

**T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL JEL TEKNİĞİYLE PLEKSİGLAS ÜZERİNE
SİKLOALİFATİK EPOKSİ AKRİLAT KAPLAMA**

Canan KIZILKAYA
(Kimyager)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR**

İSTANBUL 2006

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu birikimler, destek ve anlayışından dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR' e,

Tez aşamasından itibaren yaptığım tüm çalışmalarda bana yol gösteren, desteğini eksik etmeyen araştırma görevlisi Dr. Sevim KARATAŞ'a, verdiği fikirler ve yakın ilgisinden dolayı Doç. Dr. Nilhan Kayaman APOHAN'a, göstermiş olduğu tüm ilgi ve yardımlarından dolayı Yrd.Doç.Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a,

Bu çalışma kapsamında hazırladığım maddelerin termal analizlerinin yapılmasında değerli katkılarını gördüğüm Prof. Dr.Ersan KALAFATOĞLU'na,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili anneme ve babama,

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Temmuz-2006

Canan KIZILKAYA

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
SEMBOL LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
ŞEKİL LİSTESİ.....	XI
TABLO LİSTESİ.....	XII
BÖLÜM I GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1 GİRİŞ.....	1
I.2 AMAÇ.....	3
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	4
II.1. SOL- JEL YÖNTEM.....	4
II.1.1. Sol-Jel Sistemleri.....	6
II.1.1.1. Kolloidal Jellerin Oluştığı Sistemler.....	6
II.1.1.2. Polimerik Jellerin Oluştığı Sistemler.....	7
II.1.2. Çeşitli Metal Alkoksitlerin Reaktiviteleri.....	11
II.1.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemi.....	13
II.2. HİBRİT MALZEMELER.....	14
II.2.1. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri.....	15
II.2.2. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Polimerler.....	17
II.2.2.1. İnorganik-Organik Polimerler.....	17
II.2.2.2. Organik-Inorganik Polimerler.....	18
II.2.3. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri.....	19

II.2.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme.....	19
II.2.3.2. Termal Yolla Sertleştirme.....	19
II.2.3.3. Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme.....	20
II.2.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları.....	20
II.2.5. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları.....	21
II.3. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ.....	22
II.3.1. Elektromanyetik Işımlar.....	22
II.3.2. Işık Absorpsiyonu.....	23
II.3.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler.....	23
II.4. IŞIK ETKİSİYLE POLİMERİZASYON.....	25
II.4.1. Fotokimyasal Polikondensasyon.....	25
II.4.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	26
II.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Fotobaşlatıcılar	29
II.4.3. Katyonik Polimerizasyon.....	32
II.4.3.1. Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar	33
II.4.4. Anyonik Polimerizasyon.....	34
II.5. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEBİLEN KAPLAMALAR...35	35
II.5.1. UV- Işımları ile Hazırlanan Sistemlerin Öğeleri.....	35
II.5.1.1. Reaktif Oligomerler.....	36
II.5.1.2. Reaktif Çözücüler.....	40
II.5.1.3. Fotobaşlatıcılar.....	41
II.5.2. Filmle Kaplanmış Yüzeylerde Yapılan Testler.....	42
II.5.2.1. Sertlik.....	42
II.5.2.2. Parlaklık.....	42
II.5.2.3. Yapışma.....	42
II.5.2.4. Gerilme-Şekil Değişirme Testleri.....	43
II.5.3. UV Işımları ile Hazırlanan Koruyucu Kaplamaların Avantajları.....	44
II.5.4. UV Işımları ile Sertleştirilen Koruyucu Kaplamaların Sorunları.....	45
BÖLÜM III DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....46	46
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....46	46
III.2. KULLANILAN ALETLER.....51	51
III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....54	54
III.3.1. Epoksi Akrialt Sentezi.....	54
III.3.2. Sol-jel Karışımlarının Hazırlanması.....	56
III.3.2.1. Ti-Acac Kompleks Çözeltilisinin Hazırlanması.....	56
III.3.2.2. Ti-Acac Kompleksinin Hidrolizi.....	57
III.3.2.3. TEOS Hidrolizi.....	58
III.3.2.4. Si/Ti Karışımlarının Hazırlanması.....	58

III.3.3. UV Işınları ile Sertleşebilen Film Örneklerinin Hazırlanması.....	59
III.3.4. Polimerik Filmlerin Hazırlanması.....	59
III.3.3.1. Pleksiglas Plakalar Üzerine Kaplanacak Filmlerin Hazırlanması.....	60
III.3.3.2. Serbest Filmlerin Hazırlanması.....	60
III.3.5. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler.....	61
III.3.6. Serbest Filmlere Uygulanan Testler.....	61
III.3.6.1. Gerilme-Şekil Değişirme Testleri.....	61
III.3.6.2. Jel Tayini.....	61
III.3.6.3. Su Absorpsiyon Testi.....	61
III.3.6.4. Işık Absorpsiyon Testi.....	61
III.3.6.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	61
 BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	 62
IV.1. SİKLOALİFATİK EPOKSİ AKRİLAT OLİGOMERLERİN KARAKTERİZASYONU.....	62
IV.2. GERÇEK ZAMANLI FT-IR ANALİZİ.....	64
IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMA MALZEMESİNİN KARAKTERİZASYONU.....	66
IV.2.1. Sertlik Testi.....	66
IV.2.2. Parlaklık Testi.....	67
IV.2.3. Yapışma Testi.....	69
IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİMLERİN KARAKTERİZASYONU.....	70
IV.4.1. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değişirme Testleri.....	70
IV.4.2. Su Absorpsiyon Testi.....	73
IV.4.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	74
IV.2.4. Jel Tayini.....	81
IV.2.5. Işık Geçirgenlik Analizi.....	82
 BÖLÜM V TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	 83
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÖZET

SOL JEL TEKİNİĞİYLE PLEKSİGLAS ÜZERİNE SİKLOALİFATİK EPOKSİ AKRİLAT KAPLAMA

Sol-jel, organik- inorganik hibrit esaslı kaplama malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Organik-inorganik hibrit malzemeler, hem organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, hem de inorganik materyallerin; yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikleri gibi avantajlarını birleştirir.

Sol-jel yöntemiyle elde edilen hibrit malzemelerin UV ışınları ile sertleştirilmesiyle elde edilen kaplamalar, düşük maliyete, çok hızlı sertleşmeye, düşük viskoziteye ve uzun raf ömrüne sahiptir. Sonuç olarak , süper yapışkanlığa, sertliğe ve mükemmel mekanik, kimyasal özelliğe sahip, çevreye karşı duyarlı kaplama malzemeleri elde edilir.

Bu çalışmada;

1. Siklo alifatik epoksi reçine ve akrilik asitten yola çıkarak UV ışınlarına duyarlı, akrilik fonksiyonel yapı içeren oligomer sentezlendi ve IR spektroskopisi ile yapısı aydınlatıldı.
2. Sol-jel yöntemiyle, Tetraetoksisilan ve Titan(IV)izopropoksit-asetilasetonat(acac) kompleksinin asidik hidrolizi ve kondenzasyonundan iki farklı sol-jel karışımı hazırlandı. Titan(IV) izopropoksit-acac sol-jel karışımı, Tetraetoksisilan'dan hazırlanan karışıma değişik oranlarda eklenerek 6 farklı formülasyon elde edildi.
3. Epoksi akrilat oligomer, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılar kullanılarak hazırlanan standart formülasyonlara, farklı sol jel karışımlarının değişik yüzde

oranlarında (%10-%40) eklenerek 25 değişik kompozisyonda organik-inorganik hibrit kaplama formülasyonları hazırlandı.

4. Elde edilen hibrit kaplama malzemeleri, pleksiglas plakalar(7,5cm x 15cm)  zerine kaplanıp, UV ışınları ile sertleştirildi. Ayrıca, hazırlanan formülasyonlar, cam kalıp içinde ve polyester film arasında da UV ile sertleştirilerek çeşitli serbest filmler hazırlandı.

Hazırlanan kaplanmış plakalara çizilme, sertlik, yapışma, serbest film örneklerine ise gerilme-şekil değiştirme, su absorpsiyon, jel tayini, ışık geçirgenlik, termal gravimetrik analiz(TGA) gibi testler ASTM ve DIN standartları dikkate alınarak uygulandı. Yapılan bu testler ile hazırlanan örneklerin kaplama malzemesi olarak etkinikleri incelendi.

Temmuz 2006

Canan KIZILKAYA

ABSTARCT

CYCLOALIPHATIC EPOXY ACRYLATE COATING ON PLEXYGLASS BY SOL-GEL TECHNIQUE

Sol-gel is a widely used method for the preparation of organic-inorganic hybrid based coating materials. Organic-inorganic hybrid materials combine the advantages of either elasticity, impact resistance of the organic polymers or the high mechanical strength, chemical resistance, thermal stability, optical qualities of the inorganic materials.

The UV- curable hybrid coatings prepared by sol-gel method, have low expenses, very fast curing qualities, low viscosity and long time of duration. As a conclusion, coating materials that have super adhesive, hardness and marvellous mechanical, chemical properties, and which are sensitive to the environment, are formed.

In this study;

1. Starting from cycloaliphatic epoxy resin and acrylic acid, acrylic functional oligomer which is sensitive to UV light was synthesized and characterized by IR spectrophotometric method.
2. Following the acidic hydrolysis and condensation of Tetraethoxysilane and Titanium(IV)isopropoxide-acetylacetonate two different sol-gel mixtures were prepared, and the second one was added to the first mixture that has been formed from Tetraethoxysilane in various ratios, and 6 different formulations were formed.
3. To the standard formulations, prepared by epoxy acrylate oligomer, reactive solvents and photoinitiators, sol-gel mixtures were added in different ratios(%10-%40) and organic-inorganic hybrid coating formulations were formed in 25 different composition.

4. Hybrid coating materials were covered on plexyglass plates (7,5cm x 15cm) and were cured by UV light. In addition, these prepared formulations were cured by UV light in glass cups and between polyester films and various free films have been prepared.

Paying attention to the ASTM and DIN standards; some tests such as scratching, hardness, thermal gravymetry analysis (TGA) to the free films, have been applied. By these tests, the effectiveness of the prepared samples as coating materials, are examined.

July 2006

Canan KIZILKAYA

SEMBOL LİSTESİ

A_0	: Orijinal alanı
A_1	: Kopma anındaki kesit alanı
c	: Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s ⁻¹)
ϵ_L	: L noktasındaki uzama
ϵ_1	: Germe ile şekil değiştirme
F	: Germe kuvveti
F	: Kopma anındaki kuvvet
h	: Planck sabiti, ($6,62620 \times 10^{-34}$ Js)
$h\nu$	: Işık enerjisi
I	: Başlatıcı
ISC	: Sistem arası geçiş
L	: Uzama
M	: Monomer
P	: Polimerizasyon
R	: Radikal
S_0	: Uyarılmamış singlet (Temel Hal)
S_1	: Uyarılmış singlet
T_1	: Triplet durumu
ν	: Işığın frekansını, (s ⁻¹)
λ	: Dalga boyunu, (Å, nm veya cm)
λ	: Dalga boyu (Å°, nm veya cm)
ν'	: Dalga sayısını (cm ⁻¹)
σ	: Germe gerilimi (tensile stres)
σ_L	: L noktasındaki gerilme

KISALTMALAR

AcAc	: Asetil Aseton
BA	: Butil akrilat
BME	: Benzoin metil eter
DAP	: Diallil fialat
DEAP	: Dietoksiasetofenon
DEEA	: Etoksietil akrilat
DGEBA	: Digilisidil eter bisfenol A
DMPA	: 2,2dimetoksi-2-fenil asetofenon
EA	: Etil akrilat
EB	: Elektron demeti
EHA	: 2-etilhekzil akrilat
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
HDDA	: Hekzan Diol Di Akrilat
HEA	: Hidroksietil akrilat
HEMA	: Hidroksietil metakrilat
HPA	: Hidroksipropil akrilat
IDoA	: İzobornil akrilat
IOP	: İnorganik- Organik Polimerler
IPTEOS	: 3-izosiyanato propil trietoksisilandan
IR	: Infrared (kızılötesi)
ISC	: Sistem arası geçişi
MEA	: Metoksietil akrilat
MMA	: Metil metakrilat
NVP	: N-vinil pirolidon
OIP	: Organik- İnorganik Polimerler
PEA	: Fenoksi akrilat
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz cihazı
TEOS	: Tetraetoksisilan
TMOS	: Tetrametoksisilan
TMPDAE	: Trimetilolpropan diallil eter
TMPTAE	: Trimetilolpropan triallileter
UV	: Ultraviyole (Morötesi)
VA	: Vinil asetat

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO:

Şekil.II.1	Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görüntüsü.....	5
Şekil.II.2	Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü.....	5
Şekil.II.3	Sol Jel Oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları	9
Şekil.II.4	Jelleşmede Oluşan Mekanizmalar	11
Şekil.II.5	İnorganik-organik Hibrit Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Malzemeleri	15
Şekil.II.6	İnorganik-organik Hibrit Polimerler İçin 2. ve 3. Tür Başlangıç Malzemeleri.....	16
Şekil.II.7	Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan (Si-O-Si) İnorganik İskeleti.....	17
Şekil.II.8	Hibrit Malzemelerin Organik Kısımının UV ve /veya Termal Yolla Çaprazlanması.....	18
Şekil.II.9	Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Bir Örnek.....	19
Şekil.II.10	Elektromanyetik Spektrum	22
Şekil.II.11	Jablonsky Diyagramı.....	24
Şekil.III.1	Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Cam Kalıp	53
Şekil.III.2	Oligomer Sentez Düzenegi.....	55
Şekil.III.3	Ti-AcAc Kompleks Çözeltisi Düzenegi.....	57
Şekil.IV.1	CYRACURE UV-6107'nin IR Spektrumu.....	63
Şekil.IV.2	Sikloalifatik Epoksi Akrilat Oligomerinin IR Spektrumu.....	63
Şekil.IV.3	UV-Işıması ile Doymamış Grupların Zamana Bağlı Değişimi.....	65
Şekil.IV.4	Sol-Jel Miktarına Bağlı % Dönüşüm.....	65
Şekil.IV.5	%Sol-Jel Miktarına Bağlı Sönüm Süresi Değişimi.....	67
Şekil.IV.6	20° de %Sol-Jel Miktarına Bağlı Parlaklık.....	68
Şekil.IV.7	60° de %Sol-Jel Miktarına Bağlı Parlaklık	68
Şekil.IV.8	Yapışma Dereceleri.....	69
Şekil.IV.9	%Sol-Jel Miktarına Bağlı % Su Absorpsiyonu.....	73
Şekil.IV.10	Si/Ti(0/0) Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	75
Şekil.IV.11	Si/Ti(1/0) %10 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu	75
Şekil.IV.12	Si/Ti(1/0) %20 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu	76
Şekil.IV.13	Si/Ti(1/0) %30 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu	76
Şekil.IV.14	Si/Ti(1/0) %40 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu	77
Şekil.IV.15	Si/Ti(1/1) %10 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	77
Şekil.IV.16	Si/Ti(1/1) %20 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	78
Şekil.IV.17	Si/Ti(1/1) %30 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu	78
Şekil.IV.18	Si/Ti(1/0) %40 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	79
Şekil.IV.19	Si/Ti(0/1) %10 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	79
Şekil.IV.20	Si/Ti(0/1) %20 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	80
Şekil.IV.21	Si/Ti(0/1) %30 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	80
Şekil.IV.22	Si/Ti(0/1) %40 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu.....	81
Şekil.IV.23	Si/Ti Oranının Değişimine Bağlı UV-VIS Spektrumu.....	82

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo II.1	Atomların Elektronegativite Değerleri, Çeşitli Metal alkoksitlerin Doymamışlık Derecesi(n-z) ve Oksit Ağ İçindeki Kordinasyon Sayısı..	13
Tablo II.2	UV Kaplamalarda Kullanılan Yaygın Fotobaşlatıcılar	30
Tablo II.3	UV Işınları İle Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri.....	36
Tablo II.4	UV ile Sertleşebilen Kaplamalarda Kullanılan Önemli Monomer Türleri.....	40
Tablo III.1	Farklı Kompozisyonlarda Hazırlanan Sol-Jel Karışımlarındaki Soller ve Miktarları.....	58
Tablo III.2	Organik-İnorganik Hibrit Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları.....	59
Tablo IV.1	%Sol-Jel Miktarına Bağlı Sarkaç Sönüm Süresi.....	66
Tablo IV.2	%Sol-Jel Miktarına Bağlı Parlaklık Değerleri.....	67
Tablo IV.3	%Sol-Jel Miktarına Bağlı Yapışma Dereceleri.....	69
Tablo IV.4	Si/Ti (1/0) formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları.....	71
Tablo IV.5	Si/Ti (3/1) formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları.....	71
Tablo IV.6	Si/Ti (2/1) formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları.....	72
Tablo IV.7	Si/Ti (1/1) formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları.....	72
Tablo IV.8	%Sol-Jel Miktarına Bağlı Su Absorpsiyon Sonuçları.....	73
Tablo IV.9	Si/Ti (1/0) Formülasyonlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	74
Tablo IV.10	Si/Ti (1/1) Formülasyonlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	74
Tablo IV.11	Si/Ti (0/1) Formülasyonlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	74
Tablo IV.12	%Sol-Jel Miktarına Bağlı % Jel Fraksiyonu Sonuçları.....	81

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I. 1 GİRİŞ

Son yıllarda, etkinliği ve güvenilirliği artırılmış, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri geliştirilmiş, daha hafif, daha ucuz, ve yeni uygulamalarda istenen işlevleri yerine getirebilecek malzemelere olan talep artmıştır. Özellikle, uygulamalarda malzemelerin yüzey özellikleri büyük önem taşımaktadır, malzemenin kendisinin gerekli koşulları sağlayamadığı durumlarda, yüzey modifiye edilerek uygun özellikler kazandırılmaktadır. Bu kaplamalar, fiziksel işlemler ve yüzeyde atom, ion ya da moleküllerin implantasyonu gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Uygulanan kaplama yöntemlerinden biri de sol-jel yöntemidir.

Sol-jel yönteminde çeşitli (organik- inorganik ve inorganik- organik) hibrit malzemeleri hazırlanır. Hibrit malzemelerin özellikleri; organik ve inorganik bileşenlere ve bu iki fazın birbiriyle etkileşmesine bağlıdır. Organik ve inorganik kısımlar arasında güçlü kovalent bağların oluşmasıyla, Ormosil®(organik olarak modifiye edilmiş silikatlar),Ormocer® (organik olarak morifiye edilmiş seramik) ya da Polyceramer (polimerik seramik) olarak bilinen hibrit malzemeler elde edilir. Günümüzde bu malzemeler çeşitli kaplamalarda; optik kaplamalar (antireflektif, optoelektronik), elektronik kaplamalar (foto anodlar, yüksek sıcaklığa dayanıklı süper iletkenler), koruyucu kaplamalar(sert, korozyona dayanıklı) ve diş materyallerinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Sol-jel tekniği ile hibrit malzemeleri hazırlanmasında inorganik bileşen olarak kullanılan Si, Ti, Zr, Al gibi metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda camsı ağ yapı oluşturulur.Fonksiyonel yapı içeren organik kısım, bahsedilen camsı ağ yapı ile termal veya fotopolimerizasyon teknikleri ile polimerleştirilerek aralarında kimyasal

bağlanma sağlanır. Bu tip hibrit materyallerin hazırlanması ile inorganik maddelerin yüksek ısıl direnci, mekanik ve optik özellikleri ile organik polimerlerin esneklik, kolay işlenebilirlik, çözünürlük gibi özelliklerini bir matriks içinde bir araya getirilmektedir.

Günümüzde, sol-jel yöntemiyle hazırlanan titanyum esaslı organik-inorganik hibrit malzemelere olan ilgi artışı onların mekanik, termal, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı dikkat çekicidir. Özellikle, çeşitli optik uygulamalar için sol jel metoduyla hazırlanan TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ yapılarını içeren filimler, anti-reflektif kaplamalar, düzlemsel optik dalga klavuzları ve optik kimyasal sensörler yapımında büyük önem taşırlar. Bu doğrultuda, Yoldas ve O'Keeffe[1] ve Brinker ve Harrington[2], sol jel yöntemini kullanarak düşük refraktif indexine sahip $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ filimler elde etmişlerdir. Tiefenthaler [3] ve Dale [4,5] dalga klavuzu uygulaması için $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ filimleriyle çalışmıştır. Mc Culloch [6] ise optik kimyasal sensörlerde kullanılmak amacıyla $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ filmlerinin karakterizasyonlarını açıklamıştır. Tüm bu çalışmalarda, TiO_2 ve SiO_2 'nin birarada kullanılmasıyla elde edilen materyaller sadece TiO_2 (semikonduktör ve aktif katalizör destek) ve SiO_2 'nin (yüksek termal kararlılık ve mükemmel mekanik dayanıklılık) avantajlarını değil, aynı zamanda TiO_2 ve SiO_2 nin etkileşimlerinden dolayı oluşan yeni katalitik aktif kısımların oluşturulmasını da sağlarlar.

Son yıllarda, sol-jel yöntemiyle hazırlanan, UV ışınlarına duyarlı organik-inorganik hibrit kaplama malzemeleri büyük önem kazanmıştır. Özellikle, UV ile sertleşebilen bu tür kaplamaların enerji maliyetlerinin düşük olması, %100 aktif katı madde içermeleri, solvent içermemeleri nedeni ile çevre kirliliğine neden olmazlar. Ayrıca daha kaliteli ürünler elde edilme, düşük yatırım ve bakım maliyetleri nedeniyle geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Tüm bu özelliklerinden dolayı ve de uluslar arası çevre korunması kanunlarının etkisiyle, UV ışınları ile sertleşen kaplamaların pazar payı her geçen yıl büyümektedir.

UV ışınları ile sertleşen kaplamaların üç temel bileşeni olup bunlar; reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılardır. Kaplamaların mekanik özelliklerini etkileyen temel bileşen reaktif oligomerler olduğundan, reaktif oligomerlerin tasarım ve sentezi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, reaktif oligomer olarak epoksi akrilat kullanılmıştır. Epoksi akrilatlar, epoksi ve akrilat oligomerlerinin yüksek kimyasal direncini, kuvvetli yapışma özelliğini, aşınmaya, hava koşullarına karşı yüksek dayanımını ve üstün optik özelliklerini bir arada

bulunduran nitelikli oligomerlerdir. Tüm bunların yanı sıra akrilatların ışığa karşı duyarlılıklarının olması, bu tür oligomerlerin UV ışınları ile çok daha kolay reaksiyon vermesine neden olmaktadır.

Bu çalışmada, UV ile serleşebilen organik-inorganik hibrit kaplama malzemeleri sol-jel metoduyla hazırlanarak, TiO_2 / SiO_2 gibi çeşitli inorganik ve epoksi akrilat gibi organik bileşenlerin üstün özellikleri biraraya getirilmeye çalışıldı.

I.2 AMAÇ

Endüstride yaygın olarak kullanılan ,üstün optik özellikleri ve hava koşullarının dayanımı nedeniyle geniş kullanım alanı bulunan , fakat dış koşullardaki toz veya diğer sert aşındırıcı maddelere karşı çizilme dayanımı iyi olmayan pleksiglasın yüzeyini , akrilik epoksi esaslı hibrit kaplama malzemeleriyle kaplayarak, yukarıda belirtilen dış etkilere dayanması ve ekonomik ömrünün artırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

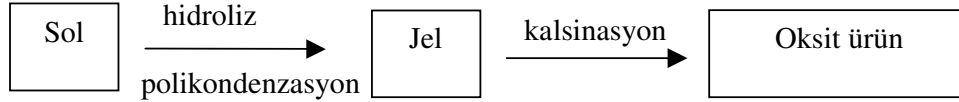
GENEL BİLGİLER

II. 1. SOL JEL YÖNTEMİ

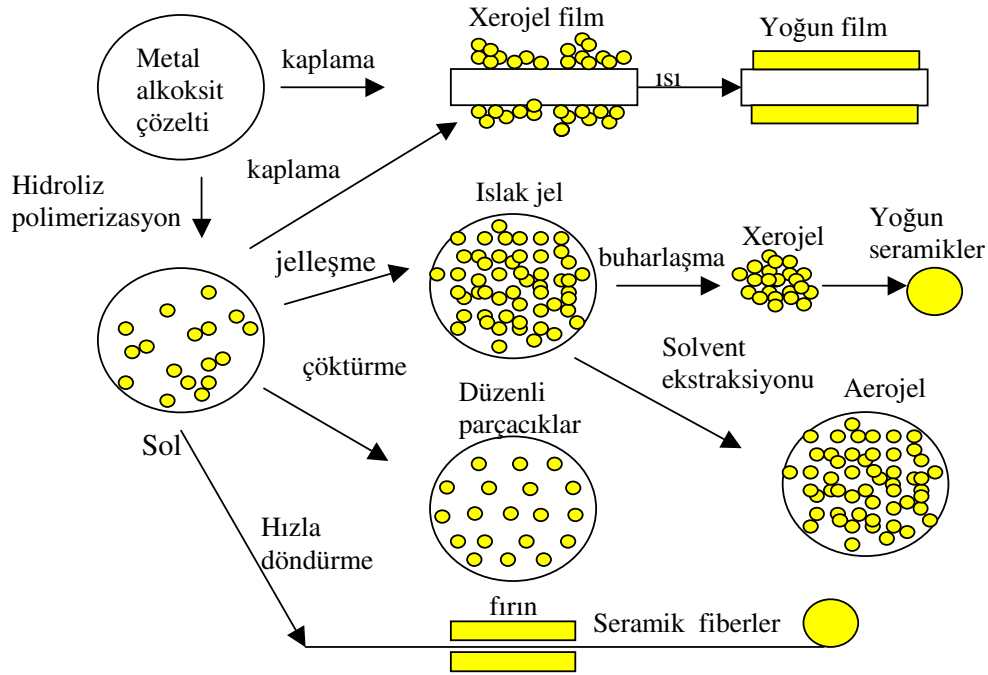
Sol jel yönteminin, cam ve seramik alanındaki önemi geçmiş yıllar içinde hızla artmıştır. Metal alkoksit monomerlerinden, çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem, ilk kez 1800'lerde keşfedilmiş ise de, 1930' ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır [7,8]. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir [9]. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir[9-11]. Ayrıca jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler ; fiberler, monolitler , ince- kalın film tabakaları ve tozlar gibi çeşitli formlarda oluşturularak[12-18], optik, koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısı süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılabilmektedir.[11].

Sol-jel yönteminde, metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn,...)asidik ya da bazik ortamda hidrolizini takiben kondenzasyonundan çeşitli inorganik ağ yapılar oluşturulmaktadır [18-20]. Şekil II.1'de sol-jel oluşumu şematik olarak ve Şekil II.2'de sol-jel reaksiyonu sonucunda elde edilen yapılar gösterilmiştir [21,22].

Bu yapılar; jellerin kurutulmasıyla meydana gelen katı haldeki xerojellerden elde edilen yoğun filmler ve seramikler, sollerin çöktürülmesiyle oluşan çeşitli düzenli parçacıklar, hızlı döndürme ve fırınlama işlemlerinden sonra elde edilen seramik fiberler, ıslak jelin sıvı bileşeninin gazla yer değiştirilmesiyle oluşan jele benzeyen yalıtkan, düşük yoğunluklu ve gözenekli bir katı olan arojellerdir.



Şekil II.1 Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görüntüsü.



Şekil II.2 Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü[17].

