

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EPOKSİ/SİLİKA NANOKOMPOZİTLER VE KAPLAMA
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Derya IŞIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL 2008

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EPOKSİ/SİLİKA NANOKOMPOZİTLER VE KAPLAMA
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Derya IŞIN
(141102620050007)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL 2008

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmalarımın tüm aşamalarında bana destek olan, yol gösteren, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN' a , ilgisi ve yol göstericiliği ile bana her zaman yardımcı olan, Sayın Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR'e, araştırmalarımda fikir veren, moral kaynağım Yrd. Doç. Dr. Vezir KAHRAMAN'a,

Tez çalışmam sırasında her zaman yanımda olan, gerek laboratuvar gerekse laboratuvar dışı çalışmalarımda büyük emeği geçen, beni motive eden çok sevgili arkadaşım Oğuz TÜRÜNÇ'e, ihtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen Gülay BAYRAMOĞLU'na ve diğer çalışma arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, hep yanımda olup bana destek olan ve her zaman borçlu kalacağım annem Feryal IŞIN, babam Süleyman IŞIN'a ve ailemin diğer fertlerine;

Yürekten teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Derya Işın

Haziran 2008

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ.....	xiv
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1. GİRİŞ.....	1
I.2. AMAÇ.....	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	3
II.1. NANOKOMPOZİT MALZEMELER.....	3
II.2. SOL – JEL YÖNTEMİ.....	5
II.2.1. Sol-jel Yöntemi Hakkında Bilgiler.....	5
II.2.2. Sol-jel Kimyasının Ayrıntıları.....	5
II.2.2.1.Hidroliz.....	6
II.2.2.2.Kondensasyon.....	8

II.3. SOL - JEL YÖNTEMİ İLE SİLİKA NANOPARTİKÜL	
SENTEZİ.....	12
II.3.1. Sol-jel Yöntemi İle Silika Nanopartiküllerin Yüzey	
Modifikasyonu.....	14
II.4. NANOKOMPOZİT HİBRİT KAPLAMALARIN	
SERTLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	15
II.4.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme.....	15
II.4.2. Termal Yolla Sertleştirme.....	15
II.4.3. Yüksek Enerjili Işıma İle Sertleştirme.....	15
II.5. NANOKOMPOZİT HİBRİT KAPLAMALARIN KLASİK	
KAPLAMALARLA KIYASLANMASI.....	16
II.5.1.UV Işınları İle Sertleştirilen Koruyucu Kaplamaların	
Avantajları.....	16
II.5.2.UV Işınları İle Sertleştirilen Koruyucu Kaplamaların	
Sorunları.....	17
II.6. FOTOPOLİMERİZASYON.....	17
II.6.1. Elektromanyetik Işınlr.....	18
II.6.2. Fotokimyanın Genel Prensipleri Ve Jablonsky Diagramı.....	19
II.7. KATYONİK POLİMERİZASYON.....	21
II.7.1.Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Klasik Başlatıcılar.....	21
II.7.2.Dışardan Etkilendirilmiş Başlatıcılar.....	23
II.7.2.1.Doğrudan Fotopolimerizasyon.....	23
II.7.2.2.Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon.....	30
II.7.3.Katyonik Polimerizasyonda Reaksiyon Basamakları.....	33
II.7.3.1.Elektrofilik Katılma Mekanizması.....	33
II.7.3.2.Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu.....	34
II.7.3.3.Vinil Monomerlerinin Katyonik Polimerizasyonu.....	35
II.7.4.Katyonik Polimerizasyonda Transfer Ve Sonlanma	
Reaksiyonları.....	36
II.8. KAYNAK BİLGİLERİNİN İRDELENMESİ.....	37

BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	39
III.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	43
III.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
III.3.1. Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu.....	45
III.3.2.Modifiye ve Modifiye Edilmemiş Silikalarla Serbest Film Hazırlanması.....	46
III.3.3. Kaplamaların Hazırlanması.....	47
III.3.4. Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi Reçinesinin Sentezi.....	48
III.3.5.Cyracure UVR-6110 ve Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi Reçinesinden Hazırlanan Serbest Filmler ve Kaplamalar.....	49
BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	50
IV.1. SİLİKA PARTİKÜLLERİN YÜZEY MODİFİKASYONU	50
IV.2.HAZIRLANAN EPOKSİ-SİLİKA NANOKOMPOZİT	
KAPLAMA VE FİLMLEİN KAREKTERİZASYONU.....	53
IV.2.1 ²⁹ Si-NMR Analizi.....	53
IV.2.2 Termogravimetrik Analiz(TGA).....	53
IV.2.3 Çekme Kopma Testi.....	59
IV.2.4 SEM Analizleri.....	61
IV.2.5 Kaplama Testleri.....	67
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE YORUM.....	70
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

EPOKSİ/SİLİKA NANOKOMPOZİTLER VE KAPLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Organik inorganik hibrit kaplamalar camın ve organik polimerlerin sahip olduğu zellikleri birarada taşır. Hibrit malzemelerin geliştirilmesinde başlıca sol –jel yönteminden yararlanılır ve metal-alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonu ile bir inorganik ağ oluşturulmasını içerir. Ardından inorganik ağın bağlı olduğu polimerize olabilen gruplar termal ya da yüksek enerjili ışıma yardımıyla sertleştirilirler. Polimer kaplamalarla kıyaslandığında, hibrit kaplamalar yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılık, yüksek optik özellikler, farklı yüzeylere karşı daha iyi uyumluluk gösterirler. Bunların dışında hibrit malzemeler düşük su absorpsiyonu ve su buharı geçirgenliğine de sahiptirler.

Bu çalışmada, UV-ışınları ile sertleşebilen epoksi / silika nanokompozit kaplamalar hazırlanmıştır. Bu amaçla silika nanopartiküllerin yüzeyleri epoksi modifiye edilmiştir. Ardından epoksi modifiye partiküllerin, Cyacure UVR-6110 sikloalifatik epoksi reçinesi içinde dağılımları sağlanmıştır. Nanopartiküllerin organik polimere kovalent bağlarla bağlanması için katyonik polimerizasyon yönteminden yararlanılmıştır. % 0; 0,5; 1; 2; 4; 6 oranında modifiye ve modifiye edilmemiş silika içeren toplam 11 kompozit formülasyonu hazırlanmış ve Alüminyum levhalar üzerine uygulanmıştır. Kaplamalarda darbe, parlaklık, yapışma ve aşınma gibi performans testleri yapılmıştır. Darbe ve çapraz kesme testi kaplamanın Alüminyum substrata çok iyi yapıştığını göstermiştir. Bununla birlikte aşınma testi, modifiye edilmiş silikalarla kaplanan malzemelerin modifiye edilmemiş silikalarla kaplanan malzemelere göre, aşınmaya karşı daha dayanıklı olduğunu kanıtlamıştır.

Ayrıca serbest filmlere, morfolojik, termal ve mekanik testler uygulanmıştır. Modifikasyonun ve silika miktarının serbest filmlerin morfolojilerine etkisi incelenmiştir. Buna göre modifiye edilmiş silika partikül boyutlarının modifiye edilmemiş silika partikül boyutlarının yaklaşık iki katı olduğu görülmüştür. Mekanik testler silika miktarı artışının malzemenin modülünü arttırdığını göstermiş, modifiye silika ilavesinin malzemenin hem kopma mukavemetini hem de kopma uzamasını arttırdığı bulunmuştur.

Son olarak sikloalifatik epoksi kaplamaların kırılma problemi gidermek amacıyla, Cyacure UVR-6110 sikloalifatik epoksi reçinesi çeşitli oranlarda adipik asit ile modifiye edilmiştir. Adipik modifiye epoksi reçinesi ile hazırlanan epoksi / silika nanokompozit kaplamaların termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Adipik asit ilavesinin polimerik filmlere esneklik kazandırdığı, kopma anındaki uzamayı arttırdığı ve adipik modifikasyonu ile hazırlanan kaplamaların termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

ABSTRACT

EPOXY/SILICA NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR COATING PERFORMANCE

The organic-inorganic hybrid coatings have combined properties of organic polymers and the glass. The widely employed method for preparing hybrid materials is the sol-gel technique involves a series of hydrolysis and condensation reactions of metal-alkoxides to form an inorganic network. Then, the polymerizable groups, which are attached to inorganic network, are thermally or radiation cured. Hybrid coatings have higher chemical and mechanical endurance, higher optical properties, and better compatibility to different surfaces compared to polymer coatings. On the other hand hybrid materials represent low water absorption and vapor permeability.

In this study, UV-curable epoxy / silica nanocomposite coatings were prepared. For this reason, the surface of the silica nanoparticles were modified with epoxy groups. Next, epoxy-modified particles were dispersed in Cyacure UVR-6110 cycloaliphatic epoxy resin. For covalent bonding of nanoparticles to organic polymer, cationic polymerization method was used. Totally 11 composite formulations having 0, 0.5, 1, 2, 4, 6 weight percent modified and non-modified silicates were prepared and applied on to Aluminum substrates. Their impact, gloss, adhesion and abrasion performance were investigated. Impact and crosscut tests showed that adhesion of the coating onto the Aluminum substrate is very good. Additionally, abrasion test approved that the coatings prepared by modified silicates exhibit better abrasion resistance comparing to that of non-modified ones.

On the other hand, morphological, thermal, and mechanical tests were performed on the free films. According to the results, the size of the modified silicates is two times bigger than that of non-modified. The mechanical tests demonstrated that increase in the silicate amount improves the modulus. The addition of modified silicate increases elongation and tensile strength at break of the material more than non-modified does.

Finally, in order to improve the brittle nature of the cycloaliphatic epoxy coatings, Cyacure UVR-6110 cycloaliphatic epoxy resin was modified with various amounts of adipic acid. Epoxy / silicate nanocomposite coatings prepared with adipic-modified epoxy resin were subjected to thermal and mechanical tests. It was found that addition of adipic acid makes the polymeric films more flexible, increases elongation at break, and the coatings have higher thermal stability.

SEMBOL LİSTESİ

pH	: Ortamın asitliği(0-14)
h	: Planck sabiti ($6,62620 \times 10^{-34}$ J.s)
ν	: Işığın frekansı (s^{-1})
λ	: Dalga boyu ($\text{\AA}$, nm veya cm)
c	: Işık hızı ($2,997925 \times 10^8$ m.s ⁻¹)
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı (cm ⁻¹)
S₁	: Uyarılmış singlet
S₀	: Uyarılmamış singlet (Temel Hal)
S*	: Uyarıcı Molekül
hν	: Işık enerjisi
T₁	: Triplet durumunu
ISC	: Sistem arası geçişi
I	: Başlatıcı Onyum Tuzu
I*	: Uyarılmış Onyum Tuzu
C⁺	: Katyon
C^{+·}	: Radikal Katyon
k_{tr}	: Transfer Hız Sabiti
k_p	: Büyüme Hız Sabiti
k_t	: Sonlanma Hız Sabiti
k_d	: Disosiasyon Hız Sabiti

KISALTMALAR

TEOS	:Tetraetilortosilikat
GPTMS	:Glisidiloksipropil trimetoksisilan
UV	:Ultraviyole
TEM	:Transmisyon elektron mikroskobu
SEM	:Taramalı elektron Mikroskobu
NMR	:Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	:Infrared Spektroskopisi
FTIR	:Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi
EB	:Elektron Demeti
TPP	:Trifenil Fosfin
AFM	:Atomik Kuvvet Mikroskobu
TGA	:Termal Gravimetrik Analiz
SAE1	:% 0 Silika İçeren Formülasyon
SAE2	:% 0,5 Modifiye Silika İçeren Formülasyon
SAE3	:% 1 Modifiye Silika İçeren Formülasyon
SAE4	:%2 Modifiye Silika İçeren Formülasyon
SAE5	:%4 Modifiye Silika İçeren Formülasyon
SAE6	:%6 Modifiye Silika İçeren Formülasyon
SAE7	:%0,5 Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Formülasyon
SAE8	:%1 Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Formülasyon
SAE9	:%2 Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Formülasyon
SAE10	:%4 Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Formülasyon
SAE11	:%6 Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Formülasyon
ADMSAE	: Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi Reçinesi

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil-II.1: Si-alkoksit Bileşiklerinin Hidroliz ve Kondensasyon Basamakları.....	5
Şekil-II.2: Ph Dikkate Alınmadığındaki Hidroliz Reaksiyonu Şeması.....	6
Şekil-II.3: Asit Katalizörlüğünde Gerçekleşen Hidroliz Reaksiyonu.....	7
Şekil-II.4: Baz Katalizörlüğünde Gerçekleşen Hidroliz Reaksiyonu.....	8
Şekil-II.5: Baz Katalizörlüğünde Gerçekleşen Kondensasyon Reaksiyonu.....	10
Şekil-II.6: Asit ve Baz Katalizörlüğünde Oluşan Silikon Oksit Ağları.....	11
Şekil-II.7: TEOS tan asit ya da baz katalizörlüğünde elde edilen silika jel yapıları.....	13
Şekil-II.8: Çeşitli Organosilan Bileşikleri.....	14
Şekil-II.9: Elektromanyetik Geçişler.....	18
Şekil-II.10: Jablonsky Diagramı.....	20
Şekil-II.11: Katyonik Polimerizasyonda Protonlanma Aşaması.....	21
Şekil-II.12: Bazı Başlatıcı Lewis Asitleri.....	22
Şekil-II.13: Bazı Başlatıcı Karbenyum Tuzları.....	22
Şekil-II.14: Başlatıcı Onyum Tuzlarının Işık Etkisiyle Parçalanması.....	23
Şekil-II.15: Arildiazonyum Tuzlarının Aydınlatılma Reaksiyonu.....	24
Şekil-II.16: Difeniliyodonyum Tuzunun UV Etkisi İle Radikaller Oluşturması.....	25
Şekil-II.17: Trifenilsülfonyum Tuzunun UV Etkisi İle Parçalanması.....	27
Şekil-II.18: Fosfonyum Tuzlarının Heterolitik Bağ Yarılması.....	28
Şekil-II.19: N-alkoksi Pridinyum Tuzlarının Başlatma Mekanizmasına Bir Örnek.....	29
Şekil-II.20: Elektronca Zengin Bileşiklerin Pridinyum Tuzları İle Yük Transfer Kompleksleri Oluşturmaları.....	31
Şekil-II.21: Serbest Radikallerin Oksidasyonu.....	32
Şekil-II.22: Eksipleks Oluşumu İle Katyonik Polimerizasyon Mekanizması.....	33

Şekil-II.23: Tetrahidrofuranın Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu.....	34
Şekil-II.24: Stiren Monomerinin Katyonik Polimerizasyon Mekanizması.....	35
Şekil-III.1: Epoksi Modifiye Edilen Silika Partiküllerin Yüzey Modifikasyonu.....	45
Şekil-III.2: Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi reçinesinin Sentezi.....	48
Şekil-IV.1: GPTMS-Modifiye Silika Partiküllerinin FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil-IV.2: GPTMS-Modifiye Silika Partiküllerinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	51
Şekil-IV.3: GPTMS-Modifiye Silika Partiküllerinin Termogramı.....	52
Şekil IV.4: SAE 4 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin ²⁹ Si-NMR Sonucu.....	53
Şekil IV.5: SAE1 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	54
Şekil-IV.6: SAE 3 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	54
Şekil-IV.7: SAE 4 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	55
Şekil-IV.8: SAE 5 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	55
Şekil-IV.9: SAE 9 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	56
Şekil-IV.10: ADMSAE 1 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	56
Şekil-IV.11: ADMSAE 2 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	57
Şekil-IV.12: ADMSAE 3 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	57
Şekil-IV.13: ADMSAE 4 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı.....	58
Şekil IV.14: Değişik Oranlarda Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Nanokompozit Filmlerin Modül, Kopma Mukavemeti, Çekme Uzaması Kıyaslamalı Eğrileri.....	60
Şekil IV.15: Değişik Oranlarda Modifiye Silika İçeren Nanokompozit Filmlerin Modül, Kopma Mukavemeti, Çekme Uzaması Kıyaslamalı Eğrileri.....	60
Şekil IV.16: SAE 4 Örnek Kodlu Filmin X10,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	61
Şekil IV.17: SAE 4 Örnek Kodlu Filmin X 95,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	62
Şekil IV.18: SAE 5 Örnek Kodlu Filmin X 50,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	63
Şekil IV.19: SAE 5 Örnek Kodlu Filmin X 150,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	64
Şekil IV.20: SAE 9 Örnek Kodlu Filmin X 10,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	65

Şekil IV.21: SAE 9 Örnek Kodlu Filmin X 150,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	66
Şekil IV.22: Sertlik Testi Grafiği.....	68
Şekil IV.23: Parlaklık Testi Grafiği.....	68
Şekil IV.24: Modifiye Olmayan Silkanın Aşınma Testi Grafiği.....	69
Şekil IV.25: Modifiye Silkanın Aşınma Testi Grafiği.....	69

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo III.1 : Sikloalifatik Epoksi Reçinesinden Hazırlanan Serbest Film ve Kaplama Formülasyonları.....	47
Tablo III.2 : Sikloalifatik Epoksi Reçinesinden Modifiye Edilmemiş Silika ile Hazırlanan Serbest Film ve Kaplama Formülasyonları....	47
Tablo.III.4: Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi Reçinesinden Hazırlanan Serbest Film ve Kaplama Formülasyonları.....	49
Tablo IV.1: Sikloalifatik Reçineyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları.....	58
Tablo IV.2: Adipik Asitle Modifiye Edilmiş Sikloalifatik Reçineyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları.....	58
Tablo IV.3: Nanokompozit Filmlerin İçerdikleri Silika Partikül Miktarına Bağlı Gerilme Şekil Değiştirme Sonuçlar.....	59
Tablo IV.4: Kaplama Testleri Sonuçları.....	67

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1 GİRİŞ

Günümüzde kullanılan yüzey kaplamalar ya çevresel etkenlerden korumak amacıyla ya da dekorasyon amacıyla kullanılmaktadır. Bu kaplamalar organik kökenli veya inorganik kökenli olabilir. Organik kökenli kaplamaların yüzeye iyi yapışma, modifiye edilebilme, esneklik gibi iyi özellikleriyle beraber dış etkenlere ve ısıya uzun süre dayanamama gibi dezavantajları, inorganik kökenli kaplamaların da yüksek ısı ve dış etkenlere mükemmel dayanımlarının yanında kırılganlık ve görünüm gibi istenmeyen özellikleri bulunmaktadır. Kısaca özetlemek gerekirse organik veya inorganik kökenli kaplamalar sahip olduğu özellikleri ve kısıtlamaları bakımından birbirini tamamlayıcı niteliktedirler ancak her iki grubun kendine özgü kuvvetli ve zayıf yönleri mevcuttur. Dolayısıyla tek bir kaplama türü her koşula uygun değildir. Ayrıca son yıllarda artan güvenlik, sağlık ve çevre bilinci kullanılan solvent, reçine ve kimyasalları da etkilemiştir.

Bu bahsedilen gerekçelere ve gelişmelere paralel olarak organik ve inorganik hibrit kaplamalar ile camın ve organik polimerlerin sahip olduğu özellikler birleştirilerek üstün performanslı malzemeler geliştirilmiştir. Hibrit malzemelerin geliştirilmesinde başlıca sol-jel yönteminden yararlanılır. Sol-jel tekniği ile hibrit malzemelerin 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.

Günümüz nanoteknolojisinin geldiği nokta da bu alanda yapılan verimli çalışmaların bir sonucudur. Bu teknolojinin polimer teknolojisi ile kesişimi nanometrik boyutlarda sentezlenen inorganik partiküllerin organik polimerlerle birlikte kullanılması şeklinde olmaktadır. Daha ileri bir gelişimle günümüzün organik / inorganik nanokompozitleri; sol-jel tekniği ile inorganik nanopartiküllerin kovalent bağlarla organik yapıya bağlanması ile elde edilmektedirler. Bu şekilde organik polimerin; esneklik, tokluk, dielektrik gibi özellikleri ile inorganik malzemenin; yüksek termal dayanım, sağlamlık, sertlik, yüksek refraktif indeks, gibi özelliklerinin bir kombinasyonu tek bir malzemede toplanmakta ve bu malzeme düşük termal büzülme, mekanik darbelere üstün dayanım, düşük gaz geçirgenliği ve iyi optik özellikler sergilemektedir.

1.2 AMAÇ

Bu çalışmada üstün termal ve mekanik performans sergileyen epoksi/silika nanokompozit kaplamalar geliştirilecektir. Bu özelliklere sahip malzemelerin otomotiv, uzay, havacılık, yapı, inşaat, denizcilik ve optoelektronik alanlarda geniş uygulama alanı bulacağı düşünülmektedir. Bu amaçla, ilk aşamada silika nanopartiküllerin yüzeyleri modifiye edilerek, epoksi reçinesi içinde dağılımları sağlanacak, nanopartiküllerin organik polimere kovalent bağlarla bağlanması ile epoksi / silika nanokompozitler hazırlanacaktır. Hazırlanan kompozit formülasyonun Alüminyum levhalar üzerine UV ışınlarıyla başlatılmış polimerleşme yoluyla kaplanmasının ardından, kaplama performansları değerlendirilecektir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. NANOKOMPOZİT MALZEMELER

Nanoteknoloji araştırmaları, malzemenin yapısını moleköl düzeyinde değıştirme şansını verir. Araştırmacılar molekülleeri yeniden tasarlayarak pek çok fonksiyonu üründe bir araya getirebilirler. Değışik gaz ve sıvı geçirgenlikleri elde edilebilir. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışığa ve aleve direnç, güçlü mekanik ve ısıl performans ve gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanır. [1]

Nanomalzeme ile yapılandırılmış polimerler diğeri bir ifadeyle organik-inorganik nanokompozit hibrit malzemeler, bu sayılan, geliştirilebilir pek çok özelliğı ile son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Ayrıca bu malzemeler radyasyon kürlenme ile birleştiğı zaman çok güçlü ve dayanıklı filmler elde edilebilir. Hızlı kürlenme ve çizilme direnci, düşük solvent emisyonu ve mükemmel proses kontrol imkanı UV/EB teknolojisinin diğeri avantajlarıdır. Çeşitli metal ve mineral oksitler (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , CeO_2) kullanılarak nano yapılı UV kürlendirmeli filmler elde edilebilir. Bu oksitlerden, silika (SiO_2) içeren nanokompozitler kirliliğe karşı iyi direnç göstermelerinin yanı sıra gazlara ve neme karşı olağanüstü bariyer özellikleri sağlarlar. Bu yüzden silika içeren polimerik filmler kaplama uygulamalarında daha çok tercih edilmektedirler. [1,2]

UV ışınları ile hazırlanan organik-inorganik hibrit kaplama sistemlerinin ögeleri, reaktif oligomerler, reaktif solventler ve çapraz bağlayıcılar ve fotobaşlatıcılardır. Reaktif oligomerler, reaktif solventlerin belirli oranlarda katılması ile uygulama alanının gerektirdiği vizkoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan reaktif solventlerden olan epoksi reçineleri denizcilik ve endüstriyel uygulamalarda yüzey koruması olarak kullanılan en önemli ürün olarak gelişmiştir. Epoksi kaplamalar özellikle alkali metallere karşı bir kimyasal dirence sahiptir. Birçok epoksi kaplama yüksek miktarda çözücü ihtiva etmektedir. Bunlar hem çeliğe hemde betona iyi yapışma özelliğine sahiptir ve su dirençleri de oldukça yüksektir. Bunun yanı sıra bazı epoksi türleri mükemmel özelliklerle donatılarak her tarafı mastik ürünlerle geliştirilmiştir. Ayrıca içme suyu tanklarında çözücüsüz bir epoksi türü kullanılmaktadır. Su içerisinde epoksi ürünleri daha iyi uyum sağladığı için bugün yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.[3]

Epoksi kaplamalar birkaç önemli karakteristiğe sahiptir.

