107,3 g) ve %0,5 oranında p-TSA (0,54 gr) ilave edilir. 2 saat soy atmosfer ortamında 140 °C' de karıştırılır. Soy atmosfer gazı kesilerek 1 saat vakum altında su uzaklaştırılır. Elde edilen sıvı malzeme farklı bir kaba alınır. Sıcaklığının azalmasıyla katı forma dönüşen ürün açık krem renginde sert mumsu bir görünüm kazanır. Malzeme küçük parçalara ayrılarak sırasıyla hekzan ve etil asetat çözücüleri ile yıkama işlemine tabi tutulur ve beyaz görünümlü katı ürün elde edilir. Tablo-3'de HBPP-1 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

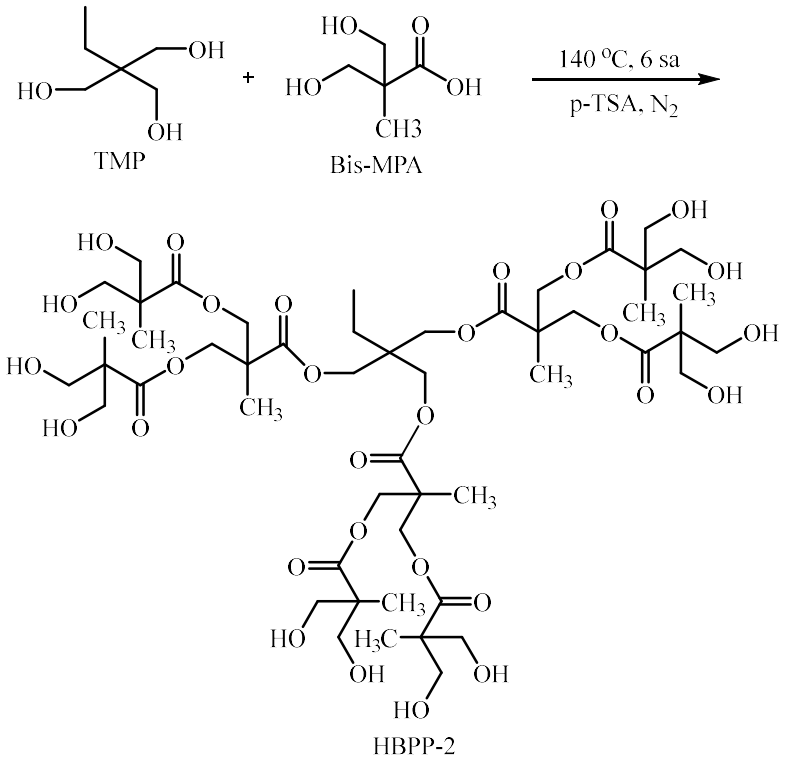
FTIR ϑmax: (O-H) 3300 cm^{-1}, (C-H) 2944 cm^{-1}, 2881 cm^{-1}, (C=O) 1719 cm^{-1}, (C-H) 1471 cm^{-1}, 1371 cm^{-1}, 1307 cm^{-1}, (-COOH) 1213 cm^{-1}, (C-O) 1124 cm^{-1}, 1040 cm^{-1}, 889 cm^{-1}, 666 cm^{-1}, 501 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6) δ =174.98, 67.69, 67.60,65.69, 64.36, 50.91, 48.98, 48.91, 40.05, 21.98, 17.54, 17.4

Tablo-3: HBPP-1 sentezi reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol Sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
Bis-MPA	134,13	1,2	160,95	1,061	151,7
NPG	104148	0,2	20,83	1,1	18,93
p-TSA	190,22	$4,2x10^{-3}$	0,81	1,24	0,65

Polyester polyol (HBPP-2) sentezi:



0,4 mol bis-MPA (53,65 gr), 0,3 mol trimetilol propan (40,251 gr) ve katalizör olarak 0,4 g p-TSA monohidrat reaksiyon balonuna ilave edilir. 140 °C' de soy atmosfer altında 2 saat karıştırılır. 2 saatin sonunda, soy atmosfer gazı kesilerek kondenzasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su 1 saat vakum altında dean stark aparatı vasıtasıyla uzaklaştırılır. 1,2 mol bis-MPA (161 gr) ve %0,5 oranında p-TSA (0,8 gr) ilave edilir. 2 saat soy atmosfer ortamında 140 °C' de karıştırılır. Soy atmosfer gazı kesilerek 1 saat vakum altında su uzaklaştırılır. 2 saat azot ortamında 140 °C' de karıştırılır. Soy atmosfer gazı kesilerek 1 saat vakum altında su uzaklaştırılır. Elde edilen sıvı malzeme farklı bir kaba alınır. Sıcaklığının azalmasıyla katı forma dönüşen ürün açık krem renginde sert mumsu bir görünüm kazanır. Malzeme küçük parçalara ayrılarak sırasıyla hekzan ve etil asetat çözücüleri ile yıkama işlemine tabi tutulur ve beyaz görünümlü katı ürün elde edilir. Tablo-4'te HBPP-2 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

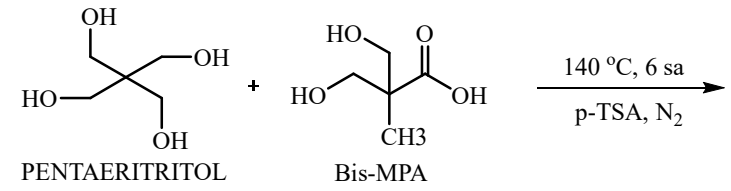
FTIR ϑmax: (O-H) 3316 cm^{-1}, (C-H) 2942 cm^{-1}, 2884 cm^{-1}, (C=O) 1723 cm^{-1}, (C-H) 1470 cm^{-1}, 1399 cm^{-1}, 1305 cm^{-1}, (-COOH) 1214 cm^{-1}, (C-O) 1122 cm^{-1}, 1036 cm^{-1}, 912 cm^{-1}, 640 cm^{-1}, 498 cm^{-1}.

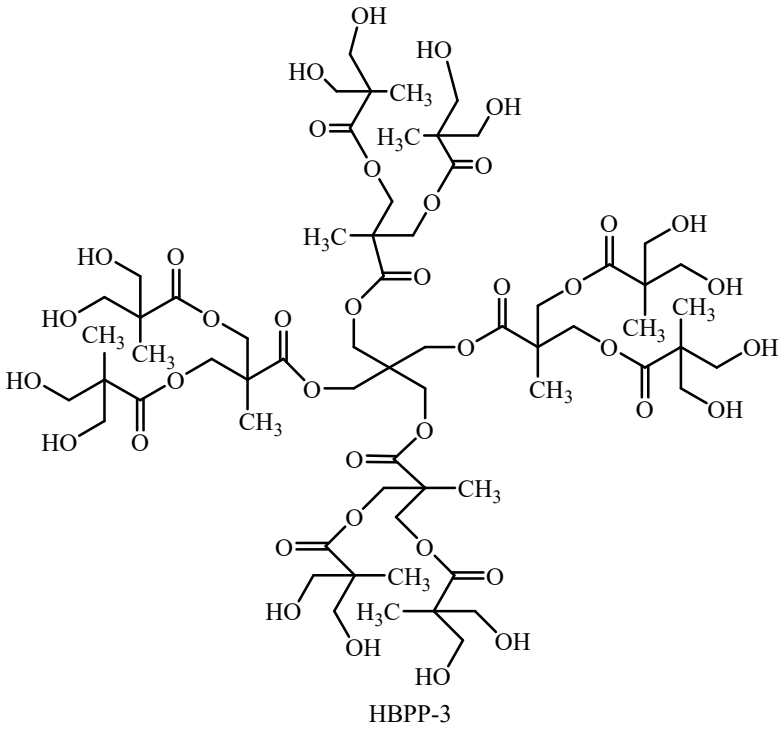
^{13}C NMR (DMSO-d6) δ =175.00, 65.71, 64.67, 64.65, 50.91, 48.91, 42.46, 22.87, 17.55, 17.44, 8.01

Tablo-4: HBPP-2 sentezi reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol Sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
Bis-MPA	134,13	1,6	214,65	1,061	202,31
TMP	134,17	0,3	40,251	1,08	37,27
p-TSA	190,22	$4,2x10^{-3}$	1,2	1,24	0,97

Polyester polyol (HBPP-3) sentezi:





0,8 mol bis-MPA (107,3 gr), 0,2 mol pentaeritritol (27,23 gr) ve 0,27 g p-TSA monohidrat reaksiyon balonuna ilave edilir. 140 °C' de soy atmosfer altında 2 saat karıştırılır. 2 saatin sonunda, soy atmosfer gazı kesilerek kondenzasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su 1 saat vakum altında dean stark aparatı vasıtasıyla uzaklaştırılır 1,6 mol bis-MPA (214,6 gr) ve %0,5 oranında (1,02 gr) ilave edilir. 2 saat soy atmosfer ortamında 140 °C' de karıştırılır. Soy

atmosfer gazı kesilerek 1 saat vakum altında su uzaklaştırılır. Elde edilen sıvı malzeme farklı bir kaba alınır. Sıcaklığının azalmasıyla katı forma dönüşen ürün açık krem renginde sert mumsu bir görünüm kazanır. Malzeme küçük parçalara ayrılarak sırasıyla hekzan ve etil asetat çözücüleri ile yıkama işlemine tabi tutulur ve beyaz görünümlü katı ürün elde edilir. Tablo-5'te HBPP-3 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

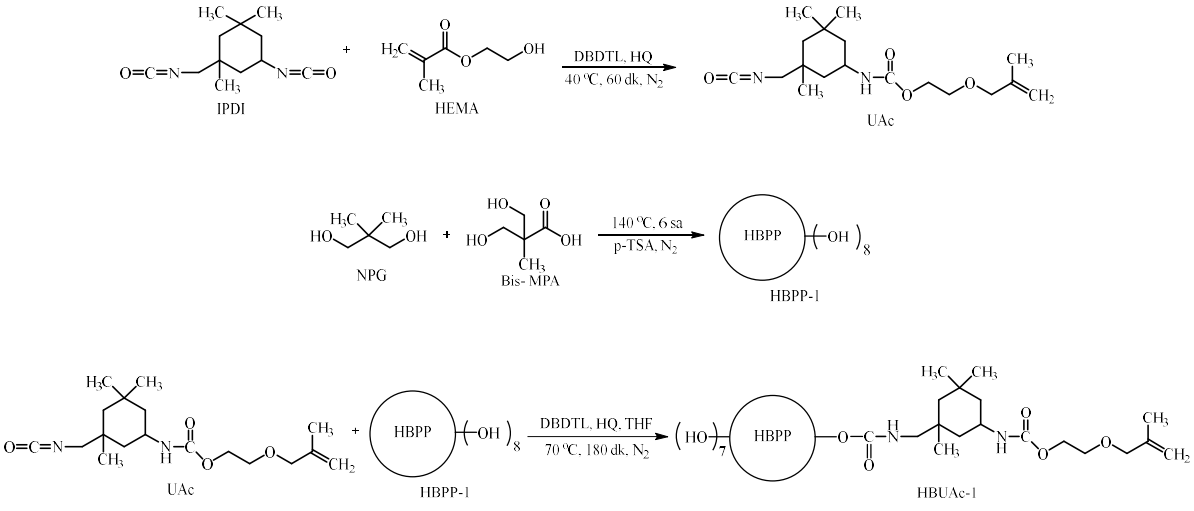
FTIR ϑmax: (O-H) 3300 cm^{-1}, (C-H) 2944 cm^{-1}, 2886 cm^{-1}, (C=O) 1722 cm^{-1}, (C-H) 1470 cm^{-1}, 1399 cm^{-1}, 1305 cm^{-1}, (-COOH) 1211 cm^{-1}, (C-O) 1124 cm^{-1}, 1036 cm^{-1}, 911 cm^{-1}, 641 cm^{-1}, 500 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6) δ = δ =175.00, 65.71, 64.67, 64.65, 50.91, 48.91, 42.46, 22.87, 17.55, 17.44.