Sol-jel yöntemi, geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok sayıda avantajlarının yanında dezavantajları da vardır [23,24]. Sol-jel yönteminin sağladığı avantajlar :

- Moleküler düzeydeki reaktiflerin etkileşiminden dolayı, çok sayıda bileşen içeren sistemlerin karışımı homojendir.
- Elde edilen materyaller kolaylıkla reaksiyona girebilirler ve geleneksel olarak hazırlanan tozlara nazaran daha düşük katılma sıcaklıklarına

sahiptirler. Bu durum, sol-jel türevli kollaidal parçacıkların yüksek yüzey enerjilerinden kaynaklanmaktadır.

- Eğer işlemler esnasında kirlilik olmadıysa , sonuçta elde edilen ürünün ham materyallerle (kimyasallarla) karşılaştırıldığında, oldukça yüksek oranda saflığa sahip olması beklenmektedir. (örneğin ticari titanyum isopropoksit %97 saflığa sahiptir.)
- Sol jel türevli materyallerin düşük kalsinasyon ve katılaşma sıcaklıklarından dolayı elde edilen parçacıkların büyüklüğü ve kristalliliği kontrol edilebilir.
- Sol durumunu çeşitlendirerek (örneğin pH, viskozite) ve jelleşme parametrelerini değiştirerek; fiberler, ince ve kalın film tabakaları, katı, yoğun ya da gözenekli parçalar gibi çeşitli formlarda malzemeler geliştirilebilir.

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

- Kurutma ve ısıya dayalı işlemler sırasında, elde edilen jelin bütünüyle büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir. Aynı zamanda, eğer ısıya bağlı oluşum basamağı tam olarak tamamlanmazsa kalan çözücü ve karbonlu tortular, şişme ve istenmeyen organik bileşikler gibi çeşitli bozukluklara yol açabilir.
- Metal alkoksitler, genellikle yüksek saflıkta ve pahalı kimyasallardır (örneğin Aldrich Titanyum Isopropoksit).
- Bu zaman alıcı ve çok aşamalı bir yöntemdir[21].

II.1.1. Sol Jel Sistemleri

Sol-jel yöntemi kullanılan başlangıç maddelerine göre iki temel gruba ayrılmaktadır:

1. Kolloidal jellerin oluştuğu sistemler
2. Polimerik jellerin oluştuğu sistemler [25].

II.1.1.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Bu yöntem, kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır [26]. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahiptir.

Bu partiküllerin maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler [27]. Bu sistemde amaç, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini, koloidal olarak disperse etmektir [28]. Disperse edilmiş bu kısma “sol” denir. Elde edilen “sol”ler destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüştürülebilir. Jelleşme prosesi üç safhadan oluşur:

- Partikül oluşturmak için monomerin (silisli asit) polimerizasyonu.
- Partiküllerin büyümesi ve dallanarak zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları.
- Daha sonra sıvı ortam içinde genişleyen ağların, sıvıyı jel halinde tutması.

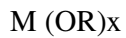
Ayrıca, jelleşme prosesini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar; ortamın pH'ı ve katalizör, elektrolitler ve çöktürücüler (coagulant), partikül boyutu, konsantrasyon ve sıcaklık olarak sıralanabilir.

Silika çözeltisinin jelleşme hızında, pH'ın rolü oldukça büyük olmasına rağmen, sol bazı pH bölgelerinde oldukça kararlıdır. Saf silika çözeltisinin jelleşme hızı pH=5 civarında maksimum olmakla birlikte, baştanbaşa ağın itme etkisini düşüren metal tuzlarının eklenmesi, jelleşmeyi ve pıhtılaşmayı artırır [28]. Fakat düşük pH' ta, silika partiküller az iyonik yüke sahiptirler; çarpışabilirler ve agregasyonla jelleşmeye sebep olan sürekli ağlar oluşturabilirler [29].

II.1.1.2. Polimerik Jellerin Oluştığı Sistemler

2.a. Başlangıç Maddeleri

Sol-jel hazırlamada, en yaygın kullanılan başlangıç maddeleri, metal alkoksitlerdir.[30]. Metal alkoksitler, suyla kolayca reaksiyona girebilmelerinden dolayı en çok tercih edilen başlangıç maddeler olup aşağıda verilen genel formüle sahiptirler [31]:



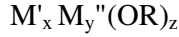
M = Metal (Al, Zr, Ti ya da Si, P vb.)

R = Alkil grup (CH₃, C₂H₅, C₃H₇ vb.)

x = Metalin valans değeri

En çok kullanılan alkoksitler, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilandır (TEOS). Ayrıca, ikili alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı da vardır.

Bunlar, aynı bileşik içerisinde iki farklı metal içerirler ve aşağıdaki genel formüle sahiptirler:

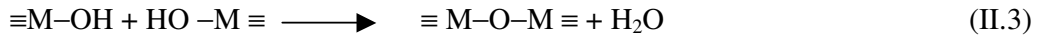
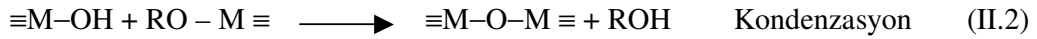
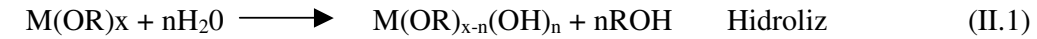


M' ve M'' : metaller

Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri, içerdikleri alkil grubuna göre değişir . Buna ek olarak, pek çok alkoksit bileşiği destilasyonla kolayca saflaştırılarak, çok saf oksit ürünleri elde edilebilir [30].

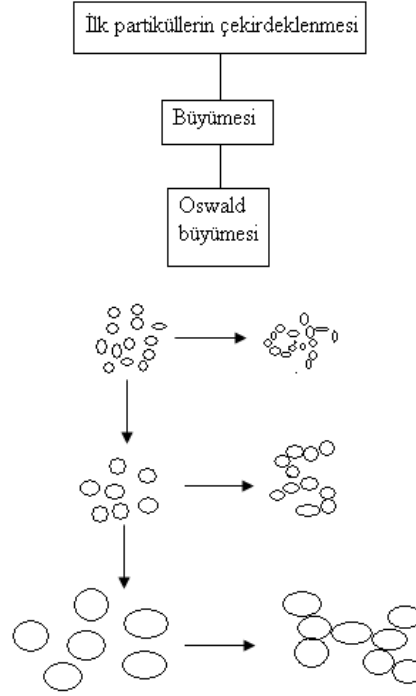
2.b. Hidroliz ve Kondensasyon

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları, sol jel üretiminde temel kimyasal mekanizmayı oluşturur. Jelleşme noktasında hidroliz ve kondensasyon hızları farklı polimer yapılarına sebep olmaktadır. Hidroliz ve kondensasyon hızları; su miktarı, katalizör türü, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir [32]. Sol-jel prosesi süresince oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [25].



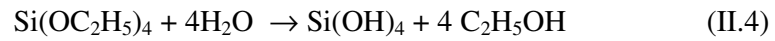
Metal alkoksitlerin, hidrolitik polikondensasyon reaksiyonları, kullanılan alkoksit bileşiklerin cinsine, bunların oranlarına, reaksiyon ortamında kullanılan katalizöre (pH), suya, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı dağılım gösterirler. Bu parametrelerden her biri, farklı terminal bağlı ve boyutlu, lineer, tekrar tekrar oluşan ya da oldukça dallanmış yapılara sahip polimerik yapılar oluşturarak ağ yapısını önemli bir biçimde etkilerler [33].

Kondense olmuş polimerlerin kimyasal kompozisyonları, molekül morfolojileri ve boyutları sürekli olarak değişir. Şekil II.3' te bu sistem içerisinde oksit ağ yapısının oluşumuna sebep olan hidrolitik polikondensasyon reaksiyonları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil II.3 Sol ve Jel oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları

TEOS' un hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibidir:



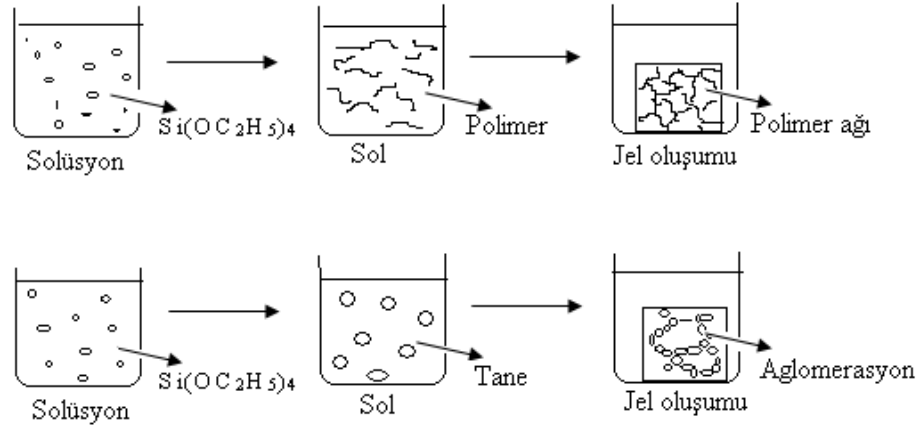
Hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonlarında; ilk aşama hidroliz olup TEOS ve H_2O arasındadır. Su ile TEOS birbirleriyle iyi karışmadığı için alkol ilave edilerek bir çözelti hazırlanır. İkinci aşama kondensasyon olup, reaksiyon hızı; alkol,

su miktarı ve pH' a bağlıdır. $pH < 7$ ve su / TEOS mol oranı 2-4 olduğunda, kondenzasyon reaksiyonu yavaş ilerlerken, hidroliz reaksiyonun önemli bir ısı çıkışıyla (heat evolution) birkaç dakika içerisinde tamamlandığı gösterilmiştir. Eğer bu oran 2-4 arasında ise, her iki reaksiyonda aynı zamanda ilerlemektedir. Eğer oran < 2 ise hidroliz tamamlanamaz, fakat jel, kendi yapısı içerisinde hala hidrolize olmamış organik yapılar içerdiği için oluşabilir. Genelde, $pH < 7$ olduğunda, kondenzasyon reaksiyonun hızı, mevcut OH gruplarının eksikliğiyle sınırlandırılır ve yakınındaki boşluklarda bir su-alkol çözeltisi barındıran üç boyutlu bir ağın büyümesiyle polimerizasyon yavaş ilerler [34].

2.c. Jelleşme

Jelleşme olayı, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması ile yürümektedir. Çözeltideki polimerik yapı, kondensasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler halinde birbirlerine bağlanırlar. Bu, çözeltinin jele geçişini gösterir ve bu durum çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir [32].

Genelde, sistemde oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar da oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Şekil II.4'te jelleşmeye ait oluşumlar gösterilmiştir. Ayrıca reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile jelleşme olayı olmadan sistemde toz çöktürme işlemi de yapılabilmektedir. Reaksiyon hızına ve mekanizmasına bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir. Sol-jel yöntemi kullanılarak, reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkündür [35].



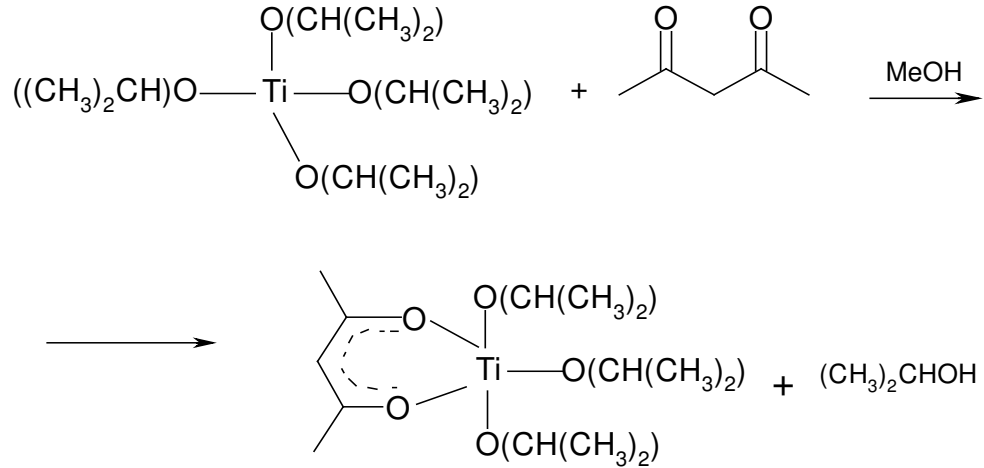
Şekil II.4. Jelleşmede Oluşan Mekanizmalar

II.1.2. Çeşitli Metal Alkoksitlerin Reaktiviteleri

Bir metal alkoksitin reaktivitesi, yapısında yer alan oksitin koordinasyon sayısını, “n” etkilemektedir. Eğer “z” metal atomunun alkoksitteki oksidasyonu ise, metal atomundaki doymamışlık derecesi $n-z$ olarak tanımlanabilir. Bu nedenle $n-z$ miktarındaki artış, metal atomunun alkoksitten, oksit durumuna geçtiğinde koordinasyon sayısının arttığı anlamına gelir. Örneğin, dört-koordinatlı alkoksit olan titanyum (IV) butoksit, TiO_2 ağını oluşturduğunda titanyum altı-koordinatlı olur. Bu da, iki (6-4) olan bir $n-z$ değerini verir. Metal alkoksitin reaktivitesi, aynı zamanda nükleofilin (su, silanol, vb.) gücüne ve metal atomunun elektronegativitesine bağlıdır. Elektronegativite, kovalent bağdaki elektronların çekim gücü olarak tanımlanır ve bu yüzden atomdan atoma değişir[36]. Alkoksitlerin reaktifliği elektronegatiflikle ters orantılıdır. Öyle ki metal atomlarının elektronegatifliği arttıkça, metal alkoksitlerinin de kimyasal reaktiflikleri azalır[37]. Çeşitli metal atomlarının izopropoksitlerinin elektronegatiflik değerleri, oksit ağındaki koordinasyon sayısı(n) ve doymamışlık derecesi (n-z) Tablo II. 1’de verilmiştir. Sezyum ve flor bütün elementlerin içinde en düşük ve en yüksek elektronegativiteye sahip olduklarından dolayı referans olarak alınırlar. Silikon yüksek bir elektronegativiteye ve nispeten de düşük bir doymamışlık derecesine sahip olduğundan, silikon alkoksitleri içeren sol-jel reaksiyonları yavaştır. Aynı R grubu içeren metal alkoksitlerin reaktiviteleri şöyledir [32]:



Kalay, silikona göre daha yüksek bir elektronegativiteye sahiptir, fakat doymamışlık derecesi metal alkoksitlerin reaktifliğinde rol oynadığından, kalay alkoksitleri silikon alkoksitlerden çok daha fazla reaktiftirler. Bu durumda, silikon içermeyen metal alkoksitler(non-silikat alkoksitler) çabuk reaksiyona girerler. Bu tür metal alkoksitlerin reaktivitelerini azaltmak için, bazı ligandlarla kompleksleri hazırlanır. Ligand olarak genellikle β -diketonlar, β -keto esterler ve bazı karboksilik asitler kullanılır [38,39]. Örneğin; Asetilaseton (AcAc), metal alkoksitlerle kompleks yaparak oluşturduğu metal-AcAc bağları, metal-OR bağlarına göre hidrolize daha az yatkındır. Bu durum, sterik etkilerle ve metal-AcAc bağının gücüyle ilgilidir. Diğer bir önemli nokta da; kompleks zincirler kullanıldığında, bunların elde edilen materyaller içinde kalması ve bu nedenle de materyal özelliklerini etkileyebilmesidir. Ayrıca, kompleks zincirler, bir sol reaksiyonunda içindeki nanoparçacıklar için yüzey değiştirici ajanlar olarak da davranabilirler [40]. Aşağıda Ti(IV)izopropoksit ve asetilasetonun oluşturduğu kompleks zincirinin reaksiyon denklemi verilmiştir.



(II. 6.)

Tablo II.1. Atomların Elektronegativite Değerleri, Çeşitli Metalalkoksitlerin Doymamışlık Derecesi (n-z) ve Oksit Ağ İçindeki Kordinasyon Sayısı(n) [36,37].

Alkoksit	Elektronegativite	n	n-z
Si(OPr ^{iso}) ₄	1.74	4	0
Sn(OPr ^{iso}) ₄	1.89	6	2
Al(OPr ^{iso}) ₄	1.61	6	3
Ti(OPr ^{iso}) ₄	1.32	6	2
Zr(OPr ^{iso}) ₄	1.29	7	3
Ce(OPr ^{iso}) ₄	1.17	8	4
Cs	0.7	-	-
F	4.0	-	-

II.1.3. Sol Jel Kaplama Yöntemi

Cam, seramik metal ve plastik yüzeylerin sol jel metoduyla kaplanması yöntemi, yüzeylerin özelliklerini modifiye etmek ya da optik, elektronik ve kimyasal aygıtları geliştirmek için gerekli olan yeni, aktif özelliklere sahip tasarımlara olanak sağlamaktadır. Geniş ve küçük yüzeylerin kaplanma kolaylığı, küçük birleşik devre parçalarına olduğu gibi, geniş ekran panellerine ve camlarına sol jel kaplamanın uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Bazı optik ve elektronik aygıtlar için kalınlığın değiştirebilme imkânı kaplama filmleri için avantaj olabilmektedir[41]. Sol jel prosesinin kaplama alanındaki imkanlarını tahmin edebilmenin en iyi yolu ürün ve proses için gereksinimleri net olarak ortaya koyabilmektir [42,43]. Bu gereksinimler şunlardır:

- Kaplama aşınmaya karşı dayanıklı olmalıdır. Bu durum, kaplama hazırlama prosesine bağlı olarak sol jel kaplama yönteminde mümkündür. Burada en önemli faktörler sıcaklık ve suyun etkisidir.
- Kaplamanın hazırlanması ekonomik olmalıdır. Tercih edilen sol-jel kaplama prosesi daldırma prosesidir. Bu, tüpler ve düz camlar gibi basit geometriler için uygun, küçük lensler, prizmalar ve daha komplike şekiller için uygun değildir.
- Kaplama, her iki yönde de bariyer özelliklere sahip olmalıdır. Çoğu zaman bu prosesle bu mümkün olmaktadır. Düz cama, SiO₂ kaplanması durumunda

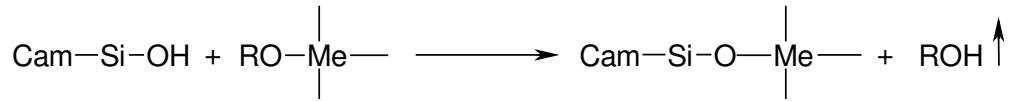
camın içerisinden yüzeyine alkali g (kaplamaya), başka bir yolla uygulanan kaplama yönteminden daha etkin olarak önlenmektedir. Bu tür kaplamalar çoğu zaman kaplanan yüzeyi çevresel etkilerden korur.

Kaplama işlemi için çözeltiler kullanılır. Kaplanacak yüzeye çözeltilerin uygulanmasında daldırma, döndürme ve menisküs olmak üzere 3 değişik yöntemden yararlanılır. Bunların dışında, püskürtme ve baskılama yöntemleri de uygulanabilmektedir.

Daldırma tekniği, belirli sıcaklık ve atmosferik koşullar altında, kaplanacak numunenin çözeltiye daldırılması ve belirli bir çekme hızıyla çekilmesi olarak tanımlanabilen bir yöntemdir [27]. Sol-jel daldırma yöntemiyle hazırlanan kaplamalar, doğal olarak tek bir işlemle kaplama yapılacak plakanın her iki yüzeyine uygulanır [42].

Döndürme tekniğinde (spin-coating), bir miktar çözelti dönen kaplanacak plaka üzerine damlatılır ve santrifüj gücüyle plaka kaplanır. Oluşan sol film, jel film olarak katılaır.

Menisküs tekniği, Floch ve Belleville tarafından son zamanlarda geliştirilmiştir. Bu metotta altlık ters pozisyonda kaplanmaktadır(alt yüzey kaplanır) [36]. Aşağıda bir metal oksit filminin cama yapışma denklemi verilmiştir.



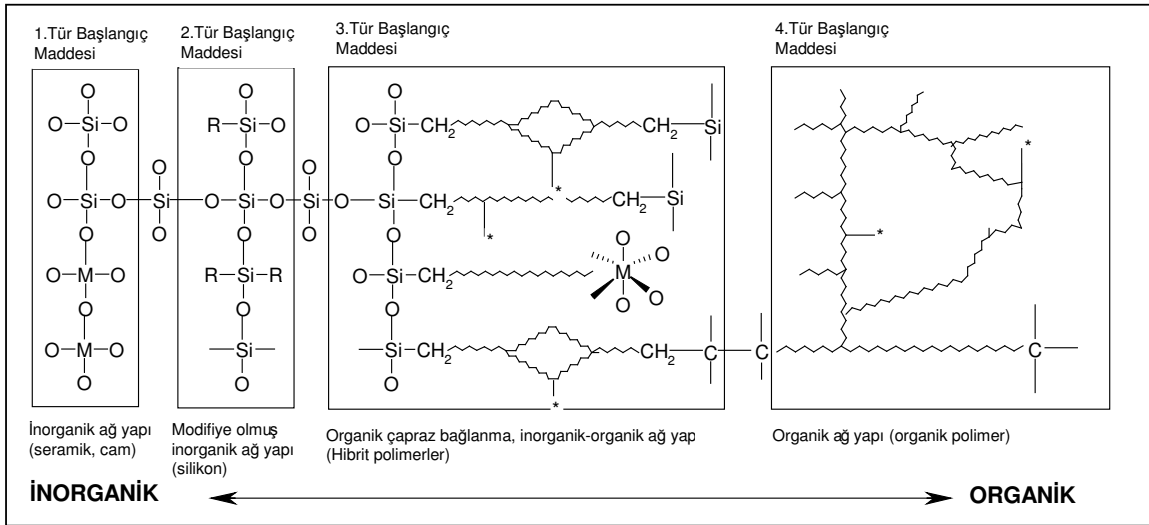
(II. 7.)

II.2. HİBRİT MALZEMELER

Sol- Jel tekniği geçmiş yıllarda daha çok düşük sıcaklıklarda, bulk, fiber ve kaplama malzemelerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Günümüzde ise, bu teknik ile organik modifiye hibrit malzemelerin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda ORMOSİL (organik modifiye silikatlar), ORMOCER (organik modifiye seramikler) ve CERAMER (seramik polimerler) gibi ürünler geliştirilmiştir.

II.2.1. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri

Hibrit polimerler, Şekil II.5.' de gösterildiği gibi, inorganik camlar ile karbon esaslı, polimerlere benzeyen ve yüksek oranda organik ağ yapısı içeren kompozisyonlar arasında değişen yapısal birimlerden elde edilirler. Tüm yapısal birimler birbirlerine kuvvetli kovalent bağlar ile bağlanmışlardır. Farklı hibrit polimerlerin elde edilme prensipleri, değişik türlerdeki başlangıç maddelerine bağlıdır. Başlangıç maddeleri, ağ yapılarının oluşumuna ya da modifikasyondaki görevlerine göre sınıflandırılabilirler [44]. Hibrit polimerlerin sentezinde temel olarak dört tip başlangıç maddesi kullanılmaktadır.



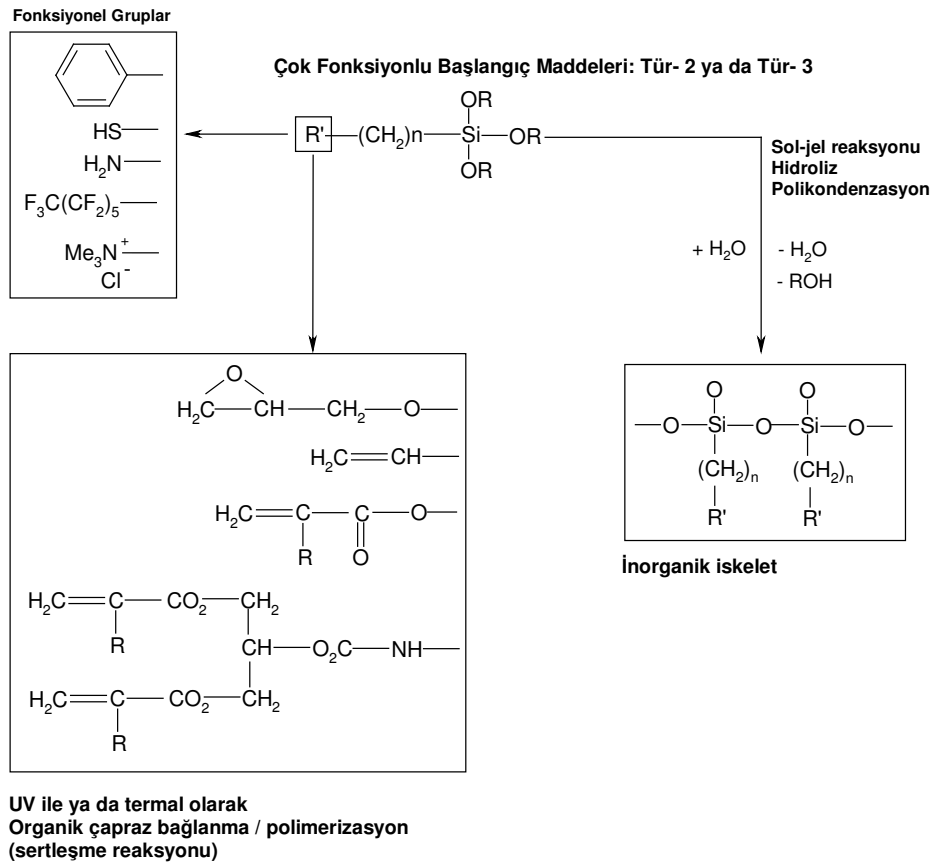
Şekil II.5. İnorganik-Organik Hibrit Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Malzemeleri

1. İnorganik ağ yapısı oluşturucular; Si(tetrametoksisilan TMOS, Tetraetoksisilan TEOS), Al(Al-tri-sec-butilat), Ti (Ti-izopropilat), Zr (Zr-butilat) alkoksitleri gibi...
2. Organik olarak modifikasyonla oluşmuş inorganik ağ yapısı oluşturucular. Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapısının modifikasyonu için çok farklı türlerde organik yapılar mevcuttur.
3. Çapraz bağlanma / polimerizasyon reaksiyonları için, organik modifikasyon ile oluşturulan inorganik ağ yapılar ya da inorganik Si-O-Si bağları ile kondenzasyon /

çapraz bağlanma gerçekleştirmek için silanlanmış uç gruplara sahip organik monomerler/polimerler. Bu tip başlangıç maddeleri hibrit polimerlerin kilit bileşenleridir.

4. Modifiye olmuş metal alkoksitlerin, kimyasal çapraz bağlanma ya da polimerizasyon ile reaksiyona girdikleri organik monomerler.

Şekil II.6.' de 2. ve 3. tip başlangıç maddelerine çeşitli örnekler gösterilmektedir. Bu başlangıç maddeleri çok fonksiyonel gruplu moleküller olup birden fazla çeşitte reaktif uç grupları (inorganik ve organik) vardır.