Bunlardan bazıları;

- 1) Suya karşı dirençlidir.
- 2) Alt katmanlara daha iyi nüfuz eder.
- 3) Kimyasallara oldukça dirençlidir.
- 4) Alkali metallere karşı dirençleri yüksektir.
- 5) Mekanik zararlara karşı oldukça dirençlidir.
- 6) Yüksek dayanıma sahiptir.
- 7) 120 °C ye kadar sıcaklıklara dirençlidir.
- 8) Yüksek katı içeriği mevcuttur.

Sınırlılıkları:

- UV ışınlarına karşı dirençleri oldukça düşüktür.
- Sıcaklığa bağlı olarak vulkanize edilir ve uygulanır.
- Vulkanize edilen epoksinin katmanlaşması zor olabilir.
- İki bileşende oluştuğu için iyice karıştırılması gerekir aksi takdirde masraflı sonuçlar doğurur.
- Asitlere karşı direnci oldukça ılımlıdır.
- Alerjiye (astigmat) neden olabilir.
- Doğru kullanmak için bilgi gerektirebilir.

Son yıllarda nanopartiküllerin, epoksi reçinelerinin özelliklerine etkisi incelenmiş ve nanopartiküllerin reçinenin termal ve mekanik özelliklerini güçlendirdiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla organik-inorganik hibrit malzemelere nanopartikül ilave edilerek yapılan kaplamalar günümüzde pek çok bakımdan daha çok tercih edilir olmuştur. [3,4]

II.2. SOL JEL YÖNTEMİ

II.2.1. Sol Jel Yöntemi Hakkında Bilgiler

Sol-jel yöntemi, son yıllarda özellikle cam ve seramik alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Metal alkoksit monomerlerinden çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem ile organik hibrit malzemelerin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmakta ve bu çalışmalar sayesinde oda sıcaklığında bile seramik malzemeler üretmek aynı zamanda seramik-organik kompozit kaplamaların hazırlanabilmesi mümkün olabilmektedir. [5]

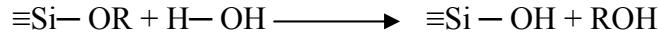
Sol-jel prosesi, bir sol hazırlanması, bu solün jelleşmesi ve çözücünün uçurulmasını içeren bir hidroliz ve kondenzasyon polimerizasyonuna dayanmaktadır. Söz konusu yöntemle, metal alkoksitlerin kondenzasyon polimerizasyonundan kümeler ve partiküller halinde oluşan inorganik yapıların bulunduğu bir ağ oluşur. Elde edilen ürünlerin çoğunda nanokompozitler olarak adlandırılan yapılar, inorganik kümelerin organik polimerler arasında nano mertebede homojen olarak karışmasıyla oluşur. [6]

II.2.2. Sol Jel Kimyasının Ayrıntıları

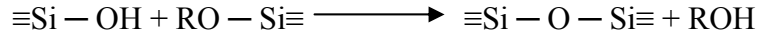
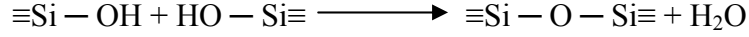
Hibrit kaplamaların sol-jel metodu ile sentezindeki ilk aşama inorganik ağ yapının hazırlanmasıdır. Bu amaçla organik olarak modifiye edilmiş Si-alkoksit bileşikleri kontrollü olarak hidroliz edilerek, kondensasyon reaksiyonlarına tabi tutulurlar. Ardından, farklı bir metal alkoksit ile kondensasyon ayrıca mümkündür. İkinci aşamada ise inorganik ağ yapıya bağlı polimerleşebilen fonksiyonel gruplar termal veya UV ışığı ile başlatılmış zincir reaksiyonları ile birbirine bağlanır. Bu iki aşamalı proses sonunda inorganik-organik hibrit malzeme sentezlenir ve aşağıdaki gibi şematize edilebilir. [7,8]

I. Aşama: İnorganik ağın oluşumu

a) Hidroliz

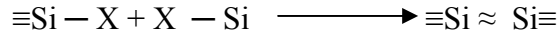


b) Kondensasyon



Şekil-II.1: Si-alkoksit Bileşiklerinin Hidroliz ve Kondensasyon Basamakları

II. Aşama: Organik ağın oluşumu



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

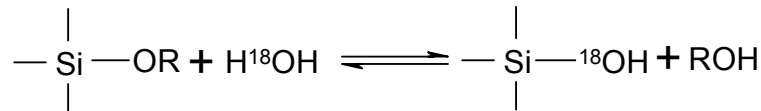
Bir sol-jel reaksiyonunun özellikleri, pH, reaksiyon ısısı ve zamanı, reaktant konsantrasyonu, katalizörün yapısı ve konsantrasyonu, H₂O/Si molar oranı (R), ısı ve zaman dağılımı ve kuruma gibi hidroliz ve kondensasyon reaksiyonunun hızını etkileyen birçok faktör ile ilgilidir. Bu faktörlerden pH ve katalizör çeşitlerini inceleyerek sol-jel kaplamanın özelliklerini geniş bir alana yaymak mümkündür.[9]

Aşağıda hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını etkileyen önemli parametreler vurgulanmaktadır.

II.2.2.1. Hidroliz

1.a.pH

İler, polimerizasyon prosesini üç pH bölümüne ayırır [10]. pH 2, pH 2-7 ve pH 7. Ancak pH dikkate alınmazsa hidroliz, suda bulunan oksijen atomunun silikon atomu üzerine nükleofilik saldırısı ile meydana gelir. Bu aşağıda gösterilen reaksiyonda ¹⁸O etiketlenmesi ile kanıtlanmıştır.



Şekil-II.2: Ph Dikkate Alınmadığındaki Hidroliz Reaksiyonu Şeması

1.b. Katalizörün Yapısı ve Konsantrasyonu:

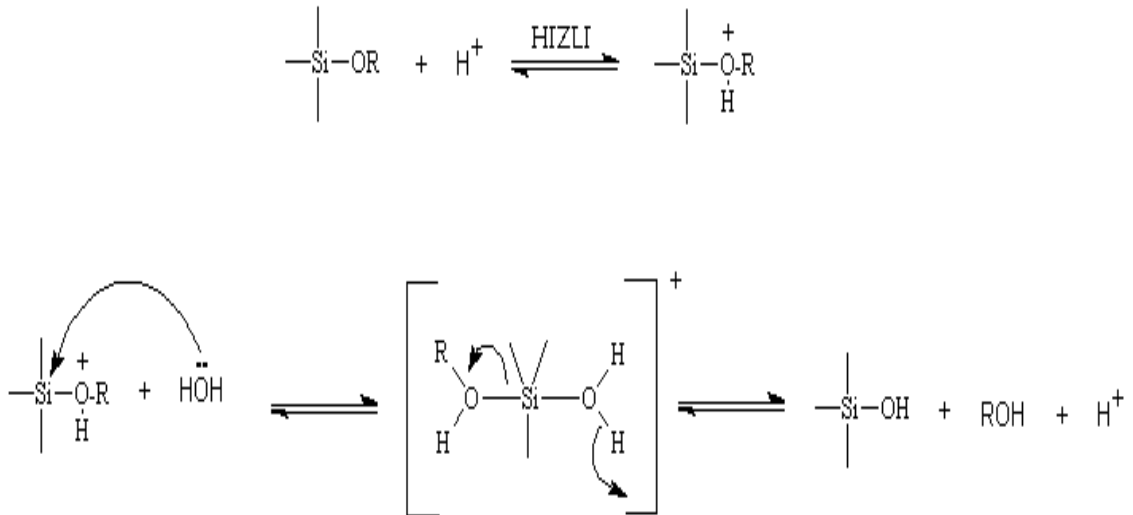
Hidroliz reaksiyonu, herhangi bir katalizör eklenmeden oluşabildiği gibi, katalizör varlığında daha hızlı ve tamdır. Mineral asitleri (HCl) ve amonyak en çok kullanılanlarıdır. Asetik asit, KOH, aminler, KF ve HF de katalizör olarak kullanılır. Ayrıca, hidroliz reaksiyonunun hızı ve derecesi asit veya baz katalizörün güç ve konsantrasyonundan daha fazla etkilendiği gözlenmiştir.

Aelion, bütün kuvvetli asitlerin benzer şekilde davrandığını ancak zayıf asitler ile aynı reaksiyon derecesine ulaşabilmek için daha uzun reaksiyon süresinin gerektiğini göstermiştir[11]. Fakat asidik koşullarla karşılaştırıldığında baz hidroliz kinetiği, solventin yapısından daha fazla etkilenmektedir.

Asit Katalizli Mekanizma:

Asidik koşullar altında, alkoksit grubu ilk aşamada hızlı bir şekilde protonlanır. Elektron yoğunluğu, silikon atomundan çekilir, daha elektrofilik hale getirilir ve bu yüzden saldırı için sudan daha duyarlıdır. Bu işlem SN2 türündeki bir penta-koordine geçiş konumu ile sonuçlanır.

Bu reaksiyon şeması aşağıda gösterilmiştir.

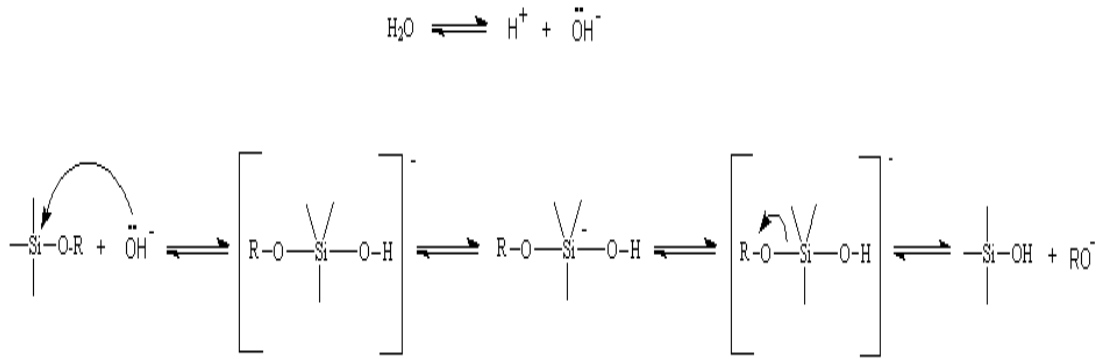


Şekil-II.3: Asit Katalizörlüğünde Gerçekleşen Hidroliz Reaksiyonu

Baz Katalizli Mekanizma:

Silikon asitlerin baz katalizli hidrolizi, eşit katalizör konsantrasyonlarında, asit katalizli hidrolizden çok daha yavaştır. Temel alkoksit oksijenleri nükleofil, -OH'ı itme eğilimindedir. Ancak bir başlangıç hidrolizi oluştuğunda, alkoksitlerin bir öncekinden daha kolaylıkla monomerden koparıma reaksiyonları birbirini izler. Bu yüzden daha fazla hidrolizlenmiş silikonlar saldırmaya daha eğilimlidir. Ayrıca oluşan polimerin hidrolizi sterik açıdan bir monomerin hidrolizinden daha zordur. Alkali yapının çevresindeki hidroliz yavaş olmasına rağmen, hala tam ve tersinmez bir haldedir.

Bu yüzden, bazik şartlar altında, hızlı olan birinci aşamada, su hidroksil anyonlarını üretmek için ayrılır. Hidroksil anyonu daha sonra silikon atomuna saldırır ve yine silikon tetrahedronun inversiyonuyla -OH ve -OR'nin yer değiştirdiği bir SN2 tipi mekanizma gerçekleşir.



Şekil-II.4: Baz Katalizörlüğünde Gerçekleşen Hidroliz Reaksiyonu

II.2.2.2. Kondensasyon

2.a. pH

Siloksan bağlarını oluşturmak için yapılan polimerleşme, su ya da alkol üreten kondensasyon reaksiyonu ile meydana gelir. Engelhardt, tipik kondensasyon ürünlerinin sırasının, monomer, dimer, doğrusal trimer, siklik trimer, siklik tetramer ve daha yüksek dereceli halkalar olduğunu göstermiştir[12]. Kondensasyonun bu sırası hem depolimerizasyonu (halka açılımı) hem de oligomerik türlerle çözeltide dengede olan veya depolimerizasyonla üretilen monomerlerin elde edilmesini gerektirir.

Bu halka açılımı polimerizasyonlarının ve monomer eklenmesi reaksiyonlarının hızı, çevresel pH 'a bağlıdır. pH 2'nin altındaki polimerizasyonlarda, kondensasyon hızları, $[H^+]$ konsantrasyonu ile orantılıdır. Silikanın çözünürlüğünün pH 2'nin çok altında olmasından dolayı, ilk silika partiküllerinin oluşumu ve toplanması birlikte meydana gelir ve partiküller iki nanometreyi aştıktan sonra ağın büyümesi gelişime çok az katkı sağlar. Bu yüzden gelişen jel ağları büyümekte olan küçük partiküllerden oluşur.

pH 2 ve pH 6 arasında kondensasyon hızlarının, $[-OH]$ konsantrasyonu ile orantılı olduğu kabul edilir. Kondensasyon tercihen yüksek yoğunluklu türler veya biraz daha az yoğun hatta nötral türler arasında meydana gelir. Bu dimerizasyon hızının düşük olduğunu gösterir, fakat bir kez dimerler oluştuğunda, bunlar monomerlerle trimerleri oluşturmak için reaksiyon verirler. Zincir uçlarının yakınlığı ve monomer miktarındaki önemli azalış yüzünden halka oluşumu meydana gelir. Daha fazla bir büyüme, daha fazla yoğun türlere düşük molekül ağırlıklı türler ilavesiyle ve zincir ve ağları oluşturmak için yoğun türlerin toplanması ile meydana gelir. Silikanın çözünürlüğü bu pH aralığında yine düşüktür ve partikül büyümesi, partiküller 2-4 nm çapına ulaştığında durur[8,12].

pH 7 üzerinde de polimerizasyon aynı pH 2 ve pH 6 aralığında olduğu gibi oluşur. Ancak bu pH aralığında, kondense olmuş ürünler iyonlaşır ve bu yüzden birbirini iterler. Büyüme öncelikle partiküllerin topaklanması yerine, yüksek kondensasyona uğramış partiküllere monomerlerin eklenmesiyle meydana gelir. Silikanın pH 7 üzerindeki daha iyi çözünürlüğü yüzünden partiküller çap olarak büyür ve küçük partiküller çözündüğünden dolayı sayıca azalır ve daha büyük daha az çözünen partikülleri oluştururlar. Büyüme, en küçük ve en büyük partiküller arasındaki çözünürlük farkı ayırt edilmez hale geldiğinde durur. Bu proses Ostwald büyümesi olarak isimlendirilir. Partikül büyüklüğü esas olarak sıcaklığa bağlıdır, yani yüksek sıcaklıklarda daha büyük partiküller oluşur. Ayrıca bu pH aralığında büyüme hızı partikül boyutu dağılımına bağlıdır.

2.b. Katalizörün Yapısı ve Konsantrasyonu:

Hidrolizde olduğu gibi kondensasyon da katalizör olmadan ilerleyebilir fakat, organosiloksanlardaki kullanımı oldukça faydalıdır. Yine hidrolizdeki gibi asit ve baz özelliği gösteren katalizörler kullanılır. Kondensasyon reaksiyonları asidik ve bazik olabilir[13]. Ancak İler, daha bazik şartlar altında jelleşme sürelerinin arttığını

göstermiştir[10]. Kondensasyon reaksiyonları hızlanmaya devam etse de jelleşme meydana gelmez. Yine belli bir pH gerektiren katalizörler, silika partiküllerinin türü üzerinde etkili olur.

Asit Katalizli Mekanizma:

Asit katalizli kondensasyon reaksiyonları protonlanmış silanoller oluşturur. Silanolün protonlanması silikonu daha elektrofilik yapar ve nükleofilik saldırı için daha hassas hale getirir. En temel silanol türleri, örneğin monomer halde silanoller veya zayıf dallanmış oligomerik silanoller, protonlanmaya en yatkın olanlardır. Bu yüzden kondensasyon reaksiyonları tercihen nötral türler ile monomere bağlı olan protonlanmış silanoller arasında gerçekleşir.

Baz Katalizli Mekanizma:

Baz katalizli kondensasyon reaksiyonları için en kabul görmüş mekanizma, nötral silisik asit üzerine deproton bir silanolün nükleofilik saldırısını gerektirir.



Şekil-II.5: Baz Katalizörlüğünde Gerçekleşen Kondensasyon Reaksiyonu

Ayrıca baz katalizli kondensasyon mekanizmasının penta- veya hekza-koordine silikon ara ürünleri ve ya geçiş konumları (SN2 türü mekanizmaya benzeyen) gerektirdiğine inanılmaktadır.

Özetlersek Iler'e göre sol-jel polimerizasyonu üç aşamada gerçekleşir[10].

- 1) Monomerlerin partikülleri oluşturmak için polimerizasyonu,
- 2) Partiküllerin büyümesi,
- 3) Partiküllerin zincirlere daha sonrada kalınlaşıp jeli oluşturacak sıvının içinde genişleyen ağlara bağlanması.

Asit katalizli şartlar altında sol-jel ile oluşan silikon oksit ağları, ilk önce doğrusal ya da rastgele dallanmış polimerler meydana getirir ve jelleşme sırasında ek dallar oluşturur. Diğer yandan baz katalizli şartlar altında türeyen silikon oksit ağları, daha yoğun dallanmış ve birbirinden ayrı kümeler oluşturmuş bir jel oluştururlar.

- **Asit Katalizli**

- düz veya rastgele dallanmış polimerler üretir



- **Baz Katalizli**

- ileri seviyede dallanmış kümeler üretir



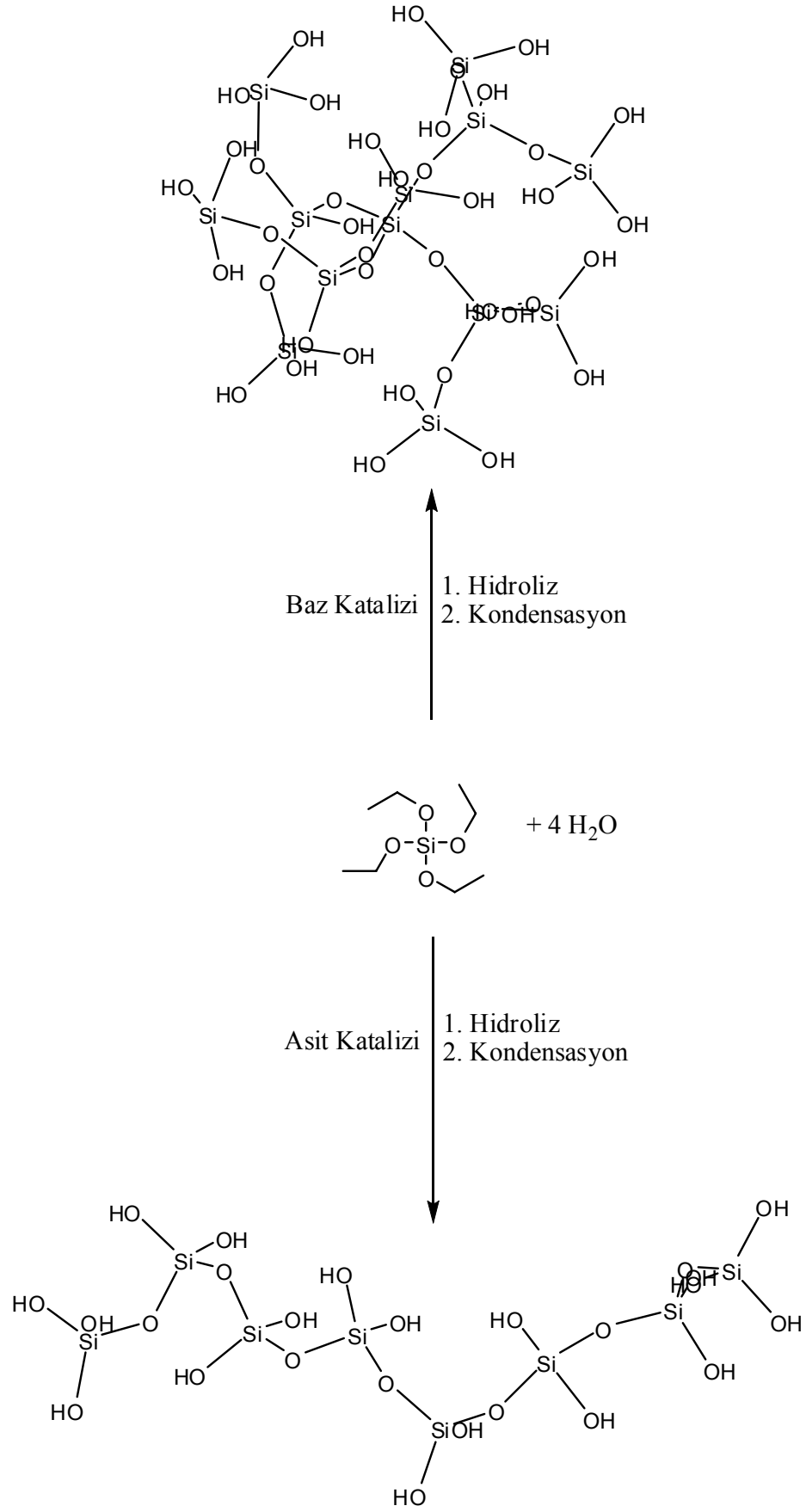
Şekil-II.6: Asit ve Baz Katalizörlüğünde Oluşan Silikon Oksit Ağları

II.3. SOL JEL YÖNTEMİ İLE SİLİKA NANOPARTİKÜL SENTEZİ

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

Kolloidal partiküllerin boyutları ve partiküllerdeki çapraz bağ yoğunluğu pH ile su ve solvent miktarına bağlıdır. Genellikle; asid katalizörlüğünde oluşan jel doğrusal ya da az dallanmış silikat, baz katalizörlüğünde oluşan jel ise çok dallanmış 3 boyutlu bir ağ yapısına sahiptir[14].