Tablo-5: HBPP-3 sentezi reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
Bis-MPA	134,13	1,6	321,9	1,37	234,96
Pentaeritritol	136,15	0,3	27,23	1,4	19,45
p-TSA	190,22	$9,5x10^{-3}$	1,82	1,24	1,47

<u>Üretan akrilat (HBUAc-1) sentezi:</u>



0,2 mol (160,17 gr) HBPP-1 200 ml THF içerisinde 70 °C' de 1 gece mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen olarak çözülmüş ve 0,35 gr DBTDL ve 0,21 gr hidrokinon ilave edilmiştir. 0,2 mol (70,486 gr) UAc 40 ml THF solventi içerisinde çözülerek nitrojen gazı altında damlatma hunisi ile 70 °C' de karışmakta olan HBPP-1 karışımına 60 dakikada dengeli olarak ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Reaksiyon sonrası elde edilen hafif pembe tonda viskoz ürün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmuş, 65 °C de 8 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo-6'da HBUAc-1 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑmax: (O-H)-(N-H) 3373 cm^{-1}, (C-H) 2954 cm^{-1}, 2883 cm^{-1}, (C=O) 1702 cm^{-1}, (C=C) 1630 cm^{-1}, (N-H) 1536, (C-H) 1458 cm^{-1}, 1367 cm^{-1}, 1298 cm^{-1}, (C-O) 1238 cm^{-1}- 1127 cm^{-1}, 1042 cm^{-1}, (C=C-H) 911 cm^{-1}, 772 cm^{-1}, 481 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6) δ = 174.97, 173.58 167.08, 162.98, 155.85, 136.32, 128.36, 126.67, 70.44, 69.58, 67.60, 64.35, 62.13, 62.11, 50.91, 48.97, 40.06, 36.45, 31.42, 21.97, 18.61, 17,54, 17.44

Tablo-6: HBUAc-1 sentezi reaktant bilgileri

Madde	**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**Mol sayısı (mol)**	**Kütlesi (g)**	**Yoğunluk (g/mL)**	**Hacmi (cm^3)**
UAc	352,43	0,2	70,486	-	-
HBPP-1	800,85	0,2	160,17	-	-
DBTDL	631,56	$5,5x10^{-4}$	0,35	1,05	0,33
HQ	104,148	$2x10^{-3}$	0,21	1,1	0,191

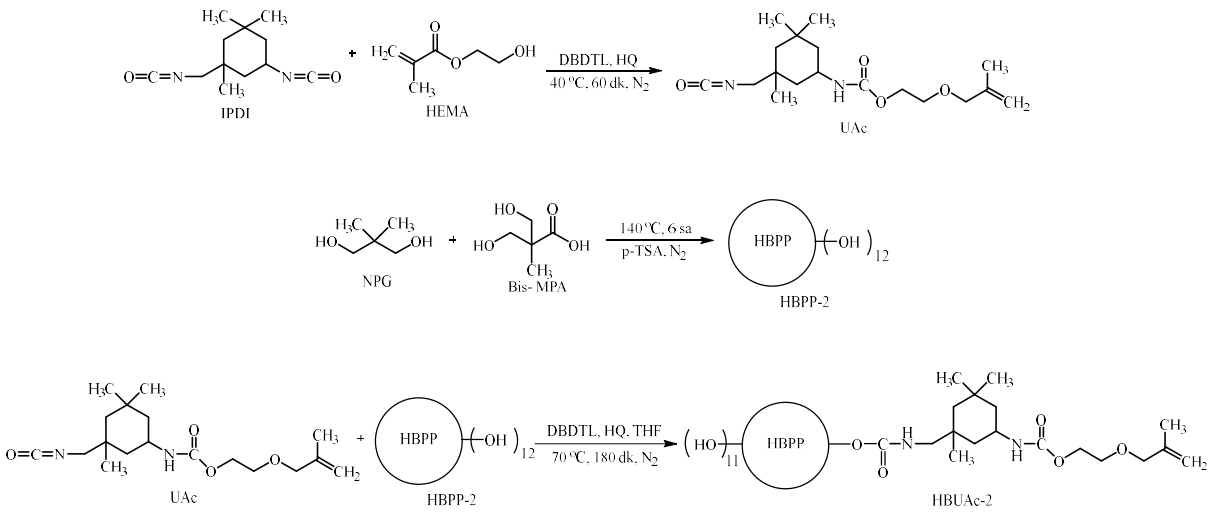
Şekil-1'de HBUAc-1'in FTIR diyagramı verilmektedir. -NCO'ya ait spesifik pik 2250 cm^{-1} dedir. UAc sentezi sırasında bu pik şiddeti hidroksil ile reaksiyonu sonucu azalmıştır. UAc yapısındaki 3340 cm^{-1} N-H bağına, 1730 cm^{-1} deki pik ise C=O bağına aittir. 1109, 1297, 1343 ve 1373 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C-O yapısından kaynaklanmakta olup, 1630 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla C=O ve C=C-H' ye karşılık gelmektedir.

HBPP sentezinde girdi olarak kullanılan bis-MPA da bulunan karboksilik asit grubuna ait 1696 cm^{-1} kaybolarak yerini ester grubunun 1718 cm^{-1} bölgesinde bulunan pike bırakmıştır. Polyester yapısının sentezinde reaksiyon takibi bu pik baz alınarak yapılmıştır. 3300 cm^{-1} bölgesi yayvan şekli farklı O-H gruplarının ihtiva edildiği ve H bağı etkisinin bulunduğunu göstermektedir. 1702 cm^{-1} deki pik ester karboniline aittir. 2883-2954 cm^{-1} CH_2 simetrik ve asitmetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 1458 cm^{-1} piki metil gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerini ifade ederken, 1238 ve 1127 cm^{-1} civarı pikler ester yapısında bulunan C-O bağının varlığını göstermektedir.

Polyester yapıları (HBPP) ile mono akrilat yapısının (UAc) reaksiyonunda 2250 cm^{-1} de spesifik izosiyanat pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılır.

Şekil-2'de HBUAc-1' in DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramı verilmektedir. HBUAc-1 molekülünün 174-173 ppm aralığı dallanmış polyester gruplarının ester karbonillerine aitken, akrilat uçta çift bağa komşu karbonil gurubu 167 ppm de görülmektedir. 155-162 ppm değeri üretan bağı karbonillerine ait karbonları ifade etmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağın karbonları 136 ppm ve 128 ppm' de pik vermektedir. Ester gruplarında -O-CH2 piki 65 ppm civarında gözlenirken kuarterner karbon pikleri 42-55 ppm aralığında gelmektedir. DMSO ile ölçüm alınan yapılarda siklo alifatik grup aynı bölgede çakışmakta olup 40 ppm civarında gözlenmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağa komşu metil grubu 42 ppm de gözlenmektedir. Polyester grubundaki serbest metil grupları 17 ppm civarında pik vermektedir.

<u>Üretan akrilat (HBUAc-2) sentezi:</u>



0,2 mol (235,844 gr) HBPP-2 200 ml THF içerisinde 70 °C' de 1 gece mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen olarak çözülmüş ve 0,35 gr DBTDL ve 0,21 gr hidrokinon ilave edilmiştir. 0,2 mol (70,486 gr) UAc 40 ml THF solventi içerisinde çözülerek nitrojen gazı altında damlatma hunisi ile 70 °C' de karışmakta olan HBPP-2 karışımına 60 dakikada dengeli olarak ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen hafif pembe tonda viskoz ürün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmuş 65 °C'de 8 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo-7'de HBUAc-2 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑmax: (O-H)-(N-H) 3373 cm^{-1}, (C-H) 2948 cm^{-1}, 2885 cm^{-1}, (C=O) 1721 cm^{-1}, (C=C) 1641 cm^{-1}, (N-H) 1539, (C-H) 1461 cm^{-1}, 1387 cm^{-1}, 1299 cm^{-1}, (C-O) 1219 cm^{-1}- 1123 cm^{-1}, 1038 cm^{-1}, (C=C-H) 907 cm^{-1}, 815 cm^{-1}, 496 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6) δ =174.97, 173.51, 167.08, 155.96, 155.92, 136.31, 126.62, 66.08, 65.68, 64.51, 50.98, 50.88, 50.08, 48.94, 48.18, 46.91, 44.62, 43.31, 42.45, 35.55, 32.00, 28.07, 18.55, 17.39.

Tablo-7: HBUAc-2 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
UAc	352,43	0,2	70,486	-	-
HBPP-2	1179,22	0,2	235,844	-	-
DBTDL	631,56	$5,5x10^{-4}$	0,35	1,05	0,33
HQ	104,148	$2x10^{-3}$	0,21	1,1	0,191

Şekil-3'te HBUAc-2'nin FTIR diyagramı verilmektedir. -NCO'ya ait spesifik pik 2250 cm^{-1} dedir. UAc sentezi sırasında bu pik şiddeti hidroksil ile reaksiyonu sonucu azalmıştır. UAc yapısındaki 3340 cm^{-1} N-H bağına, 1730 cm^{-1} deki pik ise C=O bağına aittir. 1109, 1297, 1343 ve 1373 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C-O yapısından kaynaklanmakta olup, 1630 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla C=O ve C=C-H' ye karşılık gelmektedir.

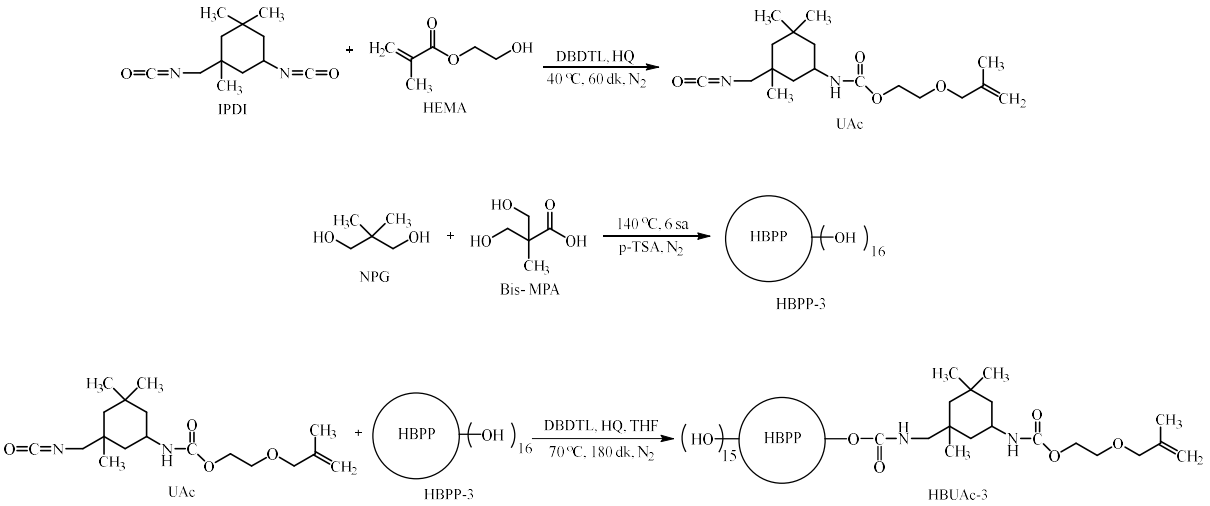
HBPP sentezinde girdi olarak kullanılan bis-MPA da bulunan karboksilik asit grubuna ait 1696 cm^{-1} kaybolarak yerini ester grubunun 1723 cm^{-1} bölgesinde bulunan pike bırakmıştır. Polyester yapısının sentezinde reaksiyon takibi bu pik baz alınarak yapılmıştır. 3316 cm^{-1} bölgesi yayvan şekli farklı O-H gruplarının ihtiva edildiği ve H bağı etkisinin bulunduğunu göstermektedir. 1721 cm^{-1} deki pik ester karboniline aittir. 2885-2948 cm^{-1} CH2 simetrik ve asitmetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 1461 cm^{-1} piki metil gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerini ifade ederken, 1219-1123 cm^{-1} civarı pikler ester yapısında bulunan C-O bağının varlığını göstermektedir.