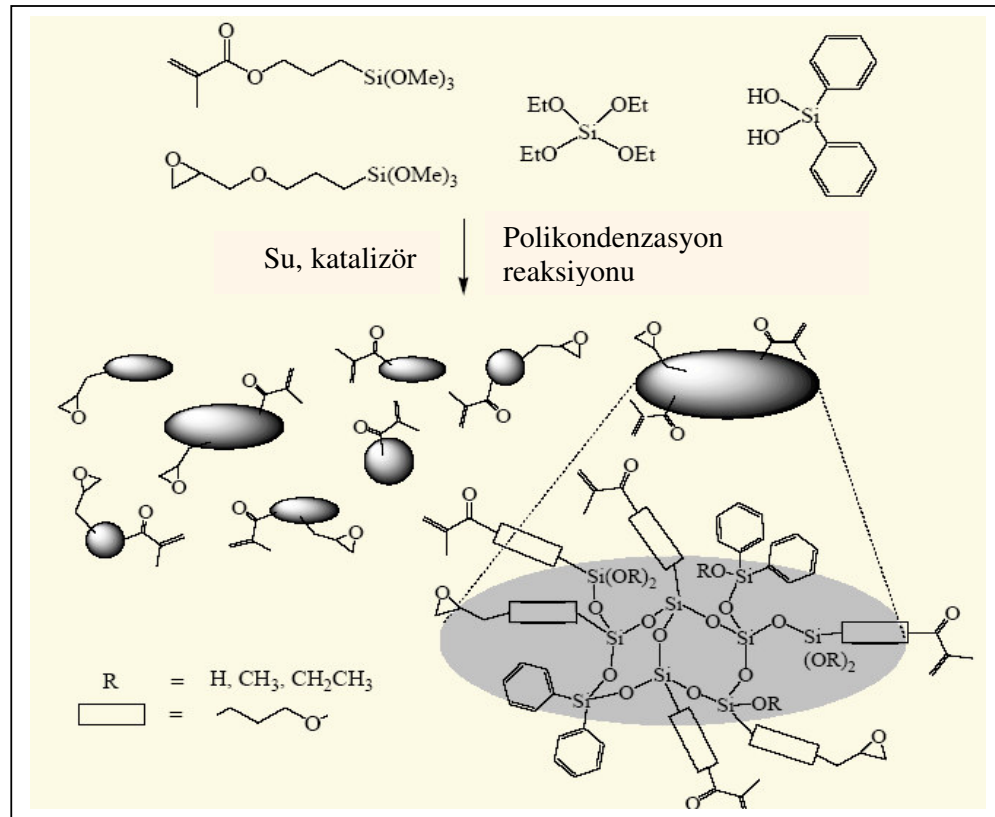
Şekil II.6. İnorganik-Organik Hibrit Polimerler İçin 2. ve 3. Tip Başlangıç Maddeleri

II.2.2. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Poilmerlerin Sınıflandırılması

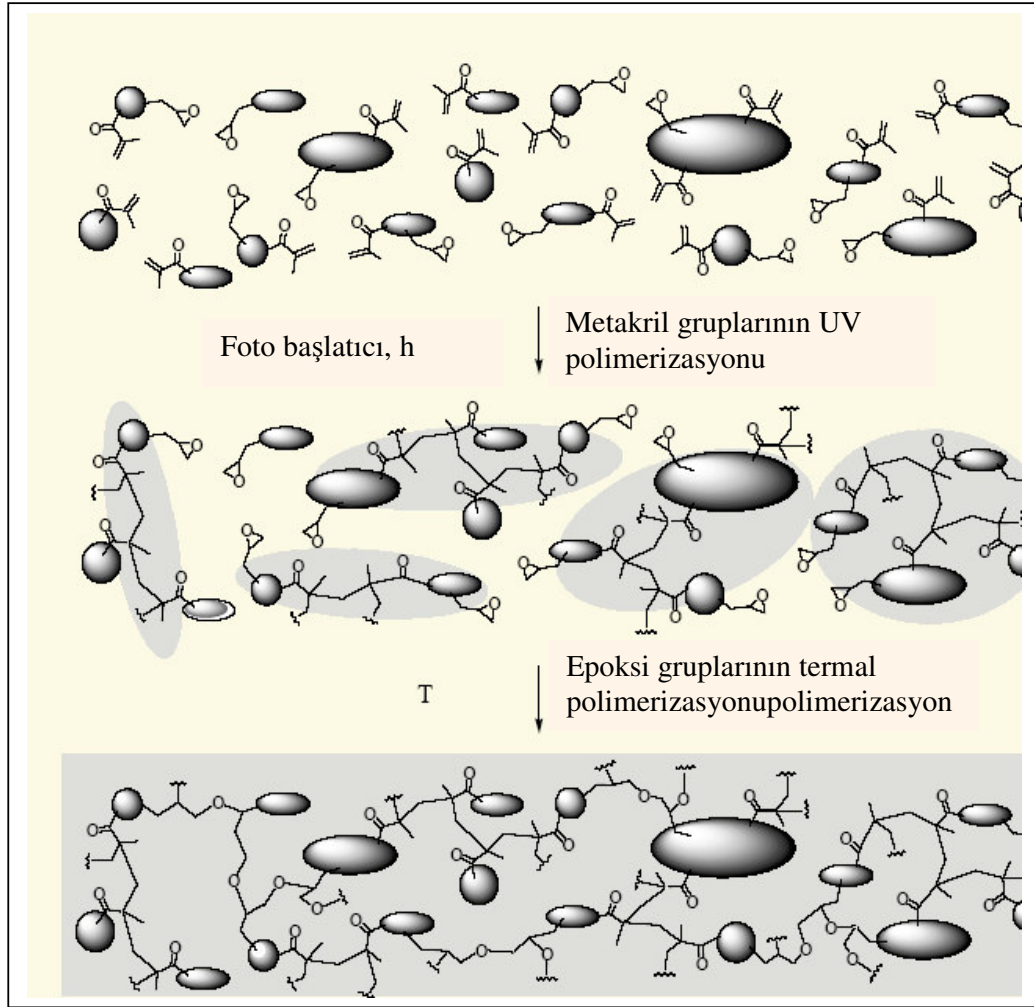
Kimyasal kompozisyonlarına göre hibrit malzemeler iki grupta toplanır[45].

II.2.2.1. İnorganik- Organik Polimerler (IOP)

Bu tür polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik uç gruplar bulundurlar. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz bağlanması ve/veya polimerizasyonları mümkündür. Eğer modifiye metal alkoksitlerin klasik sol-jel prosesini bir organik polimerizasyon ya da çapraz bağlanma takip ediyorsa meydana gelen hibrit malzemelere ORMOCER adı verilir [46]. Aşağıdaki şekillerde bu hibrit malzemelerin hazırlanma basamakları verilmiştir[47].



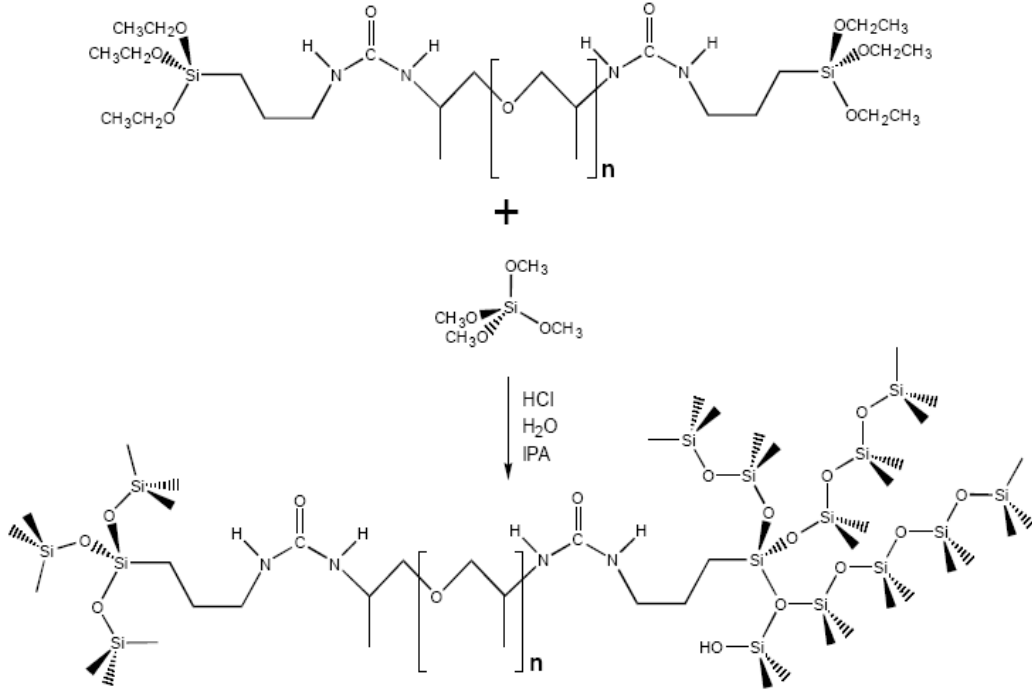
Şekil II.7. Sol –Jel Yöntemiyle Oluşturulan (Si-O-Si) İnorganik İskeleti



Şekil II. 8. Hibrit Malzemelerin Organik Kısımının UV ve/veya Termal Yolla Çaprazlanması.

II..2.2.2 Organik- İnorganik Polimerler (OIP)

Bu tür malzemeler, ana zincir / ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı uç gruplarda inorganik elementler bulundurlar. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler / polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrit malzemeler CERAMER olarak adlandırılırlar [48,49]. Şekil II. 9' da organik-inorganik polimer malzemenin oluşumuna örnek bir reaksiyon verilmiştir [40].



Şekil II. 9. Organik- İnorganik Hibrit Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Bir Örnek Mekanizma.

II.2.3. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri

II.2.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme

Oda sıcaklığında sertleştirilen hibrit malzemelere örnek olarak, inorganik silika yapısı olarak kullanılan Tetraetoksisilan (TEOS) ile alkolde çözülebilen poliüretan filmlerin bulunduğu hibrit materyaller verilebilir. Burada, poliüretan reçine-silika hibrit sol çözeltisini hazırlamak için alkolde çözülebilen poliüretan reçinesi TEOS'la karıştırılır. Karışımın atmosferik şartlarda kurutulmasından hibrit malzemeler elde edilir. TEOS ve poliüretan reçinesinin hibridizasyonu, doğal ortamda kuruyan bir film verir. Bu film, çok sert ve parlak olup çözücülere karşı dayanıklıdır [50].

II.2.3.2. Termal Yolla Sertleştirme

Yüksek sıcaklıkta yapılan sol-jel reaksiyonlarına örnek olarak silikon ve fosfor içeren epoksi türlerini verebiliriz. İlk aşamada, digilisdil eter bisfenol A (DGEBA)

ve 3-izosiyano propil trietoksisilandan (IPTEOS) oluşan karışım 60°C’de karıştırılarak ısıtılır ve NCO grupları kaybolur. Sonra 4,4'-diaminofenilsülfon (sertleştirme ajanı) ilave edilerek şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Daha sonra 80°C’ye ısıtılarak sertleşme sağlanır. Elde edilen modifiye edilmiş epoksi bazlı nanokompozitler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal kararlılık göstermişlerdir. Aynı zamanda modifiye edilmiş fosfor içeren epoksinin çok yüksek yanma direncine sahip olduğu da tespit edilmiştir[51].

II.2.3.3.Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme

3.a. Elektron Demeti (EB) ile Sertleştirme:

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

3.b. Ultraviyole (UV) Işınları İle Sertleştirme:

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

Ancak, UV ışınları ile sertleştirmede, yoğun UV ışımasının sebep olduğu sararma gibi sakıncalı yönler vardır. Bu problemler, özel alüminyum komplekslerinin kullanılmasıyla çözülmüştür. Bu bileşik, lakların UV ışınları ile sertleşme prosesine etki etmeksizin UV absorplayıcı olarak görev yaptığı gibi kaplamada da önemli bir ölçüde sertleşmeyi de sağlar[52].

II.2.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları

Hibrit malzemelerin başlıca avantajları;

1. Cam ve metal gibi birçok yüzeye iyi yapışabilmesi,
2. Klasik kaplama metotlarına kolaylıkla uygulanabilmesi,
3. Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi (< 200 °C),
4. Toksik olmaması,

5. Düşük kapasitelerde bile ekonomik olması,
6. İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (sınırsız renklendirme, kısmi renklendirme),
7. Nemli ortama dayanıklı olmaları,
8. Yüksek elektriksel dirençleri,
9. Homojen ve şeffaf olmaları,
10. İstenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi,
11. Yüksek aşınma ve yırtılma direncine sahip olmaları,
12. Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesi,
13. Tozlanmama, antistatik ve antirefleksif gibi özelliklere sahip olmaları sayılabilir [53].

II.2.5. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

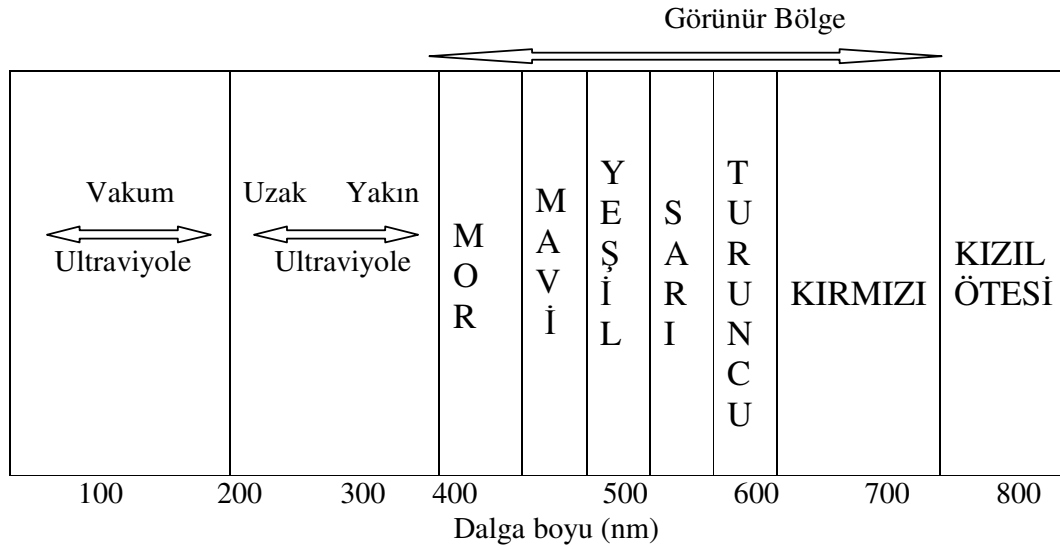
Hibrit malzemelerin kullanım alanlarından bir kısmı aşağıda verilmiştir [54-62]:

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

II.3. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ

II.3.1. Elektromanyetik Işıklar

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum içerir. Mor ötesi (UV, ultraviyole), görünür (V, visible) ve kızıl ötesi (IR, infrared) ışınların elektromanyetik ışınlar içindeki dağılımı Şekil II.10 'da gösterilmektedir [63]



Şekil II.10 Elektromanyetik Spektrumu

Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir[63]. Yayımlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h\nu = h(c/\lambda) = hc/\lambda \quad (II.8)$$

Bağıntısı bulunur [64]

Burada;

h = Planck sabitini, ($6,62620 \times 10^{-34}$ J.s)

ν = ışığın frekansını, (s^{-1})

λ = Dalga boyunu, ($\text{\AA}$, nm veya cm)

c = Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s $^{-1}$)

ν' = Dalga sayısını (cm^{-1})

gösterir

II.3.2. Işık Absorpsiyonu

Fotokimyasal bir reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Bu nedenle, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları, ışık kaynağının yayınladığı ışının spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir. Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu, (UV-VIS) spektrofotometre ile belirlenmektedir. Spektrofotometrede absorplanan ışın oranı, fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyu hakkında fikir vermektedir.

Maddenin absorpladığı ışını, Lambert-Beer yasasından yararlanarak hesaplamak mümkündür. Bu yasaya göre, molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belirli dalga boyundan gelen ışığın madde tarafından absorplanmasının bir ölçüsüdür. (ϵ) değerinin büyük olması, belirli dalga boyundaki ışığın malzemenin içine girmesini güçleştirir [65].

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil ($C=O$) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV-ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar.

Fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyunun, gelen ışığın şiddetiyle uyum sağlamadığı durumlarda, foto uyarıcı adı verilen moleküller yardımıyla fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu daha büyük dalga boylarına kaydırılır[66].

II.3.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler

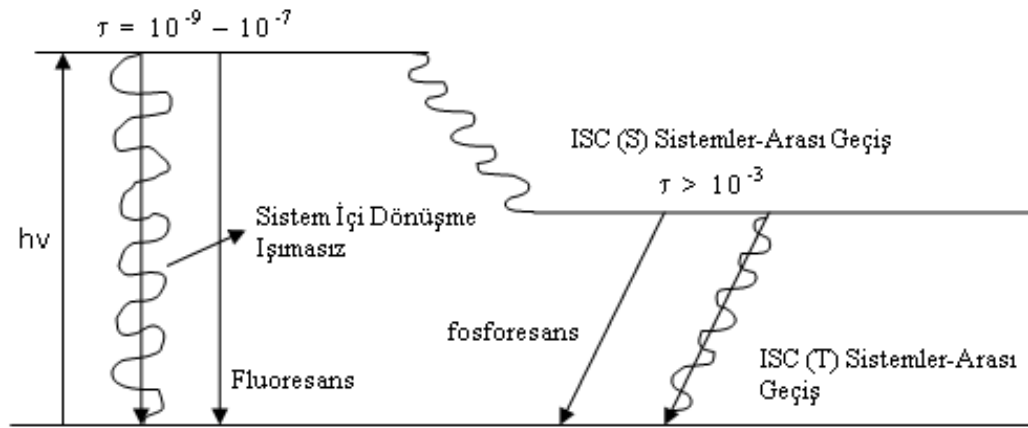
Işık absorpsiyonu ile fotobaşlatıcı molekül uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler. Molekülün elektronik olarak uyarılmış hali farklı orbitallerinde iki paylaşılmamış elektron içerir. Bu elektronların spinlerinin paralel yönde olması uyarılmış halin triplet, zıt yönde olması uyarılmış halin singlet olduğunu gösterir. Triplet hal, kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerji içerir. Bunun nedeni aynı spinli elektronların birbirini itme eğilimidir [63].

Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil. II.11'de Jablonsky diagramı ile şematik olarak verilmiştir [63,67,68]. Jablonsky diagramı, bir molekül ışıqla uyarıldıktan sonra molekülün enerji düzeyleri arasında meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Moleküllerin bir çoğu temel halde singlet durumunda oldukları için uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçer ve S₁ hali enerjisini beş

farklı geçişle kaybedebilir.

Bu geçişler sırası ile:

1. Işın sönmesi: Çarpışarak, ışın yaymadan S_0 haline geri dönmek,
2. Floresans: Işın yayarak S_0 haline geri dönmek,
3. Sönüm: Sistemin diğer öğelerinin etkisiyle meydana gelen sönme,
4. Sistemler arası geçiş (ISC): Singlet halden, kendisine karşılık gelen düşük enerjili triplet hale geçme,
5. Dolaylı uyarılma (Foto uyarılma): Sistemin başka bir öğesine molekül içinde enerji transferidir.



Şekil.II.11. Jablonsky Diyagramı

Burada;

S_1 = Uyarılmış singleti

S_0 = Uyarılmamış singleti (Temel Hal)

$h\nu$ = Işık enerjisi

T_1 = Triplet durumunu

ISC = Sistem arası geçişi

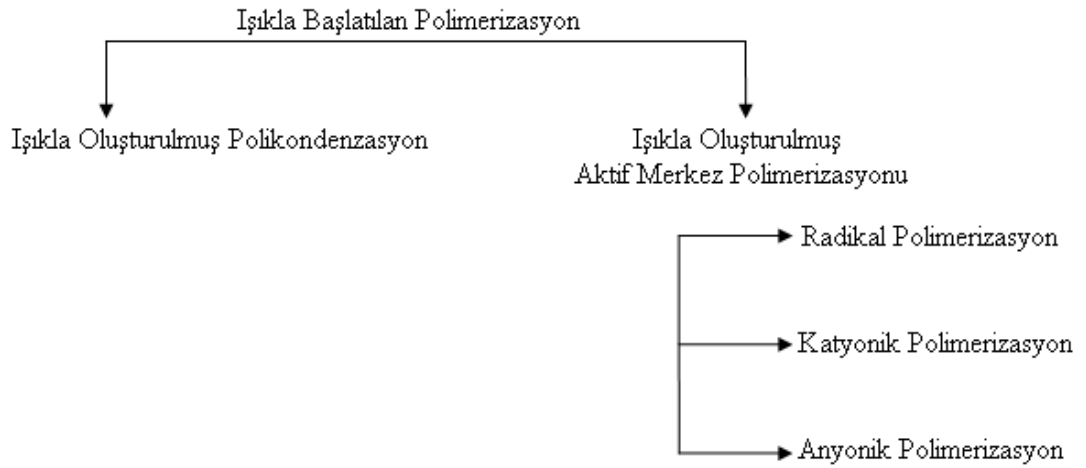
gösterir.

Benzofenon, benzoin eter, 2,2dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA) ve dietoksiasetofenon (DEAP) gibi fotobaşlatıcılar Jablonsky diyagramında görüldüğü gibi; UV- ışınlarını absorplayarak, alt enerji düzeyindeki (S_0) singlet durumundan, uyarılmış (S_1) singlet durumuna geçerler. Uyarılmış (S_1) singlet durumunun 10^{-9} - 10^{-7} saniye gibi çok kısa ömürlü olması nedeniyle reaksiyon verme olasılığı azdır.

Spin tekleşmesi ile daha az enerji düzeyine sahip triplet (T_1) durumuna dönüşür. Daha uzun ömürlü olan ($> 10^{-3}$ saniye) triplet (T_1) durumunda reaksiyon verme olasılığı artmaktadır. Bu şekilde, farklı spin sistemleri arasındaki geçişe "sistemler arası geçiş" denir [63,67].

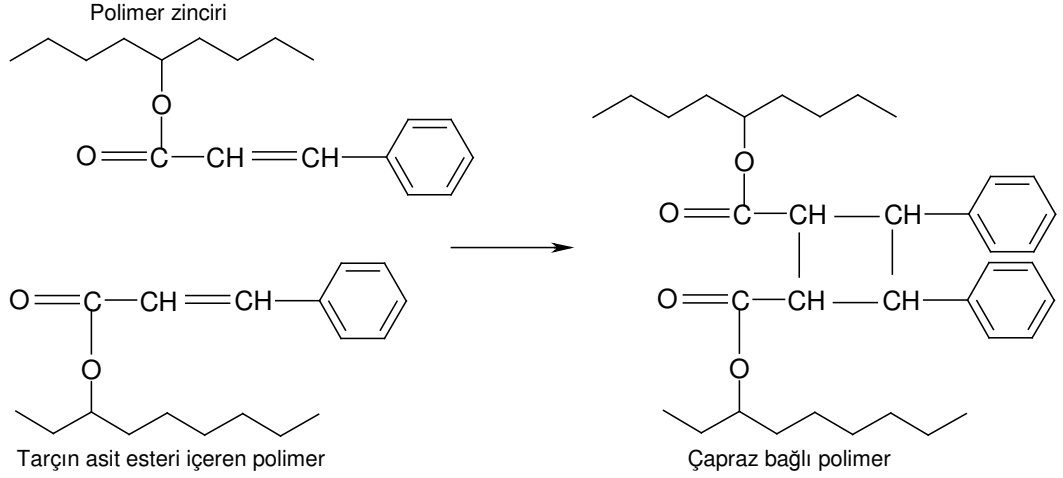
II.4. IŞIK ETKİSİYLE POLİMERİZASYON

Fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan polimer sentezleri aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi iki ana sınıfta toplanır [63]:



II.4.1. Fotokimyasal Polikondensasyon

Işıkla başlatılan polikondensasyon reaksiyonuna örnek olarak tarçın asidi esterlerinin ve aril ketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları verilebilir. Bunun en önemli uygulama alanı fotorezist teknolojisi olup, endüstride entegre ve baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılır [63]. Buradaki kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



(II.9)

II.4.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

UV ışınları ile başlatılan radikal polimerizasyonlar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcı molekülünün UV ışını ile parçalanarak serbest radikal oluşturması nedeniyle, polimerizasyon radikal mekanizma üzerinden yürür. Kaplama endüstrisinde kullanılan UV ışınlarına duyarlı formülasyonlarının önemli bir kısmı radikal mekanizma üzerinden yürümektedir.

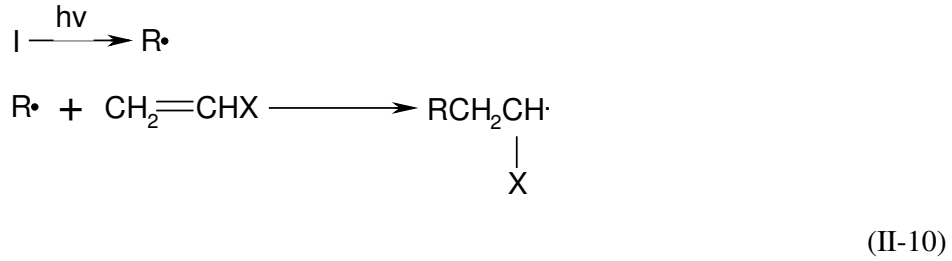
Radikal katılma reaksiyonlarında, fotokimyasal yolla uyarılmış başlatıcı molekülleri monomere bağlanarak polimerizasyonu başlatan aktif radikal molekülleri oluştururlar ve zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür. Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında, diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler.

Reaksiyon, başlatıcı olarak kullanılan serbest radikalın tek elektronu ile monomerin çifte bağının π elektronları arasında, spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturmaya dayanmaktadır. Aynı yürütücü kuvvet, polimer zincirinin sürekli olarak büyümesinden de sorumludur.

Serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi UV-ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu da başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır.

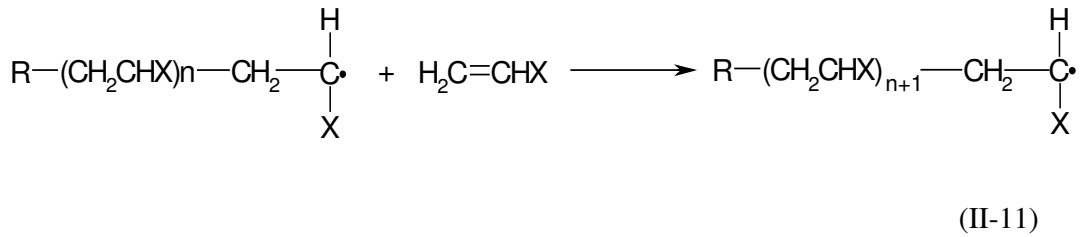
1. Başlama Reaksiyonu:

Başlama basamağında, başlatıcılar UV-ışınlarını absorblayarak öncelikle triplet halde molekül içi parçalanma, ardından homolitik parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma sonunda meydana gelen primer radikallere, monomer moleküllerinin katılması ile monomer radikal oluşur.



2. Çoğalma Reaksiyonu:

Çoğalma aşamasında, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri, ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girmekte ve çok kısa sürede yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılmaktadır[69]. Çoğalma, sistemdeki tüm monomerler tükenene kadar devam eder. Ancak serbest radikaller aktif olmayan kovalent bağlar yapmaya eğilimlidirler. Bu nedenle radikal konsantrasyonu çok yüksek olduğu zaman kısa zincirler elde edilir.