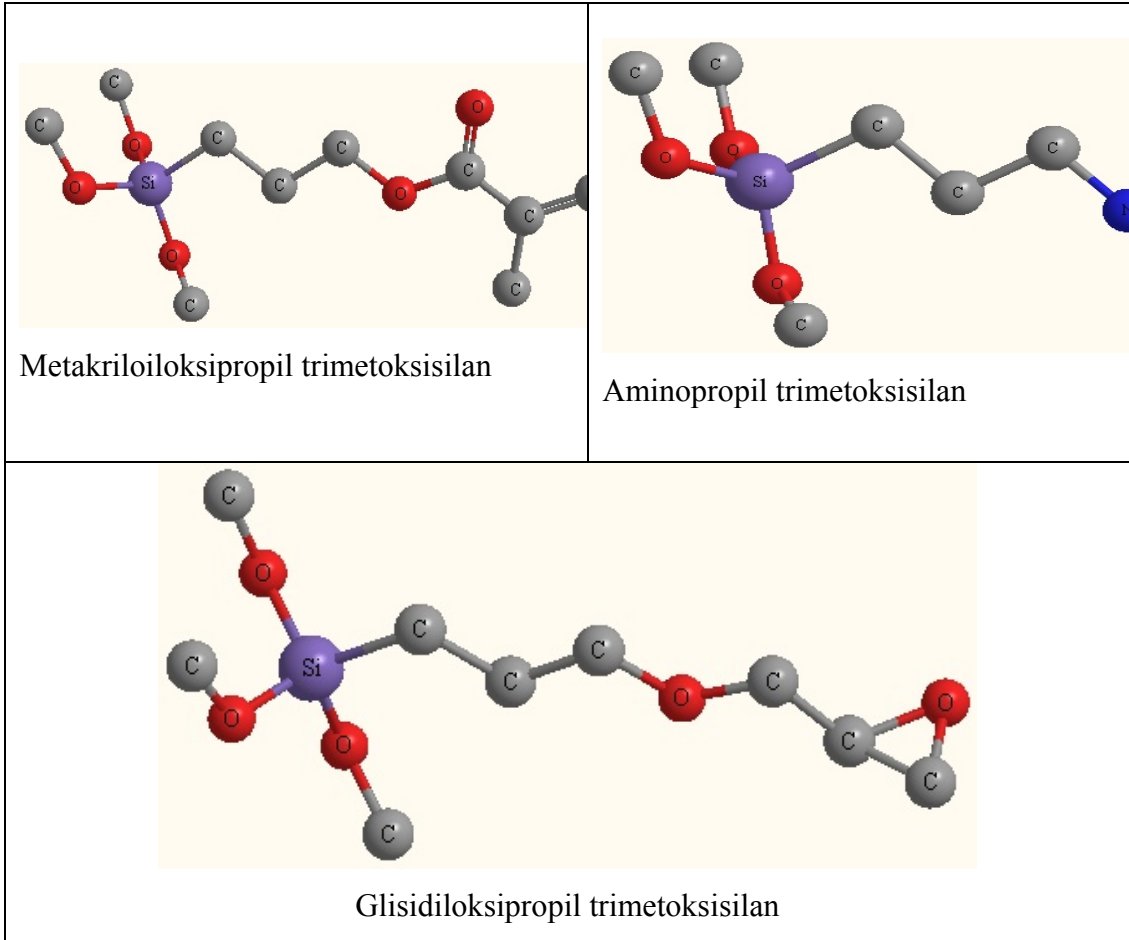
Silika nanopartikül sentezlemek için tipik bir Stöber Metodu'nda; öncelikle bazik bir çözelti elde etmek için etanole amonyum hidroksit katılır ve daha sonra tetraetilortosilikat(TEOS) bu çözeltiye eklenir. TEOS önce Si(OH)_4 a hidroliz olur ve bu da silika nanopartikül oluşturmak üzere kondense olur. Taramalı elektron mikroskobu(SEM) ya da transmisyon elektron mikroskobu(TEM), silika nanopartiküllerinin boyutlarını ve dağılımını analiz etmek üzere kullanılmaktadır. Reaktanların miktarlarındaki ve sıcaklıktaki değişiklik, farklı boyutlarda nanopartikül oluşumuna sebep olmaktadır. 100 nm çapındaki partiküller santrifüj ile toplanabilecek büyüklükte dirler[15].



Şekil-II.7:TEOS'tan Asit yada Baz Katalizörlüğünde Elde Edilen Silika Jel Yapıları

II.3.1. Sol Jel Yöntemi ile Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu

Silika nanopartikülleri Stöber Metod'u ile sentezlendiklerinde silanol(Si-OH) fonksiyonel grupları ile sonlanırlar. Bu silanol grupları, 3-aminopropiltrimetoksisilan ya da 3-glisidoksi propiltrimetoksisilan gibi organosilan birleştirme ajanları ile reaksiyona girerek, silika nanopartiküllerine farklı yüzey özellikleri kazandırır.



Şekil-II.8: Çeşitli Organosilan Bileşikleri

II.4. NANOKOMPOZİT HİBRİT KAPLAMALARIN SERTLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

II.4.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme:

Oda sıcaklığında sertleştirilen hibrit materyallere örnek olarak inorganik silika yapısı olarak kullanılan Tetraetoksisilan (TEOS)'la alkolde çözülebilen poliüretan filmlerin bulunduğu hibrit materyaller verilebilir. Burada, poliüretan reçine-silika cam hibrit sol çözeltisini hazırlamak için alkolde çözülebilen poliüretan reçinesi TEOS'la karıştırılır. Hibrit filmler bu çözeltiden elde edilir. Poliüretan reçine-silika cam hibrit sol çözeltisi kuruduktan sonra, hidrolizle beraber yürüyen TEOS'un kondenzasyon reaksiyonu atmosferik nemde oluşur. TEOS ve poliüretan reçinesinin hibritizasyonu, doğal ortamda kuruyan bir film verir. Bu film çok yüksek sertlik, yüksek parlaklıkta şeffaflık ve çözücü direnci verir[16].

II .4.2. Termal Yolla Sertleştirme:

Yüksek sıcaklıkta yapılan sol-jel reaksiyonlarına örnek olarak silikon ve fosfor içeren epoksi türlerini verebiliriz. İlk aşamada, digilisedil eter bisfenol A (DGEBA) ve 3-izosiyanato propil trietoksisilandan (IPTEOS) oluşan A çözeltisi önce 60°C' de karıştırılarak ısıtılır ve NCO grupları kaybolur. Sonra 4,4' -diaminofenilsülfon (sertleştirme ajanı) ilave edilir ve şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karışım karıştırılır ve 80°C ısıtılarak sertleşme sağlanır. Sonuçta elde edilen modifiye edilmiş epoksi bazlı nanokompozitler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal kararlılık göstermişlerdir. Aynı zamanda modifiye edilmiş epoksinin çok yüksek yanma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir[17].

II .4.3. Yüksek Enerjili Işıma İle Sertleştirme:

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 çok hassas olup çok kısa bir sürede polimerleşmeye uğramakta ve hibrit malzemeler elde edilebilmektedir.

Ultraviyole (UV) Işınları İle Sertleştirme:

Ultraviyole ışınları ile sertleştirilebilen kaplamalarda polimerleşmeyi başlatmak için UV ışınları kullanılır. Bu tür kaplama formülasyonları solvent içermemekle birlikte kompozisyonlarında oligomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için) dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedirler. Kaplama, reaktif seyrelticisine ve içerdiği oligomer birimlerine bağlı olarak farklı viskozitede sıvı halinde uygulanır. Kaplama belirli bir yüzeye uygulandıktan sonra uygun dalga boyunda ve enerjide UV ışınına maruz 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[18].

II.5. NANOKOMPOZİT HİBRİT KAPLAMALARIN KLASİK KAPLAMALARLA KIYASLANMASI

II.5.1.UV Işınları İle Sertleştirilen 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 en büyük boyutlarına ulaşır. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleştirilir. (Proses oranı ~ 2 m/s) [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]
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. [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]
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.5.2. UV Işınları İle Sertleştirilen Koruyucu Kaplamaların Sorunları

1. Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorplaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları ile sertleştirilmesinde güçlükler neden olmaktadır. [26, 27, 21]
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. [27, 21, 22]
3. Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile mekanik dayanımı zayıf olan filmler elde edilebilmektedir. [26, 21, 27, 22]

II.6. FOTOPOLİMERİZASYON

II.6.1. Elektromanyetik Işınlarda

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.9 da gösterilmektedir .

II.6.2. Fotokimyanın Genel Prensipleri ve Jablonsky Diagramı

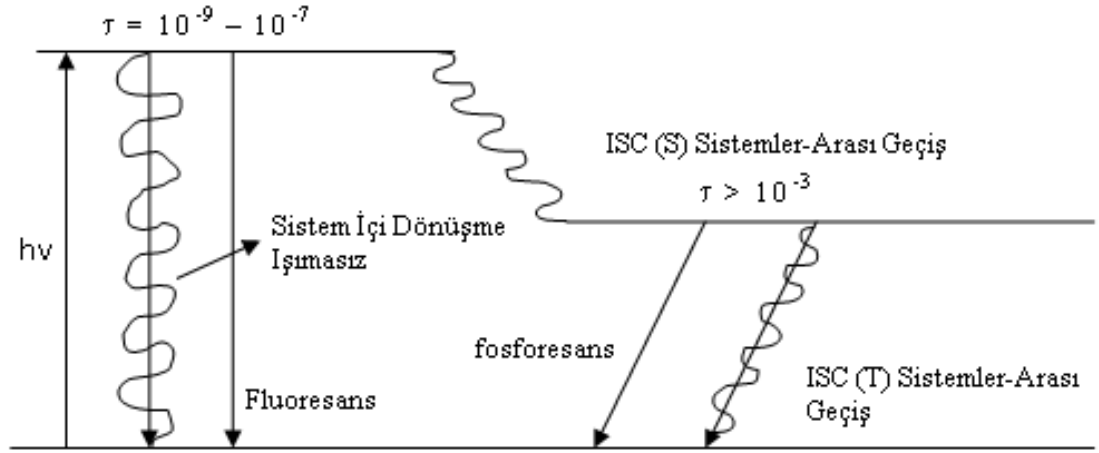
Bir fotokimyasal reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Işık absorpsiyonu ile molekül uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler.

Elektronik olarak uyarılmış hal farklı orbitallerde 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[26].

Uyarılmış moleküllerde çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde ultraviyole (UV) veya görünür bölgede, ışık enerjisinin kimyasal maddeler tarafından absorplanabilmesi, maddelerin molekül yapısına bağlıdır. Tamamen doymuş organik bileşikler UV ve görünür bölgede absorpsiyon göstermemesine karşın, vakum-ultraviyole bölgesinde absorpsiyon gösterirler.

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi içeren uyarılmış aktif durum sonucunda oluşmaktadır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil grubun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar.

Işık enerjisinin, fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler aşağıda Jablonsky diagramı ile şematik olarak verilmiştir[19, 26, 28] .



Şekil-II.10: Jablonsky Diagramı

Burada;

S_1 = Uyarılmış singleti

S_0 = Uyarılmamış singleti (Temel Hal)

$h\nu$ = Işık enerjisi

T_1 = Triplet durumunu

ISC = Sistem arası geçişi

gösterir.

Jablonsky diagramında görüldüğü gibi, fotobaşlatıcılar, 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 olmasından dolayı 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[26, 28].

II.7. KATYONİK POLİMERİZASYON

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

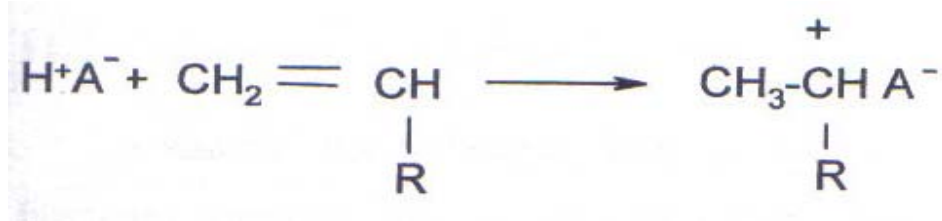
Endüstriyel önemi olan epoksitler, alkil vinil eterler gibi birçok vinil ve halkalı monomer radikal mekanizma ile polimerleştirilemezler. Bunun nedeni, örneğin vinil eterlerde çift bağlar üzerindeki elektron yoğunluğunun monomerin yapısında bulunan elektron verici gruplar tarafından arttırılması ve bu 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[29].

II.7.1.Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Başlatıcılar

Klasik Başlatıcılar

1) Protonik Asitler (Bronsted Asitleri):

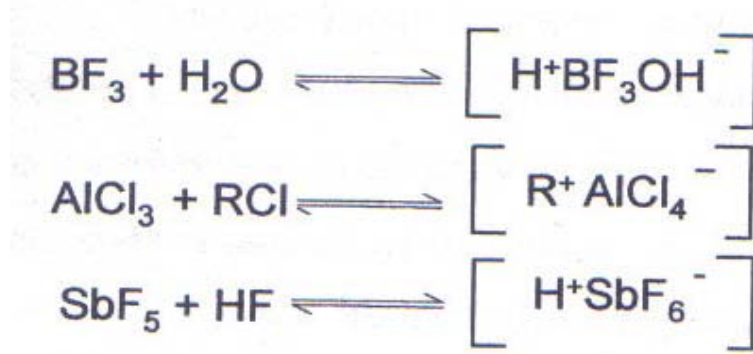
Bu asitlerin anyonları, yeterli yük dağılımı için hacimli, ve kararlılığı sağlamak için simetrik olmalıdır. Sülfirik asit (H₂SO₄), perklorik asit (HClO₄), florosülfonik asit (FSO₃H) , hatta bazı durumlarda trifloroasetik asit (CF₃COOH) başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Başlama aşaması protonlama ile gerçekleşir.



Şekil-II.11: Katyonik Polimerizasyonda Protonlanma Aşaması

2) Lewis Asitleri :

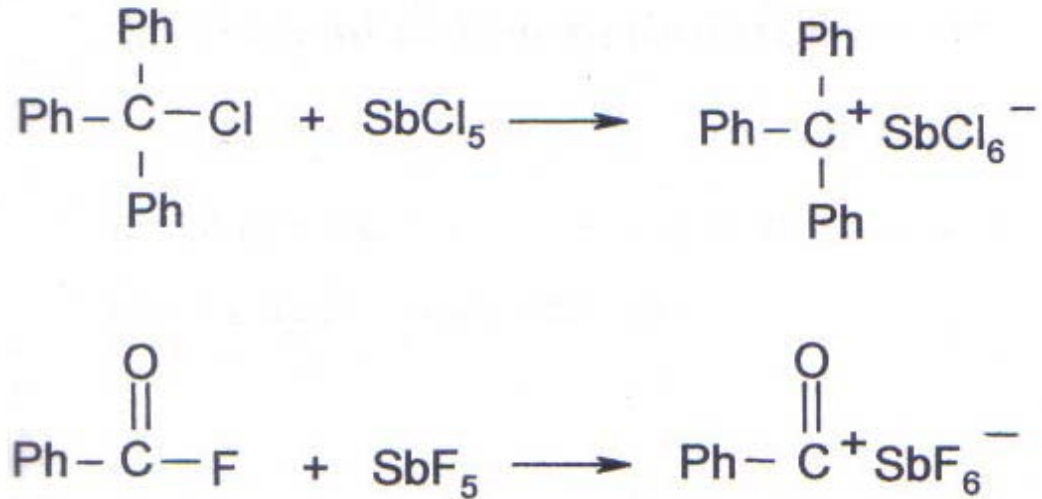
SnCl_4 , AlCl_3 , BF_3 , gibi asitler nükleofilik bir bileşikle reaksiyona girdiklerinde katyonik polimerizasyonu başlatabilirler. Bu başlatıcı sistemlerine aşağıda örnekler verilmiştir.



Şekil-II.12: Bazı Başlatıcı Lewis Asitleri

3) Karbenyum tuzları:

Katyonik polimerizasyon karbenyum tuzları ile de başlatılabilir:



Şekil-II.13: Bazı Başlatıcı Karbenyum Tuzları

Çoğalma aktif merkezin monomere elektrofilik katılımı ile gerçekleşir. Büyüyen zincir monomer, karşı iyon, polimer ya da çözücü transferiyle sonlanır[26, 30].

II.7.2.Dışardan Etkilendirilmiş Başlatıcılar

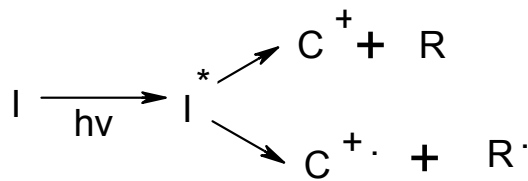
Klasik başlatıcıların kullanıldığı katyonik polimerizasyonda, aktif merkez başlatıcı ortama ilave edildiği anda oluşmaktadır. Oysa dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar ancak uygun ısı yada ışık altında katyon oluşturmaktadır. Böylece başlatıcının ilave edilmesi ile başlama arasındaki zaman saniyelerle haftalar arasında değişebilir. Polimerleşme süresi ve hızının kontrolüne imkan veren bu tür başlatıcılar, kaplama sektöründe önemli rol oynamaktadırlar[26, 30].

Başlatıcı katyon konsantrasyonu, gerekli olan ısı yada ışık ayarlanarak kontrol edilebilir. Dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar, kimyasal yapılarına bağlı olarak ısı yada ışık etkisiyle uyarılabilir. Benzil sülfonyum, ya da fosfonyum tuzları hem ısı hem de ışık etkisiyle başlatıcı katyon oluşturur[26, 30].

Dışardan etkilendirilmiş başlatıcı sistemlerden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntemle etkinlik kazanabilirler. Fakat, bu iki yöntemde ortaya çıkan aktif merkezler birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilendirilmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve onyum tuzu parçalanır. Oysa dolaylı sistemde enerji sisteme ilave edilen bir bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorplayan bileşik ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıklarının oluşumunu sağlar, ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine aktarır.

II.7.2.1. Doğrudan Fotopolimerizasyon

Başlatıcı onyum tuzları (I) ışığı absorpladıklarında uyarılmış hale (I*) geçerler. Oluşan bu ara yapı ya homolitik ya da heterolitik parçalanır ve (C⁺) katyon veya (C⁺·) katyon radikal oluşturur.



Şekil-II.14: Başlatıcı Onyum Tuzlarının Işık Etkisiyle Parçalanması

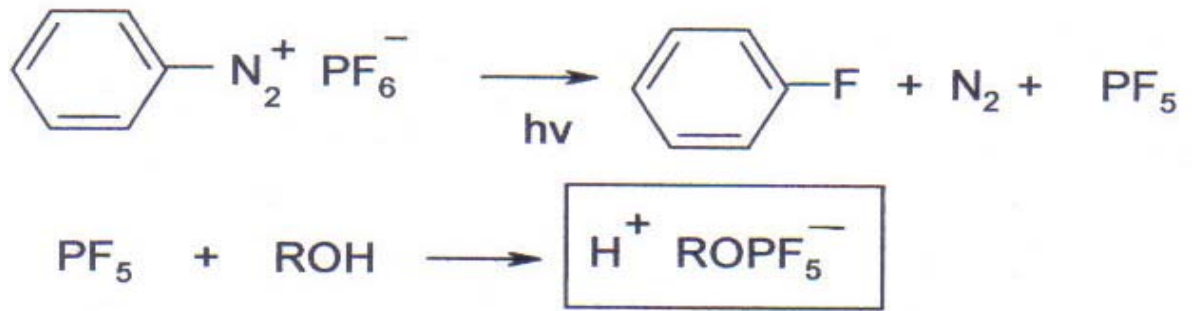
Genellikle C⁺ veya C⁺· katyonik polimerleşecek monomerin polimerizasyonunu başlatamazlar. Bu da çoğunlukla oluşan katyon ya da radikal katyonun etrafındaki hacimli grupların neden olduğu sterik engelden kaynaklanmaktadır. Ancak, hem katyon hem de radikal katyon ortamdaki monomer

veya çözücü molekülleri ile reaksiyona girerek Bronsted asiti (H⁺) meydana getirirler. Katyonik olarak polimerleşen tüm monomerlere karşı oldukça reaktif olan bu protonlar başlatıcı olarak rol oynar.

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum, fosfonyum tuzları fotokimyasal kationik polimerizasyonlarında kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, sentezindeki güçlükler ve uygun olmayan spektral özellikleri nedeniyle bir takım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan ışık kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorblamaktadır.

a) *Arildiazonyum Tuzları:*

Kompleks anyonları ile birlikte bu tuzlar aydınlatıldıklarında, ya kationik polimerizasyonu doğrudan başlatabilen Lewis asitlerini ya da polimerizasyon karışımındaki hidrojen verici bir bileşenle reaksiyona girerek protonları oluştururlar. Benzildiazonyum tuzları sadece 300 nm'nin altındaki ışığı absorplar. Bazen halkasına bağlı olan gruplar arttıkça absorbands yakın UV, hatta görünür bölgeye bile kayabilir. Arildiazonyum tuzlarının bozunma kuantum verimi oldukça yüksektir, genellikle 0.3 ve 0.6 arasındadır[31].

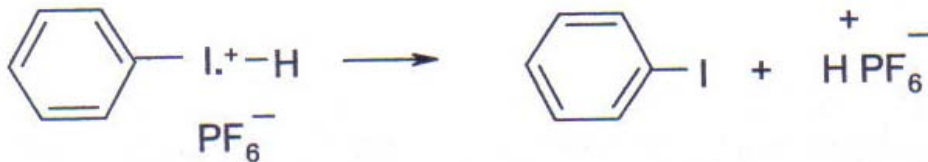
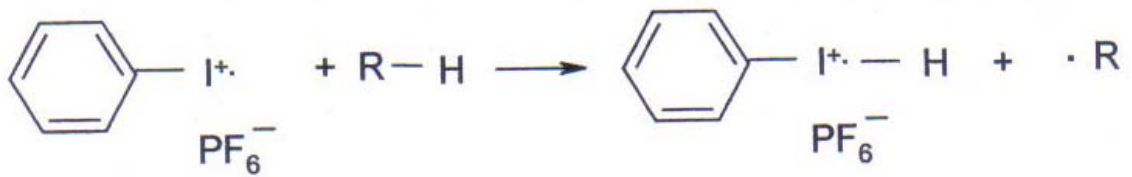
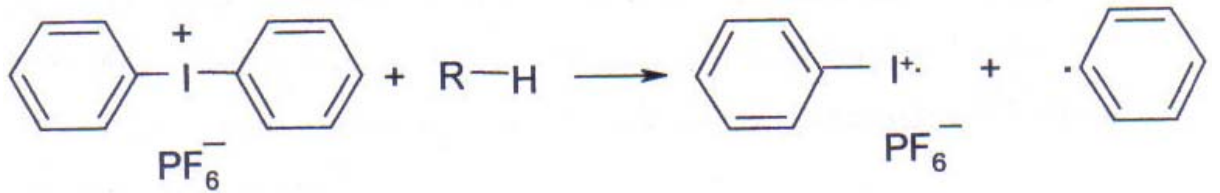
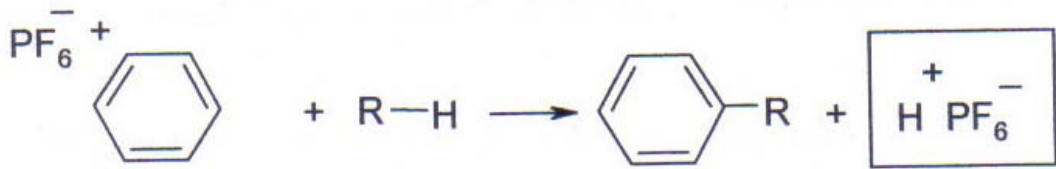


Şekil-II.15: Arildiazonyum Tuzlarının Aydınlatılma Reaksiyonu

Ancak ısısal kararsızlıklarından dolayı uzun süre saklanamazlar, bu nedenle pratik uygulamalarda kullanılmazlar. Diğer bir dezavantajı ise azot gazı çıkışının olmasıdır. Oluşan gaz baloncukları, koruyucu filmin gözenekli olmasına neden olur.

b)Diariliyodonyum tuzları:

Diariliyodonyum tuzlarının spektral duyarlılıkları nispeten zayıftır. Difenil iyodonyum tuzu 227 nm de maksimum absorpsyona sahiptir. Difenil iyodonyum tuzları UV ışınlarının etkisi ile Ar-I bağı hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünür. Heterolitik parçalanma ile fenil katyonu ve iyodobenzen molekülü oluşurken, homolitik parçalanma ile fenil radikali ve iyodobenzen radikali katyonu oluşur. Her iki mekanizma da hidrojen verici gruba sahip çözücü veya monomer ile etkileşim sonucu polimerizasyon başlatabilen Bronsted asiti (H⁺) oluşumunu içerir. Alternatif bir yol reaksiyona girmemiş fenil katyonu veya fenil radikallerinin komşu iyodobenzenler ile reaksiyona girerek proton ve çeşitli iyodobenzen türevleri oluşturmasıdır.