Polyester yapıları (HBPP) ile mono akrilat yapısının (UAc) reaksiyonunda 2250 cm^{-1} de spesifik izosiyanat pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılır.

Şekil-4'te HBUAc-2'nin DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramı verilmektedir. HBUAc-2 molekülünde, 174-173 ppm aralığı dallanmış polyester gruplarının ester karbonillerine aitken, akrilat uçta çift bağa komşu karbonil gurubu 167 ppm de görülmektedir. 160-155 ppm değeri üretan bağı karbonillerine ait karbonları ifade etmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağın karbonları 136 ppm ve 126 ppm' de pik vermektedir. Ester gruplarında -O-CH2 piki 65 ppm civarında gözlenirken kuarterner karbon pikleri 42-55 ppm aralığında gelmektedir. DMSO ile ölçüm alınan yapılarda siklo alifatik grup aynı bölgede çakışmakta olup 40 ppm civarında

gözlenmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağa komşu metil grubu 42 ppm de gözlenmektedir. Polyester grubundaki serbest metil grupları 17 ppm civarında pik verirken, sentez aşamasında kullanılan TMP de bulunan serbest metil grubu 8 ppm de pik vermektedir.

Üretan akrilat (HBUAc-3) sentezi:



0,2 mol (305.908 gr) HBPP-3 200 ml THF içerisinde 70 °C' de 1 gece mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen olarak çözülmüş ve 0,35 gr DBTDL ve 0.21 gr hidrokinon ilave edilmiştir. 0,2 mol (70,486 gr) UAc 40 ml THF solventi içerisinde çözülerek nitrojen gazı altında damlatma hunisi ile 70 °C' de karışmakta olan HBPP-3 karışımına 70 dakikada dengeli olarak ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen hafif pembe tonda viskoz ürün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmuş 65 °C de 8 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo-8'de HBUAc-3 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑmax: (N-H) 3382 cm^{-1}, (C-H) 2949 cm^{-1}, 2881 cm^{-1}, (C=O) 1723 cm^{-1}, (C=C) 1630 cm^{-1}, (N-H) 1534, (C-H) 1459 cm^{-1}67 cm^{-1}, 12989 cm^{-1}, (C-O) 1218 cm^{-1}- 1120 cm^{-1}, 1041 cm^{-1}, (C=C-H) 891 cm^{-1}, 815 cm^{-1}, 500 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6): δ =174.97, 167.08, 159.36, 155.89, 136.33, 126.64, 65.91, 65.67, 64.37, 50.90, 48.96,35.60, 32.03, 28.11, 23.64, 18.58, 17.74, 17.54, 17.50, 17.48, 17.41, 17.37

Tablo-8: HBUAc-3 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
UAc	352,43	0,2	70,486	-	-
HBPP-3	1529,54	0,2	305,908	-	-
DBTDL	631,56	$5,5x10^{-4}$	0,35	1,05	0,33
HQ	104,148	$2x10^{-3}$	0,21	1,1	0,191

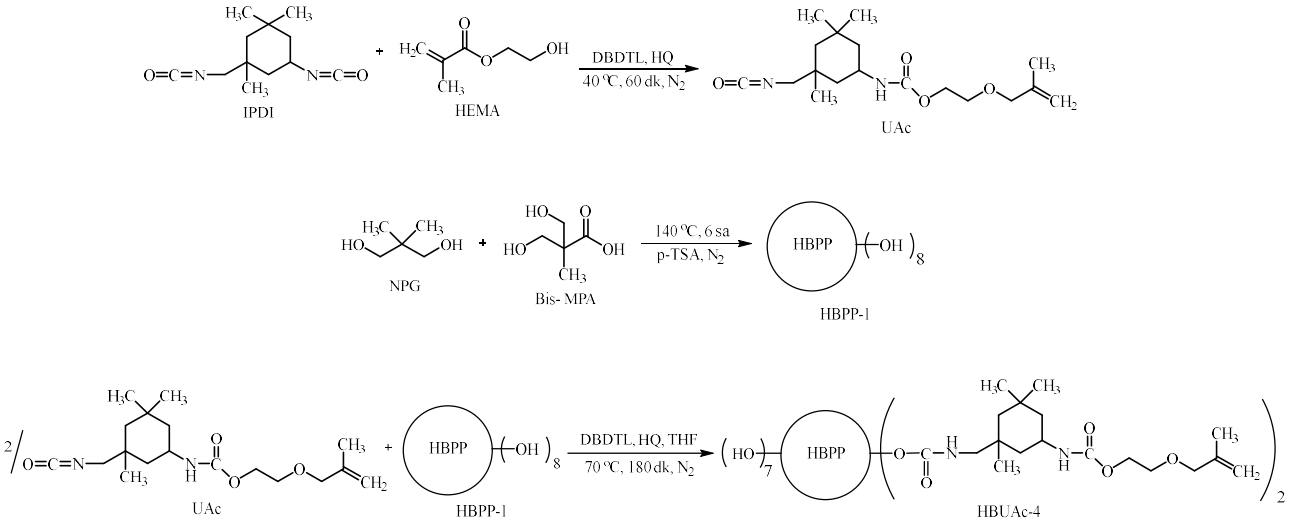
Şekil-5'de HBUAc-3'ün FTIR diyagramı verilmektedir. -NCO'ya ait spesifik pik 2250 cm^{-1} dedir. UAc sentezi sırasında bu pik şiddeti hidroksil ile reaksiyonu sonucu azalmıştır. UAc yapısındaki 3340 cm^{-1} N-H bağına, 1730 cm^{-1} deki pik ise C=O bağına aittir. 1109, 1297, 1343 ve 1373 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C-O yapısından kaynaklanmakta olup, 1630 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla C=O ve C=C-H' ye karşılık gelmektedir.

HBPP sentezinde girdi olarak kullanılan bis-MPA da bulunan karboksilik asit grubuna ait 1696 cm^{-1} kaybolarak yerini ester grubunun 1723 cm^{-1} bölgesinde bulunan pike bırakmıştır. Polyester yapısının sentezinde reaksiyon takibi bu pik baz alınarak yapılmıştır. 3300 cm^{-1} bölgesi yayvan şekli farklı O-H gruplarının ihtiva edildiği ve H bağı etkisinin bulunduğunu göstermektedir. 1723 cm^{-1} deki pik ester karboniline aittir. 2881-2949 cm^{-1} CH_2 simetrik ve asitmetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 1459 cm^{-1} piki metil gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerini ifade ederken, 1218-1120 cm^{-1} pikleri ester yapısında bulunan C-O bağının varlığını göstermektedir.

Polyester yapıları (HBPP) ile mono akrilat yapısının (UAc) reaksiyonunda 2250 cm^{-1} de spesifik izosiyanat pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır.

Şekil-6'da HBUAc-3'ün DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramı verilmektedir. HBUAc-3 molekülü, 174-173 ppm aralığı dallanmış polyester gruplarının ester karbonillerine aitken, akrilat uçta çift bağa komşu karbonil gurubu 167 ppm de görülmektedir. 155-159 ppm değeri üretan bağı karbonillerine ait karbonları ifade etmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağın karbonları 136 ppm ve 126 ppm' de pik vermektedir. Ester gruplarında -O-CH2 piki 65 ppm civarında gözlenirken kuarterner karbon pikleri 42-55 ppm aralığında gelmektedir. DMSO ile ölçüm alınan yapılarda siklo alifatik grup aynı bölgede çakışmakta olup 40 ppm civarında gözlenmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağa komşu metil grubu 35 ppm de gözlenmektedir. Polyester grubundaki serbest metil grupları 17 ppm civarında pik vermektedir.

Üretan akrilat (HBUAc-4) sentezi:



0,2 mol (140,972 gr) HBPP-1 200 ml THF içerisinde 70 °C' de 1 gece mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen olarak çözülmüş ve 0,70 gr DBTDL ve 0,42 gr hidrokinon ilave edilmiştir. 0,4 mol (140,972 gr) UAc 60 ml THF solventi içerisinde çözülerek nitrojen gazı altında damlatma hunisi ile 70 °C' de karışmakta olan HBPP-1 karışımına 70 dakikada dengeli olarak ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen hafif pembe tonda viskoz ürün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmuş 65 °C de 8 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo-9'da HBUAc-4 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑ_{max}: (N-H) 3364 cm^{-1}, (C-H) 2953 cm^{-1}, 2882 cm^{-1}, (C=O) 1715 cm^{-1}, (C=C) 1638 cm^{-1}, (N-H) 1535, (C-H) 1460 cm^{-1}, 1300 cm^{-1}, (C-O) 1238 cm^{-1}- 1132 cm^{-1}, 1040 cm^{-1}, (C=C-H) 890 cm^{-1}, 815 cm^{-1}, 771 cm^{-1}, 519 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6): δ =175.04, 173.85, 167.04, 157.31, 155.89, 136.32, 126.58, 67.68, 66.27, 65.78, 64.67, 63.79, 62.17, 50.97, 50.89, 49.00, 48.91, 48.24, 46.27, 44.67, 35.60, 32.04, 28.11, 25.81, 23.64, 21.96, 18.59, 17.64, 17.57, 17.44.