3. Sonlanma Reaksiyonu:

Sonlanma, engelleyici yapıların bulunmaması durumunda bimolekülerin bir diğer ifade ile radikallerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu gerçekleşir. Genelde zincirlerin sonlanması aşağıda verilen mekanizmalardan birisi ile gerçekleşir:

1. İki aktif zincir ucunun etkileşmesi

II.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar

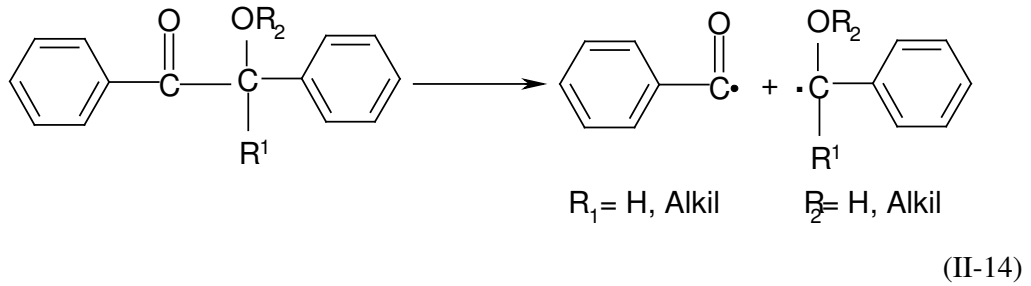
1.a. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Ünimoleküler radikal kaynakları):

Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikleri, radikal vermek üzere doğrudan foto parçalanmaya uğrarlar. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki yerine göre parçalanma, karbonil grubunun yanındaki bağdan (α -yarılması) veya karbonil grubuna göre β pozisyonundaki bağdan (β -yarılması) gerçekleşir. Doğrudan foto parçalanmaya uğrayan fotobaşlatıcılar molekül yapılarına göre gruplara ayrılırlar.

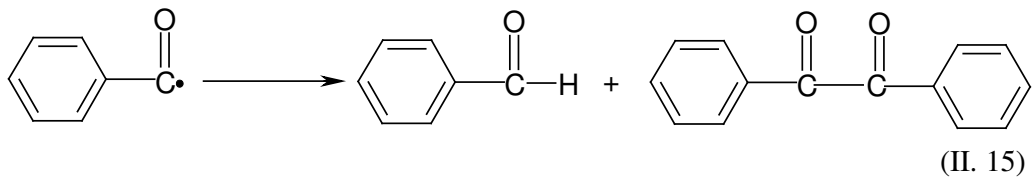
i-Benzoin Türevleri:

Vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonda yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları $\lambda_{\max} = 320$ nm civarındadır.

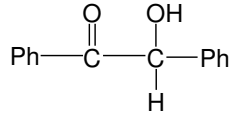
Vinil monomerinin yokluğunda benzoin ve benzoin alkil eterlerin fotolizinde benzoil ve α -alkoksi benzil radikalini verdiği, benzoil radikalinin hidrojen abstraksiyonu ve dimerizasyon reaksiyonları ile benzaldehit ve benzil gibi yan ürünler oluşturduğu görülmüştür.



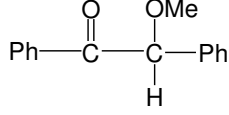
α -alkoksi benzil radikalinin dimerizasyonu ise pinakol türevinin oluşumu yan reaksiyonunu verir.



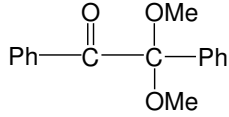
Benzoin Türevleri:



Benzoin



Benzoin Metil Ester
(BME)

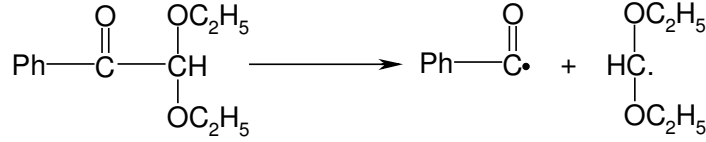


2,2 dimetoksi 2 fenil aseton
(DMPA)

(II. 16)

ii-Asetofenon Türevleri:

α,α -dietoksi asetofenon, vinil monomerinin serbest radikal yöntemle polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ 'dir. Polimerizasyonun başlaması Norrish (α -yarılması) reaksiyonu ile gerçekleşir.

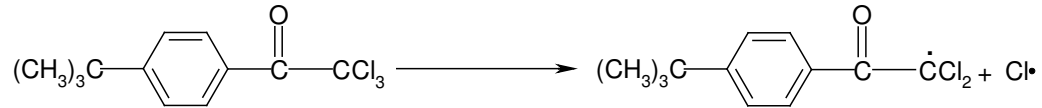


(II-17)

Halojenli asetofenon türevleri α -yarılmasına uğrayabildiği gibi β -yarılması ile de radikal verebilmektedir.

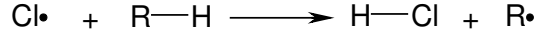


(II-18)



(II-19)

Diğer yandan, serbest klor radikalının hidrojen abstraksiyonu ile hidroklorik asit oluşturmaları bir dezavantajdır ve birçok kaplamalarda istenmeyen bir özelliktir.

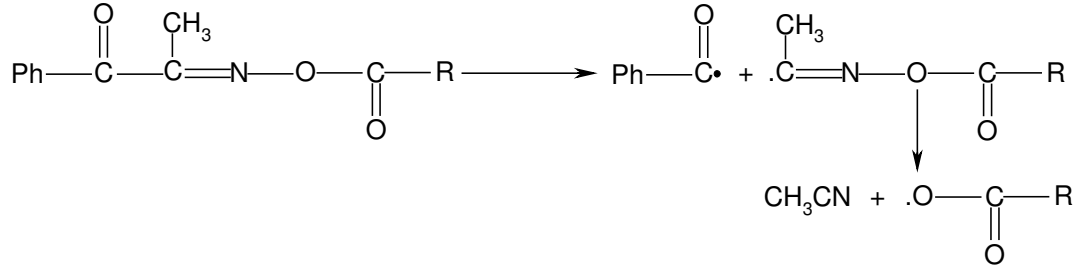


(II-20)

iii-Açıl oksim ester:

Açıl oksim esterleri diğer bir başlatıcı sistemdir. Akrilamid gibi çeşitli vinil monomerlerinin polimerleşmesinde fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.

Tüm radikaller reaksiyonu başlatmada kullanılabilir.

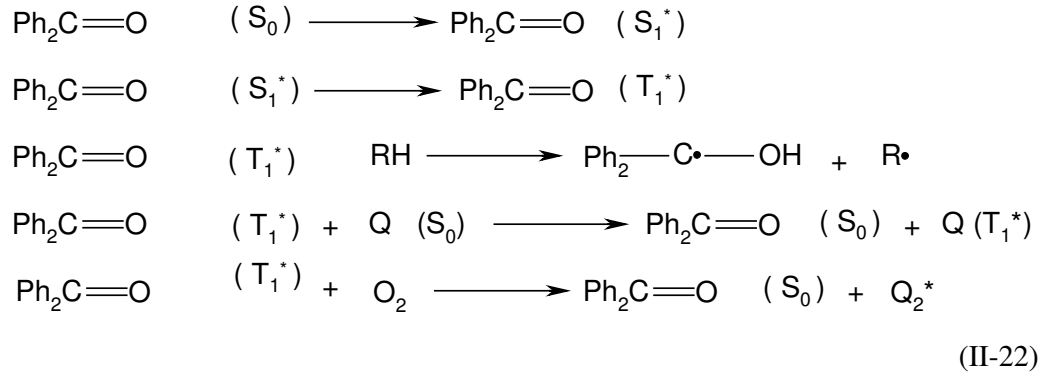


(II-21)

1.b. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar (Uygun bir hidrojen donörden, bimoleküler hidrojen abstraksiyonu yoluyla radikal oluşturma):

Benzofenon gibi aromatik ketonlar, α -yarılması için gerekli olan yeterli uyarılma enerjisine sahip olmadıkları için, uygun hidrojen donörlerinden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. Bunlar "ko-başlatıcı"(yardımcı başlatıcı, co-initiator) olarak adlandırılırlar.

Zayıf CO-C bağının olmamasından dolayı bu bileşikler triplet uyarılmış halde uzun süre kalabilir ve bimoleküler reaksiyonlara girebilirler. Fakat bu özellik, aynı zamanda atmosferdeki oksijen atomundan ve triplet söndürücülerden (quencher) dolayı sönmeye yol açar. Alkol ve eterler (izopropil alkol ve- THF) ve tersiyer aminler (trietyl amin) önemli hidrojen donörlerdir.



Tablo II.2. UV Kaplamalarda Kullanılan Yaygın Fotobaşlatıcılar

Elektron Transfer Fotobaşlatıcıları	Fotobaşlatıcıların Fotofragmentasyonları
Benzofenon	Benzoin alkil eter
Difenoksi benzofenon	Benzil dimetil ketal
Halojenlenmiş ve amino fonksiyonel benzofenonlar	2-hidroksi-2-metilfenol-1-propanon
Florenon türevleri	2,2-dietoksiasetofenon
Antrakınon türevleri	2- benzil-2-N, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil) butanon
Zanton türevleri	Halojenlenmiş asetofenon türevleri
Tiyoksanton türevleri	Aromatik bileşiklerin sülfonil klorürleri
Kamforkinon	Asilfosfin oksitleri ve bis-asil fosfin oksitleri
Benzil	Benzimidazoller

II.4.3. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon tekniği ile ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda hızlanmış ve yeni katyonik başlatıcıların geliştirilmesi ile uygulamada büyük önem kazanmıştır[63,72].

Katyonik polimerizasyon reaksiyonu, büyümekte olan zincirin sonunda pozitif yüklü veya elektrofilik olarak aktif bir merkezin bulunduğu zincir katılma reaksiyonudur.

Endüstriyel önemi olan epoksitler, alkil vinil eterler gibi birçok vinil ve halkalı monomer radikal mekanizma ile polimerleştirilemezler. Bunun nedeni, örneğin vinil eterlerde çift bağlar üzerindeki elektron yoğunluğunun monomerin yapısında

bulunan elektron verici gruplar tarafından artırılması ve bu şekilde monomerin katyonik katılmaya yatkın hale gelmesidir. Polimerizasyon, iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Işık etkisi ile başlatılan katyonik polimerizasyonlarda, genellikle onyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Katyonik polimerizasyonu başlatan aktif merkezler, karşı iyonları ile birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Alkenlerin polimerizasyonu ile oluşan aktif merkez, karbenyum iyonu; heterosiklik yapıların polimerizasyonu ile oluşan aktif merkezler ise onyum iyonlarıdır.

Triaril sülfonyum ve diaril iyodonyum vb. gibi UV ışınlarına duyarlı tuzların fotobaşlatıcı olarak kullanılmaya başlanması ile birlikte, UV ışınlarıyla gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Katyonik fotopolimerizasyonun, hava oksijeninden etkilenmemesi, katyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha az olması katyonik polimerleşebilen fotopolimerlerin koruyucu kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında tercih edilir olmasını sağlamıştır[64,73,74].

II.4.3.1. Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Foto Başlatıcılar

Katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan foto başlatıcılar iki ana grup altında toplanabilirler.

1-Klasik Başlatıcılar:

Protonik asitler (Bronsted asitleri), Lewis asitleri ($AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 gibi), karbenyum tuzları (trifenil metilyum) klasik tip başlatıcılara örnek olarak gösterilebilirler. Bu tür başlatıcılar ortama ilave edildikleri anda polimerizasyonu başlatırlar.

2-Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar:

Bu tür başlatıcılar ancak uygun ısı ya da ışımaya maruz bırakıldıklarında katyon oluşturmaktadırlar. Başlatıcının ilave edilmesi ve reaksiyonun başlaması arasında ayarlanabilen bir zaman vardır. Dolayısıyla bu tür başlatıcılar polimerleşme süresinin ve hızının kontrolüne imkan vermektedir[75,76].

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon onyum tuzları etkisiyle kolayca gerçekleşir.

Başlıca onyum tuzları:

1. Arildiazonyum tuzu ($\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$)
2. Diariliyodonyum tuzu ($\text{Ar}_2\text{I}^+ \text{X}^-$)
3. Triarilsülfonyum tuzu ($\text{Ar}_3\text{S}^+ \text{X}^-$)

olup, burada;

X^- : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-

göstermektedir.

Diazonyum tuzu ısısal kararsızlığından dolayı uzun süre saklanmaya elverişli değildir. Bu nedenle, bu tür başlatıcının pratik uygulamalarda kullanımı yaygın değildir. Ayrıca azot gazı açığa çıkması nedeni ile kaplamalarda gaz kabarcıkları oluşturması dezavantajları arasındadır [77].

Diariliyodonyum tuzları, 227 nm dalga boyuna yakın bölgede absorpsiyon gösteren oldukça reaktif tuzlardır. Epoksi, vinil ve silikon bazlı monomer gibi birçok monomerlerin katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılmaktadır[78–80].

Sülfonyum tuzları UV absorpsiyon değeri açısından fotopolimerizasyonlarda tercih nedenidir. Sülfonyum tuzlarının yapısına farklı süstitüentlerin eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerleri 315 nm dalga buyuna kadar çekilebilir. Triarilsülfonyum tuzları epoksi ve vinil gibi endüstride önemli bir yeri olan, oldukça reaktif grupların polimerleşmesinde kullanılmaktadır.

II.4.4. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik fotopolimerizasyon için yeterli derecede aktif anyonik merkezleri oluşturacak başlatıcıların hazırlanmasındaki güçlükler nedeni ile uzun süre bu konuda gelişme kaydedilememiştir [63,72]. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda anyonik fotopolimerizasyonda önemli adımlar atılmıştır.

Fotobaşlatıcı olarak, metal karbonil piridinyum tuzlarının siyanoakrilatlar gibi elektrofilik vinil monomerlerin anyonik polimerizasyonunda oldukça etkili oldukları bulunmuştur [81].

II.5. UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMALAR

Ultra viyole ışınları ile hazırlanan kaplamalarda polimerleşmeyi başlatmak için UV ışınları kullanılır. Bu tür kaplama formülasyonları solvent içermemekte kompozisyonlarında oligomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için) dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. Kaplama, içerdiği oligomer türüne ve reaktif seyrelticisine bağlı olarak farklı viskozitede sıvı halinde uygulanır. Kaplama belirli bir yüzeye uygulandıktan sonra uygun dalga boyunda ve enerjide UV ışınlarının etkisine bırakılır. Sertleşme serbest radikalik ya da katyonik mekanizma ile ilerler. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışkan olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerik kaplamanın ağ yapısında yer alırlar. Bir başka deyişle yüzeye uygulanan kaplamanın % 100' ü sertleşerek bir başka kalıntıya neden olmaz. Sertleşme sırasında hiçbir şekilde uçucu organik bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler.

II.5.1. UV – Işınları ile Hazırlanan Sistemlerin Öğeleri

UV ışınları ile hazırlanan koruyucu kaplama formülasyonlarında üç temel öğe bulunmaktadır [72,82,83].

1. Reaktif oligomerler
2. Reaktif çözücüler ve çapraz bağ oluşturunucular (Bir veya çok fonksiyonel gruplu monomerler)
3. Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile sertleşebilen sistemlerde, yukarıdaki temel bileşenlere ek olarak, amaca göre çok çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar, reaktif olmayan dolgu pigmentleri, yapışmayı arttırıcılar, yumuşatıcılar, akışkanlık ayarlayıcılar, boyalar, yüzey kayganlığı vericiler gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir [63,82,83].

TabloII.3. UV Işınları İle Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri

Bileşenler	Oran(%)	İşlevi
Fotobaşlatıcı	1–3	Serbest radikal ya da katyonik başlatıcı
Reaktif seyreltici	15–60	Film oluşumu ve viskozite kontrolü
Reaktif oligomer	25–90	Film oluşumu ve temel özellikler
Katkı ve dolgu malzemeleri	1–50	Surfaktantlar, pigmentler, stabilizörler,...
Işık kaynağı	-	Enerji gereksinimi (sertleşme)

II.5.1.1 Reaktif Oligomerler

UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli öğedir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, sentezleri ve karakterizasyon yöntemleri özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmalıdır.

Endüstride kullanılan oligomerler dört ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar:

1. Epoksi oligomerler
 2. Tiyol-en oligomerler
 3. Doymamış poliestер/stiren oligomerler
 4. Akrilat oligomerler
- olarak sıralanabilir [63, 68,83,84].

II.5.1.1.1. Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler, metal yüzeylerine iyi yapışabilen, kimyasal maddelere, korozyona ve ısıya dayanımı yüksek, fakat kırılgan özellikleri olan malzemelerdir. Oksiran halkası içeren epoksi oligomerler, UV ışınlarının etkisiyle Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcıların oksiran halkalarını açması ile polimerizasyona uğramaktadır[67,72,84–87]. Sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle boya sanayinde koruyucu ve dekoratif kaplamalarda, bağlayıcı (matriks) reçine olarak kompozit malzeme (cam ve karbon elyaf takviyeli) üretiminde ve yapıştırıcı sektöründe kullanılmaktadır.

II.5.1.1.2. Tiyol-en oligomerler

1960 yılı sonlarında W. R. Grace firmasının araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilen çalışmalarda, tiyollerin serbest radikallerle reaksiyona girerek, tiyil

radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çift bağlara katılabildikleri gözlenmiştir.[at4]

Tiyo-en oligomerler, önceleri baskı devrelerinin hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmışlardır. Ayrıca polivinil klorür (PVC) yer karolarının kaplanması ve elektronik endüstrisinde kullanımı da önem kazanmıştır[72,88,89]

II.5.1.1.3. *Doymamış Poliester/ Stiren Oligomerler*

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont firmasının laboratuvarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır [63].

Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi, havanın oksijeninden etkilenenler olup, itakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış gruplar içermektedir. Diğeri ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen, alil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlar, trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilolpropan triallileter (TMPTAE), diallil ftalat (DAP)'ın kullanımları ile hazırlanmaktadır[72,84].

II.5.1.1.4. *Akrilat Oligomerler*

Akrilatların, elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerlerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla, akrilat grupları çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre;

1. Akrillenmiş poliesterler
2. Akrillenmiş epoksitler
3. Akrillenmiş polieterler
4. Akrillenmiş akrilatlar
5. Akrillenmiş poliüretanlar

Olmak üzere beş genel sınıfa ayrılmaktadır[68,72, 83,84,88,91,92] .

4.1.Akrillenmiş Poliesterler:

Akrillenmiş poliesterler, düşük viskoziteleri ve atmosferik koşullarda gösterdikleri üstün özellikleri nedenleri ile UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Uçlarında hidroksil grupları (-OH) içeren poliesterler ile akrilik asidin reaksiyonu sonunda akrillenmiş poliesterler sentezlenmektedir[68,72]. Bu oligomerlerin sentezinde üç temel faktörün göz önünde tutulması gerekmektedir. Bunlar;

- Akrilik asitin termal polimerizasyonunu önleyicilerin seçimi,
- Akrilasyon işleminin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayacak katalizörlerin seçimi,
- Ortamda oluşacak suyun uzaklaşmasını sağlayacak azeotrop sisteminin seçimi olarak sıralanabilir.

Ticari olarak çok sayıda ucuz poliol ve dikarboksilli asitlerin bulunması farklı özelliklerde poliesterlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır[68,72,84,90].

4.2. Akrillenmiş Epoksitler:

Epoksit halkası, asitlerle reaksiyona girerek kolaylıkla açılabilir. Bu nedenle, endüstride çeşitli epoksit türlerinin akrilik asit ile modifiye edilerek hidroksi akrilat esterlerinin sentezleri önem kazanmıştır.

Aromatik, alifatik, novalak modifiye epoksiler ve epoksitlenmiş yağ asitlerinden çıkılarak çok değişik mekanik ve kimyasal özellikler gösteren epoksi akrilatları sentezlemek mümkündür. Akrilik fonksiyonlu epoksitler, UV ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verdiklerinden ve elde edilen filmler üstün fiziksel özellikler gösterdiğinden oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler [68,72,84,93].

4.3. Akrillenmiş Polieterler:

Akrillenmiş polieterler, poliüretan ve epoksitlere göre düşük viskoziteli olmaları nedeniyle uygulamalarda daha az reaktif çözücüye gereksinim vardır. Aşınma dayanıklılığının yüksekliği, esnekliği ve gösterdiği sağlamlık nedeniyle kâğıt, plastik ve kauçuk gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tür oligomerler, polieterlerin akrilik asitle kondenzasyonundan hazırlanabileceği gibi etil ve metil akrilatlardan ester değişimi yöntemi ile de sentezlenmektedir [72,89].

Kullanılan polieterin türüne, molekül ağırlığına ve taşıdığı hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarının miktarına (% ağırlıklı) ve fonksiyonalitesine bağlı olarak, çeşitli özellikler gösterebilen akrillenmiş polieterler sentezlenmektedir.

4.4. Akrillenmiş Akrilikler:

Akrilik polimerler üstün optik özellikleri ve dış hava koşullarındaki dayanıklılığı nedeni ile geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu tür UV-ışınlarına duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif seyrelticilerin türü ve miktarının değişimi ile farklı dayanıklılık ve esnekliğe sahip akrilik oligomerleri sentezlemek mümkündür. En çok kullanılan monomerler arasında metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), butil akrilat (BA), glisidil metakrilat yer almaktadır.

Bu tür oligomerler, her ne kadar poliüretanların sağlamlığını veya epoksitlerin sahip olduğu kimyasal dayanıklılığını göstermez ise de, değişik oligomerlerle harmanlanarak, yetersiz olan bu özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ucuz oluşları kullanımlarını artırıcı önemli bir etkidir[68,72] .

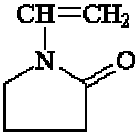
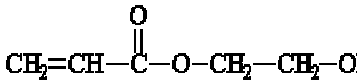
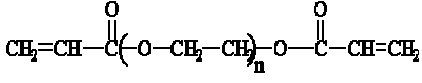
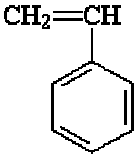
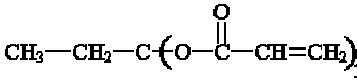
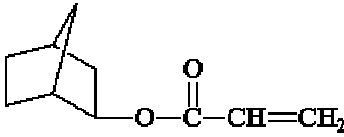
4.5.Akrillenmiş Poliüretanlar:

Akrillenmiş poliüretanlar, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile UV-ışınları ile kuruyabilen kaplama sistemlerinde ticari önemi üst düzeyde olan oligomerler arasındadırlar. Bu tür oligomerler, hem poliüretanların aşınmaya, yırtılmaya karşı olan sağlamlığını, düşük sıcaklıktaki özel davranışlarını, hem de akrilatların atmosferik hava koşullarında gösterdiği üstün optik özellikleri gösterirler [68, 72,82-84,88,89, 94-96].

Endüstride kullanılan üretan esaslı oligomerler iki aşamalı reaksiyonla elde edilmektedir. Poliester veya polieter esaslı polioller önce diizosiyanatlarla reaksiyona girmekte, ikinci aşamada ise molekülün uçlarındaki reaksiyona girmemiş izosiyanatlar hidroksil grupları içeren akrilat esterleri ile örtülerek oligomerlerin uçlarına akrilat fonksiyonlu gruplar takılmaktadır [97].

Ticari olarak çok çeşitli türde poliester veya polieter poliollerin ve diizosiyanatların bulunabilmesi nedeni ile istenilen fiziksel özellikleri sağlayabilecek oligomerlerin tasarımı ve sentezi kolayca yapılabilmektedir[98].

Tablo II.4. UV ile Sertleşebilen Kaplamalarda Kullanılan Önemli Monomer Türleri

N-vinilprolidon	Hidroksietilakrilat	(poli)etilenglikol diakrilat
		
Stiren	Trimetillolpropantriakrilat	Norbornilakrilat
		

II.5.1.2. Reaktif Çözücüler

Reaksiyon sırasında polimer matriks içinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini de etkileyen çözücülere “reaktif çözücü” adı verilir. Oligomerler, UV - ışınları ile hazırlanan koruyucu filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olup aşağıda verilen nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır [72,82, 88,89,99].

- Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.
- Düşük çapraz bağ yoğunluklu (cross-link density) film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile, elde edilen kaplamaların fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Sonuç olarak oligomerler, reaktif çözücülerin belirli oranlarda katılması ile uygulama alanının gerektirdiği viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır.

Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının artmasını da

sağlamaktadır [41,42].Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IDoA), N-vinil pirolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerlerdendirler.

Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılması durumunda filmde büzülmelere, kırılmalara ve dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar. Uygulamalarda, dietilenglikol dimetakrilat, 1,6- hekzandiol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, gliserilpropoksi triakrilat gibi çok fonksiyonlu çeşitli monomerler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Reaktif çözücü olarak kullanılacak monomerlerin seçiminde göz önünde tutulması gerekli başlıca faktörler;

- Düşük viskozite ve çözünürlük gücünün yüksek,
- Zehirliliğinin az:
- Kolay ve ucuz bulunur,
- Reaktivitesinin fazla,
- Buhar basıncının düşük olması

olarak sıralanabilir.

Günümüzde, başta çevre ve çalışma koşullarına en uygun monomerlerin seçimindeki zorunluluğun yanı sıra, yukarıda sıralanan diğer özelliklerden birinin sağlanamaması durumunda bile o monomerin kullanımı sınırlı kalmaktadır [67,72, 82, 88, 89,99].

II.5.1.3. Fotobaşlatıcılar

Serbest radikal ve katyonik yöntemle başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcılar ile ilgili bilgi ayrıntılı olarak II.4.2.1. ve II.4.3.1 numaralı bölümlerde verilmiştir. Fotobaşlatıcının seçiminde önem verilecek unsurlar aşağıda verilmektedir.

- a) Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.
- b) Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yüksek olması durumunda, gelen UV

ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Bu nedenle filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

- c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar-absorpsiyon sabitinin (E) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir.

II.5.2. Filmle Kaplanmış Yüzeylerde Yapılan Testler

II.5.2.1. Sertlik

Sert filmler, yüksek çekme dayanıklılığı ve yırtılma direnci gösterdiğinden, koryucu kaplamalarda film sertliği önemli bir kriterdir. Genelde film sertliği, oyulmaya karşı olan direnç olarak tanımlanmaktadır. Film sertliği ölçümü için pek çok alet geliştirilmesine karşın, bunlar iki grupta toplanabilir[100]. İlkinde, Knoop ve Brinell yöntemlerinde olduğu gibi oyucu çıkarıldıktan sonra filmdeki oyğun derinliği, diğerinde ise Shore yönteminde olduğu gibi tam yükte içeri girme derinliği ölçülür.

Sertlik ölçümü, oyucunun şekline, büyüklüğüne, uygulanan yükün miktarına, filmin kalınlığına, ortamın sıcaklığına ve nem oranına bağlıdır.

Sarkaç (pendulum) yöntemi sertlik tayininde kullanılan oldukça eski bir yöntemdir. Bu yöntemde film üzerinde salınım hareketi yapan sarkacın salınımının belli bir dereceye kadar sönmesi için gerekli süre ölçülmektedir. Sonuçlar konig veya persös cinsinden verilmektedir.

II.5.2.2. Parlaklık

Kaplama yüzeyinin parlaklığı parlaklık ölçer ile 20°, 60° ve 85° açıyla ölçülüp, yüzey düzgünlüğünün kontrol edilmesidir [101].

II.5.2.3. Yapışma

Teyp yapışma testi (Tape Adhesion), kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak, bantın çekilmesi şeklinde yapılır ve yapışma özelliği yüzeyden kopan film miktarı ile belirlenir[101-105].

II.5.2.4. Gerilme- Şekil Değişirme Testleri

Gerilme-şekil değişirme(Stress-Strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test, boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır [106].

Uygulanan germe gerilimi (tensile stres) belirli bir alana dik olarak uygulanan germe kuvveti (tensile force) olup aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{II.23})$$

Burada;

σ = Germe gerilimini (tensile Stres),

F = Germe kuvvetini,

A_0 = Orijinal alanı

gösterir.