Şekil-II.16: Difeniliyodonyum Tuzunun UV Etkisi İle Radikaller Oluşturması

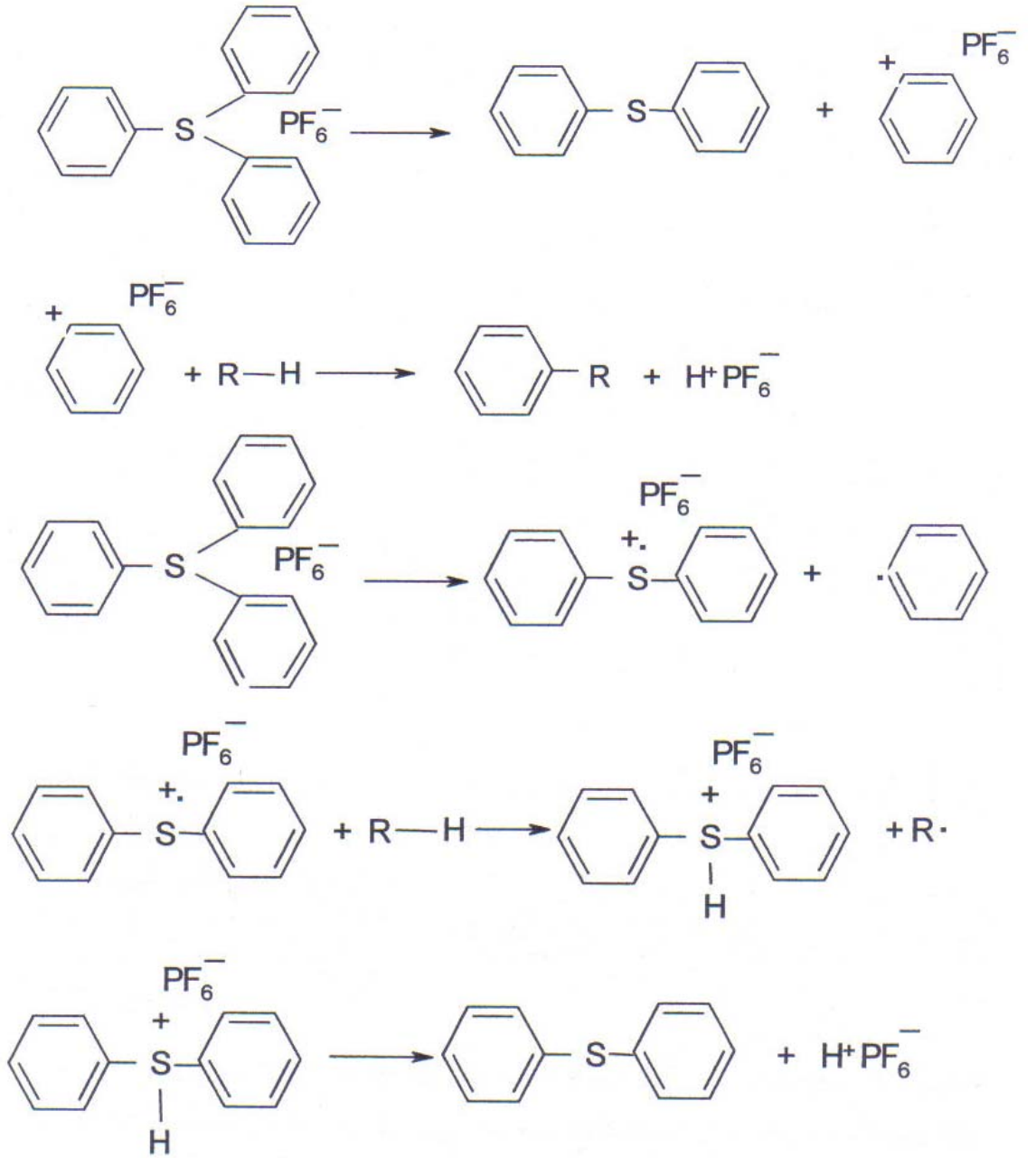
Feniliyodonyum radikal katyonunun oluşumu 660 ve 310 nm’de verdiği maksimum absorpsiyon spektrumu ile kanıtlanmıştır[32,33]. Diariliyodonyum tuzlarının aydınlatılmasındaki en baskın mekanizma, ürün analizi çalışmalarından heterolitik bağ bölünmesi olarak bulunmuştur.

Diariliyodonyum bağlı olan çeşitli gruplar sadece UV absorpsiyon spektrumunu değiştirmeyip, polimerizasyonu başlatma etkinliğinde de farklılıklara neden olurlar[34]. Örneğin elektron verici metil gruplarına sahip tuzlar varlığında daha yüksek polimerizasyon hızı elde edilmiştir.

c) Sülfonyum tuzları :

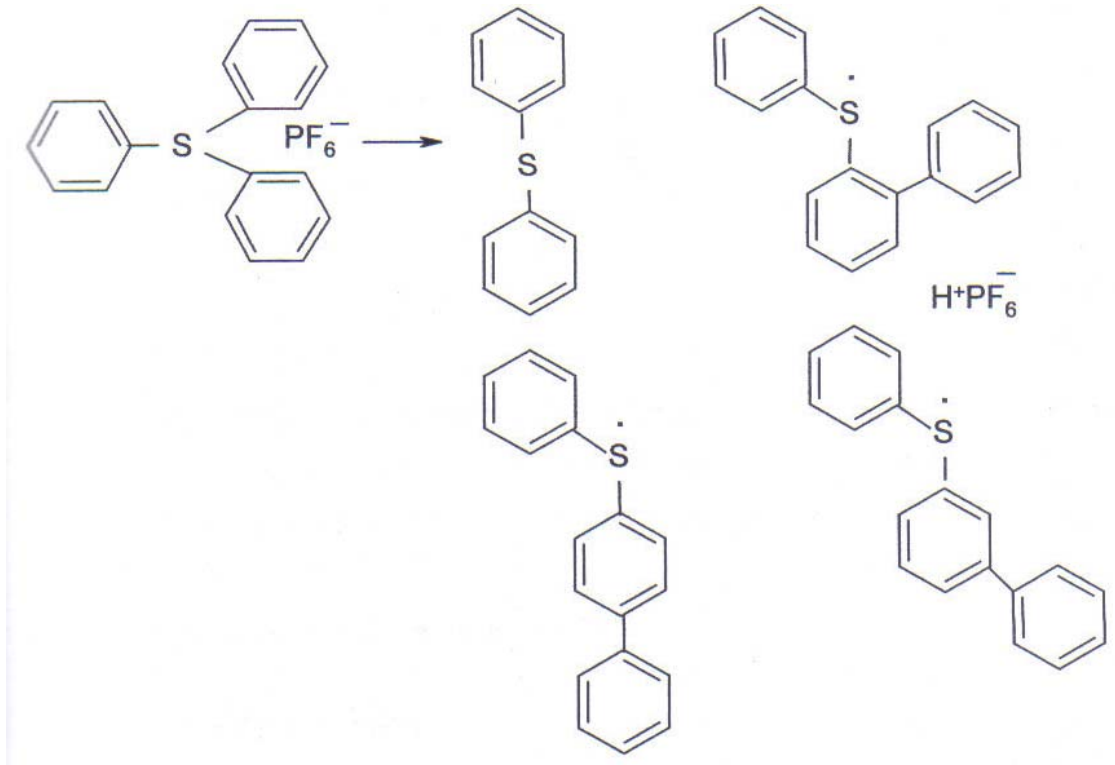
Katyonik polimerizasyon dikkate alındığında, sülfonyum tuzları içinde en baskın olan triaril ve alkilaril sülfonyum tuzlarıdır. Trialkil sülfonyum tuzları ısısal olarak daha az dayanıklıdır ve reaktif monomerlerin polimerizasyonunu kendiliğinden başlatır [35].

Trialkil sülfonyum tuzlarının fotolitik mekanizması dikkate alındığında, C-S bağının hem heterolitik hem de homolitik bölündüğü görülmüştür. Trifenil sülfonyum tuzları doğrudan aydınlatıldığında, uyarılmış singlet halle başlayan heterolitik bağ bölünmesi tercih edilen reaksiyon mekanizmasıdır. Diariliyodonyum tuzlarındaki gibi reaksiyonun ikinci aşamasında güçlü elektrofilik Bronsted asidi oluşur ve katyonik polimerizasyon başlar.



Şekil-II.17: Trifenilsülfonyum Tuzunun UV Etkisi İle Parçalanması

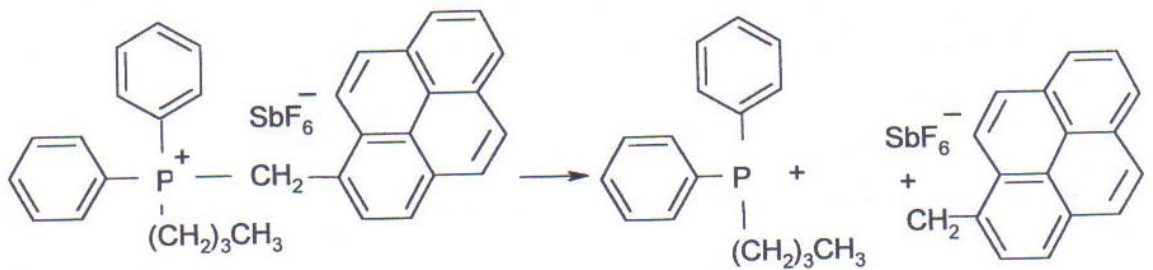
Ürün analizi bazındaki mekanizma çalışmaları homolitik yada heterolitik bölünme ile oluşan fenil katyon ya da fenil radikallerinin komşu aromatik halkadaki sülfür atomuna eklendiği ve aşağıda gösterilen çeşitli bifeniltiyofenil izomeri oluşturduğu saptanmıştır. Fenil katyon ya da fenil radikalleri orto>meta>para seçiciliğine göre en uygun pozisyonda reaksiyona girer. Bu eklenme reaksiyonlarında proton açığa çıkar[36, 37].



Triarilsülfonyum tuzlarının doğrudan fotopolimerizasyonu ile gerçekleşen katyonik polimerizasyon endüstriyel olarak UV ile polimerleşen epoksi kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

d) Fosfonyum Tuzları:

Fosfonyum tuzları, klorometillendirilmiş yada bromometillenmiş aril bileşiklerinin uygun fosfinlerle reaksiyonu sonucu elde edilir[38,39]. Benzil yada prenilmetil grupları içeren fosfonyum tuzları heterolitik bağ yarılması ile C merkezli katyonları oluştururlar[40,41,42]. Bu katyonların katyonik polimerizasyonu başlattığı düşünülmektedir.



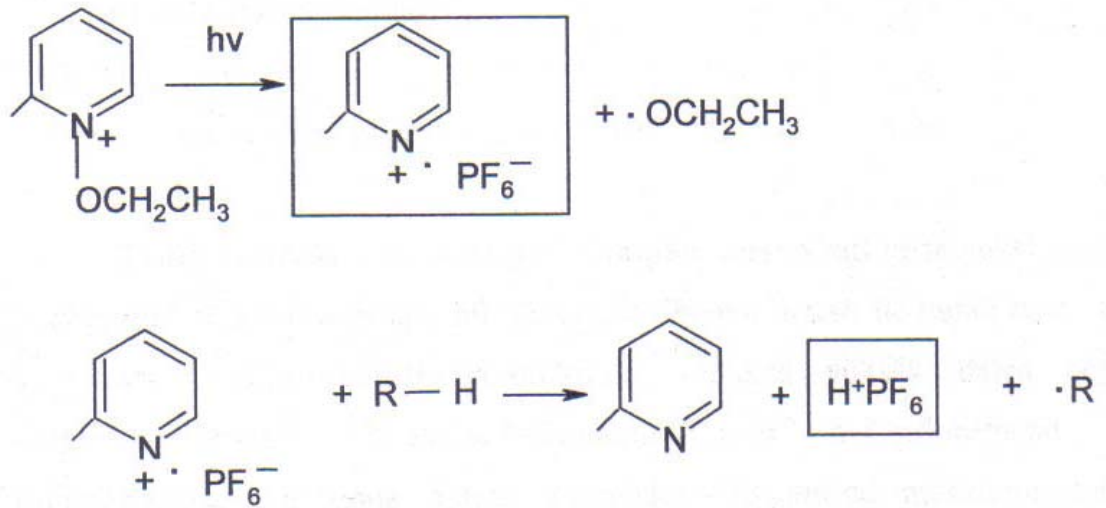
Şekil-II.18: Fosfonyum Tuzlarının Heterolitik Bağ Yarılması

Prenil metil grupları içeren epoksit ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir[40,41]. Bütüvinil eterin polimerizasyonunda %100 dönüşüm elde edilmiştir. UV-vis ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları aromatik grupların varlığını göstermekte ve böylece aromatik grupların bağlı bulunduğu karbokatyonların zincir reaksiyonunu başlattığı kanıtlanmaktadır.

e)N-alkoksi Pridinyum Tuzları:

Pridinyum içeren fotobaşlatıcıların absorpsiyonu uzak UV bölgesindedir. Fenil grupları absorpsiyon maksimumunu ($\sim 40\text{nm}$) daha yüksek dalga boylarına kaydırır.

Katyonik polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışınlarını absorplayan pridinyum tuzları kolayca polimerizasyonu başlatır[43,44]. N-etoksi-2-metil pridinyum hekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) için önerilen iki farklı başlatma mekanizması aşağıdaki gibidir.



Şekil-II.19: N-alkoksi Pridinyum Tuzlarının Başlatma Mekanizmasına Bir Örnek

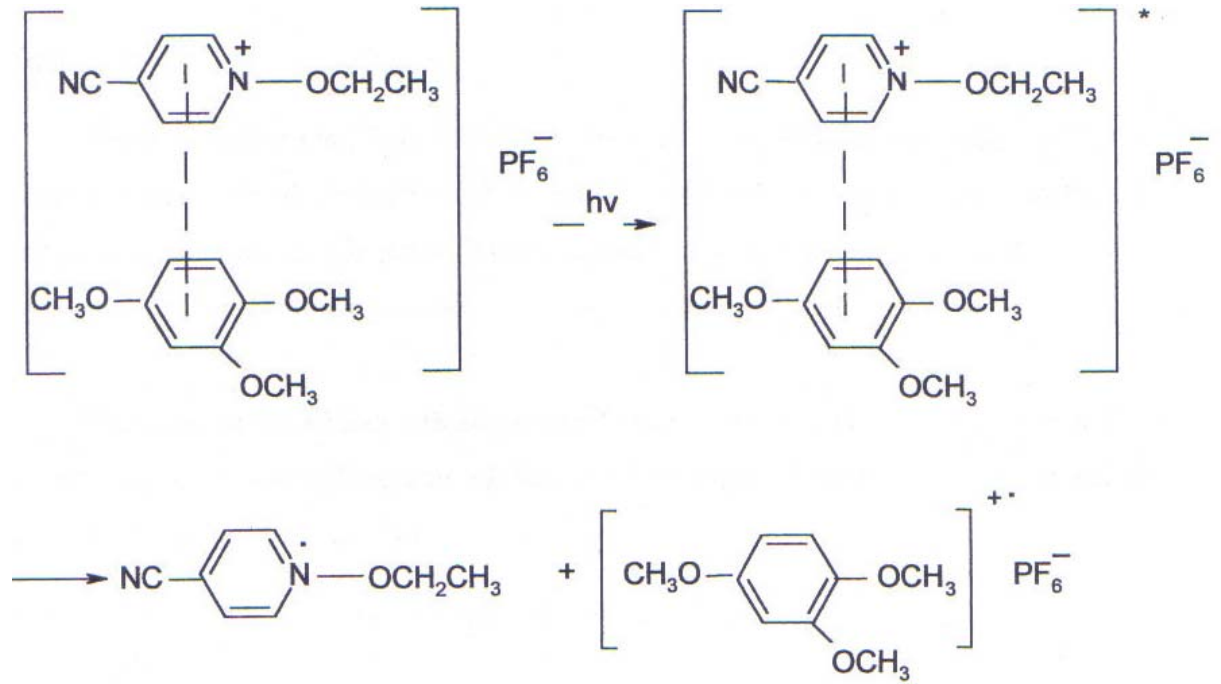
Fotoliz yoluyla N-O bağı bölünür ve piridinyum radikal katyonu ile bir alkoksi radikali oluşur. Pridinyum radikal katyonunun çeşitli nükleofilik monomerlere karşı oldukça reaktif olduğu lazer flaş fotoliz çalışmaları ile bulunmuştur. Monomer ve çözücü gibi hidrojen verici bileşenlerin varlığında oluşan Bronsted asitleri de polimerizasyonu başlatabilir[39].

II.7.2.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon

Yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınçlı civa lambaları 313 ve 316 nm de ışık yayarlar. Basit onyum tuzlarının absorpsiyon dalga boyları pratik uygulamalarda kullanılmaları için çok yeterli değildir. Kromofor gruplar ilave edilerek onyum tuzlarının absorpsiyon aralıkları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir. Ayrıca 1,2,4 trimetoksibenzen ya da hekzametilbenzen gibi aromatik bileşikler pridinyum tuzu ile yük transfer kompleksleri oluşturabilirler. Oluşan bu kompleksler, pridinyum tuzundan daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon gösterirler. Bunun yanında çok güçlü ışık absorplayan bileşikler polimerizasyon karışımına eklenebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu etkisizdir. Işık bütünüyle eklenen bileşik tarafından absorplanır. Oluşan bu sistem katyonik polimerizasyonu başlatır. Başlama aşağıdaki mekanizmalardan biriyle açıklanabilir:

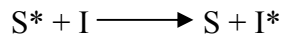
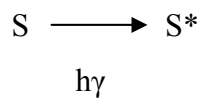
- Temel haldeki yük transfer kompleksleri
- Klasik enerji transferleri
- Serbest radikallerin oksidasyonu
- Eksipleks oluşumu
- Katılma-parçalanma reaksiyonları

Temel Haldeki Yük Transfer Kompleksleri : Metil ve metoksi grupları taşıyan benzen gibi elektronca zengin bileşikler, pridinyum tuzları ile temel halde yük transfer kompleksleri oluştururlar. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boyunda ışık absorplarlar. Örneğin, N-etoksi-4-siyanopridinyum hekzaflorofosfat ve 1,2,4 trimetoksibenzen arasında oluşan kompleks 420 nm de maksimum absorpsiyona sahiptir. Pridinyum ve trimetoksibenzen için sırayla maksimum absorpsiyon 270 ve 265 nm dir. Pridinyum tuzları ile metilmetoksi gruplara sahip benzenin oluşturduğu kompleksler siklohekzenoksit ve 4-vinil siklohekzenoksitin katyonik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar. Katyonik polimerizasyonun başlama aşaması için aşağıdaki mekanizma önerilmektedir[28].



Şekil-II.20: Elektronca Zengin Bileşiklerin Pridinyum Tuzları İle Yük Transfer Kompleksleri Oluşturmaları

Klasik Enerji Transferleri: Bu mekanizma, uygun absorpsiyon spektrumuna sahip bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı moleküldeki (S^*) enerji, onyum tuzuna (I) rezonans uyarılması ya da enerji transferi ile aktarılır. Bu iki bileşiğe bağlı olarak, enerji transferi ya uyarılmış singlet olarak ya da triplet halde gerçekleşir.



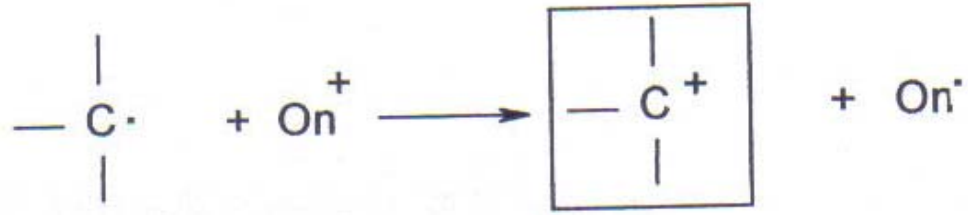
Transfer sonrası uyarıcı molekül temel hale, onyum tuzu uyarılmış hale (I^*) geçer. Daha sonraki reaksiyonlar ise, onyum tuzu ışığı kendi absorpladığında gerçekleşen reaksiyonlardan farklı olabilir. Bu sonuca, yapılan ürün analizlerine dayanarak varılmıştır[46].

Enerji transferinin gerçekleşebilmesi için uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin $E^*(S)$, en azından fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine $E^*(I)$ eşit olması gerekir.

$$E^*(S) \geq E^*(I)$$

Onyum tuzlarının kullanıldığı fotopolimerizasyonda çoğunlukla foto uyarıcı olarak asetofenon ya da naftalin kullanılır. Ancak pek çok durumda, bu reaksiyon enerji transferiyle gerçekleşmez. Çünkü onyum tuzlarının çoğu foto uyarıcı ve onyum tuzu arasında oluşan eksipleks yapıya yükseltgenebilir.

Serbest Radikallerin Oksidasyonu: Onyum tuzları katyon olmalarına rağmen nadiren katyonik polimerizasyonu tek başlarına başlatabilirler. Ancak serbest radikalleri katyona yükseltgeyebilirler.

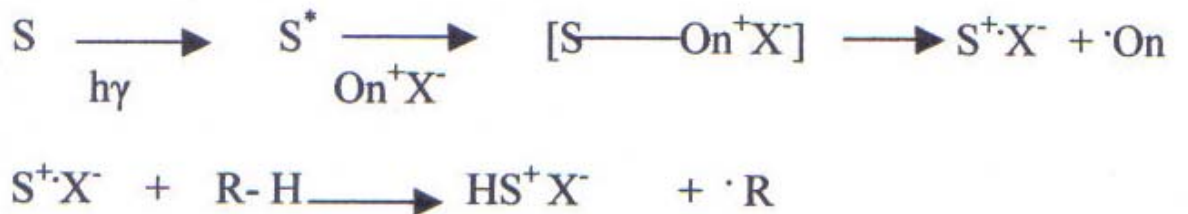


Şekil-II.21: Serbest Radikallerin Oksidasyonu

Serbest radikaller yoluyla başlatılan katyonik polimerizasyon, tercih edilen bir dışardan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyon yöntemi olmuştur. Serbest radikaller, fotokimyasal veya ısısal yöntemlerle, ya da sistem yüksek enerjili ışınlarla uyarılarak oluşturulur. Söz konusu yöntemlerin her biri için uygun radikal kaynakları vardır.

Benzoin türevleri, yüksek kuantum verimleri ile en etkili fotobaşlatıcılardır[47]. Benzoin tuzlarının fotolizi sonucu güçlü elektron donör radikaller oluşur. Oluşan radikaller onyum tuzları tarafından kolayca yükseltgenerek başlatıcı oluştururlar. Onyum tuzlarının yükseltgen olarak etkinliği, elektron alma eğilimlerine bağlıdır.

Eksipleks Oluşumu : Aromatik hidrokarbonların çoğu, onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks adı verilen uyarılmış komplekslere bozunmasına neden olurlar. Bu tarzda başlatılan katyonik polimerizasyon için aşağıdaki mekanizma yazılabilir.