Tablo-9: HBUAc-4 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
UAc	352,43	0,4	140,972	-	-
HBPP-1	800,85	0,2	160,17	-	-
DBTDL	631,56	$1,1x10^{-3}$	0,70	1,05	0,66
HQ	104,148	$4x10^{-3}$	0,42	1,1	0,382

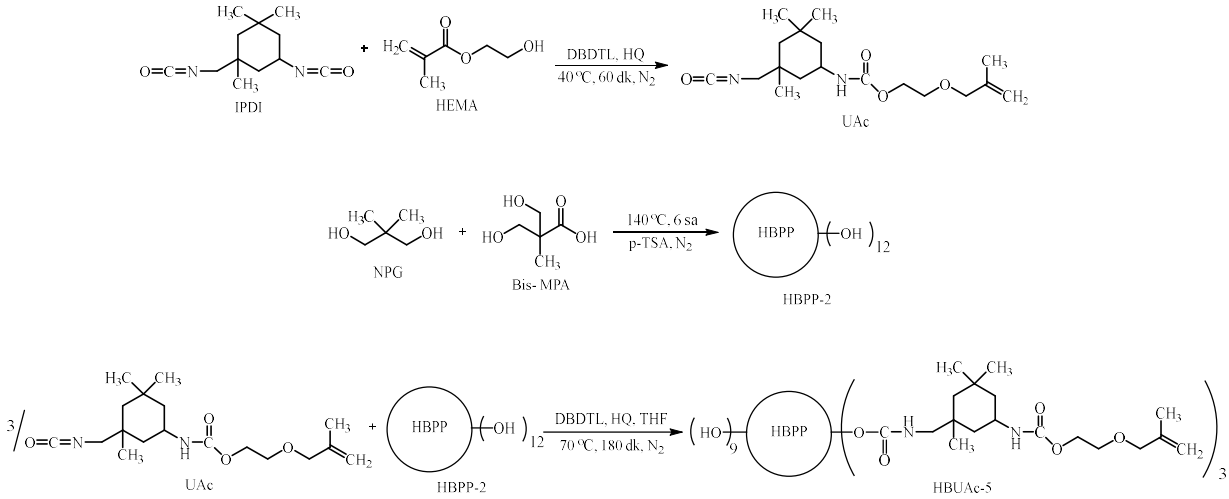
Şekil-7'de HBUAc-4'ün FTIR diyagramı verilmektedir. -NCO'ya ait spesifik pik 2250 cm^{-1} dedir. UAc sentezi sırasında bu pik şiddeti hidroksil ile reaksiyonu sonucu azalmıştır. UAc yapısındaki 3340 cm^{-1} N-H bağına, 1730 cm^{-1} deki pik ise C=O bağına aittir. 1109, 1297, 1343 ve 1373 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C-O yapısından kaynaklanmakta olup, 1630 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla C=O ve C=C-H' ye karşılık gelmektedir.

HBPP sentezinde girdi olarak kullanılan bis-MPA da bulunan karboksilik asit grubuna ait 1696 cm^{-1} kaybolarak yerini ester grubunun 1719 cm^{-1}' de bulunan pike bırakmıştır. Polyester yapısının sentezinde reaksiyon takibi bu pik baz alınarak yapılmıştır. 3364 cm^{-1} bölgesi yayvan şekli farklı O-H gruplarının ihtiva edildiği ve H bağı etkisinin bulunduğunu göstermektedir. 1715 cm^{-1} piki ester karboniline aittir. 2882-2953 cm^{-1} CH_2 simetrik ve asitmetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 1460 cm^{-1} piki metil gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerini ifade ederken, 1238-1132 cm^{-1} pikleri ester yapısında bulunan C-O bağının varlığını göstermektedir.

Polyester yapıları (HBPP) ile mono akrilat yapısının (UAc) reaksiyonunda 2250 cm^{-1} de spesifik izosiyanat pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır.

Şekil-8'de HBUAc-4'ün DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramı verilmektedir. HBUAc-4 molekülünün 175-173 ppm aralığı dallanmış polyester gruplarının ester karbonillerine aitken, akrilat uçta çift bağa komşu karbonil gurubu 167 ppm de görülmektedir. 157-155 ppm değeri üretan bağı karbonillerine ait karbonları ifade etmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağın karbonları 136 ppm ve 126 ppm' de pik vermektedir. Ester gruplarında -O-CH2 piki 65 ppm civarında gözlenirken kuarterner karbon pikleri 44-50 ppm aralığında gelmektedir. DMSO ile ölçüm alınan yapılarda siklo alifatik grup aynı bölgede çakışmakta olup 40 ppm civarında gözlenmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağa komşu metil grubu 44 ppm de gözlenmektedir. Polyester grubundaki serbest metil grupları 17 ppm civarında pik vermektedir.

Üretan akrilat (HBUAc-5) sentezi:



0,2 mol (235,844 gr) HBPP-2 200 ml THF içerisinde 70 °C' de 1 gece mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen olarak çözülmüş ve 1,05 gr DBTDL ve 0,63 gr hidrokinon ilave edilmiştir. 0,6 mol (211,458 gr) UAc 70 ml THF solventi içerisinde çözülerek nitrojen gazı altında damlatma hunisi ile 70 ˚C' de karışmakta olan HBPP-2 karışımına 70 dakikada dengeli olarak ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen hafif pembe tonda viskoz ürün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmuş 65 ˚C'de 8 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo-10'da HBUAc-5 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑmax: (N-H) 3368 cm^{-1}, (C-H) 2945 cm^{-1}, 2880 cm^{-1}, (C=O) 1708 cm^{-1}, (C=C) 1638 cm^{-1}, (N-H) 1535, (C-H) 1460 cm^{-1}, 1300 cm^{-1}, (C-O) 1237 cm^{-1}- 1130 cm^{-1}, 1041 cm^{-1}, (C=C-H) 890 cm^{-1}, 815 cm^{-1}, 771 cm^{-1}, 508 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6): δ = 175.03, 173.84, 167.11, 157.48, 155.87, 136.32, 126.55, 67.67, 66.21, 65.78, 64.42, 63.79, 62.15, 50.98, 50.88, 49.00, 48.89, 47.28, 46.19, 44.65, 35.57, 32.01, 28.06, 25.80, 23.67,23.62, 18.56, 17.55, 17.51, 17.41, 8.00

Tablo-10: HBUAc-5 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
UAc	352,43	0,6	211,458	-	-
HBPP-2	1179,22	0,2	235,844	-	-
DBTDL	631,56	$1,65x10^{-3}$	1,05	1,05	1
HQ	104,148	$6x10^{-3}$	0,63	1,1	0,572

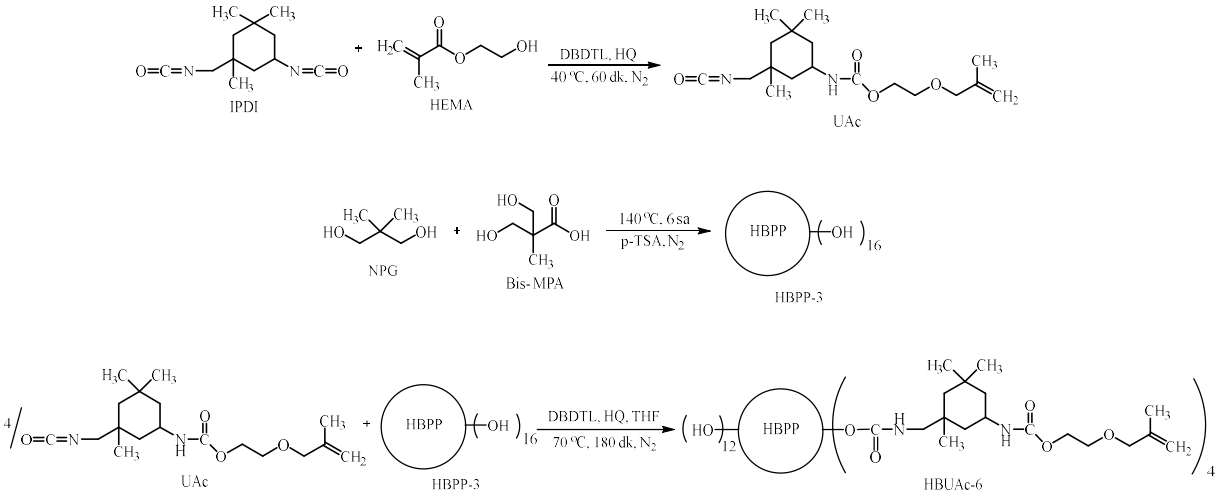
Şekil-9'da HBUAc-5'in FTIR diyagramı verilmektedir. -NCO'ya ait spesifik pik 2250 cm^{-1} dedir. UAc sentezi sırasında bu pik şiddeti hidroksil ile reaksiyonu sonucu azalmıştır. UAc yapısındaki 3340 cm^{-1} N-H bağına, 1730 cm^{-1} deki pik ise C=O bağına aittir. 1109, 1297, 1343 ve 1373 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C-O yapısından kaynaklanmakta olup, 1630 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla C=O ve C=C-H' ye karşılık gelmektedir.

HBPP sentezinde girdi olarak kullanılan bis-MPA da bulunan karboksilik asit grubuna ait 1696 cm^{-1} kaybolarak yerini ester grubunun 1720 cm^{-1} bölgesinde bulunan pike bırakmıştır. Polyester yapısının sentezinde reaksiyon takibi bu pik baz alınarak yapılmıştır. 3300 cm^{-1} bölgesi yayvan şekli farklı O-H gruplarının ihtiva edildiği ve H bağı etkisinin bulunduğunu göstermektedir. 1720 cm^{-1} civarı grup ester karboniline aittir. 2800-2950 cm^{-1} CH_2 simetrik ve asitmetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 1465 cm^{-1} piki metil gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerini ifade ederken, 1130 cm^{-1} civarı pikler ester yapısında bulunan C-O bağının varlığını göstermektedir.

Polyester yapıları (HBPP) ile mono akrilat yapısının (UAc) reaksiyonunda 2250 cm^{-1} de spesifik izosiyanat pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır.

Şekil-10'da HBUAc-5'in DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramı verilmektedir. HBUAc-5 molekülünde, 175-173 ppm aralığı dallanmış polyester gruplarının ester karbonillerine aitken, akrilat uçta çift bağa komşu karbonil gurubu 167 ppm de görülmektedir. 157-155 ppm değeri üretan bağı karbonillerine ait karbonları ifade etmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağın karbonları 136 ppm ve 126 ppm' de pik vermektedir. Ester gruplarında -O-CH2 piki 65 ppm civarında gözlenirken kuarterner karbon pikleri 46-55 ppm aralığında gelmektedir. DMSO ile ölçüm alınan yapılarda siklo alifatik grup aynı bölgede çakışmakta olup 40 ppm civarında gözlenmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağa komşu metil grubu 44 ppm de gözlenmektedir. Polyester grubundaki serbest metil grupları 17 ppm civarında pik verirken, sentez aşamasında kullanılan TMP de bulunan serbest metil grubu 8 ppm de pik vermektedir.

Üretan akrilat (HBUAc-6) sentezi:



0,2 mol (305.908 gr) HBPP-3 200 ml THF içerisinde 70 ˚C' de 1 gece mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen olarak çözülmüş ve 1,05 gr DBTDL ve 0,63 gr hidrokinon ilave edilmiştir. 0,8 mol (281,944 gr) UAc 80 ml THF solventi içerisinde çözülerek nitrojen gazı altında damlatma hunisi ile 70 ºC' de karışmakta olan HBPP-3 karışımına 70 dakikada dengeli olarak ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen hafif kızıl tonda viskoz ürün hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmuş 65 ˚C'de 8 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Tablo-11'de HBUAc-6 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri ayrıca verilmiştir.

FTIR ϑmax: (N-H) 3355 cm^{-1}, (C-H) 2924 cm^{-1}, 2882 cm^{-1}, (C=O) 1702 cm^{-1}, (C=C) 1635 cm^{-1}, (N-H) 1536, (C-H) 1458 cm^{-1}, 1299 cm^{-1}, (C-O) 1235 cm^{-1}- 1123 cm^{-1}, 1040 cm^{-1}, (C=C-H) 890 cm^{-1}, 815 cm^{-1}, 771 cm^{-1}, 508 cm^{-1}.