Germe kuvveti, örnek kopana kadar arttırıldığında, gerilme-şekil değiştirmenin en yüksek olduğu değer, kopma dayanıklılığını (ultimate tensile strenght = nihai mukavemet) verir.

$$\sigma = \frac{F_1}{A_1} \quad (\text{II.24})$$

Burada;

σ = Kopma dayanıklılığını,

F = Kopma anındaki kuvveti,

A_0 = Kopma anındaki kesit alanını,

gösterir.

Germe sırasında numunenin kesitindeki değişmelerin belirlenmesi güç olduğundan genellikle başlangıçtaki kesit alanı kullanılarak kopma dayanıklılığı hesaplanır.

Germe ile şekil değiştirme (ϵ_1 , strain) ise, örnekte kuvvetin uygulanma yönünde L_0 ’ dan L_1 ’ e kadar bir uzama olduğu zaman aşağıdaki bağıntıdan bulunmaktadır.

$$\epsilon_1 = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \quad (\text{II.25})$$

Kopmadaki uzama (ultimate elongation), yukarıdaki bağıntıda L_1 yerine, örneğin koptuğu andaki uzunluğu (L) konularak hesaplanmakta olup genellikle, % olarak ifade edilmektedir.

Germe-şekil değiştirme (stres-strain) bilgileri verilirken uygulanan gerilimin hızının belirtilmesi gerekir. Çünkü filmin uzaması gerilme hızı ile ters, dayanıklılığı ise doğru orantılıdır.

Hooke kuralına göre, ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup bu sabit orana “Young modülü” denir [107].

Polimerik malzemelerde, Young modülü, gerilme,şekil değiştirme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir [108].

$$\text{Young modülü} = \sigma_L / \epsilon_L \quad (\text{II.26})$$

Burada;

σ_L = L noktasındaki gerilmeyi,

ϵ_L = L noktasındaki uzamayı,

gösterir.

Polimerlerin mekanik özellikleri, yükün uygulama hızı, sıcaklık, şekil değiştirme miktarı (strain), gibi test koşullarına bağlıdır. Bu nedenle mekanik özelliklere göre; camsı katı, viskoz sıvı gibi sınıflandırmak kolay değildir.

II.5.3. UV Işınları ile Hazırlanan Koruyucu Kaplamaların Avantajları

1. % 100 reaktif bileşenlerden (solvent yok) oluştuğu için çevre kirliliği en alt düzeydedir.
2. Sertleşme işlemi çok kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplamaların kalınlığında değişiklik göstermez.
3. Elde edilen filmler, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri yüksektir.
4. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda, sertleşme olayı genellikle radikal mekanizma üzerinden ilerler. Polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde enbüyük boyutlarına ulaşır. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleştirilir (Proses oranı ~ 2 m/s) [68,72,82,88,89,94,99].

5. Düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır ($T < 50^{\circ}\text{C}$).
6. Düşük enerji tüketimi vardır.
7. Daha küçük alanlarda ve daha az donanım ile çalışılır, donanımın bakımı ve kullanımı kolaydır[68,72,82,88,89,94,99].
8. Uygulamada çözücü açığa çıkmadığından solvent buharlarında olduğu gibi açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması ya da yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu nedenle toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.

II.5.4. UV Işınları ile Hazırlanan Koruyucu Kaplamaların Sorunları

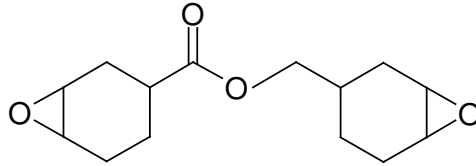
1. Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları ile sertleştirilmesinde güçlüklereden olmaktadır[63,72,83].
2. Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta çeşitli sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Örneğin kullanılan reaktif çözücünün fazlasının kullanılması durumunda elde edilecek kaplamanın özelliklerinde olumsuz gelişmeler gözlenmektedir[72,83, 88].
3. Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile mekanik dayanımı zayıf olan filmler elde edilebilmektedir[63,72,83,88].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

CYRACURE UV-6107:



Dow Chemical Company' den temin edildi. Madde herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

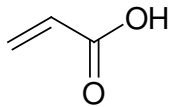
Kapalı formülü: $C_{14}H_{20}O_4$

Molekül ağırlığı: 252 g/mol

Epoksi grup içeriği: 131-140 mmol/kg

Yoğunluğu: 1.175g/ml

Akrilik Asit:



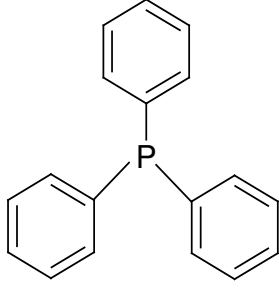
Henkel Firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_3H_4O_2$

Molekül ağırlığı: 72 g/mol

Yoğunluğu: 1,05 g/mL

Trifenil Fosfin:



Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

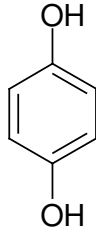
Kapalı formülü: $(C_6H_5)_3P$

Molekül ağırlığı: 262.3

Saflığı: % 97

Yoğunluğu: 1.1 g/cm³

Hidrokinon:

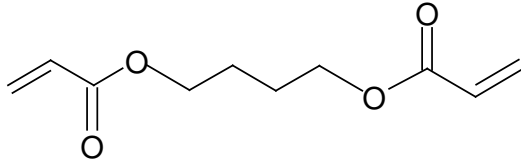


Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_6H_6O_2$

Molekül ağırlığı: 110.11

Hekzan Diol Di Akrilat (HDDA):



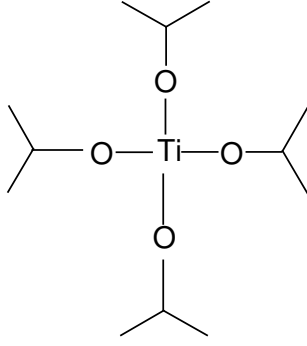
AGI Corporation firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{12}H_{18}O_4$

Molekül ağırlığı: 226.27 g/mol

Viskozite (25°C): 5 ~ 10 cps

Titanyum(IV) İzopropoksi:



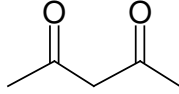
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$

Molekül ağırlığı: 284.23 g/mol

Yoğunluğu: 0.963g/mL

Asetil Aseton:



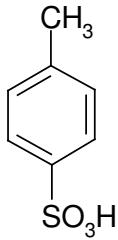
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

Molekül ağırlığı: 57g/mol

Yoğunluğu: : 0.975 g/mL

Paratoluen Sülfonik Asit



Fluka tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

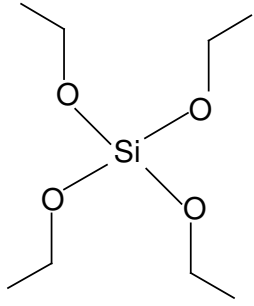
Kapalı formülü: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Molekül ağırlığı: 190,22g/mol

Saflığı: %98

Yoğunluğu: : 0.975 g/mL

Tetra Etoksisilan



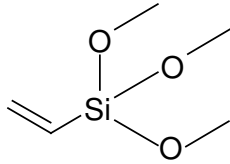
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: C₈H₂₀O₄Si

Molekül ağırlığı: 208.33

Yoğunluğu : 0.94 g/mL

Vinil Trimetoksisilan:



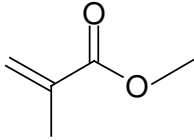
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: C₅H₁₂O₃Si

Molekül ağırlığı: 148.23g/mol

Yoğunluğu : 0.972 g/mL

Metil Metakrilat



Henkel firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

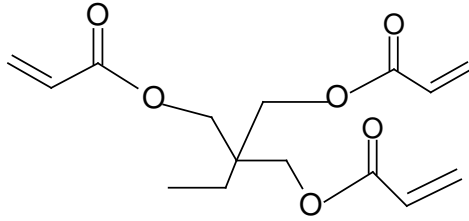
Kapalı formülü: C₅H₈O₂

Molekül ağırlığı: 100.11g/mol

Yoğunluğu : 0.94 g/mL

Trimetilolpropan Triakrilat (Photomer® 4006 F)

Cognis firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.



Kapalı formülü: $C_{15}H_{20}O_6$

Molekül ağırlığı: 296 g/mol

Viskozite (25°C): 100 mp.a.s

Yoğunluğu : 1.108 g/cm³

BYK331

BYK Chemie tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

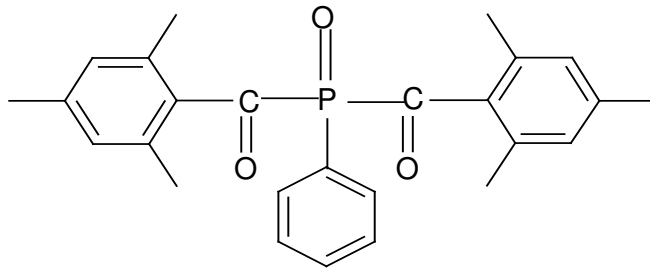
Kapalı formülü: $C_{15}H_{20}O_6$

Molekül ağırlığı: 296 g/mol

Yoğunluğu : 1.108 g/cm³

Radikalik Fotobaşlatıcılar:

Irgacure 819(Fosfin oksit, fenil bis (2,4,6-trimetil benzoil))

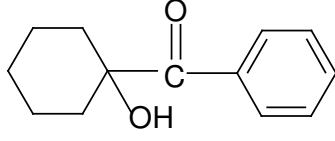


Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{26}H_{20}O_3P$

Molekül ağırlığı: 400.3 g/mol

Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton):



Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{13}H_{16}O_2$

Molekül ağırlığı: 204 g/mol

Kullanılan Çözücüler:

Deneyisel çalışmaların çeşitli aşamalarında değişik amaçlarla teknik saflıkta metanol, aseton, etanol gibi çözücüler hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

III.2. KULLANILAN ALETLER

FT-IR Spektrofotometre:

Shimadzu 8300 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

UV Lambası:

Kuvars camdan, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının spektral dağılımına yakın ışık verebilen Osram firmasına ait Ultrawit 300 markalı, 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinesi:

Pleksiglass levhalar üzerine uygulanan UV-ışınlarına karşı duyarlı kaplamaların sertleştirilmesi EMA Endüstriyel Makine San. Ve Tic. Ltd. Şti. yapımı laboratuar tipi UV kurutma makinesi ile gerçekleştirildi. Makinenin özellikleri:

UV-Lamba: Orta basınçlı civa ark lambası, 120W/cm güç.

Reflektör: Özel dizayn edilmiş parabolik alüminyum reflektör.

Kontrol Paneli: Lamba saatmetre, güç artırıcı, kontrol butonları ve konveyör hızı artırıcı.

Lamba Gücü: 3,3 KW Giriş Voltajı: 3 faz, 380 Volt, 50 Hz Soğutma: Hava

Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA):

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemesinin termo-oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla, Netzsch STA 409 CD markalı TGA cihazı kullanılmıştır.

Sarkaç Sertlik Cihazı (Pendulum Hardness Tester):

BYK Gardner Pendulum Hardness Tester Sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

Polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla **Zwick Rolle** markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Çekme hızı 3 mm/dak olarak ayarlandı.

Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter):

BYK-Gardner (Micro-TRI) parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak 20° ve 60° geometrilerdeki parlaklıklar ölçülmüştür.

Çapraz-Kesme Yapışma Testi Cihazı(Cross-cut Adhension Tester):

Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit tester marka çapraz-kesme yapışma testi cihazı kullanılmıştır.

UV Spektrofotometre Cihazı:

Shimadzu 6010 marka UV spektrofotometre cihazı kullanıldı

Pleksiglas Plakalar:

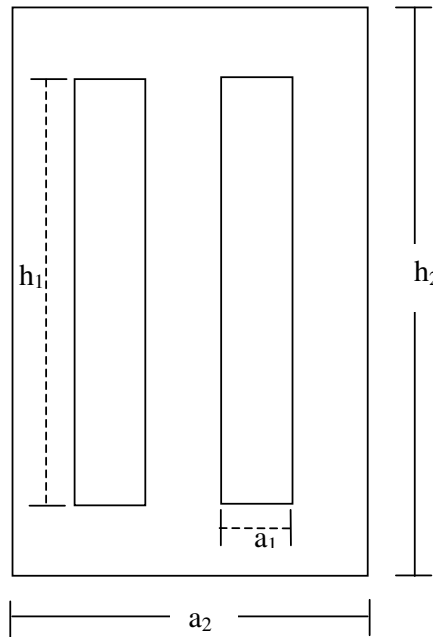
Sol-jel yöntemiyle çözelti formunda hazırlanan organik-inorganik hibrit kaplama formülasyonları pleksiglas plakalar üzerine kaplandı. Bu amaçla, Birleşik Akirlik Sanayii'nden temin edilen bu pleksiglas levhalar 75 mm × 100 mm × 2 mm boyutlarında kesildi. Kullanım öncesi oluşabilecek herhangi bir aşınmanın olmaması için Pleksiglas levhalar üretici firma tarafından geçici koruyucu polyester film ile kaplanmıştır.

Aplikatörler:

Hazırlanan kaplama formülasyonları Pleksiglas plakalar üzerine istenilen kalınlıkta ve homojen olarak uygulayabilmek amacıyla aplikatör kullanıldı. Çapı 70 mm ve uzunluğu 300 mm olan çelik bir çubuk üzerine sarılmış ve özel alaşımlı ince tellerden meydana gelmiştir. İstenilen film kalınlığına göre 15 μ , 30 μ , 40 μ , 50 μ , 60 μ ' luk aplikatörler kullanılmaktadır. Sol-jel kaplamalarının yayılmasında 30 μ ' luk aplikatör kullanıldı.

Cam Kalıp:

Şekil III.1.' de görülen cam kalıp 80 mm $\times$ 50 mm $\times$ 4 mm ebatlarında ki bir cam üzerindeki bölmeler 60 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm boyutlarında olacak şekilde dizayn edilmiş ve HF ile camı aşındırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bölmelerin yüzeyi çeşitli mekanik aşındırma teknikleri kullanılarak pürüzsüz hale getirilmiştir.



$$\begin{aligned} h_1 &= 60 \text{ mm} & h_2 &= 80 \text{ mm} \\ a_1 &= 10 \text{ mm} & a_2 &= 50 \text{ mm} \end{aligned}$$

Şekil III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Cam Kalıp

III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

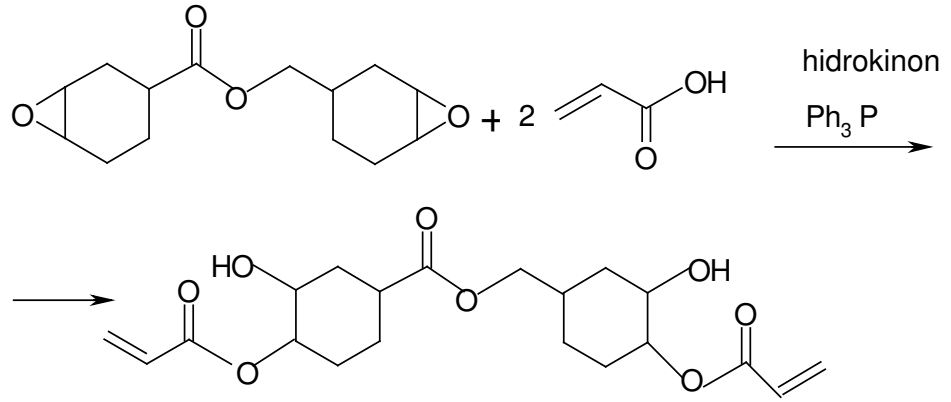
Bu çalışmanın ilk aşamasında siklo alifatik bazlı epoksi reçine ve akrilik asitten yola çıkarak, UV ışınlarına duyarlı akrilik fonksiyonel grup içeren oligomer sentezlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, TEOS ve titanyum (IV) izopropoksiden çıkılarak hazırlanan sol-jel çözeltileri değişik oranlarda karıştırılarak farklı formülasyonlar hazırlandı.

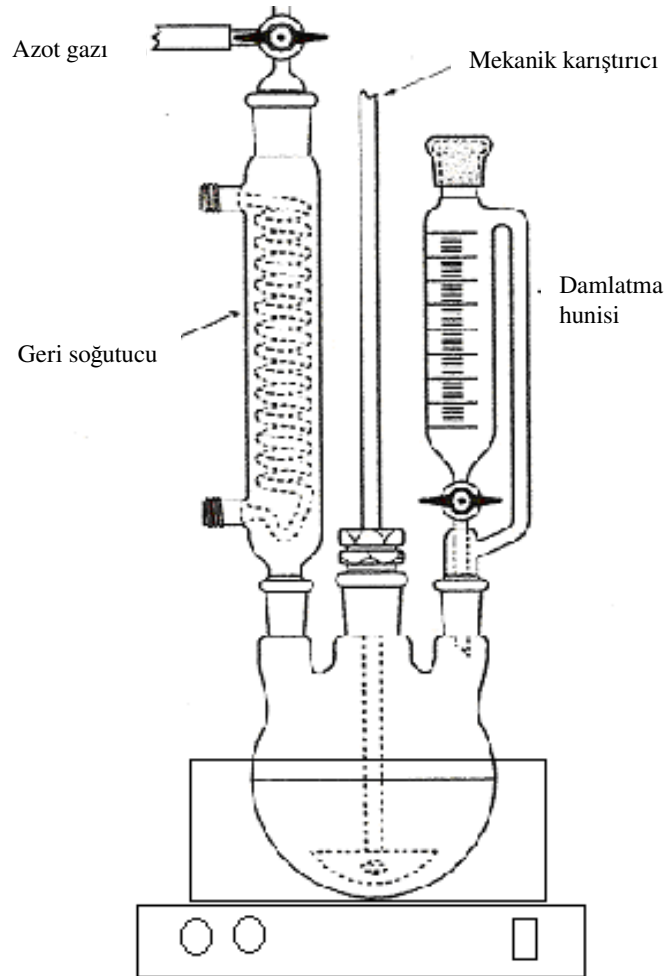
Son aşamada ise, akrilik oligomer ve sol jel karışımlarından, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılar kullanılarak çeşitli kompozisyonlarda organik-inorganik hibrit kaplama materyalleri hazırlandı.

III.3.1. Epoksi Akrilat Sentezi

Geri soğutucu, damlatma hunisi, mekanik karıştırıcı ve gaz girişi ile donatılmış 250 mL'lik 3 boyunlu bir balona; 40 g UVR-6107, 0.4g Ph₃P ve 0.1g hidrokinon yüklendi ve homojen bir karışım sağlanana kadar karıştırıldı. Çevreden gelen ışınların etkisiyle başlayabilecek istenmeyen fotopolimerizasyonu önlemek amacıyla düzenek alüminyum folyo ile sarıldı. Reaksiyon sıcaklığı 35°C ye ulaşıncı 19.2 ml akrilik asit, damlatma hunisi yardımıyla yaklaşık 1 saat içinde ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 75°e kadar çıkarıldı ve 1 saat bu sıcaklıkta reaksiyona devam edildi. Reaksiyona FT-IR spektrumunda beklenen pikler gözlemlenene kadar devam edildi. Reaksiyon sonunda balon yağ banyosundan çıkarılarak, 50°C'ye kadar soğumaya bırakıldı ve viskoziteyi ayarlamak amacı ile içerisine ürünün kütlesinin yaklaşık %13'ü oranında hekzandioldiakrilat (HDDA) (reaktif çözücüsü) eklendi. Mekanik karıştırıcı yardımıyla iyice karıştırılan epoksiakrilat oligomeri koyu renkli bir cam kavanozun içine alınarak ağzı sıkıca kapatıldı ve buzdolabında, karanlıkta muhafaza edildi. Sentez düzeneği Şekil III.2'de ve sentezle ilgili reaksiyon yürüyüşü Denklem III.1.'de gösterilmiştir.



(III. 1)



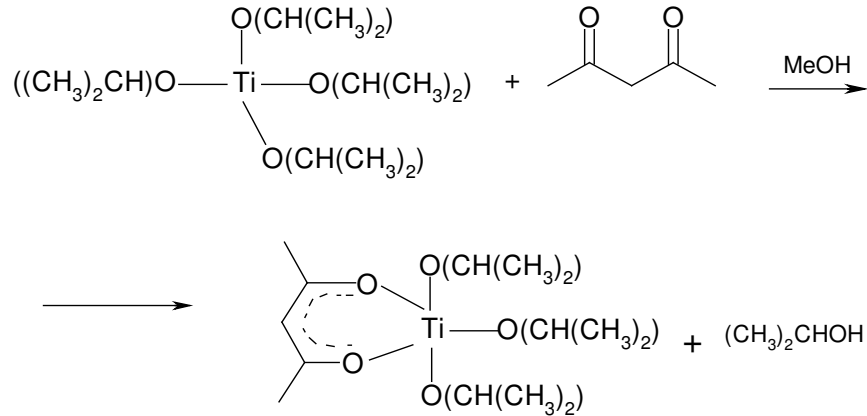
Şekil III.2. Oligomer Sentez Düzeneği

III. 3.2 Sol Jel Karışımlarının Hazırlanması

Çalışmanın ikinci basamağında, Titanyum(IV)izopropoksit ve TEOS kullanılarak iki çeşit sol jel karışımı hazırlandı. Ancak Ti-alkoksit bileşiklerinin, reaktivitelerinin Si-alkoksit bileşiklerinden daha yüksek olmasından dolayı kolaylıkla hidroliz olurlar. Bu nedenle de bu tür reaktif bileşiklerin kompleksleri hazırlanarak hidroliz reaktiviteleri azaltıldı. Bu amaçla, Titan(IV)izopropoksitin asetilaseton(AcAc) kompleks çözeltisi oluşturulup ardından hidroliz işlemi gerçekleştirildi, TEOS ise doğrudan hidroliz edilerek kullanıldı. Elde edilen sol-jel ürünleri değişik oranlarda karıştırılarak 6 farklı kompozisyon hazırlandı

III. 3.2.1 Ti- Acac Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması

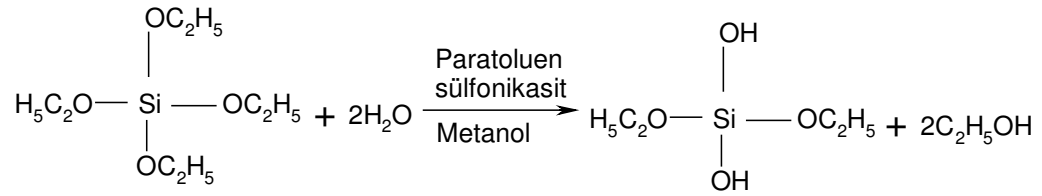
Şekil III.2' deki gibi azot girişi, geri soğutucu, damlatma hunisi ve manyetik karıştırıcıyla donatılmış üç boyunlu 100 ml'lik cam balon, olası nemi uzaklaştırmak amacıyla bek alevi yardımıyla azot gazı akışı altında 15 dakika kurutuldu. Alüminyum folyo ile sarılmış sisteme sırasıyla, 12 ml MeOH, 5.2ml AcAc yüklendi. 14.7 ml $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, damlatma hunisinden 45 dakika içinde ilave edildi. Oluşan sarı renkli çözelti oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldıktan sonra, koyu renkli bir cam kavanozun içine alınarak ağzı sıkıca kapatıldı ve buzdolabında karanlıkta muhafaza edildi. Sentez ile ilgili reaksiyonun mekanizması Denklem III.2.' de gösterilmiştir.



(III.2)

II. 3.2.3. TEOS Hidrolizi

Alüminyum folyo ile sarılmış ve içinde manyetik karıştırıcı bulunan cam bir şişeye 4.33 g su, 3.85g MeOH ve 25g TEOS ilave edildi. Karışım, pH 2 olana kadar paratoluen sülfonikası (0.16 g) ilave yapıldıktan sonra oda sıcaklığında 10 saat karıştırılarak, hidroliz edildi.



(III.4)

III.3.2.4. Si/Ti Karışımlarının Hazırlanması

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen Titanyum ve Silisyum içeren sol jel ürünleri aşağıdaki Tabloda verilen kütle oranlarında karıştırılarak 6 farklı kompozisyon hazırlandı.

Tablo III. 1. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan sol-jel karışımlarındaki siller ve miktarları

Si içeren sol-jel miktarı/ titan içeren sol-jel miktarı (g/g)	Si içeren sol-jel miktarı(g)	Ti içeren sol-jel miktarı(g)
1/0	6 g	-
3/1	4.5 g	1.5 g
2/1	4 g	2 g
1/1	3 g	3 g
1/3	1.5 g	4.5 g
0/1	-	6 g

III.3.3. UV Işınları ile Sertleşebilen Film Örneklerinin Hazırlanması

Sentezlenen sikloalifatik epoksi akrilat oligomerine, ticari Photomer®4006-F oligomeri (trimetilolpropantriakrilat) (TMPTA), vinilsilan, metil metakrilat, ıslatıcı, fotobaşlatıcı (Irgacure 819 ya da Irgacure 184) Tablo.III.2’de verilen miktarlarda ilave edilerek 5 g’ lık standart formülasyonlar hazırlandı. Daha sonra, yukarıda hazırlanan 6 farklı sol karışımının her birinden %10, %20, %30 ve %40 oranlarında Tablo III.2 de verilen miktarlarda standart karışımlar ilave edilerek 25 farklı organik-inorganik hibrit kaplama malzemesi hazırlandı.

Tablo III. 2. Organik-İnorganik Hibrit Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Standart Çözelti (5 g)							
Epoksi akrilat reçine	Viniltri metoksisilan (%2)	Photomer 4006F (%2)	Metil Metakrilat (%2)	BYK (ıslatıcı)	Fotobaşlatıcı (% 3)	Sol jel miktarı	Sol karışım yüzdesi (%)
4.53 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.02 g	0.15 g	0	0
4.53 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.02 g	0.15 g	0.5	10
4.53 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.02 g	0.15 g	1	20
4.53 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.02 g	0.15 g	1.5	30
4.53 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.02 g	0.15 g	2	40

III.3.4. Polimerik Filmlerin Hazırlanması

Hazırlanan örneklerden farklı test uygulamaları için çeşitli polimerik filmler elde edildi. Bunlar;

1. IRGACURE 184 içeren formülasyonların, pleksiglas plakalar üzerine uygulanıp UV ışınları ile sertleştirilmesiyle elde edilen polimerik kaplamalar.
2. IRGACURE 819 içeren formülasyonların, cam kalıp içinde UV ışınları ile sertleştirilmesiyle oluşturulan serbest film örnekleri.
3. IRGACURE 819 içeren formülasyonların, polyester film arasında UV ışınları ile sertleştirilmesiyle hazırlanan serbest filmler.

III.3.3.1 Pleksiglas Plakalar Üzerine Uygulanan Kaplamaların Hazırlanması

Pleksiglas plakanın üzerindeki PE geçici koruyucu kaplama filmi ayrılarak, aseton ile ıslatılmış, elyaf bırakmayan temiz bir bezle, üzerine yapışmış olan toz zerreciklerinden arındırıldı ve düzgün bir yüzeye konuldu. Hazırlanan örneklerden 1–1,5 g plaka üzerine dökülerek 30 μ 'luk aplikatör sabit hızla plakanın bir ucundan diğer ucuna tek hamlede çekilerek yüzeyin yaş filmle kaplanması sağlandı. Hazırlanan yaş filmle kaplı plaka, konveyör hızı 2m/dakika, lambanın enerjisi 13,2 amper olarak ayarlanmış UV makinesinden 7 kez geçirilerek sertleştirildi.