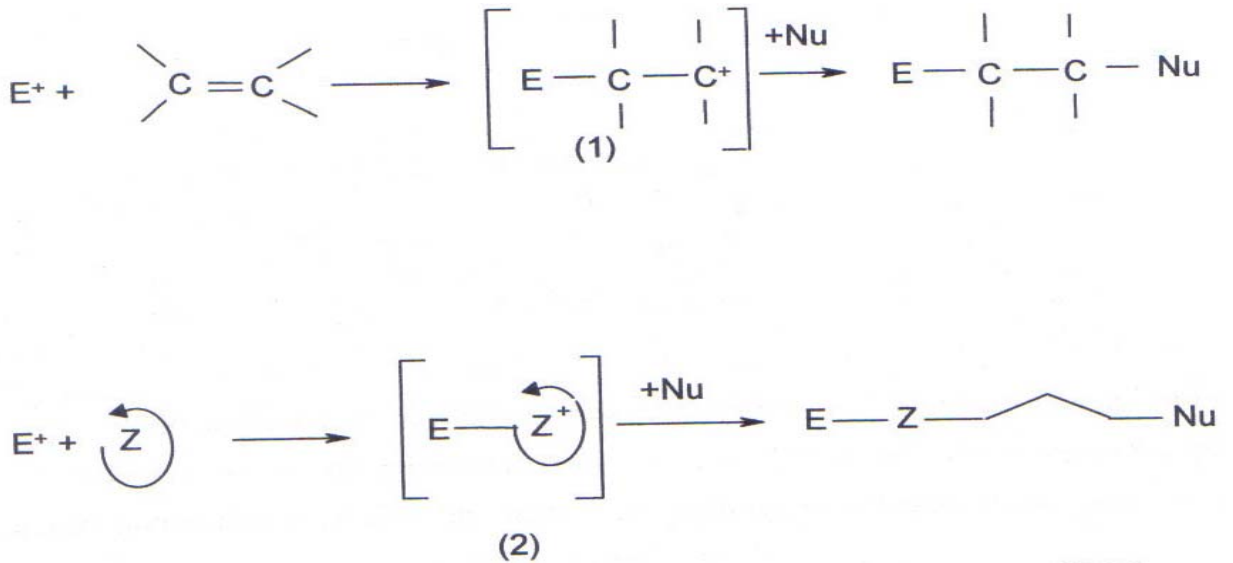
Şekil-II.22: Eksipleks Oluşumu İle Katyonik Polimerizasyon Mekanizması

Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucunda uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına polimerizasyonu başlatabilecekleri gibi polimerizasyon karışımındaki çözücü yada monomer gibi hidrojen veren bir bileşikten hidrojen kopararak Bronsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

II.7.3.Katyonik Polimerizasyonda Reaksiyon Mekanizmaları

II.7.3.1 Elektrofilik Katılma Mekanizması:

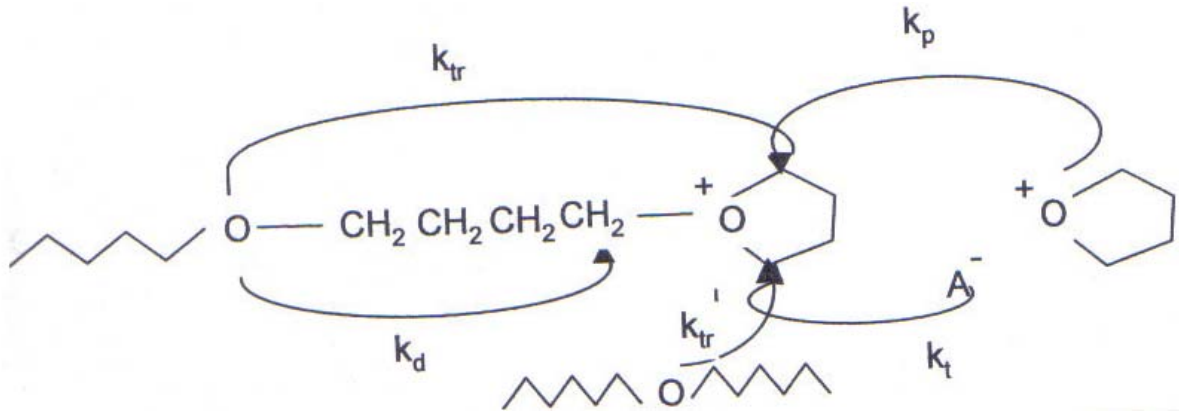
Tüm katılma reaksiyonlarında, kullanılan ara bileşik inaktif ürünlere dönüşmeden uzun süre ortamda kalarak, makromolekülün büyümesi için gerekli olan ortamı sağlar. Katyonik polimerizasyon, elektrofilik katılma reaksiyonlarının özel bir şeklidir. Klasik elektrofilik eklenme reaksiyonlarında, yaygın olarak gördüğümüz katyonik polimerleşebilen elektrofillerin alkenil bileşiklerde olefinik bağa katılması ve doymuş heterosiklik bileşiklerde heteroatoma katılması olarak görülebilir.



Burada, Z=O,S,N,P vs. Katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında, pozitif yüklü ara ürünlerin (1) ve (2) istenilen makromolekül oluşmadan, bir anyon ile reaksiyona girmesi önlenmelidir. Bu nedenle karşı iyon her zaman zayıf nükleofillerden seçilmektedir[47].

II.7.3.2.Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu:

Eterler, asetaller, orto-esterler, iminoeterler, sülfidler, aminler, siloksanlar, fosfobenzen gibi heterosiklik bileşikler katyonik koşullarda halka açılması reaksiyonu ile polimerleşirler. Bu reaksiyonlarda kullanılan klasik başlatıcılar, güçlü protonik ve Lewis asitleri, onyum ve karbenyum tuzları, bazı kovalent esterler ve halojenürlerdir. Polimerizasyon, genellikle uygun sıcaklıklarda, hidrokarbonlar veya klorlu solventler gibi nükleofil olmayan solventler kullanılarak gerçekleşir. Aşağıda mekanizması gösterilen tetrahidrofuranın polimerizasyonu, halka açılma polimerizasyonuna örnek olarak verilebilir:



Şekil-II.23: Tetrahidrofuranın Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

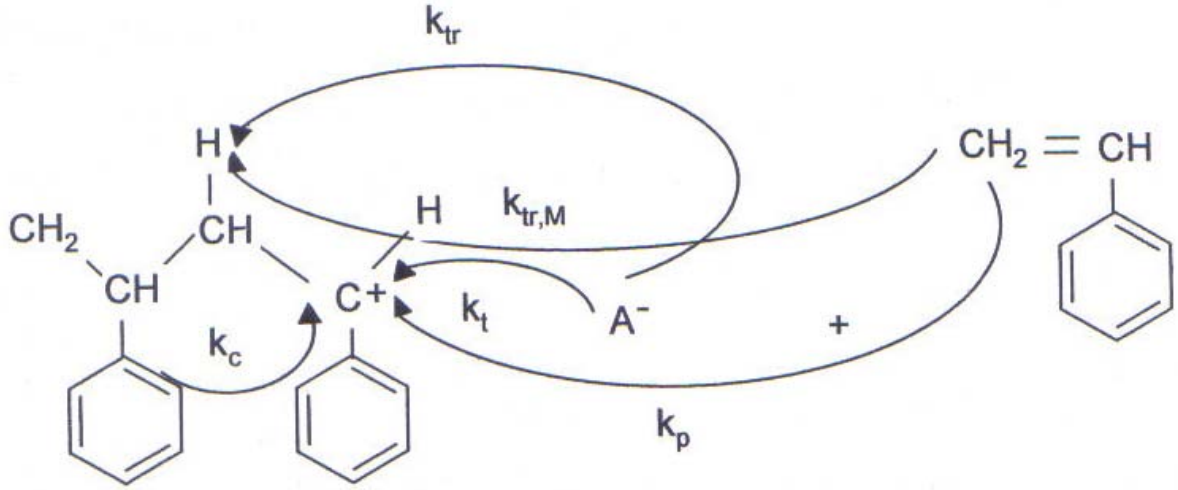
Polimerizasyonda büyüme, monomerin büyümekte olan onyum tuzuna nükleofilik katılması ile gerçekleşir veya polimer yapısındaki bir heteroatom, zincir içinde (intramoleküler) aktif bir merkez ile reaksiyona girebilir (backbiting) yada intermoleküler zincir transfer reaksiyonu gerçekleşebilir. Yavaşlama, büyümenin durması ise intermoleküler backbiting veya safsızlıkların nükleofile saldırısıyla gerçekleşir.

II.7.3.3.Vinil Monomerlerinin Katyonik Polimerizasyonu:

Vinil eter, stiren, izobütilen gibi nükleofil alkenler katyonik polimerleşerek büyüme için gerekli olan kararlı karbenyum iyonlarını oluştururlar. Fotobaşlatıcılar, genellikle protonik asitler yada Lewis asitlerinin, su, alkol, ester yada alkilhalojenürler ile reaksiyonu sonucunda oluşan elektrofilik maddelerdir. Polimerizasyon genellikle, düşük sıcaklıklarda, hidrokarbon ya da klorlu çözücülerde β -H eliminasyonu ile gerçekleşir.

Aşağıda stiren polimerizasyonunda görüldüğü gibi büyüme, vinil monomerinin büyümekte olan karbenyum iyonununa elektrofilik olarak eklenmesi ile gerçekleştirilir. Önemli bir oranda pozitif yük, β -H atomlarının üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Sonlanma, β proton eliminasyonu ardından kararlı bir karbenyum iyonunun oluşması ya da anyonun karbenyum katyonu ile reaksiyona girmesi sonucu oluşur.

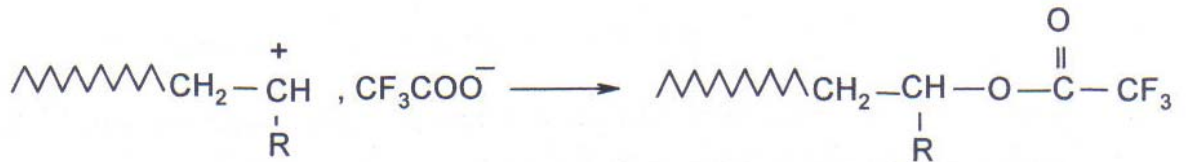


Şekil-II.24: Stiren Monomerinin Katyonik Polimerizasyon Mekanizması

II.7.4.Katyonik Polimerizasyonda Transfer ve Sonlanma Reaksiyonları:

Anyon Katyon Birleşmesi:

Aktif merkez karşı iyon ile birleşerek ester oluşturur ve büyüyen zincir sonlanır.



Anyon transferi:

Karbenyum iyonunun, karşı iyonun en zayıf kısmına saldırısıyla gerçekleşir. Bu nedenle, yük dağılımı iyi, simetrik iyonlar tercih edilir.

**Proton Transferi:**

Büyüyen zincirden monomere proton transferini içerir.



Ya da monomerden büyüyen zincir ucuna proton transferi gerçekleşebilir:



II.8 KAYNAK BİLGİLERİN İRDELENMESİ

2000 yılında Plinio ve çalışma arkadaşı, sol jel yöntemi ile organik-inorganik hibrit materyaller sentezlemişlerdir[50]. Bu çalışmalarında katalizör olarak BF_3 kullanmışlar ve BF_3 ün değişik oranlarının organik yapıya etkisini incelemişlerdir. FTIR ve NMR analizlerinde, GPTMS deki epoksi halkalarının $\text{B/Si} = 0,03$ molar oranında tam olarak açıldığını kanıtlamışlardır.

Steven ve grubu 2001 yılında yaptıkları çalışmalarında epoksi bazlı organik-inorganik hibrit kaplamaları hazırlamışlar ve kaplama ajanı olarak 3-glisidoksipropil trimetoksisilanı (GPTMS) ve epoksi halkalarını açmak için dietilentriamin bileşiğini kullanmışlardır. Hazırladıkları kaplamaları hem oda sıcaklığında hem de 150°C de termal olarak kürlendirmişlerdir. Hibrit malzemelerin yapı analizlerini Raman spektroskopisi, ^{29}Si ve ^{13}C MAS NMR spektroskopileri ile aydınlatmışlardır[51].

Limun ve arkadaşları 2004 yılında, polyester poliol ve silika nanopartikülleri kullanarak poliüretan nanokompozit hazırlamışlar ve yapı analizi için FTIR, DMA, TEM, XPS VE AFM cihazlarını kullanmışlardır. Silika partiküllerin kimyasal bağlarla polyestere bağlandığını, farklı hazırlama methodlarının ve farklı partikül boyutlarının poliüretanın T_g sini değiştirdiğini bulmuşlardır[52].

2005 yılında Amerio ve arkadaşları, sol jel prosesi ve fotopolimerizasyon yöntemi ile organik-inorganik nanokompozit hibrit kaplamalar hazırlamışlar ve fotopolimerizasyon kinetiği ile kondensasyon reaksiyonlarını incelemişlerdir[53]. Elde ettikleri filmlerin görülür ışıktaki saydam olduğunu, bununla beraber hibritlerin T_g değerlerinin, TEOS içeriğinin artışıyla birlikte yükseldiğini bulmuşlardır. Aynı zamanda, hibrit sistemlerinin yüzey sertliklerinde de önemli bir yükseliş gözlemlemişlerdir. AFM analizlerini de, organik-inorganik sistemler arasındaki güçlü etkileşimlerin iyi bir kanıtı olarak göstermektedirler.

Zandi Zand ve grubu 2005 yılında silika bazlı organik-inorganik hibrit nanokompozitlerle, korozyondan korunmak amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmalarında hibrit solleri, asit katalizörlüğünde, GPTMS VE TMOS un hidroliz ve kondenzasyonu ile hazırlamışlar ve çapraz bağlayıcı ajan olarak da Bisfenol A yı kullanmışlardır. Hibrit kaplamaların yapı analizleri için SEM ve ATR-IR spektroskopilerinden, bunların korozyon dayanım özellikleri için PDS ve salt spre test methodlarından yararlanmışlardır. Sonuçta oldukça yoğun, düzenli ve kusursuz kaplamalar hazırlanmış ve mükemmel bariyer özellikleri sergiledikleri, bununla birlikte silan içeriği azaltılarak korozyona karşı dirençlerinin geliştirilebileceği gösterilmiştir [54].

Yine 2005 yılında M.Sangermano ve arkadaşları, silika nanaopartikül içeren epoksi kaplamaların fotopolimerizasyonu üzerinde çalışmışlar ve fotopolimerizasyon kinetiğini FTIR kullanarak analiz etmişlerdir[55]. Silika nanopartiküllerin UV ile kürlenmiş kaplamaların T_g lerini, modüllerini ve yüzey sertliklerini arttırdıklarını gözlemlemişlerdir. TEM araştırmalarında silika partiküllerin boyutlarının 5 ile 50 nm arasında olduğunu ve bunların birbirleriyle kümeleşmeden, topaklanmadan kaplamada iyi bir dağılıma sergilediklerini bulmuşlardır.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Cyracure UV-6110 :

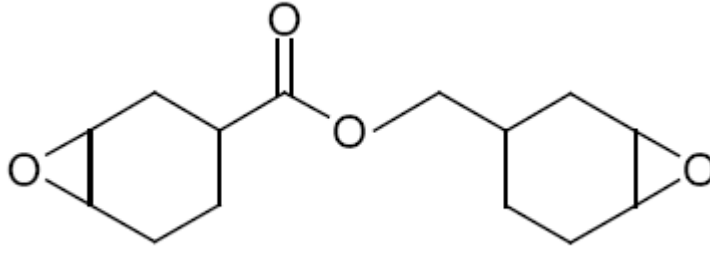
Dow Chemical Company' den temin edildi.

Kapalı Formülü : $C_{14}H_{20}O_4$ dür.

Molekül ağırlığı : 252 g/mol dür.

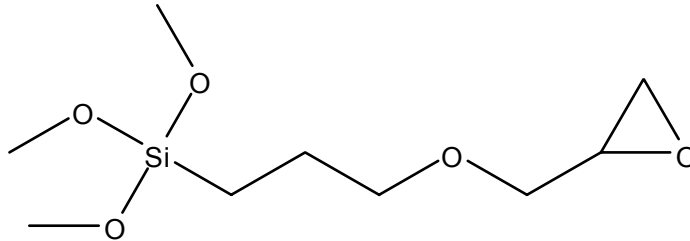
Epoksi equivalent ağırlığı : 131-143 dür.

Epoksi contenti : 7,3 mol/kg dır.

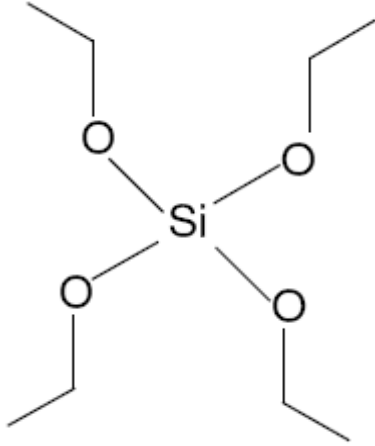


Glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTMS) :

Silika nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunda organoalkoksisilan bileşiği olarak kullanıldı. %98 saflıkta ve Sigma-Aldrich ürünüdür. $M_A = 236$ g/mol.



Tetraetilortosilikat (TEOS) :



İnorganik nanopartikül sentezinde, başlangıç maddesi olarak kullanıldı. %98 saflıkta ve Merck ürünüdür.

$M_A = 208 \text{ g/mol}$.

Kapalı formülü = $C_4H_{20}O_4Si$

Yoğunluğu = 0.94 g/ml

AEROSİL[®] 200 :

Degussa firmasından temin edildi(Hidrofilik aerosil). Yüzey alanı $200\text{m}^2/\text{g}$ olup yaklaşık 1mmol silanol/g aerosil içerir. Ortalama partikül boyutu 12 nm dir. 105°C de 1 saat ısıtıldığı zaman, %1,5 civarında bir kütle kaybı gösterir.

BYK331 :

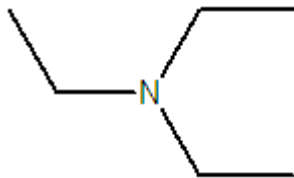
BYK Chemie tarafından temin edildi.

Herhangi bir işlem yapılmadan yüzey ıslatıcı ajan olarak kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{15}H_{20}O_6$,

Molekül ağırlığı: 296 g/mol , yoğunluğu: 1.108 g/cm^3

Trietilamin : $N(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_3$



Fluka firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 101.19 g/mol

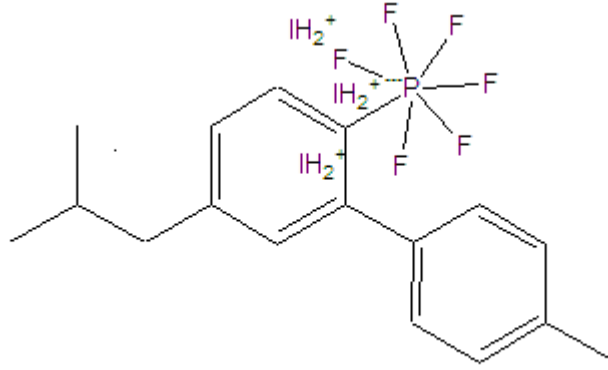
Kapalı Formül: $C_6H_{15}N$

Saflık(%): 98

Yoğunluk: 0.726 g/cm^3

Irgacure 250 :

Katyonik fotobaşlatıcı olan Irgacure 250, Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi ve herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

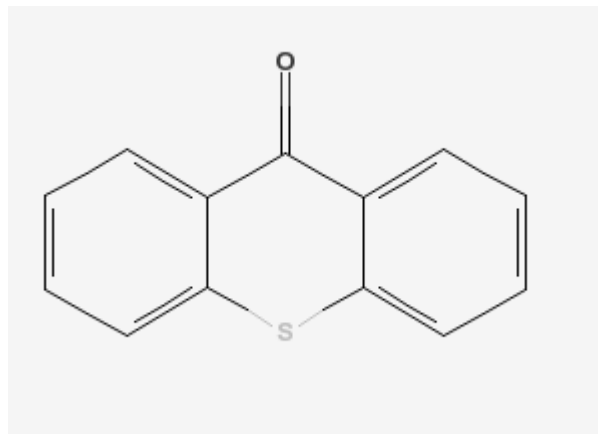


Iodonium (4-methylphenyl)-[4-(2-methylpropyl) phenyl]-hexafluorophosphate

Tioksanton (Thioxanthone):

Katyonik fotobaşlatıcı olan Irgacure 250 ile beraber kullanmak üzere alınan Thioxanthone'na herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

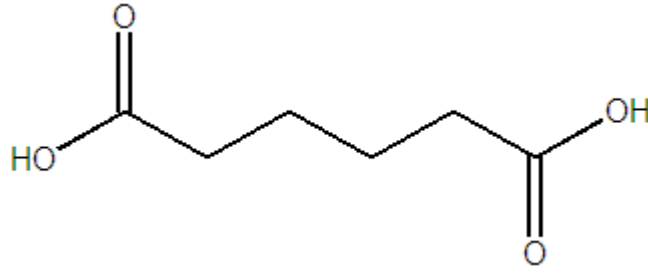
Moleköl formölü C₁₃H₈OS ve moleköl ağırlığı 212.26 g/mol dır.



Adipik Asit :

Cyracure 6110 reçinesinin modifikasyonunda kullanıldı.

Molekül ağırlığı : 146 g/mol

**Trifenilfosfin:**

Cyracure 6110 reçinesinin adipik asitle modifikasyonunda katalizör olarak kullanıldı.

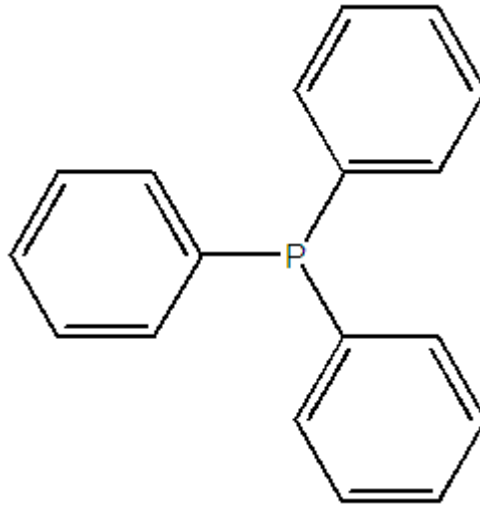
Henkel firmasından temin edildi ve herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü : $(C_6H_5)_3P$

Molekül ağırlığı : 262,3 g/mol

Yoğunluğu : 1.1 g/cm³

Saflık : % 97

**Kullanılan çözücüler :**

Deneysel çalışmalar sırasında çeşitli amaçlarla toluen, etanol, aseton, diklorometan gibi çözücüler kullanıldı.

III.2 KULLANILAN CİHAZLAR

FT-IR Spektrofotometre:

Schimidzu 8300 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

NMR Spektrofotometresi:

Varian model T-60 NMR 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:

Alüminyum plaka üzerine kaplanmış polimerik filmlerin sertleşmesini sağlamak amacıyla EMA Endüstriyel Makine San. Ve Tic. Ltd. Şti.'den alınan laboratuar tipi UV kurutma makinesi kullanıldı.

Taramalı elektron mikroskobu(SEM):

Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojileri ve partikül boyutları taramalı elektron mikroskobu ile belirlendi. Bunun için; JEOL, Model JSM-5910LV, SEM cihazı kullanıldı.

^{13}C ve ^{29}Si NMR:

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu için ^{13}C ve ^{29}Si NMR spektroskopisi kullanıldı.

Eloksallanmış Alüminyum Plaka:

Hazırlanan formülasyonların yüzey kaplama malzemesi olarak performanslarının araştırılması için alüminyum plakalar üzerine kaplaması yapıldı. Bu plakalar 70 mm x 150 mm ebatlarında kesilmiş olan ve eloksallanmış alüminyum plakalardır.

Kaplama Testleri:

Çeşitli formülasyonlarda hazırlanan kaplamalara ASTM ve DIN normlarına uygun olarak; sarkaç sertlik cihazı (pendulum hardness), çapraz kesme testi (crosscut), darbe dayanımı (impact strength), parlaklık testi (gloss test), bilye basma (cupping test), çekme-kopma (stres-strain) uygulandı.

Termal Analizler:

Hazırlanan kaplama formülasyonlarının inorganik içeriği ve termal dayanımları TGA ile ölçüldü. Netzsch STA 409 CD markalı TGA kullanıldı.

Ultrasonik Banyo:

Hazırlanan silika partiküllerin solvent içerisinde yeterince dağılmasını sağlamak amacıyla ultrasonik banyo kullanıldı.

III.3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın ilk aşamasında silika nanopartiküllerin (Aerosil 200) yüzeyleri modifiye edildi ve NMR, FT-IR ve ²⁹Si-NMR ile karakterizasyonları yapıldı.