^{13}C NMR (DMSO-d6): δ = 174.97,173.73, 167.12, 157.30, 155.86, 136.31, 126.63, 67.68, 66.08, 65.71, 64.39, 63.79, 62.14, 51.05, 50.91, 48.97,48.91, 47.26, 46.16, 44.62, 35.60, 32.04, 28.11, 25.80, 23.67, 18.60, 17.80, 17.55, 17.45

Tablo-11: HBUAc-6 sentezinde kullanılan reaktant bilgileri

Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Mol sayısı (mol)	Kütlesi (g)	Yoğunluk (g/mL)	Hacmi (cm^3)
UAc	352,43	0,8	281,944	-	-
HBPP-3	1529,54	0,2	305,908	-	-
DBTDL	631,56	$5,5x10^{-4}$	1,4	1,05	1,32
HQ	104,148	$2x10^{-3}$	0,84	1,1	0,764

Şekil-11'de HBUAc-6'nın FTIR diyagramı verilmektedir. -NCO'ya ait spesifik pik 2250 cm^{-1} dedir. UAc sentezi sırasında bu pik şiddeti hidroksil ile reaksiyonu sonucu azalmıştır. UAc yapısındaki 3340 cm^{-1} N-H bağına, 1730 cm^{-1} deki pik ise C=O bağına aittir. 1109, 1297, 1343 ve 1373 cm^{-1} bölgelerindeki pikler C-O yapısından kaynaklanmakta olup, 1630 cm^{-1} ve 940 cm^{-1} bölgelerindeki pikler sırasıyla C=O ve C=C-H' ye karşılık gelmektedir.

HBPP sentezinde girdi olarak kullanılan bis-MPA da bulunan karboksilik asit grubuna ait 1696 cm^{-1} kaybolarak yerini ester grubunun 1720 cm^{-1} bölgesinde bulunan pike bırakmıştır. Polyester yapısının sentezinde reaksiyon takibi bu pik baz alınarak yapılmıştır. 3300 cm^{-1} bölgesi yayvan şekli farklı O-H gruplarının ihtiva edildiği ve H bağı etkisinin bulunduğunu göstermektedir. 1720 cm^{-1} civarı grup ester karboniline aittir. 2800-2950 cm^{-1} CH_2 simetrik ve asitmetrik geriliminden kaynaklanmaktadır. 1465 cm^{-1} piki metil gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerini ifade ederken, 1130 cm^{-1} civarı pikler ester yapısında bulunan C-O bağının varlığını göstermektedir.

Polyester yapıları (HBPP) ile mono akrilat yapısının (UAc) reaksiyonunda 2250 cm^{-1} de spesifik izosiyanat pikinin kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır.

Şekil-12'de HBUAc-6'nın DMSO-d6 ile ^{13}C NMR diyagramı verilmektedir. HBUAc-6 molekülü, 174-173 ppm aralığı dallanmış polyester gruplarının ester karbonillerine aitken, akrilat uçta çift bağa komşu karbonil gurubu 167 ppm de görülmektedir. 157-155 ppm değeri üretan bağı karbonillerine ait karbonları ifade etmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağın karbonları 136 ppm ve 126 ppm' de pik vermektedir. Ester gruplarında -O-CH2 piki 65 ppm civarında gözlenirken kuarterner karbon pikleri 42-55 ppm aralığında gelmektedir. DMSO ile ölçüm alınan yapılarda siklo alifatik grup aynı bölgede çakışmakta olup 40 ppm civarında gözlenmektedir. Akrilat grubundaki doymamış bağa komşu metil grubu 44 ppm de gözlenmektedir. Polyester grubundaki serbest metil grupları 17 ppm civarında pik vermektedir.

<u>Poliüretan akrilat kaplama formülasyonları</u>

Kaplama formulasyonlarında bağlayıcı olarak sentezlenen üretan akrilat yapılar, polimerizasyon ve çapraz bağlanmaya yardımcı olarak reaktif çözücü TMPTA, UV ışık altında polimerizasyonun gerçekleşmesi için fotobaşlatıcı olarak Doracure 1173, uygulama viskozitesini uygun duruma getirmek için reaktif olmayan çözücü olarak dimetil formamid kullanılmıştır. Formülasyonda kullanılan oranlar Tablo 12' de verilmiştir.

Tablo-12: Poliüretan akrilat kaplama formülasyonları

	K-HBUAc-1	K-HBUAc-2	K-HBUAc-3	K-HBUAc-4	K-HBUAc-5	K-HBUAc-6
HBUAc-1	40	-	-	-	-	-
HBUAc-2	-	40	-	-	-	-
HBUAc-3	-	-	40	-	-	-
HBUAc-4	-	-	-	40	-	-
HBUAc-5	-	-	-	-	40	-
HBUAc-6	-	-	-	-	-	40
DMF	35	35	35	35	35	35
TMPTA	20	20	20	20	20	20
Doracure 1173	5	5	5	5	5	5

Enkapsülasyon Karakterizasyonları

Termal Analizler

Kaplamaların termal özellikleri, nitrojen atmosferi altında termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri ile incelenmiştir. UV kürlenmiş kaplamaların termal davranışlarına ait sonuçlar Tablo-13'te toplanmıştır. Tüm yapılar incelendiğinde yaklaşık 185 °C'de %5'lik kayıp ardından 340 ve 460 °C' de iki aşamada degredasyonun gerçekleştiği görülmektedir. Bu bölgelerde farklı oranlarda kütle kayıpları söz konusudur. Sert segment olarak isimlendirilen üretan akrilat terminal grup daha düşük termal stabiliteye sahiptir. İkinci aşamada yumuşak segment olarak isimlendirilen polyester grubunun bozunduğu gözlemlenmektedir.

Tablo-13: UV kürlenmiş kaplamaların termal davranışlarına ait sonuçlar

Kaplama Formülasyonu	%5 Kütle Kaybı (°C)	Birinci aşama kütle kaybı (°C)	İkinci aşama kütle kaybı (°C)	Kömür Yüzdesi (%)
K-HBUAc-1	194	352	470	2,4
K-HBUAc-2	186	349	474	4,55
K-HBUAc-3	251	335	454	2,82
K-HBUAc-4	175	334	455	0,74
K-HBUAc-5	180	347	469	1,05
K-HBUAc-6	189	344	455	2,73

Tablo-14'te UV kürlenmiş kaplamalara ait camsı geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı ile kaplamanın sertlik değeri arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı su buharına karşı bariyer özelliği etkileyen bir parametre olup, artışı ile bariyer özellikte iyileşme söz konusudur.

Tablo-14: UV kürlenmiş kaplamalara ait camsı geçiş sıcaklıkları

Kaplama formülasyonu	Tg (°C)
K-HBUAc-1	62,7
K-HBUAc-2	62,9
K-HBUAc-3	65,7
K-HBUAc-4	67,3
K-HBUAc-5	73,1
K-HBUAc-6	74,0

UV kürlenmiş kaplamaların temas açısı, kalem sertliği, çapraz kesim yapışma testleri

Alüminyum yüzeye doctor blade yöntemiyle 10 mikron kuru film kalınlığında kaplanan filmlerin ıslanma özellikleri suya karşı temas açıları ölçülerek test edilmiştir. K-HBUAc-1 yapısı kullanılarak elde edilen polimerik film en yüksek temas açısına sahiptir. ASTM standartlarına göre yapılan kalem sertliği testi Tg değerleri ile uyumlu sonuç vermiştir. Alüminyum yüzeye yapışma K-HBUAc-5 ve K-HBUAc-6 yapıları kullanılarak hazırlanan polimerik filmlerde en iyi sonucu vermiştir. Sertlik ve yapışma değerlerinin birbirileri ile uyumlu oldukları görülmüştür. Tablo-15'de UV kürlenmiş kaplamaların temas açısı, kalem sertliği ve çapraz kesim yapışma test sonuçları verilmiştir.

Tablo-15: UV kürlenmiş kaplamaların temas açısı, kalem sertliği ve çapraz kesim yapışma test sonuçları

Test	K-HBUAc-1	K-HBUAc-2	K-HBUAc-3	K-HBUAc-4	K-HBUAc-5	K-HBUAc-6
Temas açısı (θ)	80	73	71	63	61	62
Kalem sertliği	2H	2H	2H	2H	3H	3H
Çapraz kesim yapışma testi	2B	2B	2B	2B	3B	3B

Jel içeriği testi

Jel içeriği özelliği UV kürlenmiş filmlerin polimerizasyon derecesini değerlendirmek için önemli bir parametredir. Poliüretan akrilat filmler için yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu ve polimerizasyon derecesi elde edilmiştir. K-HBUAc-3 ve K-HBUAc-6 için elde edilen jel içeriği değerlerinin düşük olmasının sterik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bariyer özellikler inceliğinde K-HBUAc-1, K-HBUAc-2 ve K-HBUAc-3 yapılarında dallanmanın artmasıyla iletim hızı arasında trendin bozulması çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla örtüşmektedir. Aynı durumun K-HBUAc-4, K-HBUAc-5 ve K-HBUAc-6 yapıları için de geçerli olduğu görülmektedir. Sonuçlar Tablo 16' da özetlenmiştir.

Tablo-16: Poliüretan akrilat kaplamanın jel içerikleri

Kaplama formülasyonu	Jel İçeriği (%)
K-HBUAc-1	95
K-HBUAc-2	96
K-HBUAc-3	84
K-HBUAc-4	93
K-HBUAc-5	96
K-HBUAc-6	81

Su buharı iletim hızı testi

Ca bozunmasının optik olarak izlenmesinin yanı sıra Ca iletken, su ile reaksiyonu sonucu oluşan $Ca(OH)_2$ yalıtkandır. Kalsiyumun bozunmasıyla direnç farkı oluşur. Kalsiyumun iletkenlikteki değişimi aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır. Kaplamaların tamamı dönü kaplama metodu ile 2000 rpm çevirme hızında ile 3 mikron kalınlıklarda elde edilmiş olup test koşulları 23 °C, %45 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. 3 mikron kalınlıkta en iyi WVTR değeri 3.45×10^{-2} olarak K-HBUAc-5 için elde edilmiştir. Film kalınlığının su buharı geçirgenliğine etkisini görmek için 1500 rpm hızda 10 mikron kalınlıkta uygulanan K-HBUAc-5 için WVTR değeri $7,9 \times 10^{-3}$ olarak ölçülmüştür.

$$\mathrm{WVTR} = -\mathrm{n}\delta_{\mathrm{Ca}}\rho_{\mathrm{Ca}}\frac{\mathrm{d(G)}}{\mathrm{dt}}\frac{1}{\mathrm{w}}\frac{\mathrm{M\,[H_2O]}}{\mathrm{M\,[Ca]}}\frac{\text{Alan [Ca]}}{\text{Alan [örnek]}}$$

Δca; kalsiyumun direnci, ρca; kalsiyumun yoğunluğu (~ 1.55 g/cm^2), d(G)/dt zamana bağlı iletkenlik değişimidir. M[H2O] ve M[Ca] sırasıyla su buharı (18 g/mol) ve kalsiyumun (40,1 g/mol) moleküler ağırlığıdır. Elde edilen sonuçlar Tablo-17'de verilmiştir. Farklı kalınlıktaki uygulamalar için sonuçlar Tablo-18'de verilmiştir.