III. 3.3.2. Serbest Filmlerin Hazırlanması

Serbest film örneklerinin hazırlanması sırasında IRGACURE 184 kullanıldığında, Ti-acac kompleksinin ve IRGACURE 184'ün ışığı hemen hemen aynı dalga boyunda absorplamasından dolayı UV ile sertleştirme işleminde sorunlar yaşanmıştır. Bu yüzden ışığı daha farklı dalgaboylarında (295 nm, 370 nm) absorplayabilen IRGACURE 819 kullanılmıtır.

1. Cam Kalıp İçinde UV ile Serleştirilerek Hazırlanan Serbest Filmler:

Hazırlanan örneklerden yaklaşık 1- 1.5 g alınarak asetonla temizlenmiş Şekil III.1 de gösterilen cam kalıba döküldü. Elde edilecek filmin cama yapışmasını önlemek amacıyla 0.1 mm kalınlığındaki saydam teflon film kalıbı örtecek şekilde kalıp üstüne yayıldı. En üste cam plaka yerleştirilerek UV ışığı altında , lambadan 15 cm. uzakta 3 dakika sürede sertleştirildi. Elde edilen filmler, kalıptan çıkarıldıktan sonra, kenarlarında oluşan pürüzler “0” numara su zımparası yardımıyla temizlendi.

2. Polyester Film Arasında UV ile Serleştirilerek Hazırlanan Serbest Filmler:

Hazırlanan örneklerden yaklaşık 0.5 g alınarak, cam bir plakanın üzerinde, polyester film arasına ince bir film halinde yayıldı. Polyester filmin üstü tekrar bir cam plaka ile kapatılarak, UV ışığı altında ve lambadan 15 cm uzakta 2 dakika sertleştirildi. Yukarıda elde edilen filmler karakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere kaldırıldı.

III. 3.4. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler

Kaplanmış plakalara, parlaklık testi ASTM D523–80, yapışma testi ASTM D3359–78, pendulum sertlik testi DIN 53157’ye göre Bölüm III.2.’ de belirtilen aletler kullanılarak yapıldı.

III. 3.5. Serbest Filmlere Uygulanan Testler

III.3.5.1. Gerilme Şekil Değiştirme Testleri:

Hazırlanan serbest film örneklerinin kalınlıkları mikrometre ile, dört değişik noktadan ölçülerek ortalaması alındı. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlandı. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 3 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme testine kopma anına kadar devam edildi. Her bir örnek için 5 mekanik test uygulandı ve bunların ortalaması alındı. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ASTM metoduna göre ve oda sıcaklığında yapıldı. Kopma mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve young modülü sonuçları tablo halinde düzenlendi.

III. 3.5.2. Jel Tayini:

Hazırlanmış olan serbest filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak Soxhlet cihazındaki kartuşa yerleştirildi ve 4 saat aseton ile ekstraksiyon uygulandı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10^{-1} mmHg, 35°C) 24 saat kurutuldu ve bu sürenin sonunda tartıldı. Kalan kısım (%) jel fraksiyonu olarak hesaplandı.

III. 3.5.3. Su Absorpsiyon Testi:

Her bir formülasyondan üçer örnek tartılarak, içinde destile su bulunan beherlerde 24 saat oda sıcaklığında bekletildi ve bu sürenin sonunda örnekler tekrar tartılarak ne kadar su çekmiş oldukları hesaplandı.

III.3 5.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış serbest hibrit filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını tespit etmek amacıyla, NETZSCH markalı STA 409 CD model TGA cihazı kullanılmıştır. Termogramlar azot atmosferi altında 10°C/dak ısıtma hızıyla, 20°C’den 750°C’ ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir.

III.3.5.4. Işık Absorpsiyonu:

Polyester arasında hazırlanan serbest filmlerden 1cm boyunda 5cm eninde parçalar kesilerek 20-800nm aralığındaki transmittans değerleri karşılaştırıldı.

BÖLÜM IV

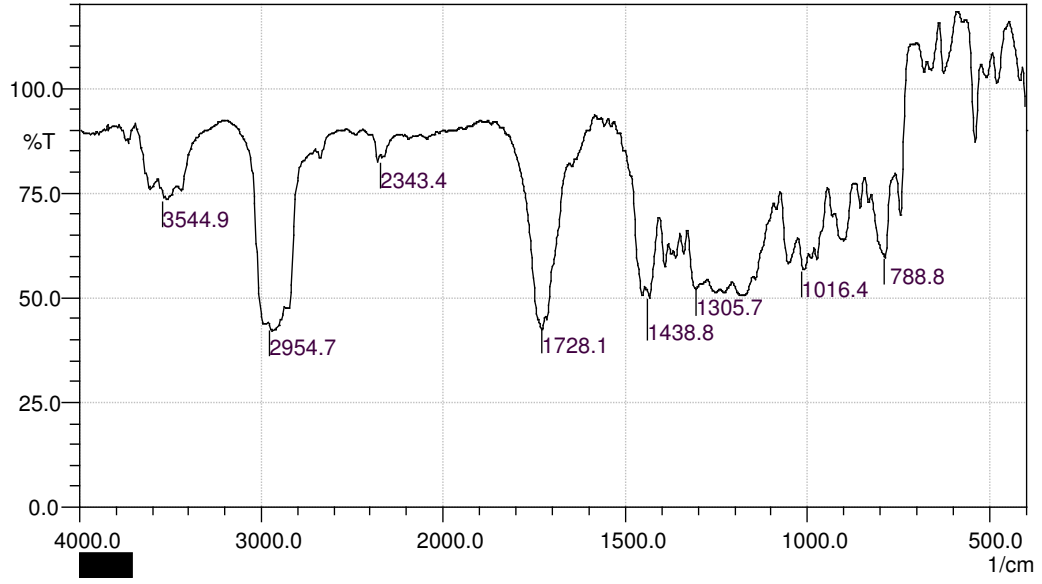
SONUÇLAR

IV.1. SİKLOALİFATİK EPOKSİ AKRİLAT OLİGOMERİNİN KARAKTERİZASYONU

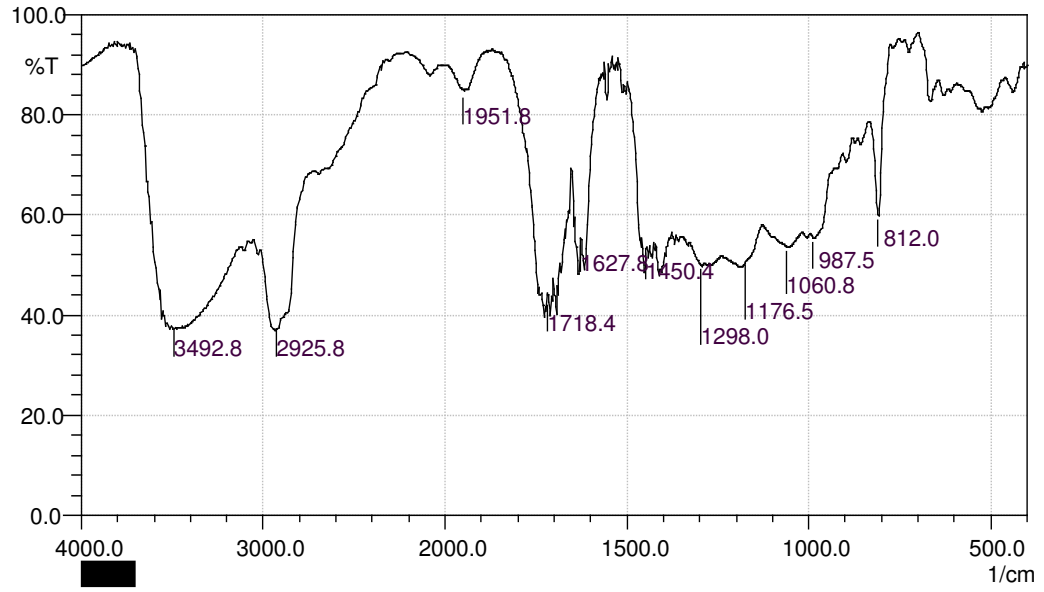
Bölüm III.3.1. de anlatılan yöntemle göre sentezlenen sikloalifatik epoksi akrilat oligomerinin yapı aydınlatması FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapıldı. Reaksiyonun yürüyüşü denklem III.1’de görülmektedir.

Yapılan çalışmada, epoksi oligomerin ve bu oligomerin akrilik asitle modifiye edilmesi sonucu oluşan epoksi akrilat reçinesinin FT-IR spektrumları alınarak karşılaştırıldı. Şekil IV.1 ve Şekil IV.2 incelendiğinde;

Epoksi oligomerinin oksiran halkasının akrilik asitle açılması sonucu elde edilen epoksi akrilat reçinesinde; $3200-3600\text{cm}^{-1}$ ’de geniş OH pikinin, 1718cm^{-1} de akrilat grubunun konjuge ester pikinin, $1610-1650\text{cm}^{-1}$ C=C pikinin gözlenmesi ve 1250 cm^{-1} ‘de epoksi gruplarına ait C-O pikin yok olması sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



Şekil IV.1. CYRACURE UV-6107'nin IR Spektrumu



Şekil IV.2. Sikloalifatik Epoksi Akrilat Oligomerinin IR Spektrumu

IV.2. ÇİFT BAĞLARIN DÖNÜŞÜMÜNÜN GERÇEK ZAMANLI FT-IR ANALİZİ İLE İNCELENMESİ (REAL TIME FT-IR)

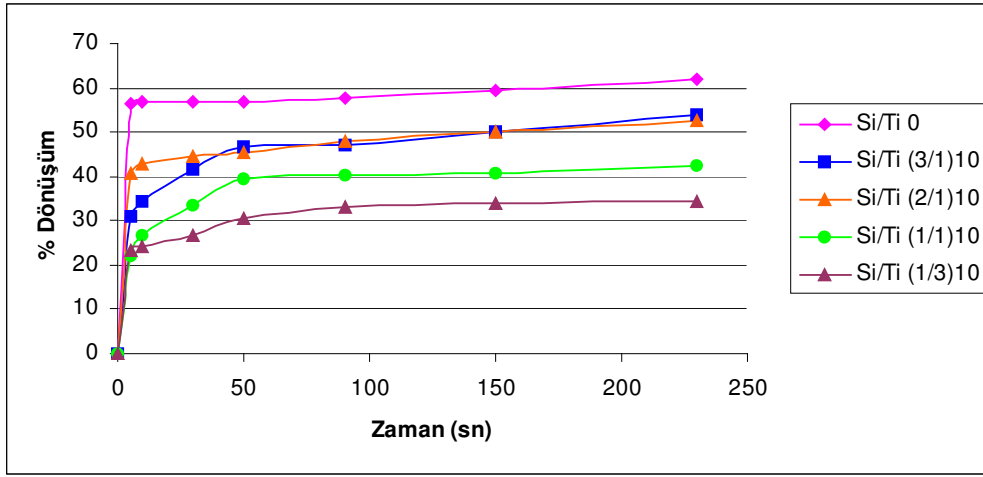
Yapılan bu çalışmada, hazırlana epoksi akrilat hibrit kaplama formülasyonlarında polimerizasyon yürüyüşü FT-IR spektroskopisi yöntemiyle izlendi. Belirli sürelerde (0-230s) UV ışığına tutulan örneklerin çift bağlarında (C=C) meydana gelen dönüşüm, 1633cm^{-1} pikinin bu süreler sonunda okunan absorbans değerlerinin aşağıdaki formülde yerine konmasıyla hesaplandı.

$$\% \text{Dönüşüm} = \frac{A_o - A_n}{A_o}$$

Bu çalışmada;

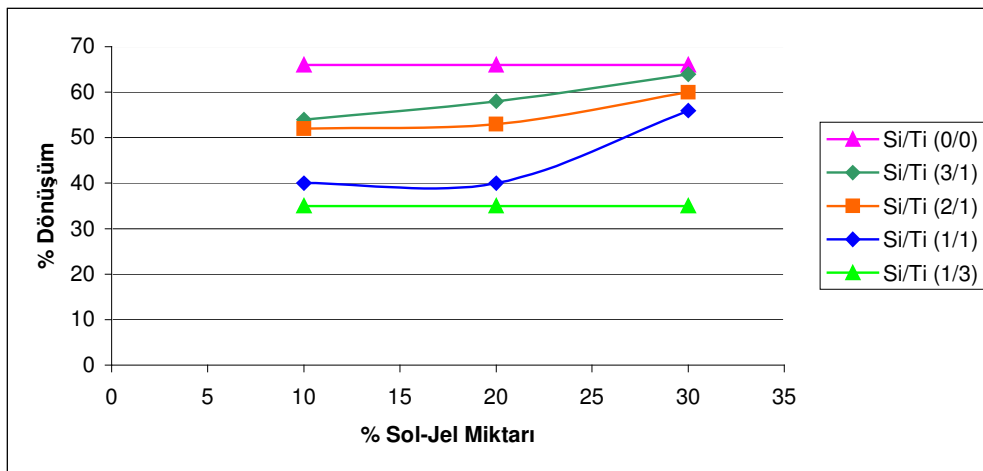
1. Farklı Si/Ti oranlarında hazırlanan formülasyonların %10'luk örneklerinin ve Si-Ti içermeyen kontrol örneğinin zamana bağlı dönüşümleri hesaplandı. Kontrol örneğine sol-jel karışımının eklenmesiyle ve eklenen Si/Ti içerikli sol-jel karışımındaki Ti miktarının artmasıyla yüzde dönüşümün azaldığı belirlenmiştir (Şekil IV.3).

Bu test sırasında fotobaşlatıcı olarak IRGACURE 184 kullanılmıştır. Bu fotobaşlatıcı UV-VIS bölgede 246,280,333 nm de absorpsiyon piklerinin olduğu ürün katoloğunda verilmektedir. Diğer taraftan Ti-acac kompleksinin de UV- VIS bölgede 235, 325 nm aralığında absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. Dolayısıyla Sol-jel karışımındaki Ti oranının artmasıyla Ti-Acac kompleksi, ışığı yüzeye yakın bölgede absorplayıp iç kısımlara geçmesini engelleyerek polimerizasyonda dönüşümün düşük oranlarda(%) olmasına neden olmuştur.



Şekil IV.3. UV- Işınlaması ile Doymamış Grupların Zamana Bağlı Değişimi

2. Hazırlanan farklı sol-jel karışımlarının, epoksi akrilat reçine içindeki %'lerinin artmasıyla, çift bağların dönüşümünün nasıl değiştiği incelendi. Sonuç olarak, sol-jel %'sinin artmasıyla ilk %10 ve %20'lik serilerde fazla bir değişiklik gözlenmezken %30'luk ve Si miktarının yüksek olduğu gruplarda dönüşümün %10-28 arttığı gözlemlendi.



Şekil IV.4. Sol-Jel Mikarına Bağlı % Dönüşüm

IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMA MALZEMESİNİN KARAKTERİZASYONU

UV ışınları ile sertleştirilmiş polimerik filmlerle kaplı pleksiglas plakalara uygulanan sertlik, parlaklık, yapışma testlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

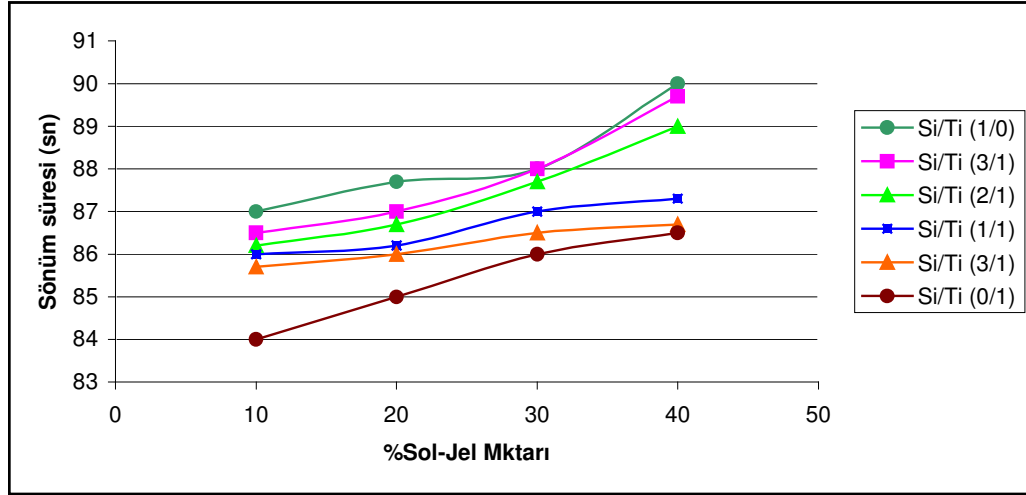
IV.3.1. Sertlik Testi

Sarkaç (pendulum) yöntemi ile yapılan sertlik ölçümü deneyinde, pleksiglas test plakası üzerinde sallanan sarkacın salınımının sönmesi için geçen zaman saniye (s) olarak ölçülerek, deney sonuçları Tablo IV.1.' de gösterilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Şekil IV.1'de grafik olarak düzenlenerek incelenmiştir.

Kontrol örneği olarak, sol jel içermeyen epoksi akrilat oligomeriyle kaplı pleksiglas levha üzerinde sertlik ölçümleri yapılmış ve sonuç 77 könig sertliği olarak bulunmuştur. Elde edilen bu veriler doğrultusunda Si/Ti içerikli sol jel karışımındaki silisyum miktarının ve sol-jel %'sinin artmasıyla birlikte sarkacın sönmesi için geçen zamanın arttığı tespit edilmiştir.

Tablo IV.1. % Sol-Jel Miktarına Bağlı Sarkaç Sönüm Süresi

Sol-Jel Miktarı(%)	Si/Ti (1/0)	Si/Ti (3/1)	Si/Ti (2/1)	Si/Ti (1/1)	Si/Ti (1/3)	Si/Ti (0/1)
%10	87	86.5	86.2	86	85.7	84
%20	87.7	87	86.7	86.2	86	85
%30	88	88	87.7	87	86.5	86
%40	90	89.7	89	87.25	86.7	86.5



Şekil IV.5. % Sol-Jel Miktarına Bağlı Sönüm Süresi Değişimi

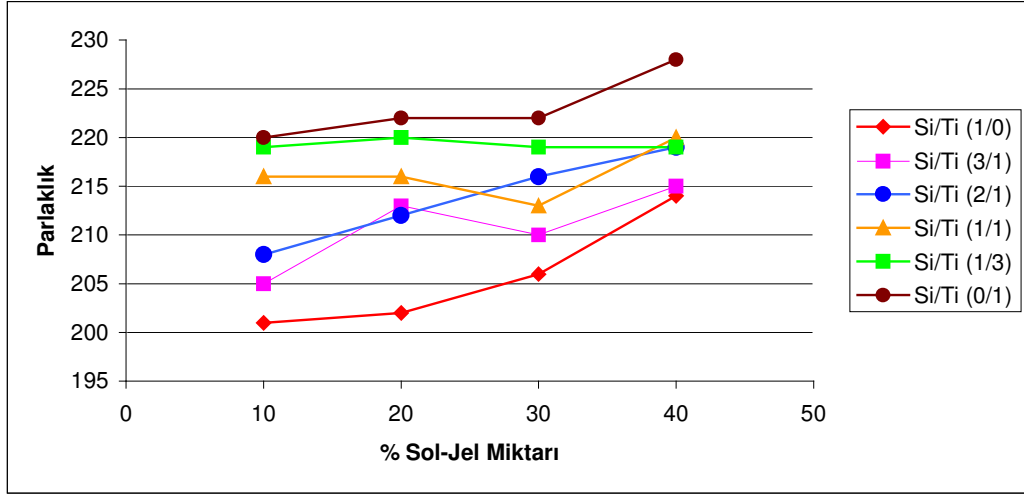
IV.3.2. Parlaklık Testi

Kaplanmış yüzeyin parlaklığı, 20°, 60° açılarla ölçülerek Si/Ti oranına ve sol-jel içeriğine bağlı parlaklık grafikleri aşağıda verilmiştir.

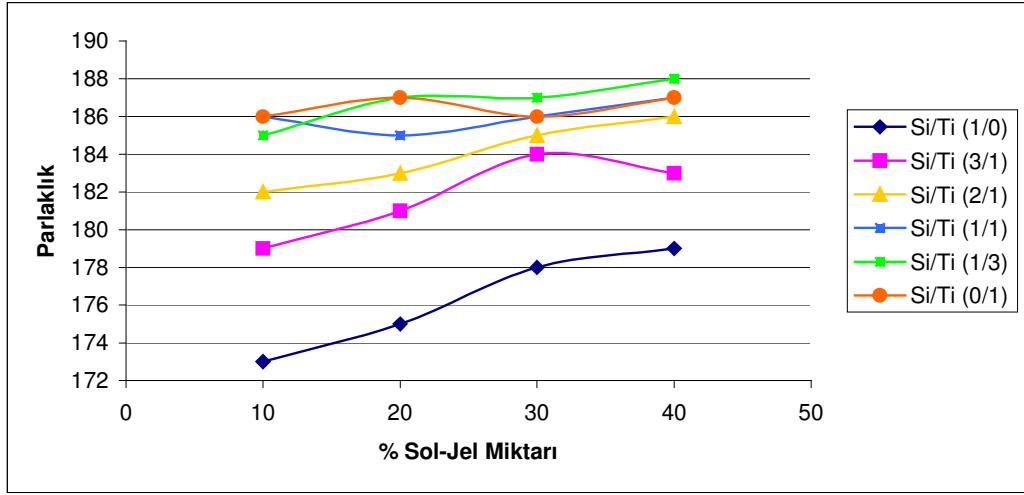
Sol jel içermeyen örneğin parlaklığı 20°'de 178 ve 60°'de 160 olduğundan Si/Ti karışımındaki Ti oranını artması ve sol-jel ilavesiyle parlaklığın arttığı tespit edilmiştir.

Tablo IV.2. % Sol-Jel Miktarına Bağlı Parlaklık Değerleri

Sol-Jel Miktarı (%)		Si/Ti (1/0)	Si/Ti (3/1)	Si/Ti (2/1)	Si/Ti (1/1)	Si/Ti (1/3)	Si/Ti (0/1)
%10	20°	201	205	208	216	219	220
	60°	171	171	184	186	185	186
%20	20°	202	213	212	216	220	222
	60°	170	181	185	185	187	187
%30	20°	206	210	216	213	219	222
	60°	173	184	185	186	187	186
%40	20°	214	215	219	220	219	228
	60°	179	183	186	187	188	187



Şekil IV. 6. 20° de %Sol-Jel Miktarına Bağlı Parlaklık



Şekil IV.7. 60° de %Sol-Jel Miktarına Bağlı Parlaklık

IV.3.3. Yapışma Testi

Kaplanmış plaka yüzeyine # şeklinde 1 mm kesme aralıklı paraleller çizilip ,yapışma durumu köşelerdeki sökülme derecelerine göre belirlenerek Tablo IV.3 düzenlendi.

Yapılan bu test sonucunda organik-inorganik hibrit kaplama malzemesinin pleksiglas yüzeyine iyi yapıştığı tespit edilmiştir.

Aşağıda Şekil.IV.13'te verilen yapışma dereceleri;

0 = Köşelerde sökölme hiç yok.

1= Köşelerde %5 oranında sökülme var.

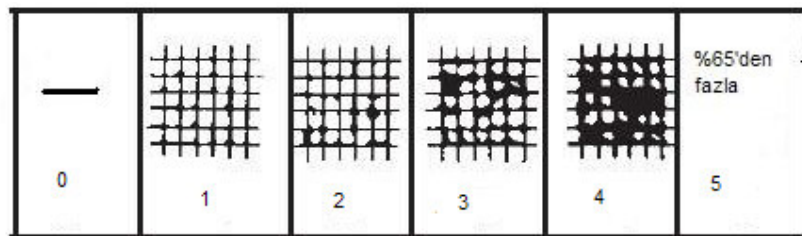
2= Köşelerde %5-%15 oranında sökülme var.

3=Köşelerde %15-%35 oranında sökülme var.

4=Sökülme %35-%65 orainda.

5=Sökülme %65'den çok.

Şeklinde açıklanmaktadır.



Şekil IV. 8. Yapışma dereceleri

Tablo IV. 3. % Sol-Jel Miktarına Bağlı Yapışma Dereceleri

Sol-Jel Miktarı(%)	Si/Ti (1/0)	Si/Ti (3/1)	Si/Ti (2/1)	Si/Ti (1/1)	Si/Ti (1/3)	Si/Ti (0/1)
%10	0	0	1	1	1	1
%20	0	1	0	0	0	0
%30	0	1	1	0	0	1
%40	0	0	0	0	1	0

IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

IV.4.1. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değişirme Testleri

IRGACURE 819 içeren formülasyonlardan, cam kalıplarda 60x10x1 mm boyutlarında hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri ile belirlenmiştir. Yapılan bu ölçümlerin sonunda kopma mukavemeti , yüzde uzama değerleri ve Young modülüne ilişkin veriler Tablo IV.4.-7.'deki gibi düzenlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan organik-inorganik hibrit kaplamalarda eklenen sol-jel karışımındaki Si oranının artmasıyla; kopma mukavemeti, Young modülü, % kopma uzama değerlerinin yükseldiği ve bu doğrultuda da ürünün sertlik ve tokluk kazandığı anlaşılmıştır.

Sol-jel karışımı içindeki Ti oranının artmasıyla da malzemenin kopma mukavemeti biraz düşerken , % kopma uzama artmaktadır. Bu durum, hazırlanan serbest filmlerde IRGACURE 819 kullanılmasına rağmen, bu dalgaboyu aralığının da özellikle Ti oranının çok yoğun olduğu formülasyonlarda yeterli gelmeyip, Ti-acac kompleksinin UV ışınlarını filmin iç kısmına geçirmemesi, dolayısıyla da bu bölgelerde polimerizasyonun bir miktar engellemesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo IV.4. Si/Ti (1/0) Formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değişirme Sonuçları

	Young Modülü (Mpa)	Y(Akma) (Mpa)	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Kopma Uzama (%)
Si/Ti(0/0)	460	-	11	2,5
Si/Ti(1/0) %10	381	13	15,6	76,5
Si/Ti(1/0) %20	365	12	14,9	72,8
Si/Ti(1/0) %30	350	13,5	14,5	81
Si/Ti(1/0) %40	417	14,9	12,3	72

Tablo IV.5. Si/Ti (3/1) Formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değişirme Sonuçları

	Young Modülü (Mpa)	Y(Akma) (Mpa)	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Kopma Uzama (%)
Si/Ti(0/0)	460		11	2,5
Si/Ti(3/1) %10	281	12,5	14,4	40
Si/Ti(3/1) %20	306	14	14,3	32
Si/Ti(3/1) %30	286	14,7	13,8	24
Si/Ti(3/1) %40	352	13,1	12,9	15,5

Tablo IV.6. Si/Ti (2/1) Formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları

	Young Modülü (Mpa)	Y(Akma) (Mpa)	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Kopma Uzama (%)
Si/Ti(0/0)	460		11	2,5
Si/Ti(2/1) %10	341	14,2	13,7	24,8
Si/Ti(2/1) %20	294	-	11,5	7,5
Si/Ti(2/1) %30	256	11	10,5	21
Si/Ti(2/1) %40	218	-	11,2	6,9

Tablo IV.7. Si/Ti (1/1) Formülasyonlarının % Sol-Jel Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları

	Young Modülü (Mpa)	Y(Akma) (Mpa)	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Kopma Uzama (%)
Si/Ti(0/0)	460		11	2,5
Si/Ti(1/1) %10	337	10	9,3	20
Si/Ti(1/1) %20	223	-	7,9	6,7
Si/Ti(1/1) %30	183	-	7,8	7,4
Si/Ti(1/1) %40	135	-	5,9	8,5

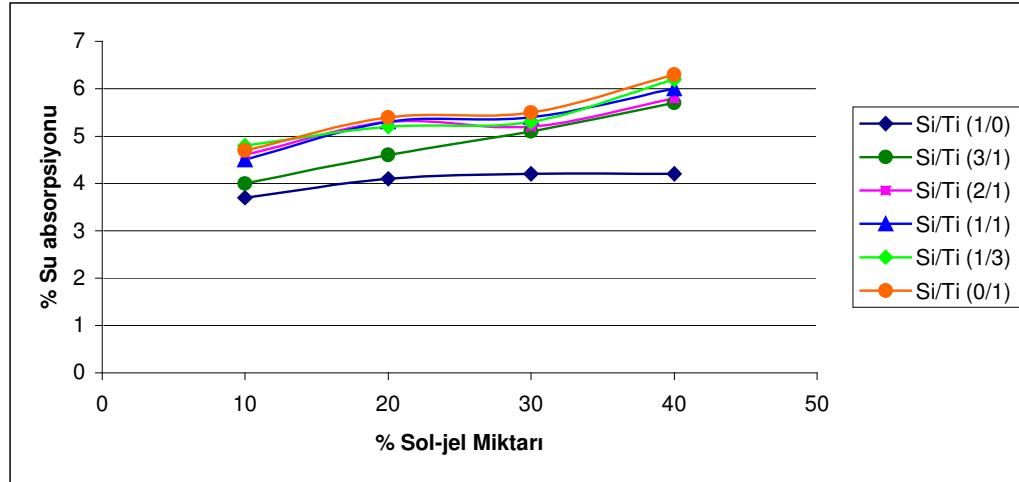
IV.4.2. Su Absorpsiyon Testi

Her bir formülasyondan üçer örnek tartılarak, içinde destile su bulunan beherlerde 24 saat oda sıcaklığında bekletildi ve bu sürenin sonunda örnekler tekrar tartılarak ne kadar su çekmiş oldukları hesaplandı.