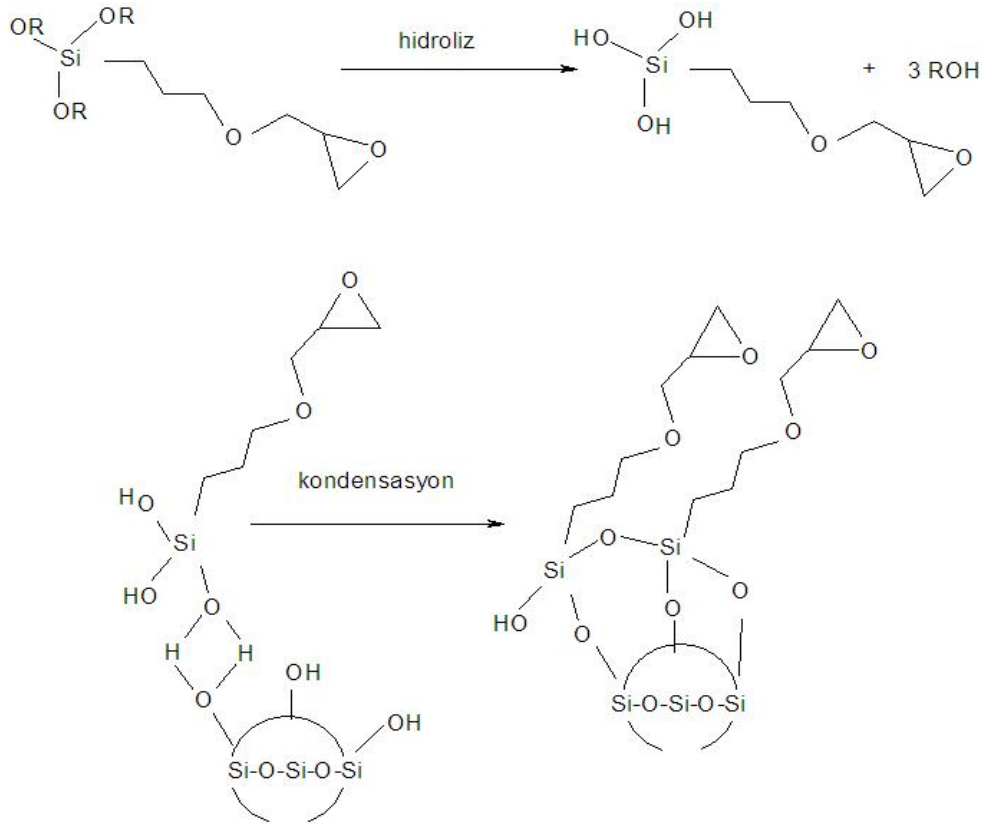
İkinci aşamasında yüzeyleri modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş silika içeren çeşitli kaplama formülasyonları hazırlandı ve serbest filmleri yapıldı. Serbest filmler çekme kopma testleri ile mekanik özelliklerin incelenmesinde kullanıldı. Ayrıca hazırlanan formülasyonlarla Alüminyum levhalar kaplandı ve kaplama testleri ile birlikte çeşitli performans analizleri uygulandı.

Son aşamasında ise serbest film yapımında kullanılan epoksi reçinesinin adipik asitle çeşitli oranlarda modifiye edilmesinin ardından, hazırlanan formülasyonlarla yeni filmler oluşturuldu ve bunların çekme kopma testleri ile Alüminyum levhalara kaplandıktan sonraki analizleri yapılarak kaplama performansları incelendi.

III.3.1 Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu

1 gün 200°C’ de etüvde bekletilen Aerosil®200’dan yaklaşık 2.20 g üç boyunlu balona alındı ve üzerine 66 ml toluen eklendi. Karıştırıcı, geri soğutucu, yağ banyosu, azot gazı ile düzenek kuruldu. Reaksiyon sıcaklığı 80 °C’de sabitlendi. Balona 0.0383 g trietilamin katalizör olarak konuldu. 3 ml GPTMS tartıldı ve damlatma hunisinde bulunan 10 ml toluen üzerine eklendi ve balona yarım saat içinde akacak şekilde ayarlandı. Reaksiyon bu şekilde 1 gece bekletildi. Ertesi gün balonun kenarları biraz toluenle yıkandı ve karışım cam tüplere yerleştirilip santrifüj uygulandı. Dekante şişeye alındı, daha sonra çökelti tekrar toluenle yıkayıp santrifüj uygulandı, dekante döküldü. Tüpler 80 °C’de vakum etüvde kurumaya bırakıldı.

Santrifüj uygulanıp çözüneni uçurulan modifiye silikaların ağırlığı 2.823 gr olarak ölçüldü. Dekantede serbest halde bulunan reaksiyona girmemiş GPTMS’ den yola çıkarak silika yüzeyine bağlanan epoksi tayin edildi ve 1 gram silikaya 3 mmol GPTMS bağlandığı bulunmuştur. (Ek1 de hesap yöntemi gösterilmiştir.)



Şekil III.1:Epoksi Modifiye Edilen Silika Partiküllerin Yüzey Modifikasyonu

III.3.2 Modifiye ve Modifiye Edilmemiş Silikalarla Serbest Film Hazırlanması

Serbest film yapımında kullanılacak fotobaşlatıcı (Irgacure 250) ve fotouyarıcının (Tioksanton) yüzdesini belirlemek için öncelikle silika içermeyen ve değişik konsantrasyonlarda fotobaşlatıcı ve fotouyarıcı içeren birkaç deneme yapıldı. % 2, % 3 ve %4 oranlarında Fotobaşlatıcı içeren ve % 0,15 ; % 0,2 ; % 0,25 ; % 0,5 ve % 0,75 oranlarında Fotouyarıcı içeren serbest filmler hazırlandı. Tioksanton miktarının fazlalığının, filmlerin sararmasına ve Irgacure 250 yüzdesinin artışının da filmlerin sert olmasına neden olduğu görüldü. En başarılı sonuç alınan filmlerin % 3 Irgacure 250 ve % 0,15 Tioksanton içerdiği bulundu ve bu değerler diğer filmlerin hazırlanmasında baz alındı.

Hazırlanacak olan filmin ağırlıkça % 0'ı; % 0,5'i; % 1'i; % 2'si; % 4'ü ve % 6'sı oranlarında modifiye silika alınarak serbest filmler oluşturuldu.

% 0,5 silika içeren formülasyon için işlem basamakları şu şekildedir; önce 3 gram epoksi reçinesi bir behere konuldu. Üzerine bu miktarın % 0,5' i oranında modifiye silika eklendi. Silikaların tam olarak dağılması için 15 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldı. Ardından Tioksanton ağırlıkça % 0,15 oranında ilave edildi ve hemen ardından ağırlıkça % 3 oranında Irgacure 250 eklendi. Beherin üzeri alüminyum folyo ile sarıldı ve folyoya iğne ile küçük delikler açıldı. Beher formülasyondaki hava kabarcıklarının çıkması için 20 dakika vakum etüvünde bekletildi. Kabarcıkları tamamen gitmiş formülasyon ince teflon kalıba döküldü ve üzeri 0,1 mm kalınlığındaki saydam teflon film ile kapatıldı. En üste ise 120x80x2 mm boyutlarında cam plaka yerleştirildi. Daha sonra 10 dakika boyunca UV lambasının altında tamamen kuruyarak polimerleşmesi beklendi.

Aynı işlem diğer tüm modifiye edilmiş ve edilmemiş silika içeren formülasyonlar için tekrarlandı. Böylelikle modifiye edilmiş ve edilmemiş silika içeren toplam 11 kaplama formülasyonu hazırlandı. Tablo III.1 ve III.2 de serbest film ve kaplamalar için kullanılan formülasyonlar bulunmaktadır. Bu formülasyonlar ile hazırlanan serbest filmler ile mekanik testler (çekme kopma), termal analiz (TGA) ve morfolojik analiz (SEM) yapıldı.

III.3.3. Kaplamaların Hazırlanması

Hazırlanan formülasyonlar ile Alüminyum paneller kaplandı. Silika partiküllerin daha iyi dağılabilmesi için etanol kullanıldı. Silika partiküller etanol içinde ultrasonik banyoda bekletildi. İyi dağılım elde edildikten sonra etanol vakum etüvünde uçuruldu. İşlem sırası şöyledir:

Silika + etanol → ultrasonik banyo(30 dk) + cyracure UVR-6110 →
ultrasonik banyo(30dk) → + Tioksanton + Irgacure 250 → vakum
etüvünde bekleme (50 dk) (65°C)

Alüminyum levhaların, hazırlanan formülasyonlarla kaplanmasından önce her bir formülasyona birer damla ıslatıcı ajan (BYK) ilave edildi ve karışımlar bir cam baget yardımıyla levhalar üzerine kaplandı. Kaplamalar UV kurutma cihazında kürleştirildi ve kaplama testleri yapıldı.

Örnek Kodu	Cyracure UVR-6110	Modifiye Silika %	Fotobaşlatıcı %	Fotouyarıcı %	BYK
SAE1	100	0	3	0.15	1 damla
SAE 2	100	0,5	3	0.15	1 damla
SAE 3	100	1	3	0.15	1 damla
SAE 4	100	2	3	0.15	1 damla
SAE 5	100	4	3	0.15	1 damla
SAE 6	100	6	3	0.15	1 damla

Tablo III.1 : Sikloalifatik Epoksi Reçinesinden Hazırlanan Serbest Film ve Kaplama Formülasyonları

Benzer formülasyonlar modifiye silika yerine sadece silika kullanılarak hazırlandı.

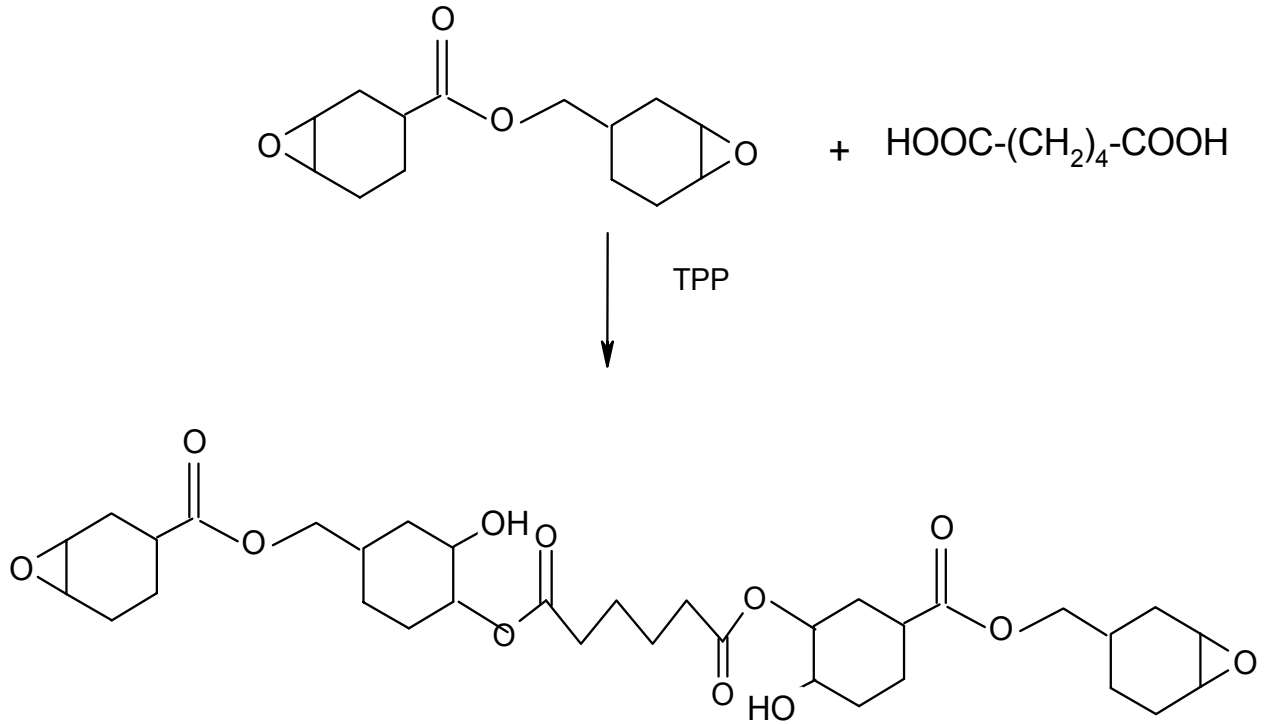
Örnek Kodu	Cyracure UVR-6110	Silika %	Fotobaşlatıcı %	Fotouyarıcı %	BYK
SAE 7	100	0,5	3	0.15	1 damla
SAE 8	100	1	3	0.15	1 damla
SAE 9	100	2	3	0.15	1 damla
SAE 10	100	4	3	0.15	1 damla
SAE 11	100	6	3	0.15	1 damla

Tablo III.2 : Sikloalifatik Epoksi Reçinesinden Modifiye Edilmemiş Silika ile Hazırlanan Serbest Film ve Kaplama Formülasyonları

III.3.4. Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi Reçinesinin Sentezi

(ADMSAE)

Cyracure UVR-6110'in epoksi gruplarının % 20 si adipik asit ile açılarak yeni reçine sentezi geliştirildi. 25 gram epoksi reçinesi (Cyracure UVR-6110), 2,6671 gram adipik asit, 0,27 gram TPP (trifenil fosfin) üç boyunlu balona alındı. Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve inert atmosferden oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu ve sistem 80°C' ye ısıtıldı.5 saat sonunda reçine modifikasyonu tamamlandı. Asit değerinin (mgKOH/g) 1'in altına düşmesi, tüm asit gruplarının epoksilerle reaksiyona girdiğini gösterdi.(Ek 2 de hesap yöntemi gösterilmiştir.) Sentezlenen reçine FTIR ile analiz edildi. Reaksiyon Şeması Şekil III.3.2 de gösterilmektedir.



Şekil-III.2: Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi reçinesinin Sentezi

(ADMSAE)

III.3.5.Cyracure UVR-6110 ve Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi

Reçinesinden (ADMSAE) Hazırlanan Serbest Filmler ve Kaplamalar

% 100 adipik modifiye reçineden yapılan serbest filmler tam kuruyamadıkları için, ağırlıkça % 40 adipik asit modifiye reçine ve % 60 sikloalifatik epoksi reçinesi karıştırılarak elde edilen formülasyonun polimerizasyonu başarıyla gerçekleşti. Adipik modifiye epoksi reçinesi serbest filmlere esneklik kazandırdı. ADMSAE kullanılarak hazırlanan diğer reçine kompozisyonları Tablo.III.3.2.de verilmiştir. Serbest filmlerin çekme-kopma testi ile TGA analizleri yapıldı.

Örnek Kodu	Cyracure UVR-6110	ADMSAE	Modifiye Silika %	Fotobaşlatıcı %	Fotouyarıcı %	BYK
ADMSAE 1	60	40	0	3	0.15	1 damla
ADMSAE 2	60	40	1	3	0.15	1 damla
ADMSAE 3	70	30	0	3	0.15	1 damla
ADMSAE 4	70	30	1	3	0.15	1 damla

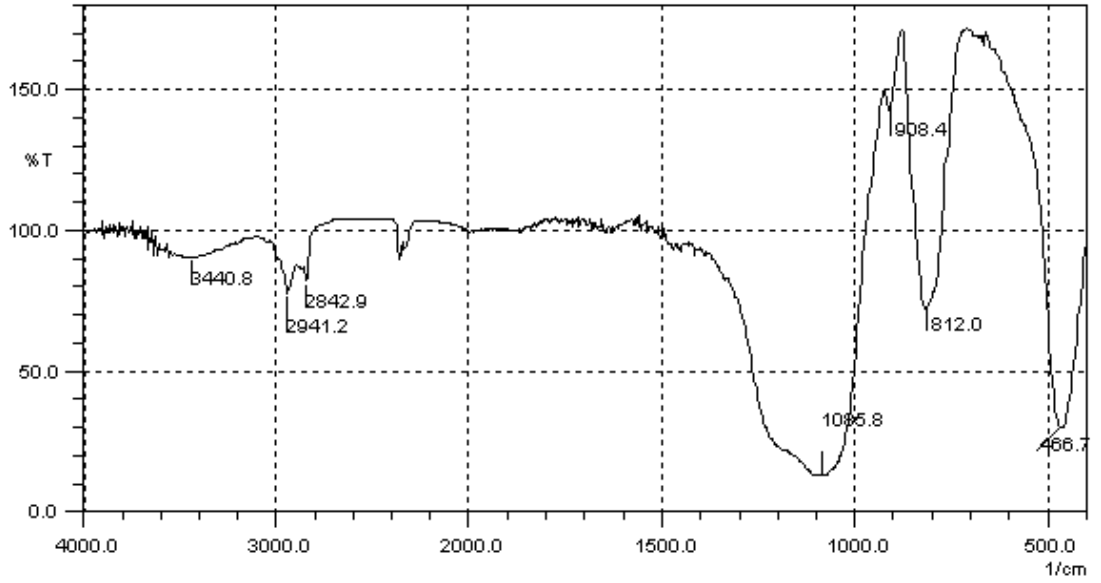
Tablo.III.4: Adipik Asit Modifiye Sikloalifatik Epoksi reçinesinden (ADMSAE) hazırlanan Serbest Film ve Kaplama Formülasyonları

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

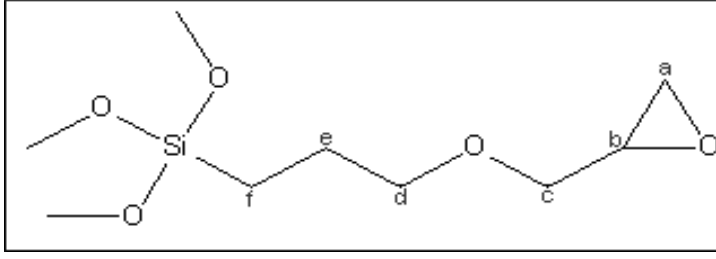
IV.1. SİLİKA PARTİKÜLLERİN YÜZEY MODİFİKASYONU

Bölüm III.3.1 de bahsedildiği gibi silika partiküllerinin yüzeyi GPTMS birleştirme ajanı kullanılarak epoksi fonksiyonel grupları ile modifiye edilmeye çalışılmıştır. Epoksi modifikasyonunun ardından FT-IR (Şekil IV.1), ve ^{13}C -NMR (Şekil IV.2) ile silika yüzeyinde epoksi modifikasyonun başarıyla gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edilmeye çalışılmıştır.

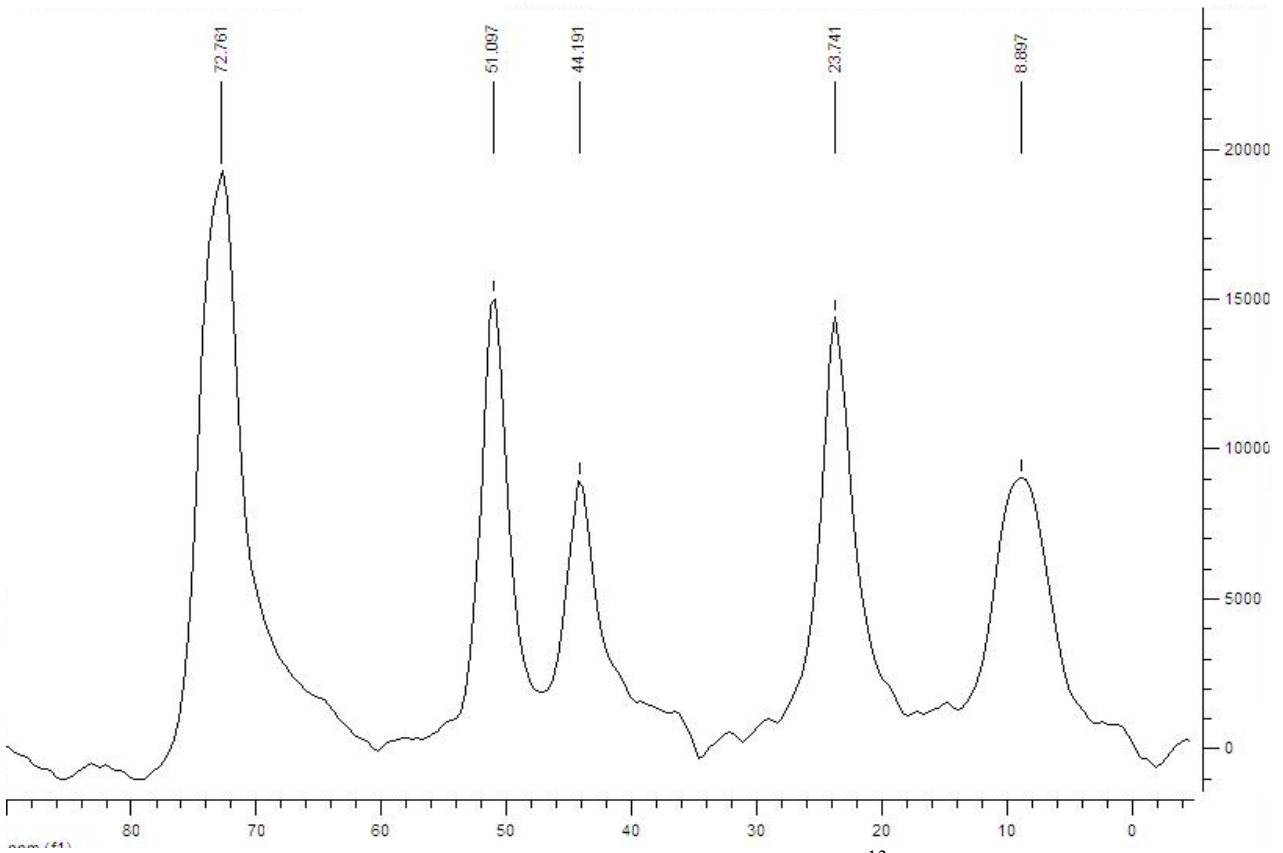


Şekil IV.1: GPTMS-Modifiye Silika Partiküllerinin FT-IR Spektrumu

Gptms ^{13}C -NMR Kaymaları [51]

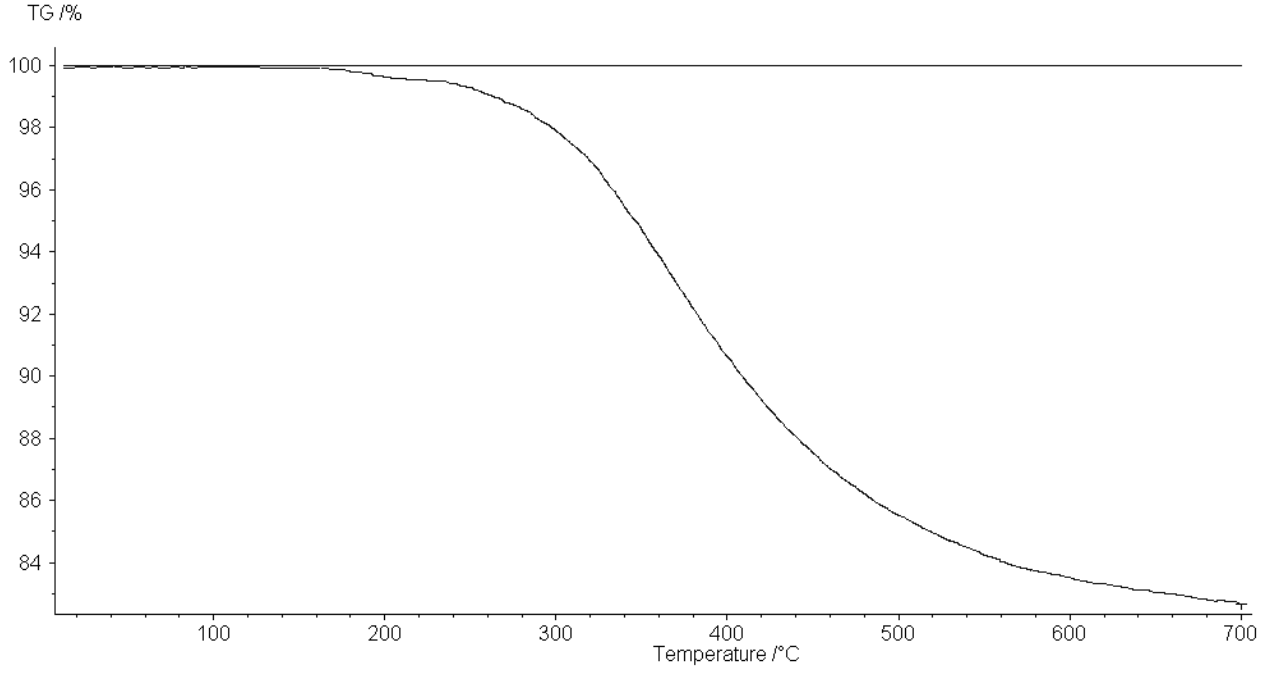


e: 10 ppm f: 23 ppm
a: 44 ppm b: 52 ppm
c=d: 72 ppm



Şekil-IV. 2: GPTMS-Modifiye Silika Partiküllerinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil IV.1 deki FTIR spektrumunda gözlenen 908 cm^{-1} deki pik epoksi gruplarına aittir. Şekil IV.2 deki ^{13}C -NMR spektrumu, GPTMS'nin ^{13}C -NMR da gözlenen karakteristik piklerinin GPTMS-modifiye silikada birebir bulunduğunu göstermektedir. GPTMS-modifiye silika partiküllerinin her iki spektrumda modifikasyon sonrası ^{13}C -NMR kaymaları epoksi halkalarının açılmadan korunduğunu göstermektedir.