Tablo-17: Poliüretan akrilat kaplamaların su buharı iletim hızı değerleri

Kaplama Formülasyonu	WVTR (g/m^2/gün)
K-HBUAc-1	$3,25 \times 10^{-1}$
K-HBUAc-2	$1,59 \times 10^{-1}$
K-HBUAc-3	$4,49 \times 10^{-1}$
K-HBUAc-4	$4,61 \times 10^{-1}$
K-HBUAc-5	$3,45 \times 10^{-2}$
K-HBUAc-6	$1,90 \times 10^{-1}$

Tablo-18: Farklı kalınlıktaki poliüretan akrilat kaplamanın su buharı iletim hızı değerleri

Kaplama Formulasyonu	Film kalınlığı (µm)	WVTR (g/m^2/gün)
K-HBUAc-5	3	$3,45x10^{-2}$
	10	$7,90x10^{-3}$

Buluş kapsamında kullanılan kimyasallar

İzoforon diizosiyanat, üretan akrilat sentezinde reaktant olarak kullanılmıştır. Vestanat markası ile Evonik'ten temin edilmiştir. 2-Hidroksietil metakrilat, monoakrilat üretan akrilat sentezinde reaktant olarak kullanılmış, Ataman Kimya'dan temin edilmiştir. Dibütiltin dilaruat, izoyanatın hidroksil grubu ile seçici olarak düşük sıcaklıklarda hızlı tepkimeye girmesine yönelik katalizör olarak kullanılmış, Merck'ten temin edilmiştir. Hidrokinon Sentez aşamalarında inhibitör olarak kullanılmış, Ataman Kimyadan temin edilmiştir. Neopentil glikol polyester grubu sentezinde reaktant olarak kullanılmıştır. BASF 'den temin edilmiştir. Trimetilol propan polyester grubu sentezinde reaktant olarak kullanılmıştır. Sigma Aldrichten tedariği sağlanmıştır. Pentaeritritol, polyester grubu sentezinde reaktant olarak kullanılmış, Merck' ten temin edilmiştir. 2,2-Bis(hidroksimetil)propionik asit, polyester grubu sentezinde kullanılmıştır. Perstroptan temin edilmiştir. p-Toluen sülfonoik asit, polyester grubu sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Sigma Aldrich'ten %98 saflıkta temin edilmiştir. 2-Hidroksi-2-metil-1-fenil-propan-1-on, Kaplama sistemlerinde fotobaşlatıcı olarak kullanılmış olup ticari adı Doracure 1173 olarak BASF'den temin edilmiştir. Trimetilolpropan triakrilat, UV kaplama formulasyonlarında fotopolimerizasyon için reaktif çözücü olarak kullanılmış, Allnex'ten temin edilmiştir. Ortam şartlarında jelleşme stabilitesini artırmak ve fotopolimerizasyon reaksiyonlarında çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. N-N-Dimetilformamid, kaplama formulasyonlarında viskoziteyi düşürmeye yönelik reaktif olmayan çözgen olarak kullanılmış ve Akkim Kimya'dan temin edilmiştir.

Buluş kapsamında kullanılan araç ve teknikler

Kızılötesi analiz, ATR örnekleme aksesuarı yardımıyla Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları VARIAN marka mercury Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edilmiştir. Serbest izosiyanat ölçümü EN ISO 14896 standardına göre Mettler Toledo T50 model titratör vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler, Perkin Elmer TGA 4000 cihazı ile nitrojen atmosferi altında, 20 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları, Perkin Elmer DSC 4000 cihazı ile nitrojen atmosferi altında 10 °C/dk'lık ısıtma hızında ölçülmüştür. Kaplama formulasyonları 400 Watt gücünde UV-A (320-390 nm dalga boyu) bölgede ışık sağlayan metal halide lambaya sahip Dymax 5000 flood model sistem ile 1.5 dakika kürlemeye tabi tutulmuştur. UV ile kürlenen filmlerin jel içeriği, aseton ile 6 saat boyunca Soxhlet düzeneğinde aseton ile ekstrakte edilip 40°C'de vakum etüvünde 18 saat kurutuldu.

%Gel içeriği = (m2/m1) x 100 formülü ile hesaplandı (m2; ekstrakte edilip kurutulan filmin ağırlığı, m2; filmin ilk ağırlığı).

Alüminyum substrata kaplanmış malzemelerin temas açısı ölçümü Attention Theta Lite Tensiometer TL 100 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Kalem Sertliği testi ASTM D 3363 standardına göre TQC marka Wolff Wilborn Kalem Sertliği Test Cihazı ile yapılmıştır. Bu testte, artan sertlik değerlerine sahip kurşun kalem uçları, kaplama yüzeyini kesin olarak tanımlanmış bir şekilde işaretleyene kadar zorlanır. Yüzey sertliği, organik kaplama yüzeyini işaretleyemeyen en sert kalem derecesi ile tanımlanır. Genel olarak kalemler, yumuşak olarak değerlendirilen grafit yüzdesi yüksek 6B' den, grafit yüzdesi düşük 6H sertliğe kadar derecelendirilmektedir. 6B’ den daha yumuşak ve 6H’ den sert uçlar bulunsa da genel değerlendirme bu aralıkta kabul görmüştür. Kurşun kalem uçları, grafit, kil ve bağlayıcıların karışımlarıdır.

Çapraz kesim yapışma testi ASTM D 3359 standardına göre TQC marka CC3000 Cross Cut Yapışma Test Kiti ile yapılmıştır. Bu test malzemenin altlık malzeme ile yapışma kuvvetini derecelendirmek amacı ile tercih edilir. Kaplanan malzeme üzerine standardın önerdiği desen ve aralıkta sert bir bıçakla çizilmesi sağlanır. Daha sonra, kesilerin üzerine basınca duyarlı bir bant uygulanır ve baskı yapılır. Yaklaşık 60 saniyelik kısa bir "toparlanma" süresinin ardından, bandın serbest ucu kavranır ve 180° 'lik bir açıyla kendi üzerine hızla geri çekilmesiyle çıkarılır. Farklı yönlerde beş kez bu işlem tekrarlanarak yapışma derecesi belirlenir. Substrattan çıkarılan kaplama miktarı ASTM D 3359 standardına göre derecelendirilir.

Su buharı iletim hızı (WVTR) kalsiyum testi ile belirlendi. Kalsiyum metal olarak iletkenlik özelliği gösterirken havadaki nem ile reaksiyonu sonucu oluşan kalsiyum hidroksit iletken özelliği göstermemektedir. Korozyon sonucu oluşan direnç değişiminden aşağıda verilen denkleme göre su buharı iletim hızı hesaplanabilmektedir.

$$\mathrm{WVTR} = -\mathrm{n}\delta_{\mathrm{Ca}}\rho_{\mathrm{Ca}}\frac{\mathrm{d(G)}}{\mathrm{dt}}\frac{1}{\mathrm{w}}\frac{\mathrm{M\,[H_2O]}}{\mathrm{M\,[Ca]}}\frac{\text{Alan [Ca]}}{\text{Alan [örnek]}}$$

n $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$

δ_{Ca} Kalsiyum direnci

ρ_{Ca} Kalsiyumun yoğunluğu

$\frac{d(G)}{dt}$ Zamana bağlı iletkenliğin değişimi 1/R.t (ax+b)

$M\ [H_2O]$ Suyun molekül ağırlığı

$M[Ca]$ Kalsiyumun molekül ağırlığı

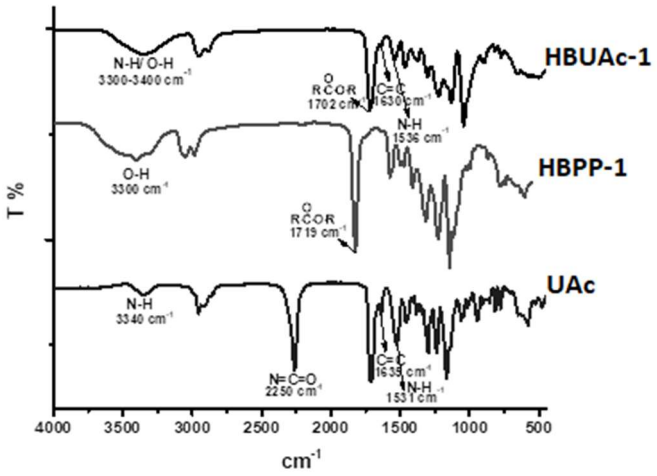
Buluş kapsamında organik fotonik sistemlerin enkapsülasyonuna yönelik altı farklı üretan akrilat malzemesi sentezlenmiş, sentezlenen yapılar karakterize edilmiştir. Sentezlenen malzemeler ile kaplama formülasyonları oluşturulmuş, oluşturulan kaplamalar dönüş kaplama metodu ile kaplanarak UV ışık altında kürlenmiş ve poliüretan akrilat kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamaların yüzey özellikleri, termal özellikleri, mekanik özellikleri ve su buharına karşı bariyer özellikleri incelenmiştir. Kimyasal yapılar göz önünde bulundurulduğunda polyester grubundaki dallanmanın ve yapıda bulunan akrilik uçların artmasıyla kaplamaların özelliklerinin değiştiği görülmüştür.

HBUAc-1, HBUAc-2 ve HBUAc-3 yapılarının kullanıldığı kaplamalarda bir uçtan monoakrilat yapısı polyester grubuna bağlanarak dallanmanın etkisi gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının dallanmanın artmasıyla arttığı, yapıdaki -OH yüzdesinin artmasıyla orantılı olarak temas açısının düştüğü görülmüştür. Jel içerik testinde HBUAc-3 ile formulize edilen kaplamanın %jel içeriğinin düşük değerde olmasının sterik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Malzemelerin bariyer özellikleri temas açısı, polarite, çapraz bağlanma yoğunluğu ve Tg değerleri gibi parametrelere ayrı ayrı bağlı olduğu durumda üç ürün grubu için su buharı iletim hızı 3 mikron kalınlık için 10^{-1} g/m^2/gün mertebelerinde elde edilmiştir.

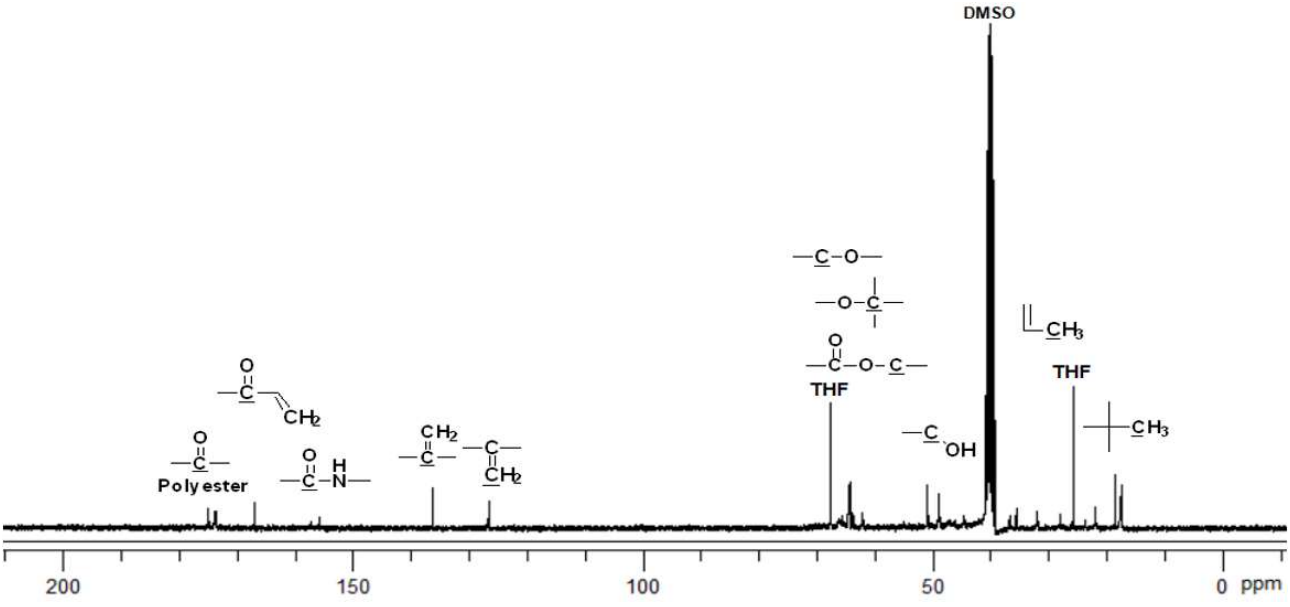
HBUAc-4, HBUAc-5 ve HBUAc-6 yapılarının kullanıldığı kaplamalarda ise, polyester grubuna bağlı üretan akrilat grubu sayısının ve dallanmanın artmasıyla orantılı olarak camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Üç kaplamanın temas açılarının -OH ve üretan akrilat gruplarının orantılı olması sonucu birbirilerine yakın değerler elde edilmiştir. HBUAc-6'da düşük jel içerik değerinin HBUAc-3'te olduğu gibi sterik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. HBUAc-5 ile hazırlanan kaplamanın su buharı iletim hızı 3 mikron kalınlıkta

uygulanan tüm malzemeler içinde $3,45x10^{-2}$ g/m^2.gün değeri ile en iyi sonucu sağlamıştır. Bu değerler HBUAc-4 ve HBUAc-6 için sırasıyla $4,61x10^{-1}$ g/m^2.gün ve $1,90x10^{-1}$ g/m^2.gün'dür.