Reçinenin su çekme oranı %1,1 olduğundan sol jel eklenmesiyle ve de eklenen sol jel karışımındaki Ti miktarının artmasıyla su çekme miktarının arttığı gözlemlendi.

Tablo IV.8. % Sol-Jel Miktarına Bağlı % Su Absorpsiyonu Sonuçları

Sol-Jel Miktarı(%)	Si/Ti (1/0)	Si/Ti (3/1)	Si/Ti (2/1)	Si/Ti (1/1)	Si/Ti (1/3)	Si/Ti (0/1)
%10	3,7	4	4,6	4,5	4,8	4,7
%20	4,1	4,6	5,3	5,3	5,2	5,4
%30	4,2	5,1	5,2	5,4	5,3	5,5
%40	4,2	5,7	5,8	6	6,2	6,3



Şekil.IV.9. % Sol-Jel Miktarına Bağlı % Su Absorpsiyonu

IV.4.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Organik-inorganik hibrit kaplama malzemelerinin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla yapılan termogravimetrik analiz sonuçları Şekil IV.10-22’ de görülmektedir. Termogramlardan elde edilen sonuçlar Tablo IV.9.-11’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan epoksi akrilat reçinesine sol-jel ilavesiyle yüksek sıcaklıklardaki dayanımının artırıldığı gözlenmiştir.

Tablo IV.9. Si/Ti(1/0) Formülasyonlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

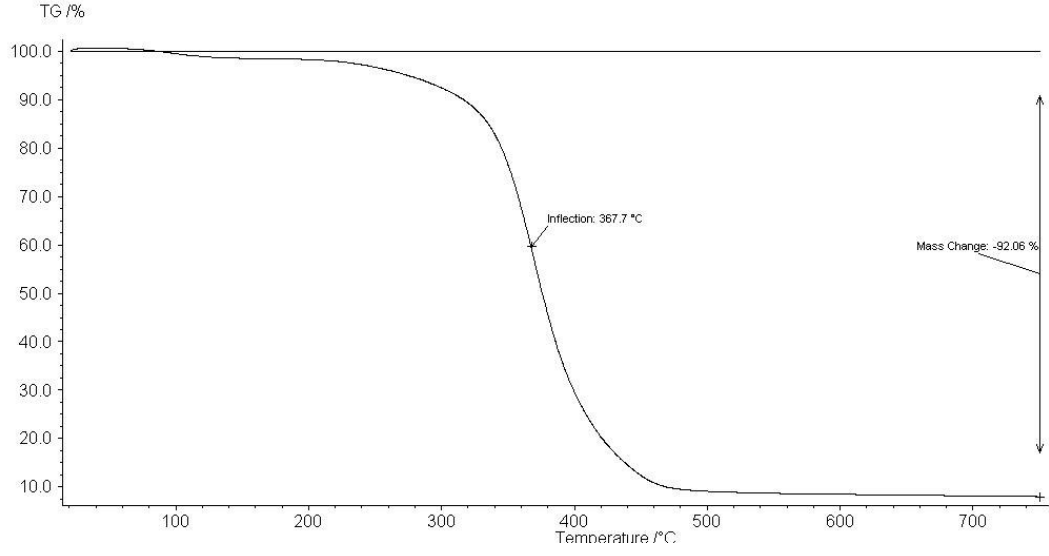
	%5 Kütle Kaybı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
Si/Ti (0/0)	280	368	7,9
Si/Ti (1/0)%10	299	372	13,1
Si/Ti (1/0)%20	289	372	14,6
Si/Ti (1/0)%30	220	373	13,7
Si/Ti (1/0)%40	394	374	27,1

Tablo IV.10. Si/Ti(1/1) Formülasyonlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

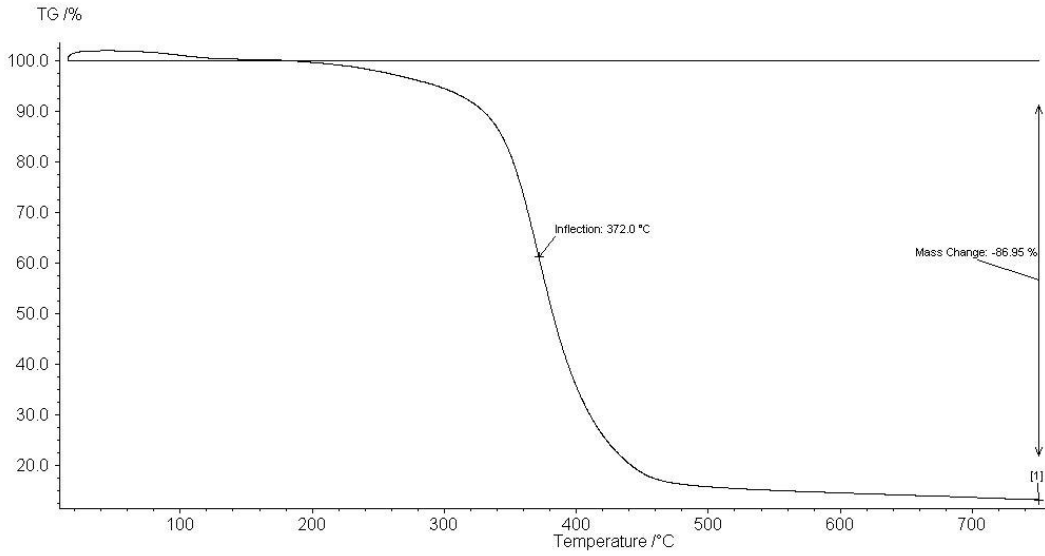
	%5 Kütle Kaybı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
Si/Ti (0/0)	280	368	7,9
Si/Ti (1/1)%10	251	365	14,3
Si/Ti (1/1)%20	286	368	23,4
Si/Ti (1/1)%30	211	366	23,4
Si/Ti (1/1)%40	214	360	23,1

Tablo IV.11. Si/Ti(0/1) Formülasyonlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

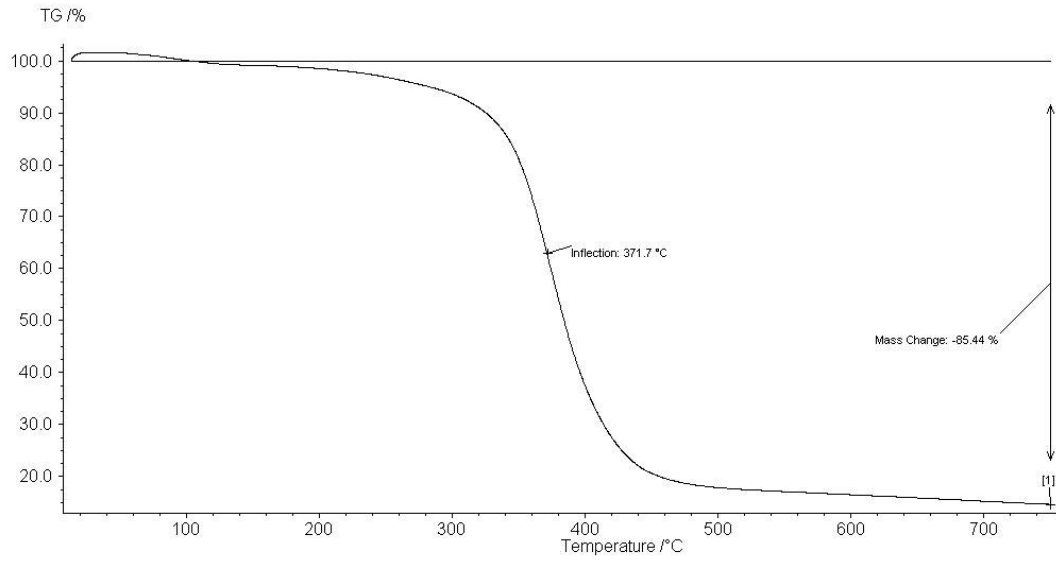
	%5 Kütle Kaybı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
Si/Ti (0/0)	280	368	7,9
Si/Ti (0/1)%10	209	364	12,3
Si/Ti (0/1)%20	206	359	21
Si/Ti (0/1)%30	203	355	21,6
Si/Ti (0/1)%40	222	356	24,9



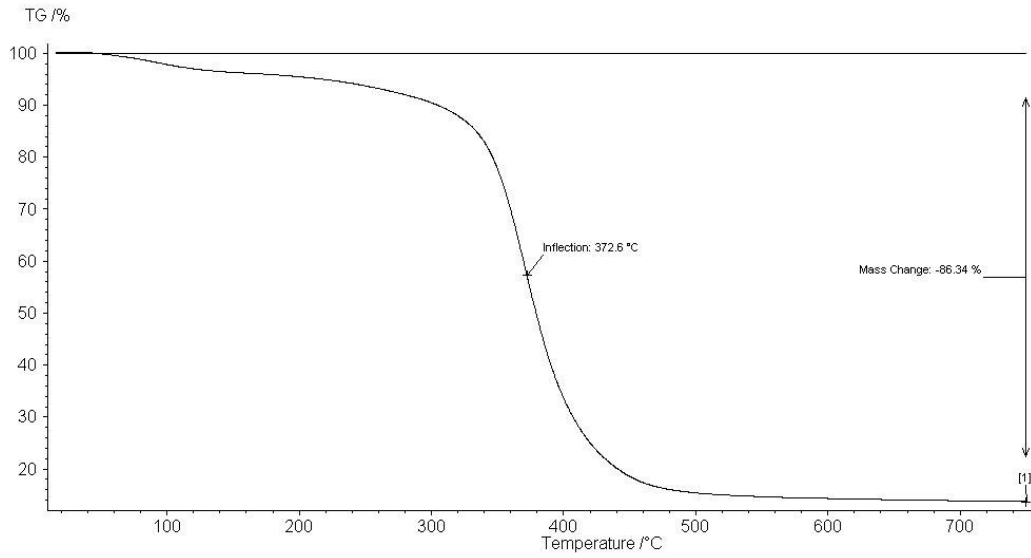
Şekil IV.10 Si/Ti(0/0) Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



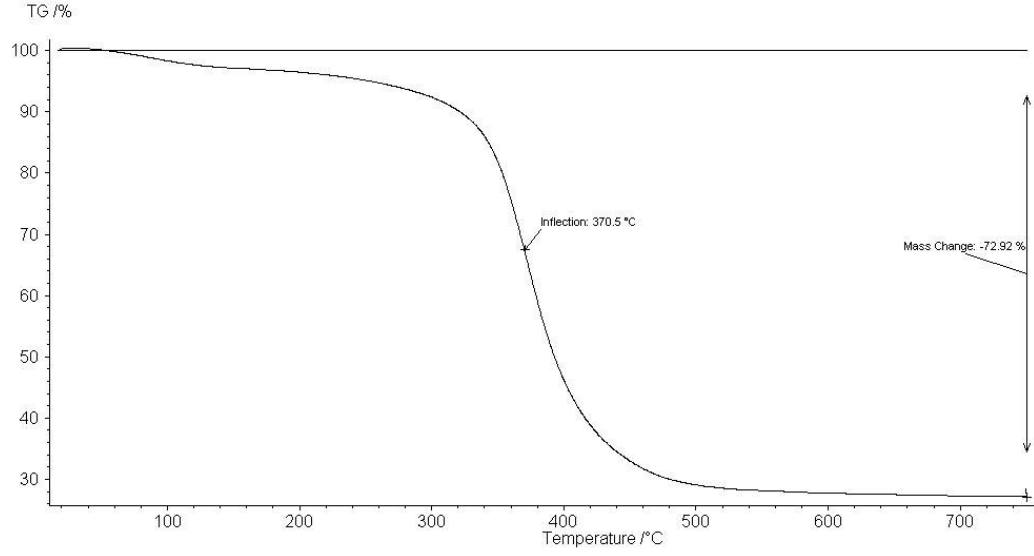
Şekil IV.11 Si/Ti(1/0) %10 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



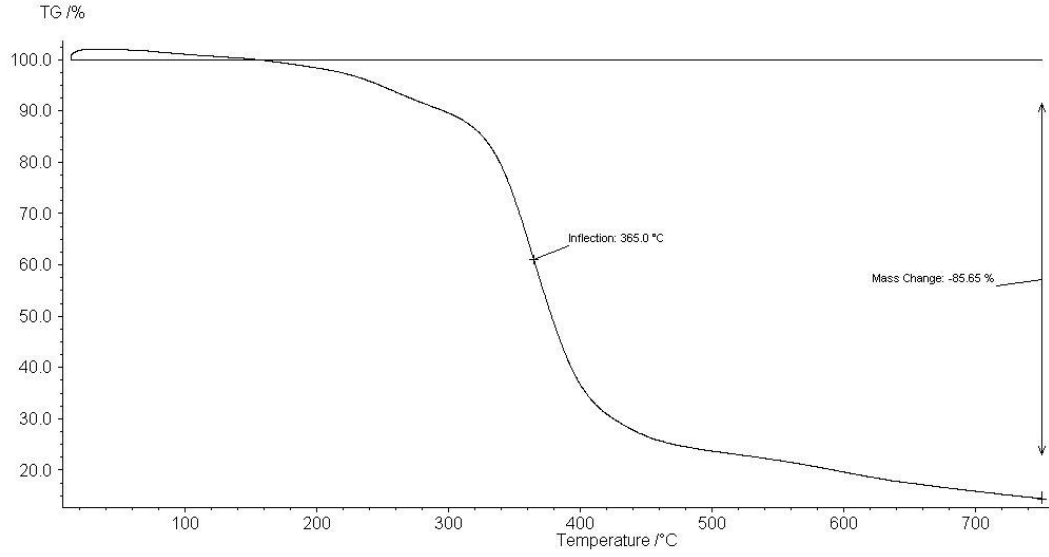
Şekil IV.12 Si/Ti(1/0) %20 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



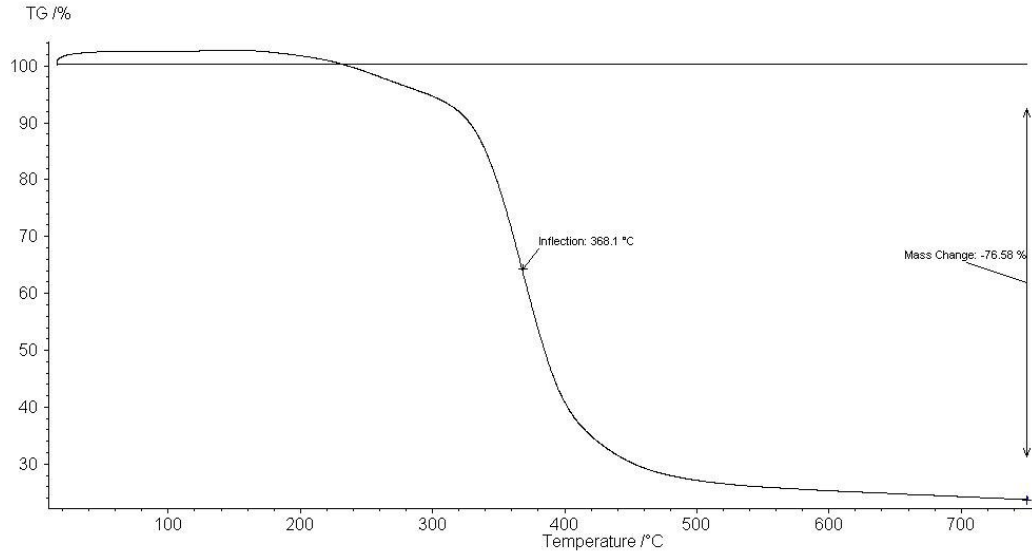
Şekil IV.13 Si/Ti(1/0) %30 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



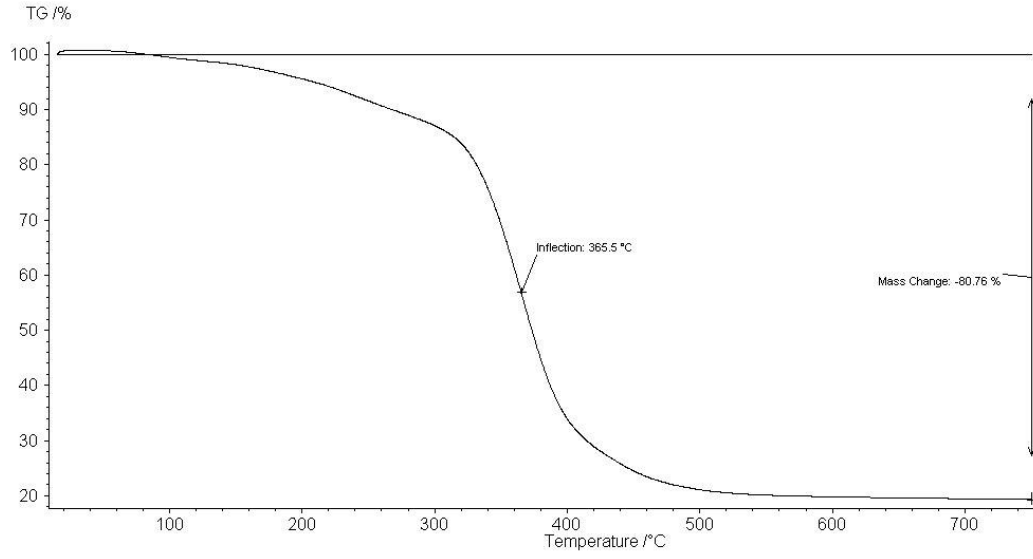
Şekil IV.14 Si/Ti(1/0) %40 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



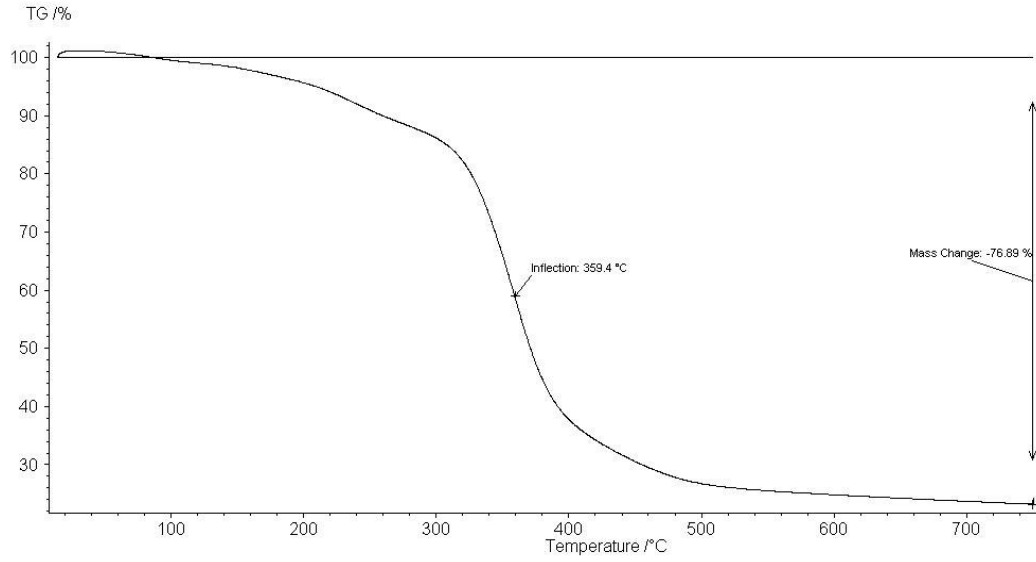
Şekil IV.15 Si/Ti(1/1) %10 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



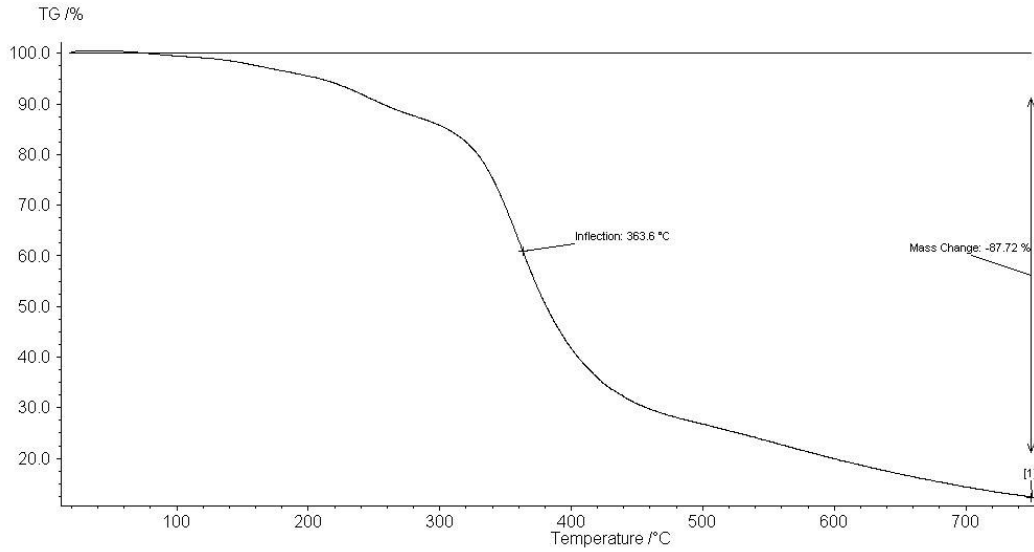
Şekil IV.16 Si/Ti(1/1) %20 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



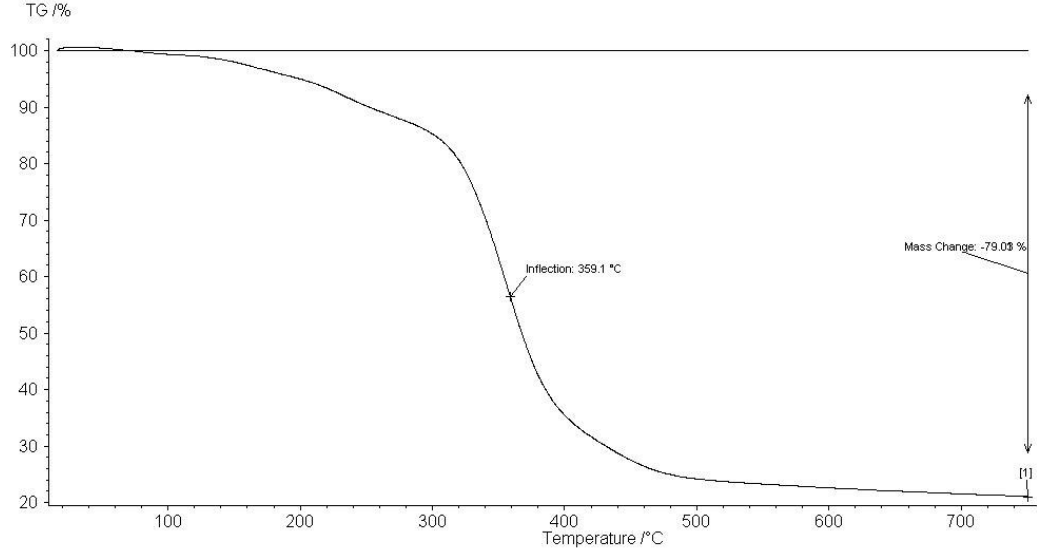
Şekil IV.17 Si/Ti(1/1) %30 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



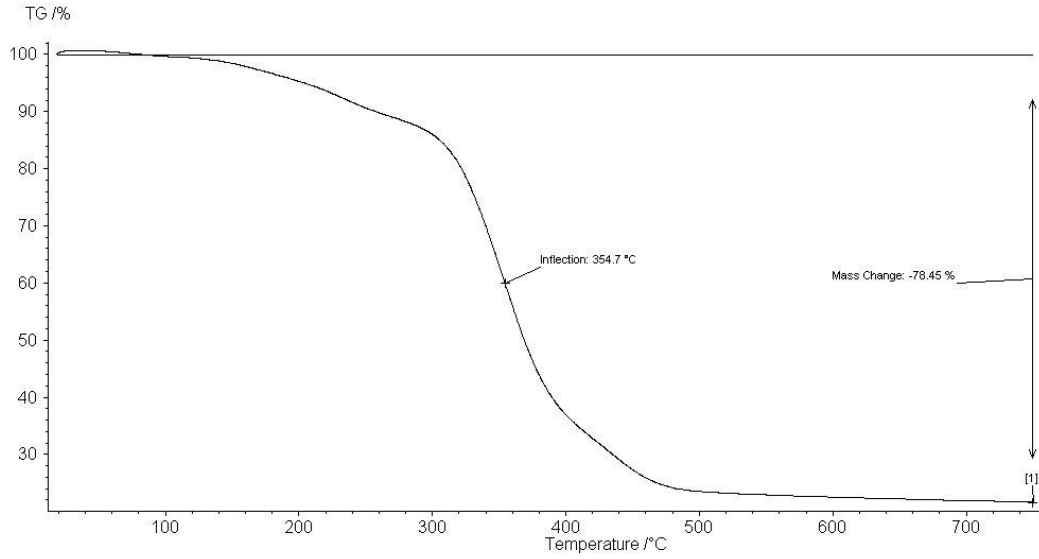
Şekil IV.18 Si/Ti(1/1) %40 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