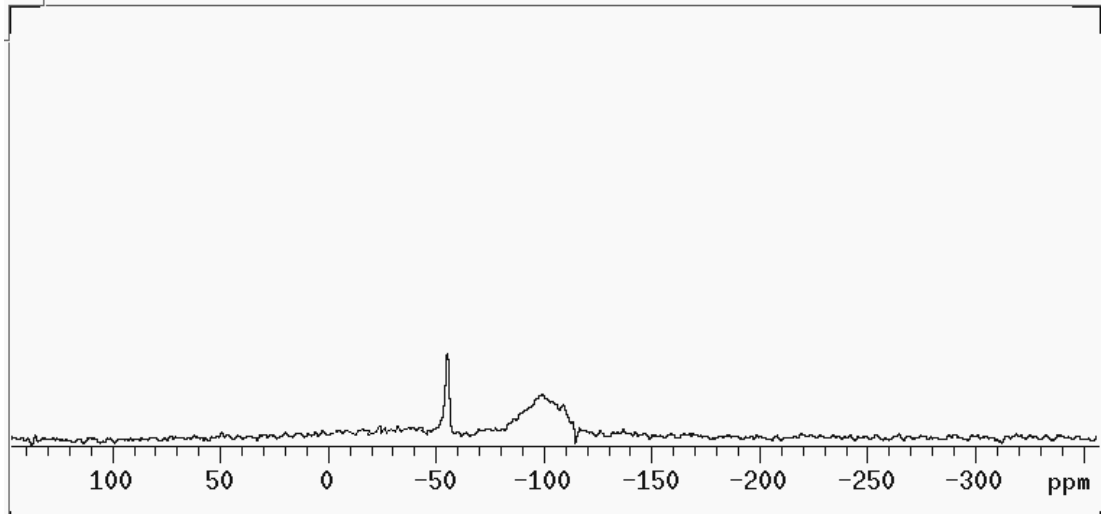
Şekil-IV.3: GPTMS-Modifiye Silika Partiküllerinin Termogramı

Şekil IV.3 de GPTMS-modifiye silika partiküllerin termal gravimetrik analizi termogramı görülmektedir. 700 °C deki geriye kalan kısımdan modifiye silikanın %85'ini SiO_2 'inin oluşturduğu ve %15'inin de organik kısım olduğu söylenebilir.

IV.2 HAZIRLANAN EPOKSİ-SİLİKA NANOKOMPOZİT KAPLAMA ve FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

IV.2.1 ^{29}Si - NMR ANALİZİ

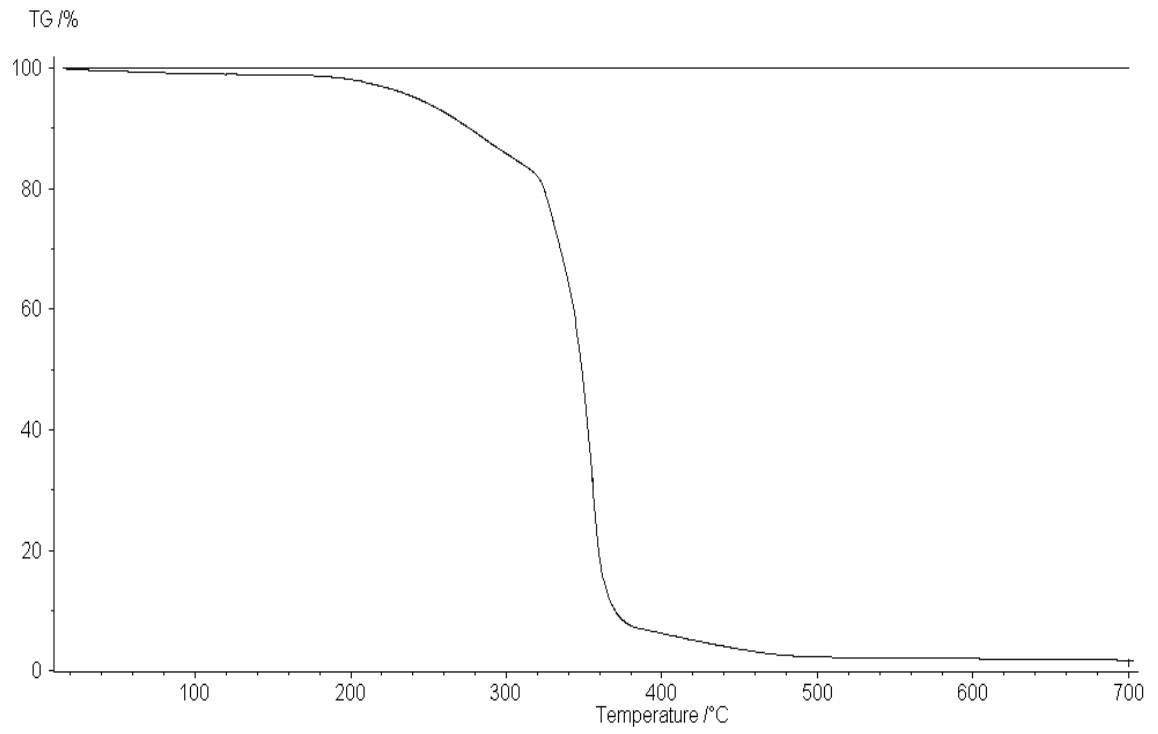
Ağırlıkça %2 oranında epoksi modifiye silika içeren serbest filmlere katı fazda ^{29}Si -NMR analizi yapılmıştır. Analiz sonucu (Şekil IV.4) GPTMS den kaynaklanan T_2 piki -55 ppm de, Q_3 ve Q_4 pikleri ise sırasıyla -100 ve -110 ppm de gözlenmektedir.



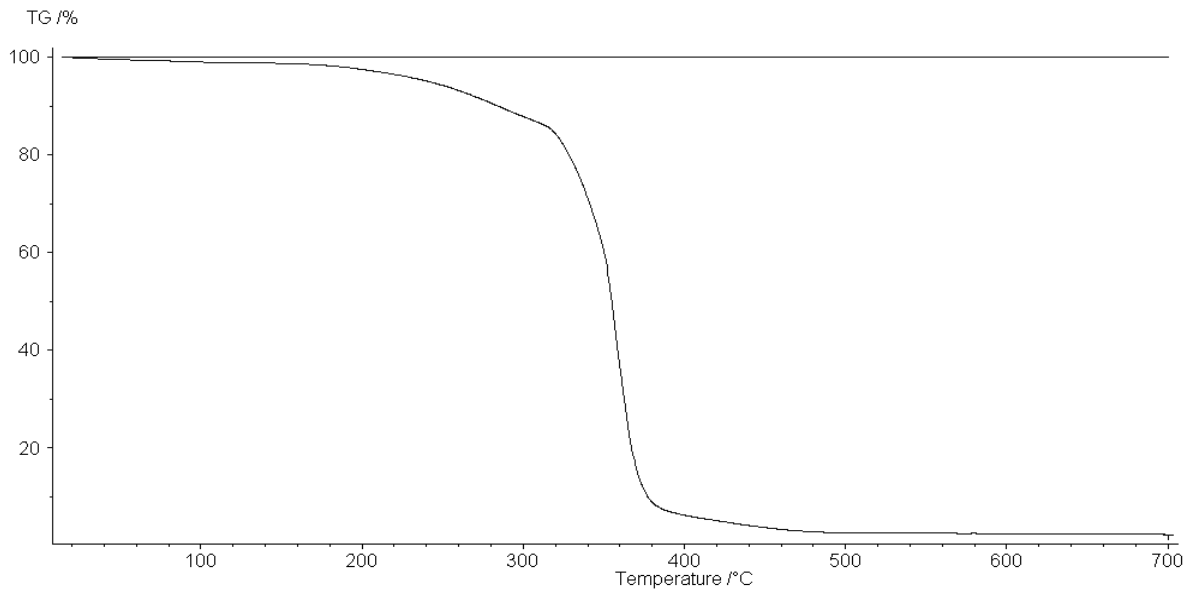
Şekil IV.4: SAE 4 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin ^{29}Si -NMR Sonucu

IV.2.2 TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ(TGA)

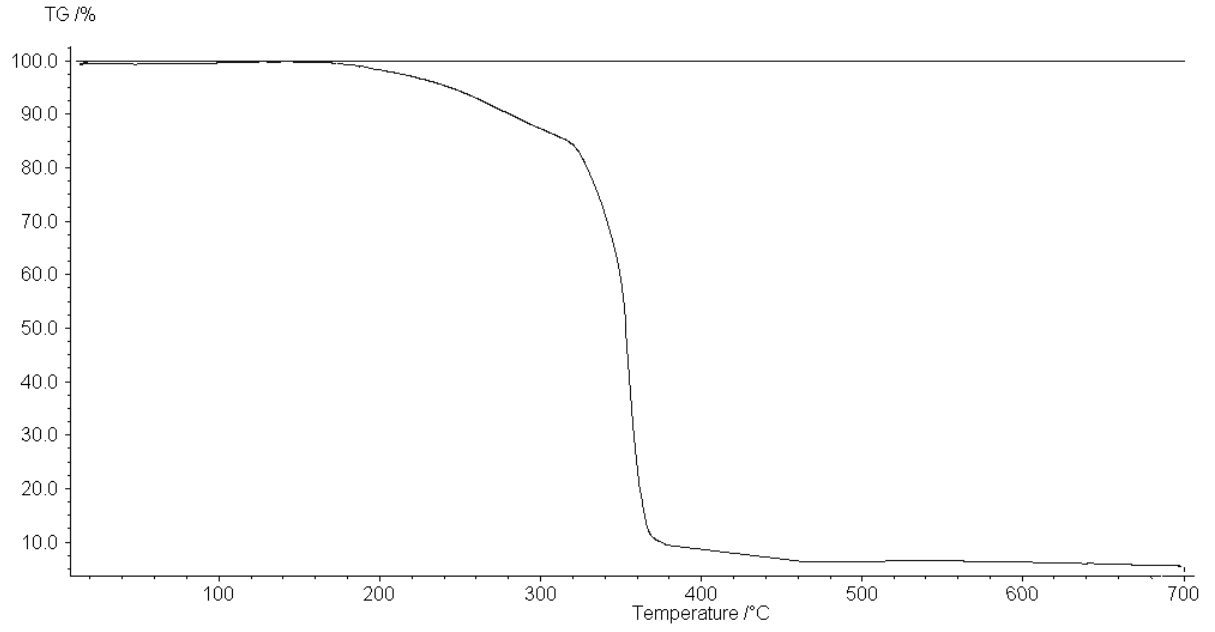
Ağırlıkça % 0, % 1, % 2, % 4 oranında epoksi modifiye silika içeren filmlerin ve % 2 oranında modifiye edilmemiş silika içeren filmlerin termogramları ile Cyracure 6110 reçinesinin adipik asitle modifikasyonu ile hazırlanan silika nanokompozitlerin termogramları Şekil IV.5 – IV.13 de gösterilmiştir.



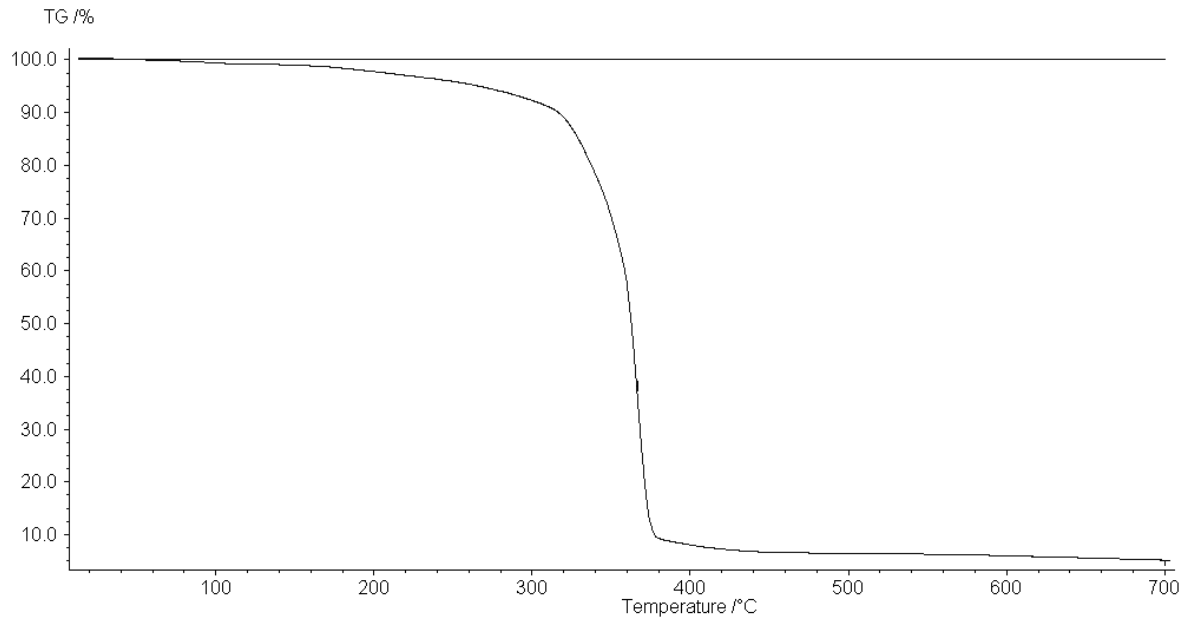
Şekil IV.5: SAE1 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



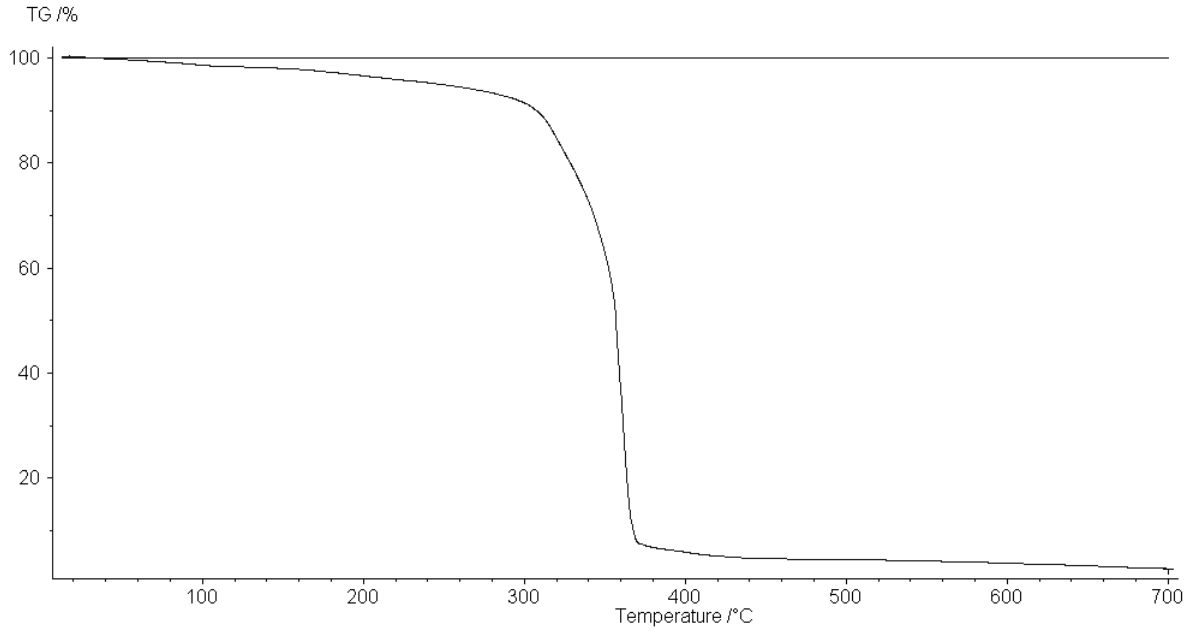
Şekil-IV.6: SAE 3 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



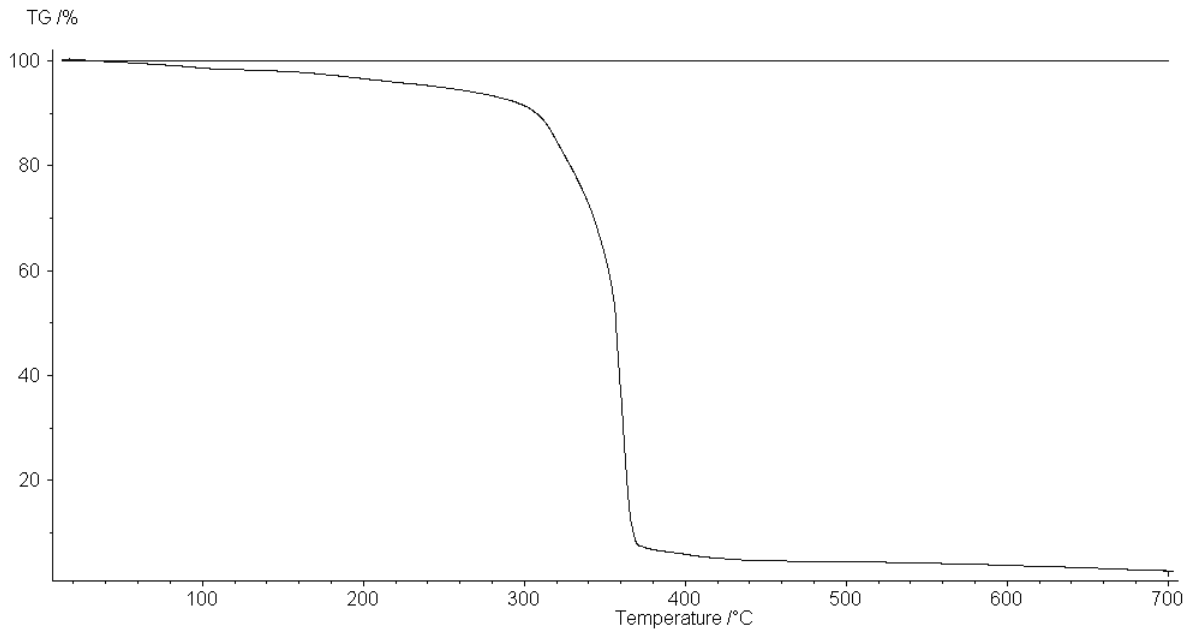
Şekil-IV.7: SAE 4 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



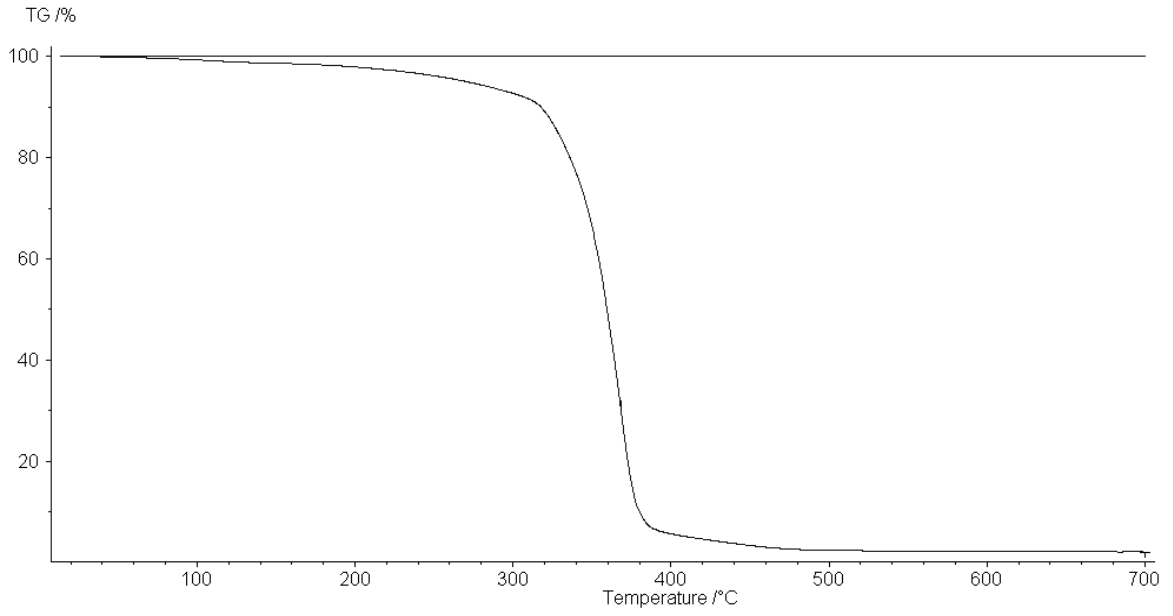
Şekil-IV.8: SAE 5 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



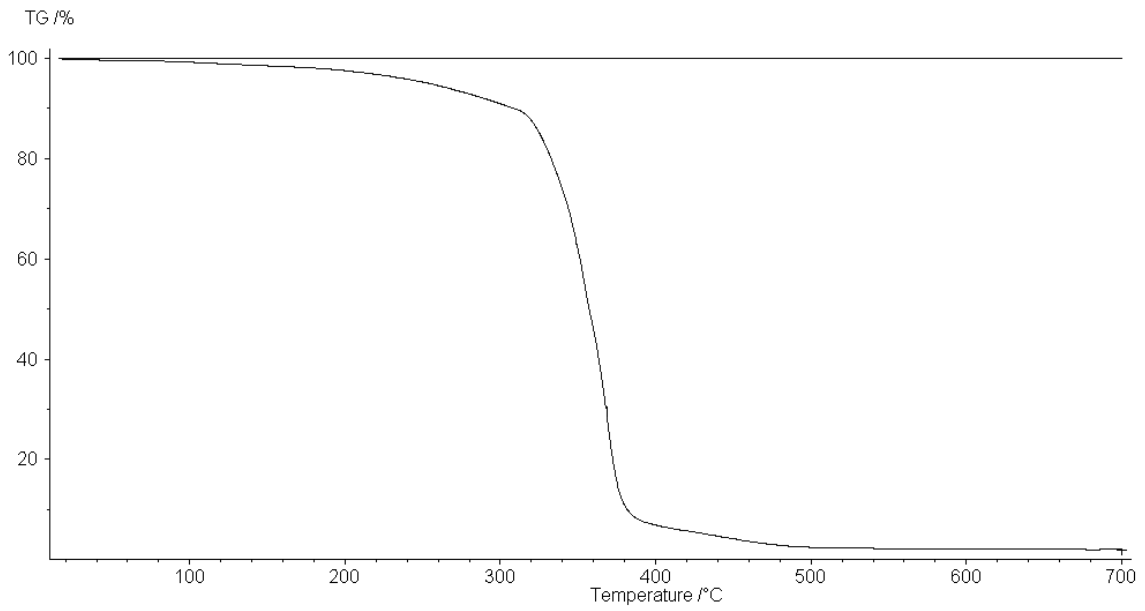
Şekil-IV.9: SAE 9 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



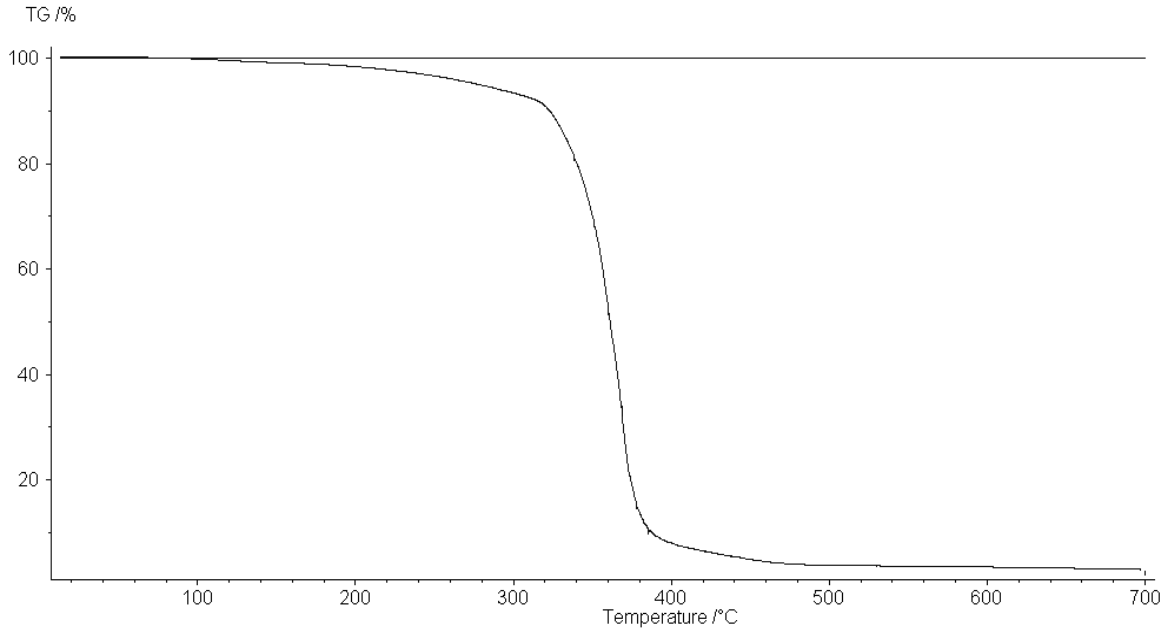
Şekil-IV.10: ADMSAE 1 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



Şekil-IV.11: ADMSAE 2 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



Şekil-IV.12: ADMSAE 3 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı



Şekil-IV.13: ADMSAE 4 Örnek Kodlu Nanokompozit Filmin Termogramı

Hazırlanan epoksi-silika nanokompozit filmlerin Termal Gravimetrik analiz sonuçları Tablo IV.1 ve Tablo IV.2 de gösterilmiştir.