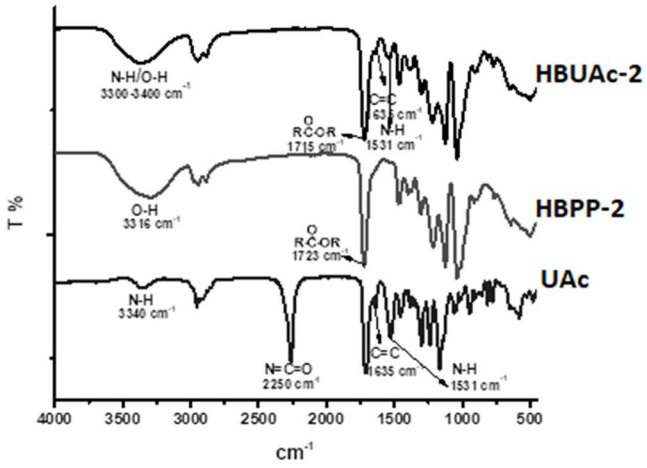
Polimerik malzemelerin bariyer özellikleri ortam koşullarına ve birbirinden bağımsız olarak temas açısı, kristanilite, camsı geçiş sıcaklığı, doymamışlık, polarite, H bağı, çapraz bağ yoğunluğu gibi farklı parametrelere bağlı olduğu düşünüldüğünde, HBUAc-5 ile hazırlanan kaplamanın yüksek dallanma ile çapraz bağlanma yoğunluğu, camsı geçiş sıcaklığı, OH/ üretan akrilat oranı gibi değerler göz önüne alındığında diğer malzemelerden su buharına karşı daha iyi bir bariyer özellik göstermesi anlamlı bir sonuç vermiştir. Film kalınlığının su buharı iletim hızına etkisini gözlemlemek için HBUAc-5 10 mikron kuru film kalınlıkta uygulanmış ve $7,9x10^{-3}$ g/m^2.gün değeri elde edilmiştir. K-HBUAc-5 formülasyonunun 10 mikron kalınlığından elde edilen değer ile OPV'lerde tek başına kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.