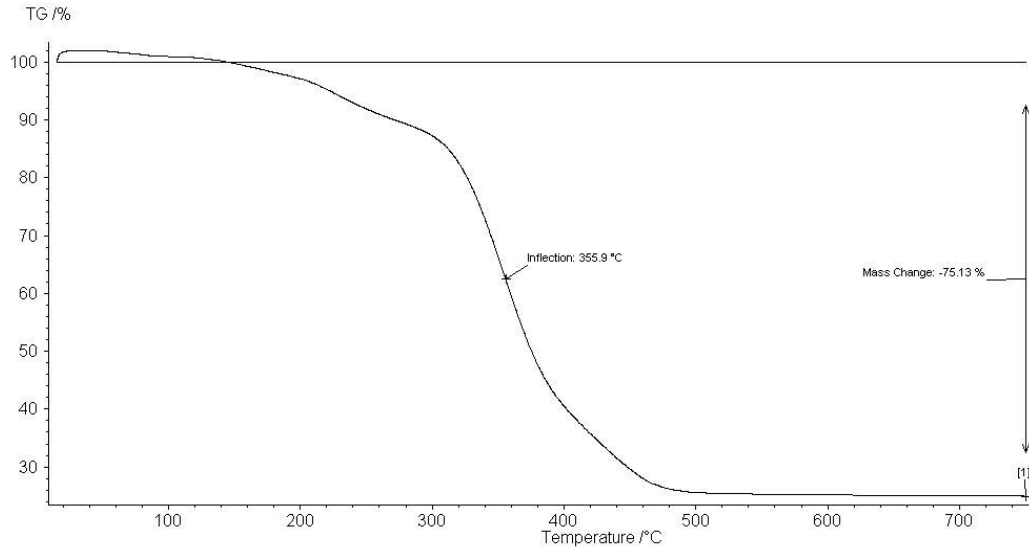
Şekil IV.19 Si/Ti(0/1) %10 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



Şekil IV.20 Si/Ti(0/1) %20 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



Şekil IV.21 Si/Ti(0/1) %30 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu



Şekil IV.22 Si/Ti(0/1) %34 Formülasyonunun TGA Analiz Sonucu

IV. 4.4. Jel Tayini

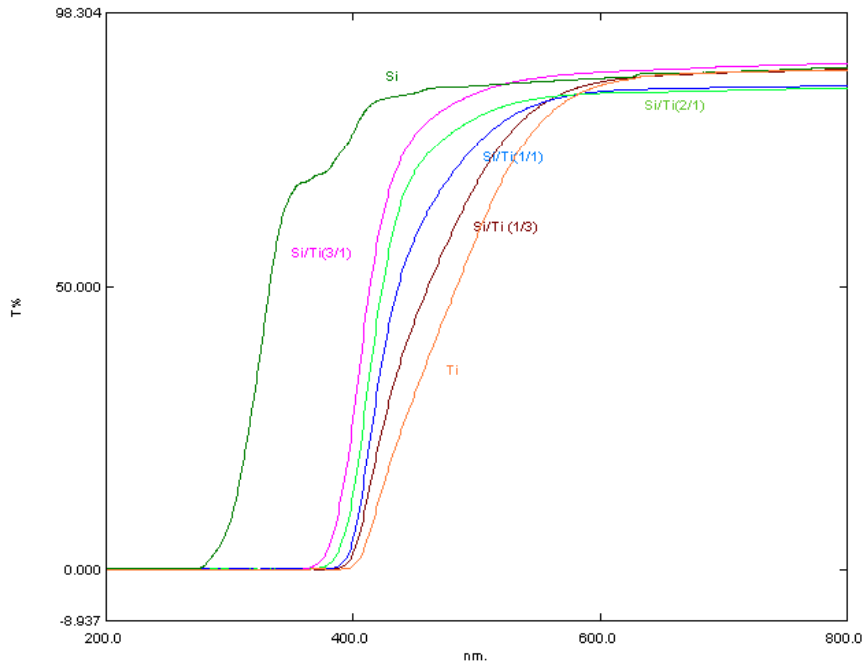
Hazırlanan serbest filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak Soxhlet cihazındaki kartuşa yerleştirildi ve 4 saat aseton ile ekstraksiyon uygulandı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10^{-1} mmHg, 35°C) 24 saat kurutuldu ve bu sürenin sonunda tartıldı. Kalan kısım (%) jel fraksiyonu olarak hesaplandı. Yapılan analiz sonucu sol jel içermeyen epoksi akrilat reçinesinin jel fraksiyonunun %99 olduğu belirlendi. % jel fraksiyonu sonuçları Tablo IV.12’de verilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda sol jel ilavesiyle malzemenin jel fraksiyonunun biraz azaldığı gözlemlendi.

Tablo IV.12 % Sol-Jel Miktarına Bağlı % Jel Fraksiyonu Sonuçları

Sol-jel Miktarı (%)	Si/Ti(1/0)	Si/Ti(3/1)	Si/Ti(2/1)	Si/Ti (1/1)	Si/Ti (1/3)	Si/Ti (0/1)
%10	99	97	97	97	95	94
%20	99	97	96	94	94	93
%30	99	96	95	94	94	93
%40	98	95	93	93	92	92

IV. 4.5. Işık Geçirgenlik Analizi

Polyester film arasında hazırlanarak UV ile sertleştirildikten sonra 1cm x5cm boyutlarında kesilerek hazırlanan serbest filmlerin transmittans değerleri UV spektroskopi cihazı ile belirlenerek Şekil.IV.23’ deki grafiğe ulaşıldı. Elde edilen bu sonuçlardan Si/Ti içerikli sol jel karışımı içindeki Ti miktarının artmasıyla, hazırlanan filmlerden geçebilen ışığın dalgaboyunun görünür bölgeye kaydığı dolayısıyla da UV ışınlarının geçemediği gözlemlendi.



Şekil IV.23. Si/Ti Oranının Değişimine Bağlı UV-VIS Spektrumu

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada epoksi akrilat ,epoksi oligomer (UVR-6107) ve akrilik asitten çıkılarak sentezlenmiştir. Yapı aydınlatılması FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Epoksi oligomerinin oksiran halkasının akrilik asitle açılması sonucu elde edilen epoksi akrilat reçinesinde; $3200-3600\text{cm}^{-1}$ de geniş OH pikinin, 1718cm^{-1} de akrilat grubunun konjuge ester pikinin, $1610-1650\text{cm}^{-1}$ C=C pikinin gözlenmesi ve 1250cm^{-1} 'de epoksi gruplarına ait C-O pikin yok olması sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlamıştır.

Yapılan bu çalışmada, hazırlana epoksi akrilat hibrit kaplama malzemelerinin polimerizasyon yürüyüşü FT-IR spektroskopisi yöntemiyle izlenmiştir. Belirli sürelerde (0-230s) UV ışığına tutulan örneklerin çift bağlarında (C=C) meydana gelen dönüşüm, 1633cm^{-1} pikinin absorbans değerlerinin değişiminden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan kontrol örneğine sol-jel karışımının eklenmesiyle ve de eklenen Si/Ti içerikli sol-jel karışımındaki Ti mikarının artmasıyla yüzde dönüşümün azaldığı belirlenmiştir.

Bu testler için hazırlanan formülasyonlarda fotobaşlatıcı olarak IRGACURE 184 kullanılmıştır. Bu fotobaşlatıcı UV-VIS bölgede $246,280,333\text{ nm}$ de absorpsiyon piklerinin olduğu ürün katoloğunda verilmektedir. Diğer taraftan Ti-acac kompleksinin de UV- VIS bölgede $235, 325\text{ nm}$ aralığında absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. Dolayısıyla Sol-jel karışımındaki Ti oranının artmasıyla Ti-Acac kompleksi, ışığı yüzeye yakın bölgede absorplayıp iç kısımlara geçmesini engelleyerek polimerizasyonda dönüşümün düşük oranlarda(%) olmasına neden olmuştur.

Ayrıca, Ross H. Hill'in çalışmasında gösterildiği gibi, Ti-acac kompleksi UV ışınlarının etkisiyle parçalanarak α - β doymamış keton (3-penten-2-on) ve TiO_2 'e dönüşebilmektedir[109]. Bu durumda, oluşan α - β doymamış keton grubunun sahip olduğu çift bağ nedeniyle, sol-jel karışımındaki Ti oranı arttıkça, formülasyon içindeki çift bağ miktarı da artacağından % dönüşüm olduğundan daha da azmış gibi görülmüştür.

Daha sonra yapılan çalışmalarda farklı kompozisyonlardaki kaplama malzemelerinin pleksiglas plakaların yüzeyi özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan formülasyonlarda yine IRGACURE 184 kullanılmış ve kaplama malzemesi plakalar üzerine, ince bir film halinde uygulandığından UV ile sertleştirme işleminde sorun yaşanmamıştır.

Pleksiglas plakayı kaplamada kullanılan malzemelerin sertlikleri, König sertlik birimi olarak tespit edilmiş ve epoksi akrilat oligomerine farklı Si/Ti oranlarında sol-jel karışımlarının eklenmesiyle sertliğin % 8 ila % 15 oranlarında arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, sol-jel karışımı içindeki Si miktarının artmasıyla da sertliğin daha yüksek oranda arttığı belirlenmiştir.

Parlaklık test sonuçlarında, modifiye olmamış kaplamaların parlaklık derecesi sol-jel karışımı içindeki Ti oranının artmasıyla yükselmiştir.

Yapışma test sonuçlarına göre, sol jel % miktarını artması ya da Si/Ti oranını değişimi yapışmayı artırıcı bir katkı yapmamıştır.

Serbest film örneklerinin hazırlanması sırasında IRGACURE 184 kullanıldığında UV ile sertleştirme işleminde sorunlar yaşanmıştır. Bunun sebebi ise Ti-acac kompleksinin ve IRGACURE 184'ün ışığı hemen hemen aynı dalga boyunda absorptmasıdır. Bu yüzden ışığı daha farklı dalgaboylarında (295 nm ,370 nm) absorptlayabilen IRGACURE 819 (Fosfin oksit, fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoil)) kullanılmıştır. Ancak bu dalgaboyu aralığı da özellikle Ti oranının çok yoğun olduğu formülasyonlarda yeterli gelmeyerek filmlerin iç kısımlarında bir miktar polimerizasyon sorunu yaşanmışsa da bu serbest film oluşumunu engelleyecek boyutta olmamıştır.

Sol jel içermeyen serbest filmlerin çekme kopma eğrilerine göre, malzemenin kopma anındaki mukavemeti 11 MPa, kopma uzaması %2,5 ve Young modülü ise 460 MPa dır. Malzeme akma göstermeden kopmuştur. Bu durum, malzemenin sert ve kırılğan olduğunu göstermiştir. Si/Ti esaslı sol-jel içerikli serbest

filmlerde ise nihai kopma mukavemetinin ve uzama miktarının arttığı gözlenmiştir. Örneklerde boyun oluşumu ile akma noktası görülmüştür. Bu noktada malzemenin oryantasyona girerek uzadığı ve daha sonra koptuğu sonucu çıkarılmıştır. Malzeme, tokluğu giderek arttığından sert ve kuvvetli (dayanıklı) bir özellik kazanmıştır. Ancak, özellikle sol-jel karışımı içindeki Ti oranının yüksek olduğu filmlerin iç kısımlarında bir miktar polimerizasyon sorunu yaşandığından bu tür malzemelerin kopma mukavemetinin biraz düştüğü, fakat % kopma uzama değerinin yine de kontrol örneğinkinden yüksek bir değerde olduğu gözlemlenmiştir.

Serbest filmlerin termo-oksidatif kararlılığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan epoksi akrilat reçinesine sol-jel ilavesiyle yüksek sıcaklıklardaki dayanımının artırıldığı gözlenmiştir.

Jel tayini sonucunda da sol jel içermeyen epoksi akrilat reçinesinin jel fraksiyonunun %99 olduğu belirlenmiş ve sol-jel ilavesiyle malzemenin jel fraksiyonunun biraz azaldığı gözlenmiştir.

Hazırlanan serbest filmlerin transmittans değerleri UV spektroskopi cihazı ile belirlendiğinde bu sonuçlardan Si/Ti içerikli sol jel karışımı içindeki Ti miktarının artmasıyla, hazırlanan filmlerden geçebilen ışığın dalgaboyunun görünür bölgeye kaydığı dolayısıyla UV ışınlarının geçemediği gözlemlenmiştir.

UV ışınları ile sertleşebilen serbest filmler ve kaplanmış pleksiglas plakalar üzerine yapılan testlerden, bu çalışmada geliştirilen sol jel kaplı malzemenin pleksiglas türü malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirdiği ve kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] B.E. Yoldas; T.W. O’Keeffe, Appl. Opt. 18 (1979) 3133
- [2] C.J. Brinker; M.S. Harrington, Solar Energy Mater. 5 (1981) 159.
- [3] K. Tiefenthaler; V. Briquet; E. Buser; M. Horisberger; W. Lukosz, Proc. SPIE 401 (1983) 165.
- [4] G.W. Dale; H.H. Fox; B.J.J Zelinski; L. Weller-Brophy, *Better Ceramics Through Chemistry IV*, Material Research Society, 1990, p.371.
- [5] I. Weisenbach; T.L. Davis; B.J.J. Zelinski; R.L. Roncone; L.A. Weller-Brophy, *Better Ceramics Through Chemistry IV*, Material Research Society, 1990, p. 377.
- [6] S. McCulloch; G.Stewart; R.M. Guppy; J.O. Norris, Int. J. Optoelectron. 9 (1994) 235.
- [7] Hench, L.L.; West, J.K., Chem. Rev. 1990, 90, 35- 40
- [8] Lev, O. et al. Analytical Chemistry. 1995, 67(1), 22A- 30A.
- [9] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol- Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- [10] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Non- Crystalline Solids*. 1985, 70, 301- 322.
- [11] K. D. Keefer, in: *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearson, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) pp. 227- 240.
- [12] J. Livage; F. Babonneau; M. Charty; L. Coury; “ *Sol-Gel Synthesis and NMR Characterization of Ceramics*”; Ceram. Inter.; 23(1997) 13-18.
- [13] D. Ganguli; “*Sol-Gel Processing: A Versatile Concept for Special Glasses and Ceramics*”; Bull. Mater. Sci.; Vol. 16, No. 6 (1993) 523-531.
- [14] D. Segal, “ *Chemical Synthesis of Ceramic Materials*”; Mater. Chem.; 7(8) (1997) 1297-1305.

- [15] R. M. Laine; “*Chemical Processing of Glasses*”; SPIE vol. 1328 Sol-Gel Optics (1990) 16-28.
- [16] O. Bouquin; N. Blanchard; Ph. Colombian; “*Low-Temperature Sintering Through Sol-Gel Routes*”; in High Tech Ceramics, ed. P. Vincenzini; Elsevier Science Publishers, Amsterdam; (1987) 717-726.
- [17] S.Sakka; “*Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future*”; Am. Ceram. Soc. Bull; 64[11] (1985) 1463-66.
- [18] J. Livage; F. Beteille; C. Roux; M. Chatry; P. Davidson; “*Sol-Gel Synthesis of Oxide Materials*”; Acta mater; Vol. 46, No. 3 (1998) 743-750.
- [19] J. Livage; M. Henry; C. Sanchez; “*Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*”; Prog. Solid. St. Chem. ; Vol. 18 (1988) 259- 341 .
- [20] D.R. Uhlmann; G. Teowee; “*Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects*”; J. Sol-Gel Sci. Technol.; 13 (1998) 153-162 .
- [21] Mehrdad Keshmiri; “*Composite Sol-Gel Process for Photocatalytic Titanium Dioxide*”; PhD Thesis; The University of British Columbia (2004).
- [22] From Internet Publication by Chemat Thechnology, Inc. (www.chemat.com)
- [23] J.L. Woolfrey; J R. Bartlett; “*Processing Colloidal Powders, Sols and Gels*” in *Sol-Gel Processing of Advanced Materials*, ed. L.C. Klein; E.J.A. Pope; S. Saka; J. L. Woolfrey; The American Ceramic Society, Weserville, OH (1998) 3-20.
- [24] C. J. Brinker; G. W. Scherer; “*Sol-Gel Science- The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”; Academic Press Inc. (1990).
- [25] Günay, V.,Seramik Üretiminde Sol-Jel Yöntemi, *Metalurji Dergisi*, 82,47-48.
- [26] Mukherjee, S.P., Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes in: Klein, L.,C., *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, Noyes Publleations, U.S.A. pp. 247-258. (1988).
- [27] Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1993).Tarar, S.S., Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans*
- [28] Mukherjee, S.P., Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, 477-488. (1980).
- [29] Zanyclid, J., Processing of Gel Glasses in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R.and Kreidl, N.J., Academic Press, NewYork, pp. 209-249. (1984).

- [30] Thomas, L.M., Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, KJain, L.C., Noyes Publications, U.S.A. pp. 2-15. (1988).
- [31] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, (1990).
- [32] Günay, V., *Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass Ceramic Matrix Composites*, PhD Thesis, University of Sheffield. (1990).
- [33] Yoldaş, B.E., Technological Significance of Sol-Gel Process and Process - Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings, *Journal of SolGel Science&Technology*, 1,65-77. (1993).
- [34] Rabinovich, E.M., *Sol-Gel Processing-General Principles in Sol-Gel Optics Processing and Applications*, KJain, L.C., KJuw Academic Publishers, London, pp.I-37. (1994).
- [35] Gültekinn, M., Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1997).
- [36] Linus Pauling; General Chemistry; Dover Publications.Inc; New York; copyrighting 1947, 1950, 1970
- [37] C. Sanchez; F. Ribot; New J. Chem; 18, 1007 (1994).
- [38] C. Sanchez; F. Ribot; *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties*; R. M. Laine, ed.; Nato ASI Series, vol 206, Kluwer Publishing, New York (1992).
- [39] R.C. Mehrota; R. Bohra; D. P. Gaur; *Metal β -diketonates and Allied Derivates*. Academic Press, London, copyright 1978.
- [40] Kurt Jordens; *Hybrid Inorganic- Organic Materials: Novel Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol- Gel Coating for Metals, and Epoxy- Clay Nanocomposites*; PhD Thesis ; Blacksburg, Virginia; 1999.
- [41] Saka, S.: *Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. (1996), 1-49.
- [42] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57,371 388. (1983).

- [43] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels, Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 63,237241. **(1984)**.
- [44] Haas K-H.; H. Wolter.: *Curr Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 **(1999)** 571.
- [45] Allcock, H.L.: “ *Advanced Materials*” , 6 **(1994)** 106.
- [46] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, **(1990)**).
- [47] www.microresist.de
- [48] Wen J.; Wilkes G.L.: *Chem. Mater.* 8. **(1996)**1667.
- [49] Brennan, A.B.: *Nomenclature Note “Inorganic-Organic Hybrid Materials”*, Polymer Preprints **(1992)**.
- [50] Shinsuke, Y.: “Preparation and Properties of Polyurethane Resin-Silica Glass Hybrid Materials”. *J.of NIMC.* 4(1), **(1996)** 41-47
- [51] Yuming, Z.; Juzhing, L.: “Synthesis, Structural and Morphological Characteristics of P(MA-MPTMS) / SiO₂ Hybrid Nanocomposites. Department of Chemistry and Chemical Engineering”. Southeast University, Nanjing **(2003)**.
- [52] [www. isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/e22-23.pdf](http://www.isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/e22-23.pdf). (erişim**2005**)
- [53] http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere_e/o3_1_1.html (erişim **2005**)
- [54] Kickelbick, G. : “ Concept for the Incorporation of İnorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale”, *Prog. Polym. Sci.* 28, **(2003)** 83-114.
- [55] Chisholm, B. ; Resue, J. : “UV- Curable, Hybrid Organic-İnorganic Coatings”, GE Corporate Research and Development, Niskayuna, NY, **(2003)**.
- [56] Larsen, G. ; Buechler-Skoda, M. ; Nguyen, C. ; Lotero, E. : “ *Structure of Hybrid (organic-inorganic) TiO₂-SiO₂ Xerogel II: Thermal Behavior as Monitored by Temperature- Programmed Techniques and Spectroscopy*”, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 279. **(2001)** 161-168.
- [57] D.R. Uhlmann; G. Toewee; J. Boulton: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, **(1997)** 1083.
- [58] Gilberts, J. ; Tinnemans, A.H.A. : “ UV Curable Hard Transparent Hybrid Coating Materials on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method”, *J.Sol-gel Sci. Technol.* 11, **(1998)** 153-159.
- [59] C.-M. Chung; S.-J. Lee; J.-G.Kim; D.-O. Jang: “Organic-Inorganic Polymer Hybrids Based on Unsaturated Polyester”, *J. Non-crystalline Solids.* 194 (1-2) **(1996)** 63-71.

- [60] Lantelme, B.; Dumon, M.; Mai, C. : “Insitu Polymerization of Titanium Alkoksides in Polyvinyl Acetate”, *J.Non-Crystalline Solids*. 311,(2002)195- 198.
- [61] Ni,H.;Simonsick, W.J. ; Skaja, A.D. ; Williams, J.P. : “Polyürea/ polysiloxane ceramer coatings”, *Progress in Organic Coatings* 38, (2002) 97-100.
- [62] Yano, S.; Kurita, K. ; Iwata, K. : “Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Tungsten Trioxide Hybrids” , *Polymer*, 44 (2003) 3515-3522.
- [63] Pappas S.P.: “*UV Curing Science and Technology*”, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, (1978).
- [64] Holman, R.; Oldring, P.; “*UV& EB curing formulation for printing inks, coatings and paintings*”, London (1998).
- [65] Gündüz, T.; *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye, (1997).
- [66] Cho, J.; Kim, E.; Kim, H.K.; Hong, J.: “*An investigation of the surface properties and curing behaviour of photocurable cationic films photpsensitized by anthracene*” *Polymer Testing*, 21 (2002).781.
- [67] Ranby, B.; Rabek, F.J.: “*Photodegradation Photooxidation and Photostablization of Polymer*”, John Wiley and Sons , London, (1974)
- [68] Vrancken A.: “*Radiation Curing in The Eighties*”, *J.Oil.Col. Chemical Assoc.* No:5 (1984), 118-116
- [69] Seymour R.B., Carraher C.E.Jr., “*An introduction To Polymer Chemistry*”, 5 Marcel Dekker Inc., 2nd Ed., New York.
- [70] Akar A., “*Polimer Kimyasına Giriş*”, İTÜKF (1982)
- [71] Ledwith A., Sherrington D.C., “*Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*”, Wiley, London, (1974)
- [72] Sacks, M. , “*UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives*” Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152, 1982.
- [73] Crivello, J.V.; Lee, J.L.; Conlon, D.A.: “ *New Monomers for Cationic UV-Curing*”, *Radiation Curing IV. Conference, prodceedings*, Chicago, USA (1982)
- [74] Fouassier J.P., Rabek J.F.; “*Radiation Curing in Polymer Science and Technology*”, (1993).
- [75] Pappas S.P.; Ginniss, V.D.: “*UV Curing Science and Technology*”, Technology Marketing Corp. Norwalk Conn (1988)
- [76] Pappas, S.P.:*Prog.Organic Coat.* 13, (1985) 35.

- [77] Yağcı, Y.: Reetz, I.: “*Externally Stimulated Initiator Systems for Cationic Polymerization*”, Prog. Polym. Sci., **(1998)**
- [78] Crivello, J.V.; Varlemann, U.: *J.Polym.Sci.Part A: Polym. Chem.*, 33 **(1995)** 2463.
- [79] Crivello, J.V.; Lai, Y.L.: *J.Polym.Sci.Part A: Polym. Chem.*, 33 **(1993)** 653.
- [80] Crivello, J.V.; Bi, D.: *J.Polym.Sci.Part A: Polym. Chem.*, 31 **(1993)** 3109.
- [81] Cataldo, F.: “*On cyanogen photopolymerization*”, European Polymer Journal, 35 **(1999)** 571.
- [82] Schmidle C.S., “*Ultraviolet Curable Flexible Coatings*” Journal of Coated Fabrics, 8, **(1978)** 10-20
- [83] Levine E., “*Formulating Ultraviolet Curable Coatings*”, *Modern. Paint and Coatings*. 73, 8, **(1983)** 26-29
- [84] O'Hara K.: “*Liquid Resin Systems for UV Curing- A Review*”, J. Of Polym. Paint Color, 175, No.4141, **(1985)** 254-270
- [85] Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 1, SITA Technology, England, **(1991)**
- [86] Bratthwaite, M., Davidson, R.S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Salm M., S., Wall, C.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paintings, Vol. IV, SITA Technology, England, **(1991)**
- [87] Decker, C.; Nguyen, T.; Wiet, T.; Pothi, H.: *Polymer International* 50, 986-997 **(2001)**
- [88] Pelgrims, J: Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the US, *J. Oil Chem. Assoc.*, **(1978)** 61, 114-118
- [89] Lacey, J.; Keough, A. H. , “*Radiation Curing*”, T/C Publications, El Segundo, California, **1980**.
- [90] Rybny, C.B., Vona, J. A.: New Developments in UV Curable Coating Technology, *J.Oil Cal. Chem. Assoc.*, **(1978)** 61/6, 179-188
- [91] Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 1, SITA Technology, England, **(1991)**
- [92] Dolez, P.; Ivfark, M.; Love, B.I: *Journal of Applied Polymer Science*, 0182, 546-554 **(2001)**

- [93] Bratihwaite, M., Davidson, R.S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Sailm M., S., Wall, C.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paintings, Vol. IV, SITA Technology, England, (1991)
- [94] Grosset, A.M., Su, W: F.A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints, Ind, *Eng. Chem. Prod Res. Dev.*, 24/1, (1985), 113-120
- [95] Yıldız, E., Güngör, A., Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-I, *Die Angrew.Macromal. Chem.*, (1994),219, 55-56
- [96] Yıldız, E.:, Güngör, A, Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II, *Die Angrew. MacromaL. Chem.*, (1994), 233, 533-45
- [97] Lin, S.B., Tsay, S.Y., Spechard, T.A., Hwang, K.K.S., Jezere, J.J., Cooper, S.L.: Properties of UV-cured Polyurethane Acrylates: Effect of Polyol Type and Molecular Weight, *Chem. Eng. Comnuu.*, (1984), 30, 251-273
- [98] Demirci, R.: "UV-Işınları ile Sertleşebilen Akrilat/Vinil Eter Bazlı İç İçe Girmiş Polimerik Ağ Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2003).
- [99] Stowe, F.S.: Speciality Reactive Monomers for RC Coatings, Modern Paint and Coating, (1983), 72/5, 43-47
- [100] Gaynes, N.I., "Testing of Organic Coatings" Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA., 1977.
- [101] Güngör, A.: "UV -Işınları ile Sertleştirilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1987), 27-31.
- [102] DIN 53157.: "*DIN Deutsches Insitut für Normung*", Germany, (1983).
- [103] ASTM D522-60.: "*American Society of Testing Materials*", USA, (1983).
- [104] ASTM D2794-82.: "*American Society of Testng Materials*", USA, (1983).
- [105] ASTM D3359-78.: "*American Society of Testing Materials*", USA, (1983).
- [106] Ives, G. C.; Mead. J.A.; Riley, M.M.: *Handbook of Plastics Test Methods*, Published fort he Plastics Institute, London (1970).
- [107] Ward, I.M.: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley-Interscience Division of John Wiley and Sons Ltd., London (1970).

- [108] Nielsen, L.E.: *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold Publishing Corporation, USA (1962).
- [109] Hui Jian Zhu; Ross H. Hill, “*The Photochemistry of Thin Films of Titanium Diacetylacetonate Diisopropoxide on Silicon Surface*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 127-133.

ÖZGEÇMİŞ

Canan Kızılkaya, 1973 yılında İstanbul'da doğmuş, ilk,orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlamıştır. Ocak-1998'de Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği(Almanca) Bölümünden mezun olmuştur. 1998-2002 tarihleri arasında çeşitli özel okullarda Fen Bilgisi ve Kimya Öğretmenliği yapmıştır. 2004 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edilmiştir.