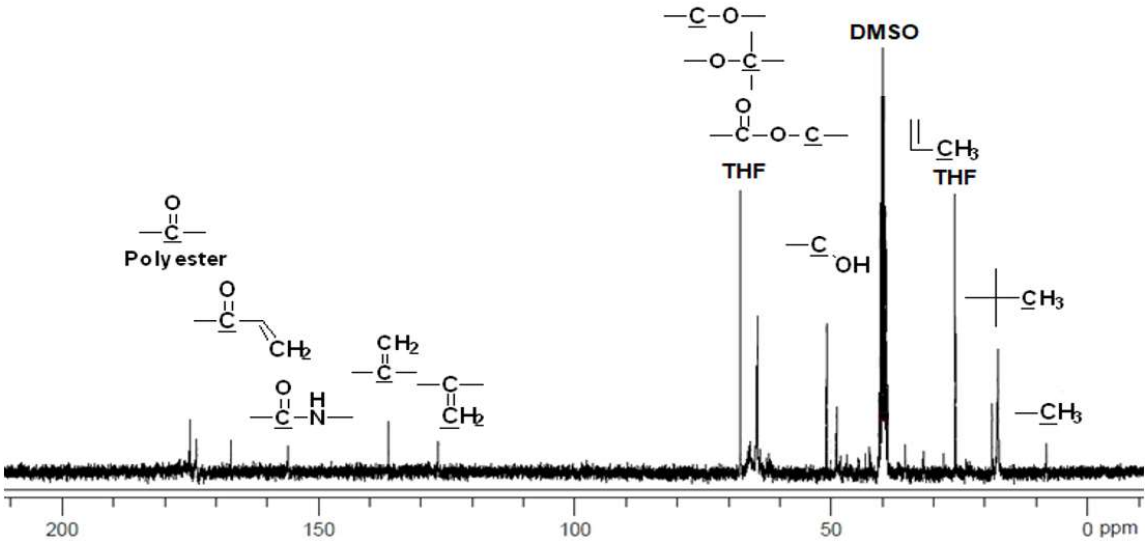
Şekil-1



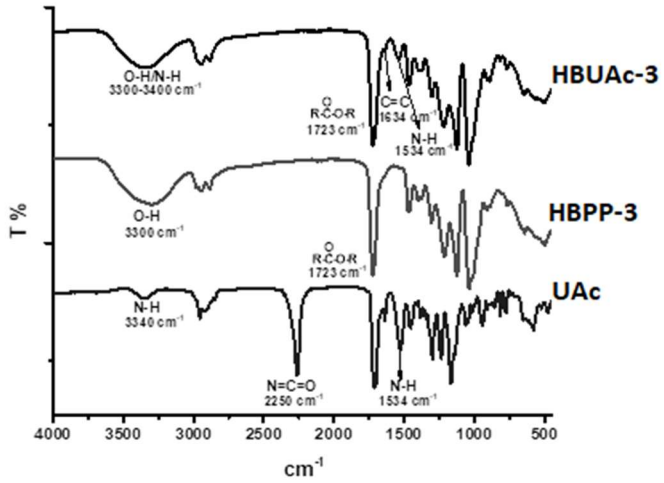
Şekil-2



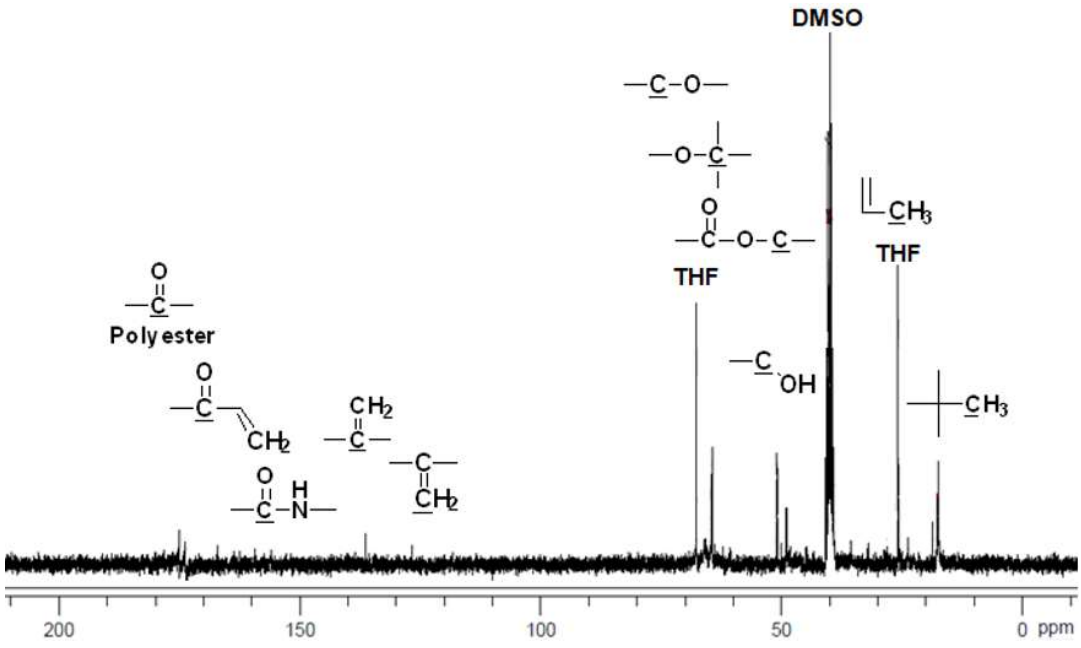
Şekil-3



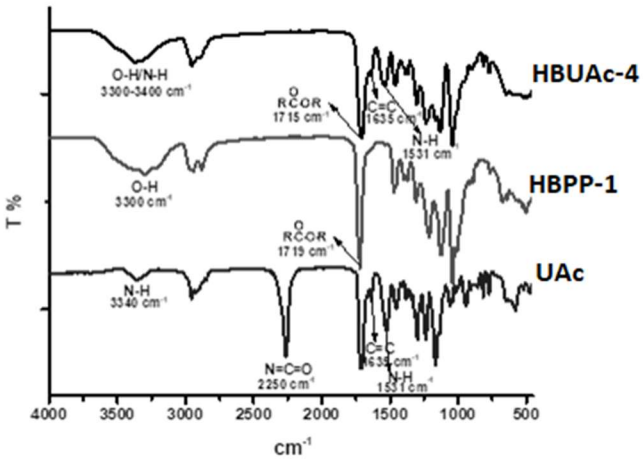
Şekil-4



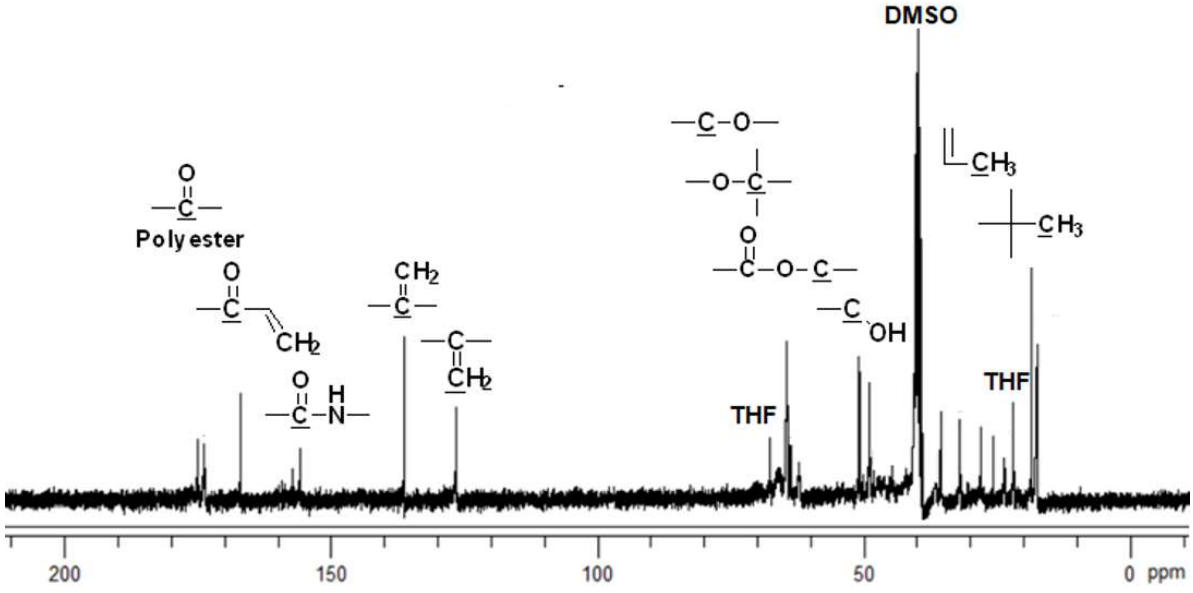
Şekil-5



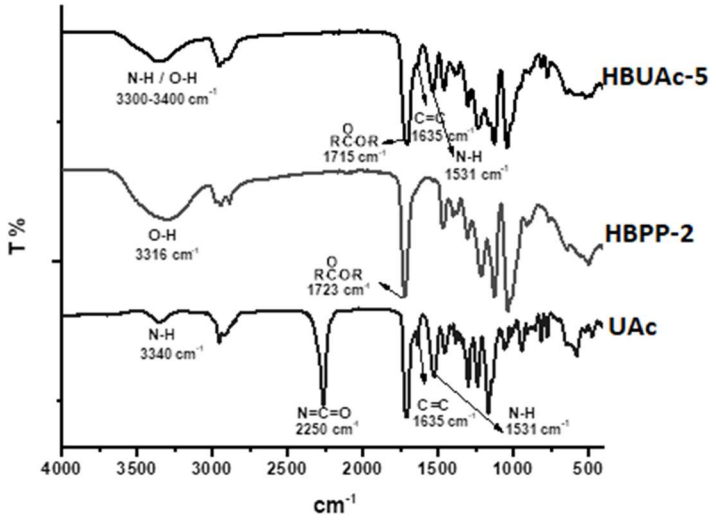
Şekil-6



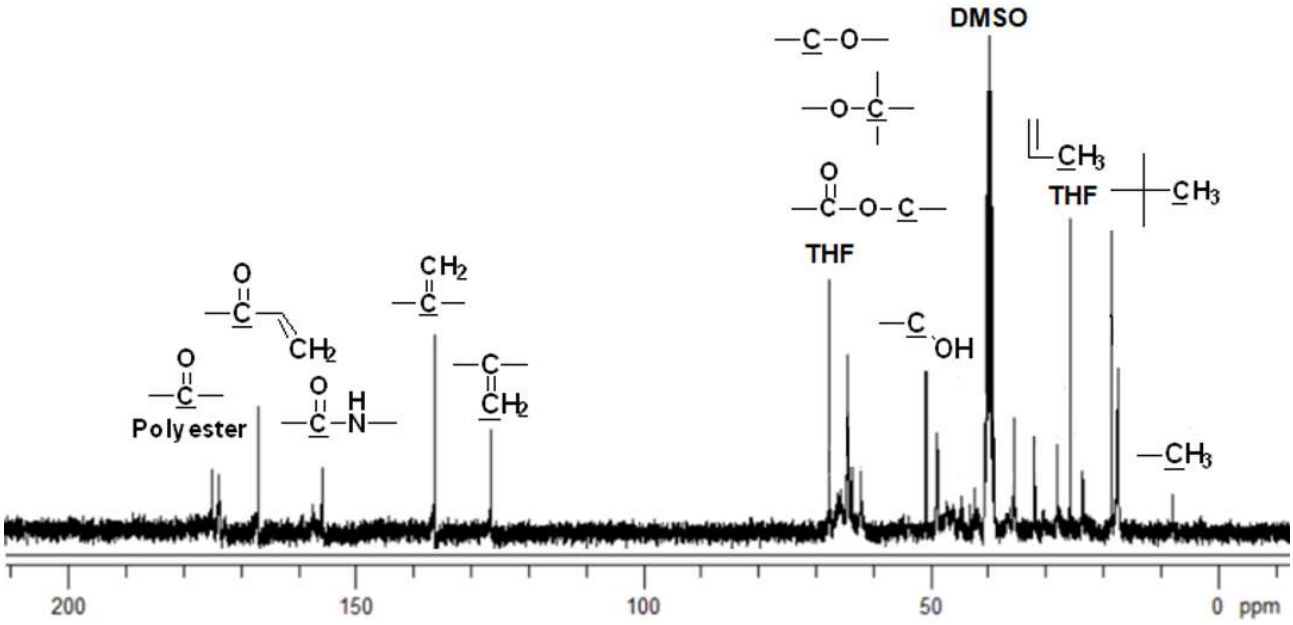
Şekil-7



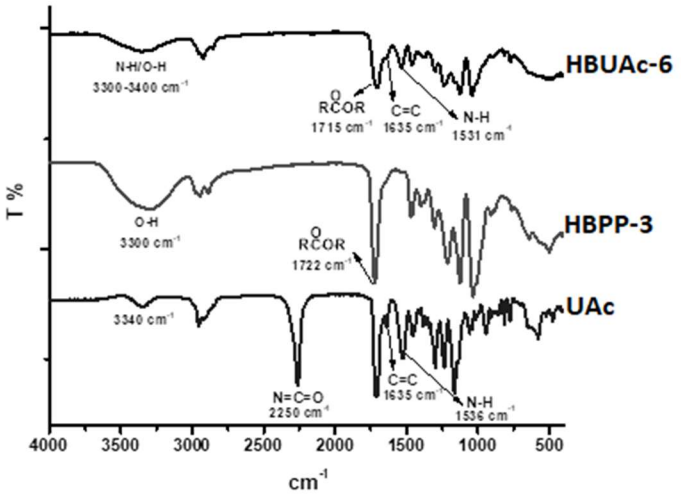
Şekil-8



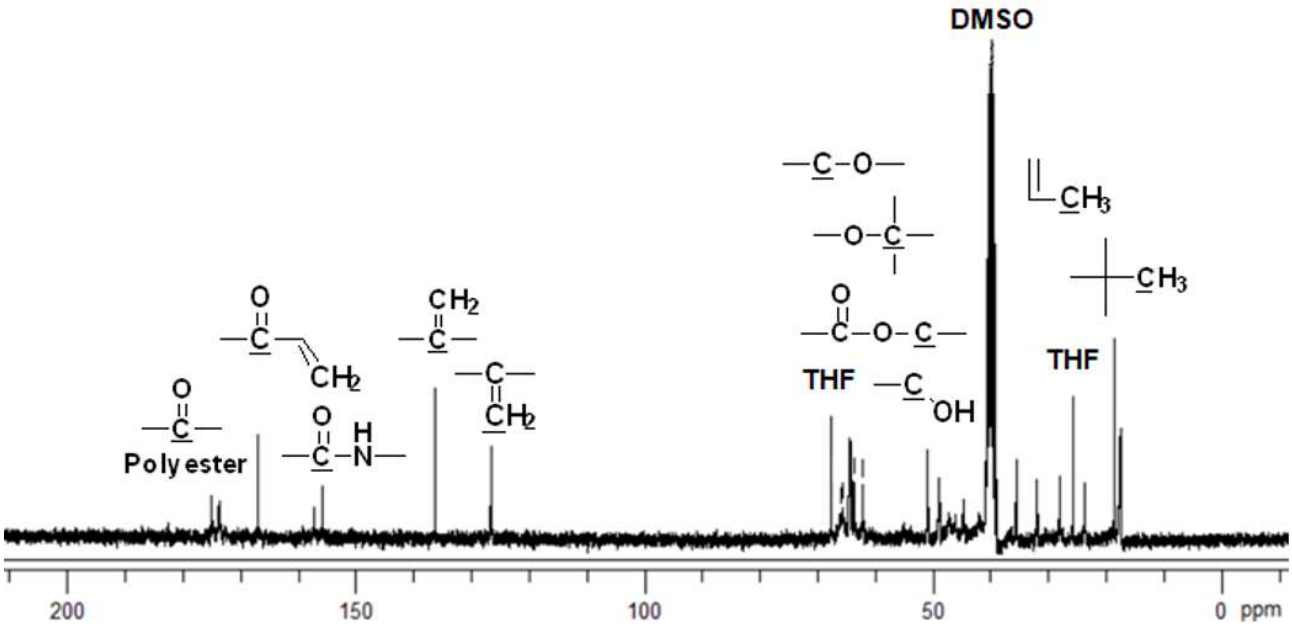
Şekil-9



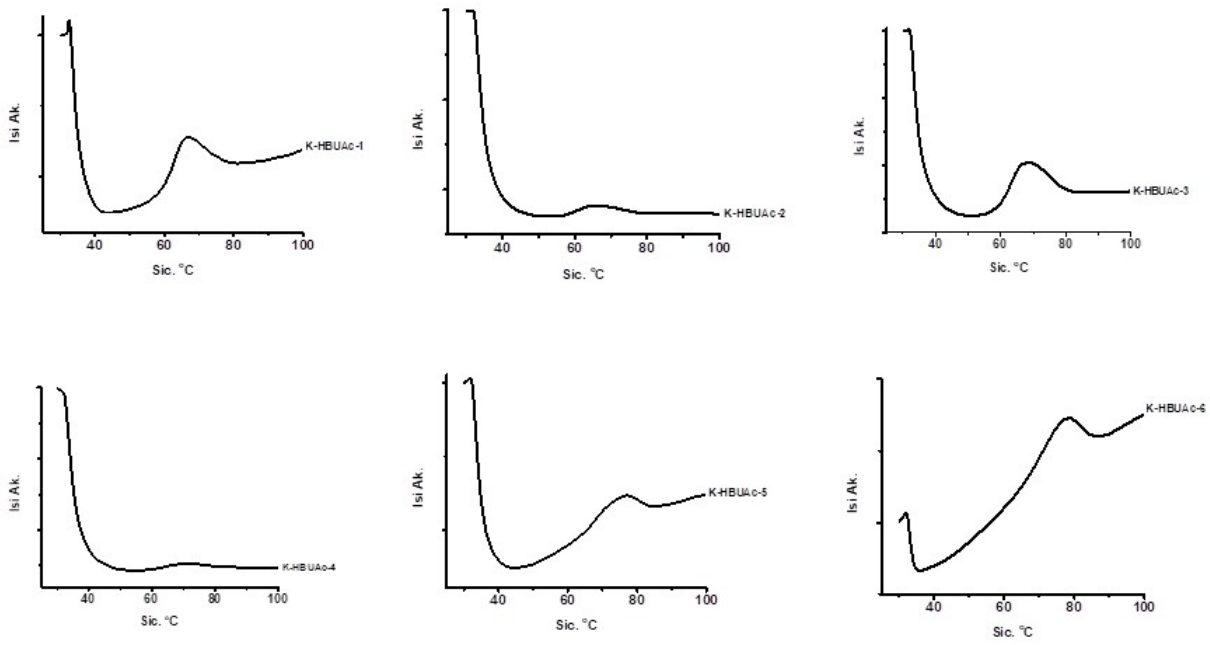
Şekil-10



Şekil-11



Şekil-12


Isi Ak.
K-HBUAc-1
40
60
80
100
Sic. °C
Isi Ak.
K-HBUAc-2
40
60
80
100
Sic. °C
Isi Ak.
K-HBUAc-3
40
60
80
100
Sic. °C
Isi Ak.
K-HBUAc-4
40
60
80
100
Sic. °C
Isi Ak.
K-HBUAc-5
40
60
80
100
Sic. °C
Isi Ak.
K-HBUAc-6
40
60
80
100
Sic. °C

Şekil-13