Örnek Kodu	% 5 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Maximum Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kül Miktarı
SAE 1	234	352	353	1.7
SAE 2	240	358	360	2.2
SAE 4	252	359	361	4.5
SAE 5	270	361	362	5.1
SAE 9	241	358	358	2.7

Tablo IV.1: Sikloalifatik Reçineyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları

Örnek Kodu	% 5 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Maximum Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kül Miktarı
ADMSAE 1	250	358	360	1.9
ADMSAE 2	264	360	362	2.4
ADMSAE 3	253	358	361	2.0
ADMSAE 4	270	363	365	2.9

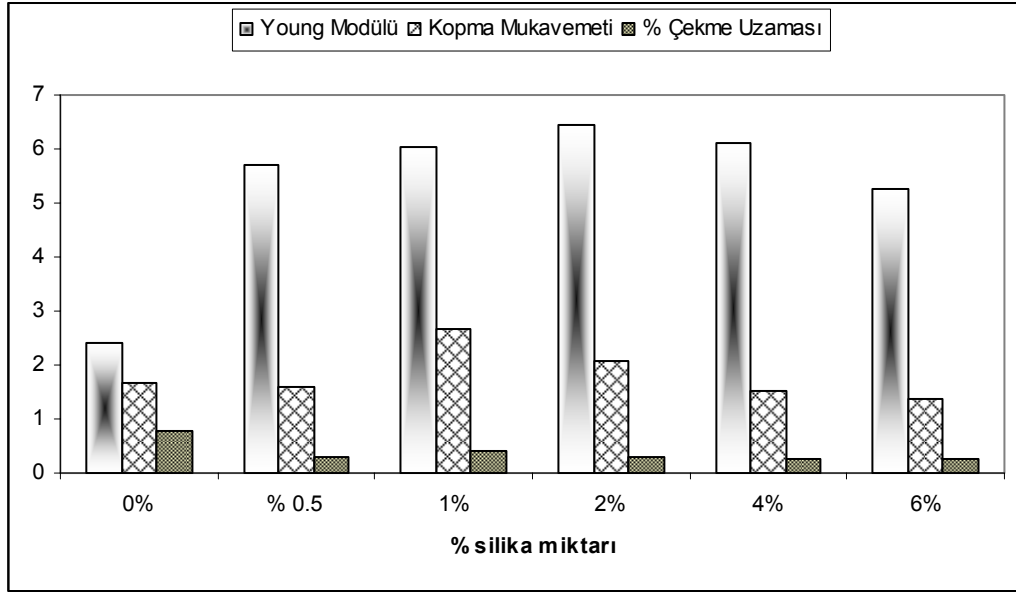
Tablo IV.2: Adipik Asitle Modifiye Edilmiş Sikloalifatik Reçineyle Hazırlanan Nanokompozitlerin Termal Analiz Sonuçları

IV.2.3 ÇEKME-KOPMA TESTİ

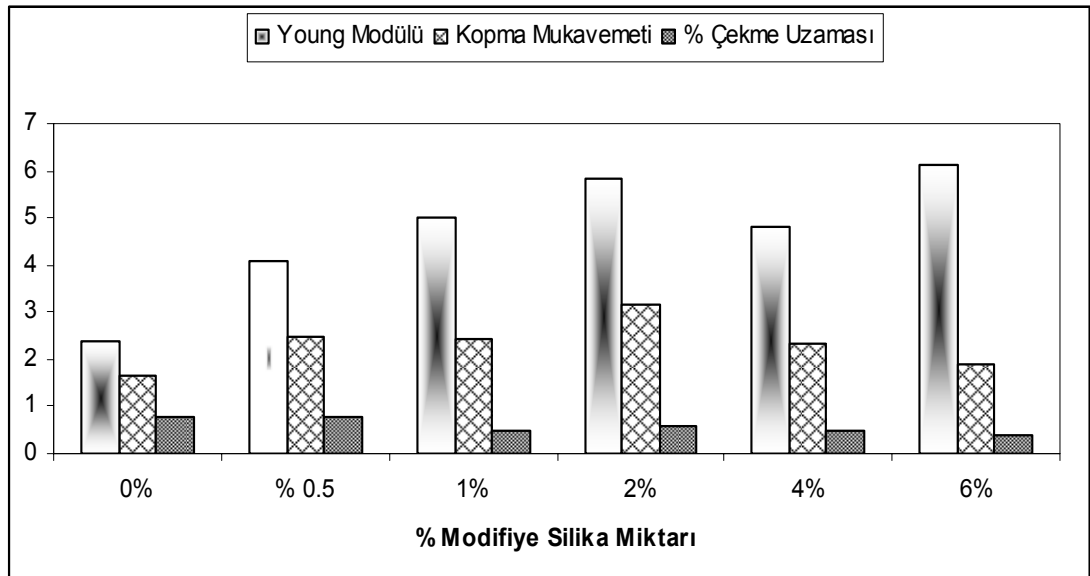
Cam kalıplarda 50x10x1 mm boyutlarında hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri çekme-kopma (stress-strain) ölçümleri ile belirlenmiştir. Yapılan bu ölçümlerin sonunda Young modülü, kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerlerine ilişkin veriler Tablo IV.2.1 'deki gibi düzenlenmiştir.

Örnek Kodu	Young Modülü N/mm ²	Kopma Mukavemeti Kg/cm ²	Çekme Uzaması %
SAE 1	2397	165	0.77
SAE 2	4067	246	0.77
SAE 3	5024	255	0.47
SAE 4	5835	318	0.56
SAE 5	4812	232	0.47
SAE 6	6131	191	0.40
SAE 7	5687	161	0.28
SAE 8	6044	236	0.39
SAE 9	6432	206	0.31
SAE 10	6104	151	0.25
SAE 11	5275	136	0.27
ADMSAE 1	2185	150	1.10
ADMSAE 2	2225	165	0.68
ADMSAE 3	2121	128	0.88
ADMSAE 4	3967	179	0.45

Tablo IV.3: Nanokompozit Filmlerin İçerdikleri Silika Partikül Miktarına Bağlı Gerilme-Şekil Değiştirme Sonuçları



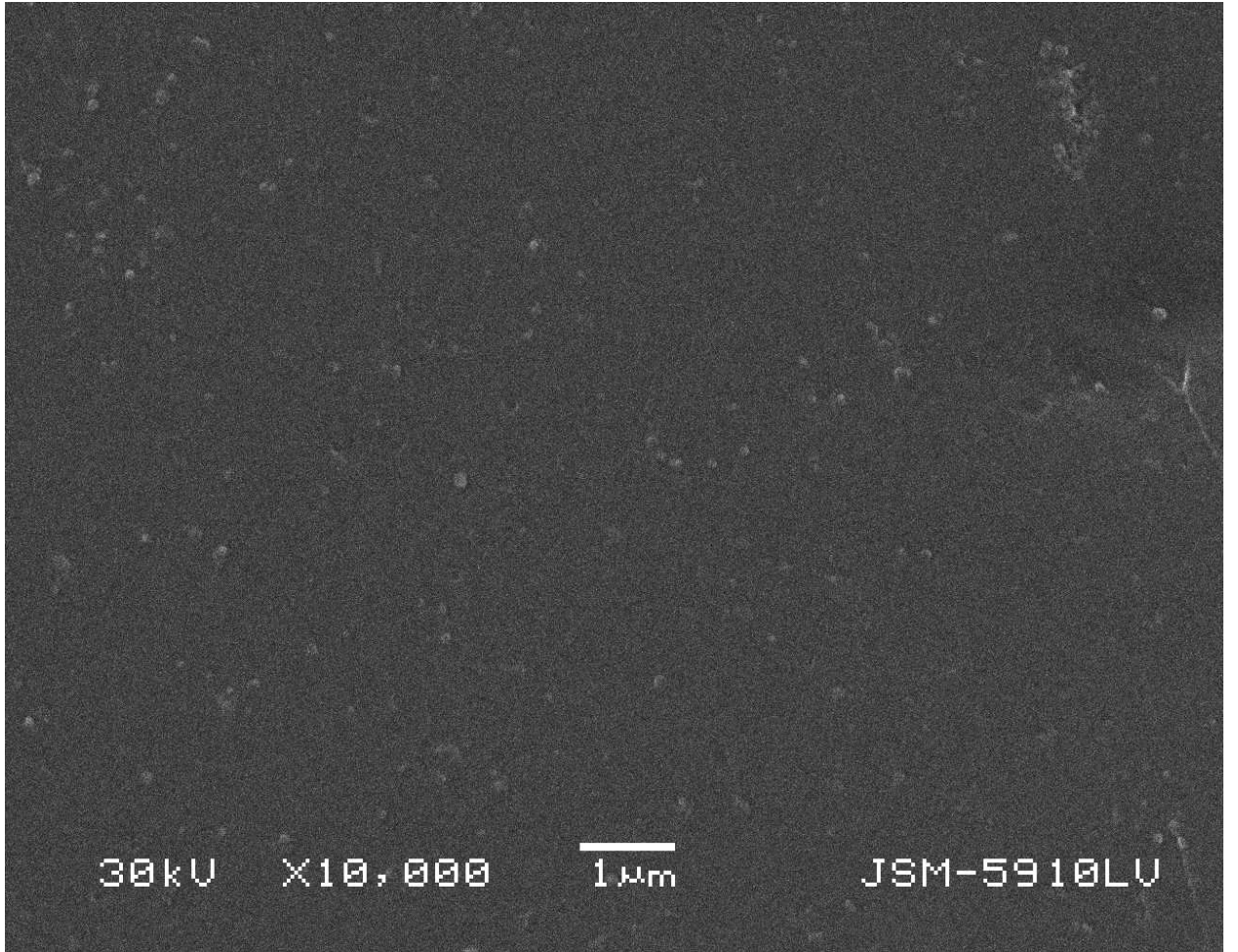
Şekil IV.14: Değişik Oranlarda Modifiye Edilmemiş Silika İçeren Nanokompozit Filmlerin Modül, Kopma Mukavemeti, Çekme Uzaması Kıyaslamalı Eğrileri



Şekil IV.15: Değişik Oranlarda Modifiye Silika İçeren Nanokompozit Filmlerin Modül, Kopma Mukavemeti, Çekme Uzaması Kıyaslamalı Eğrileri

IV.2.4 SEM ANALİZLERİ

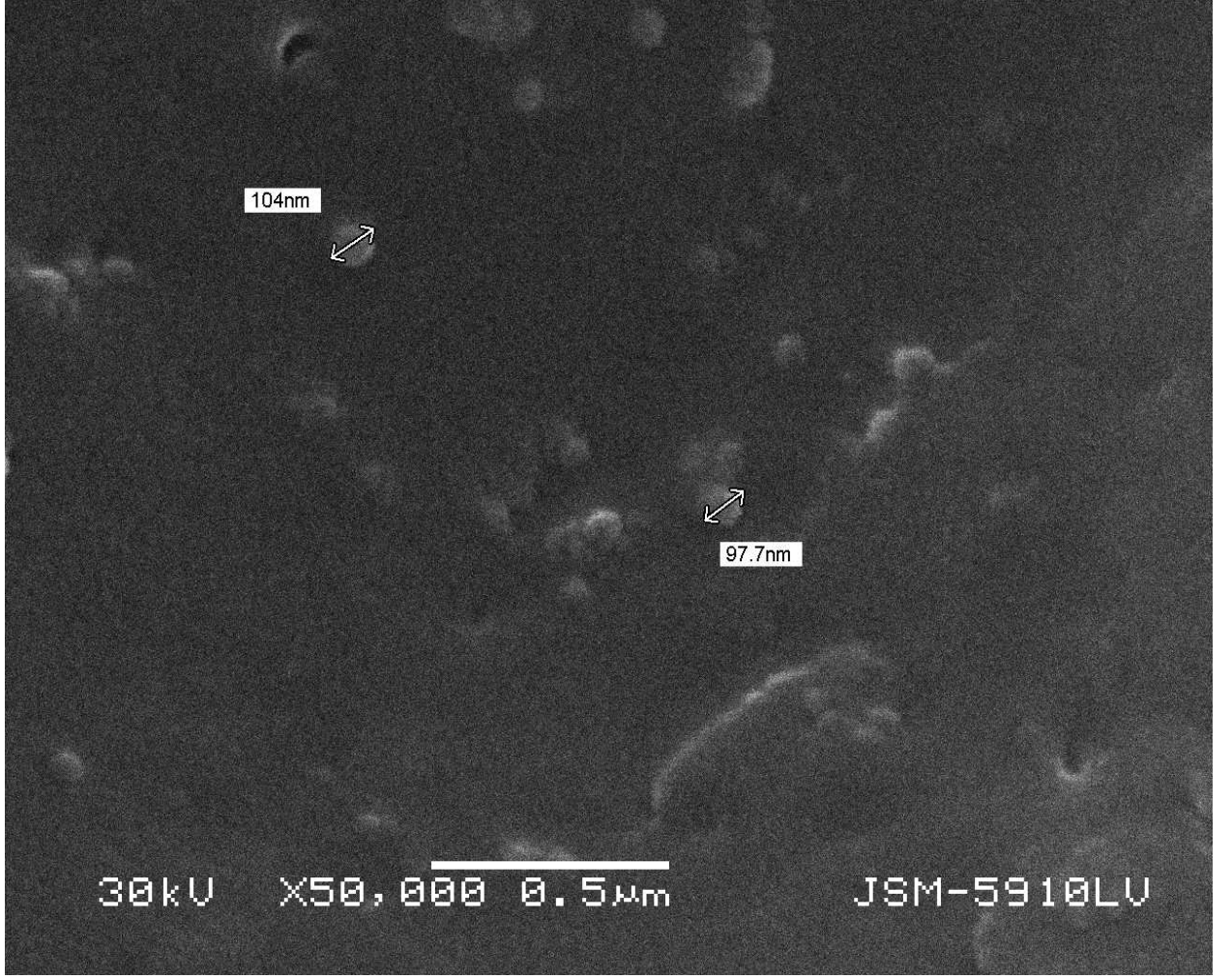
SAE 4, SAE 5 ve SAE 9 örnek kodlu filmlerin sıvı azota daldırılarak kırılan yüzeylerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Silika partiküllerin 10.000, 95.000 ve 150.000 büyütmedeki SEM görüntüleri ve boyutları Şekil IV.14 - IV.19 daki fotoğraflarda görülmektedir.



Şekil IV.16: SAE 4 Örnek Kodlu Filmin X10,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü



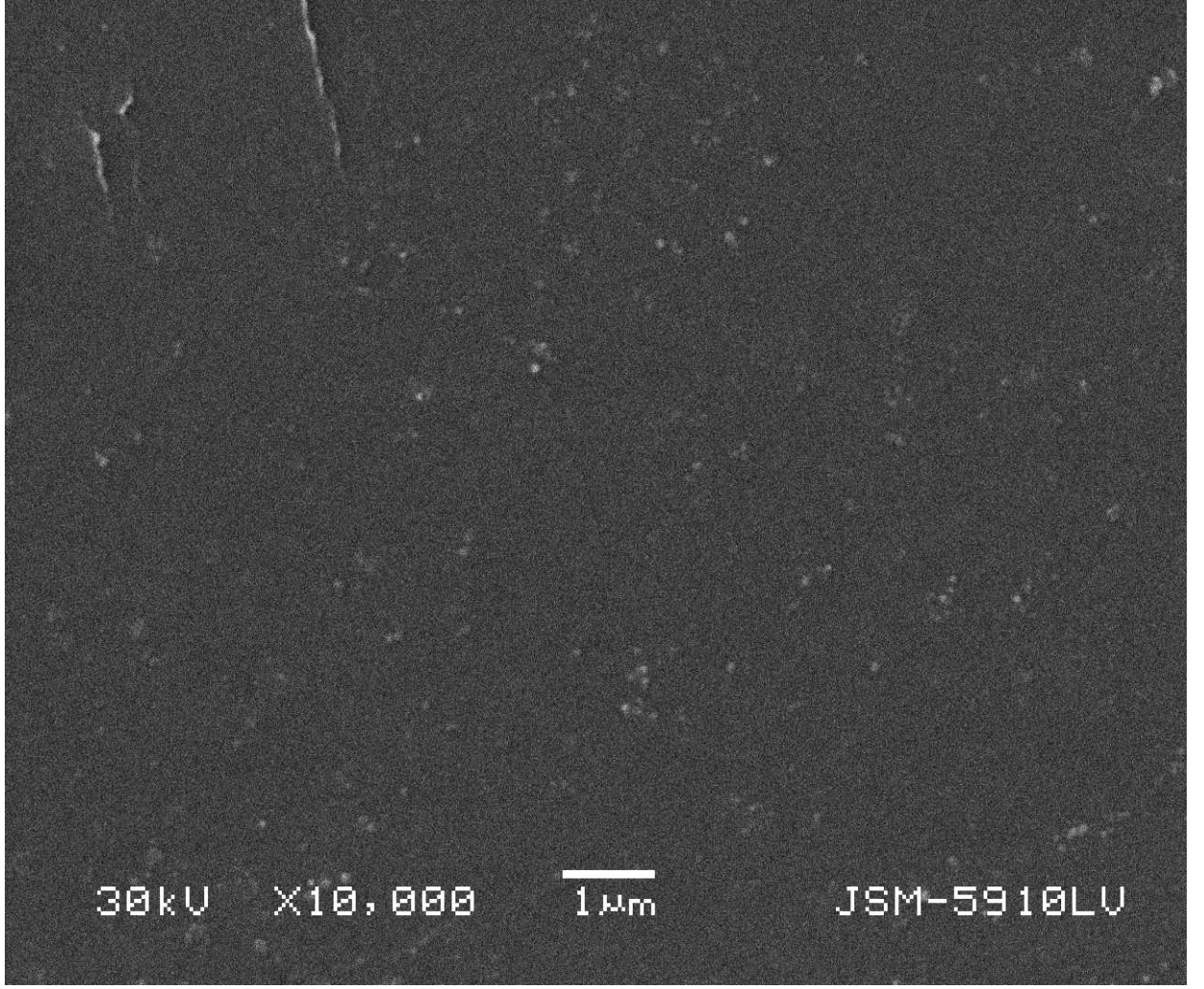
Şekil IV.17: SAE 4 Örnek Kodlu Filmin X 95,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil IV.18: SAE 5 Örnek Kodlu Filmin X 50,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil IV.19: SAE 5 Örnek Kodlu Filmin X 150,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil IV.20: SAE 9 Örnek Kodlu Filmin X 10,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil IV.21: SAE 9 Örnek Kodlu Filmin X 150,000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü

IV.2.5 KAPLAMA TESTLERİ

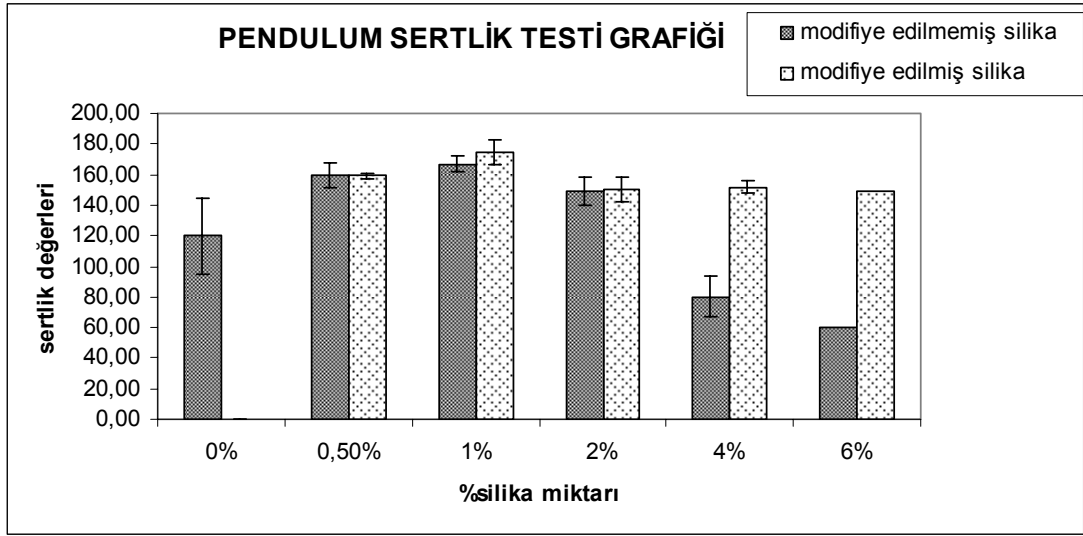
Kaplama malzemesinin uygulandığı levhalara sertlik, parlaklık, aşınma, darbe ve çapraz kesme testleri uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo IV.9’da toplanmıştır.

Parlaklık için 85° lik açılardaki ölçümler esas alınmıştır. Aşınma testinde levhalar 50’şer tur döndürülmüş ve sonuçlar mg cinsinden kütle kaybı olarak verilmiştir.

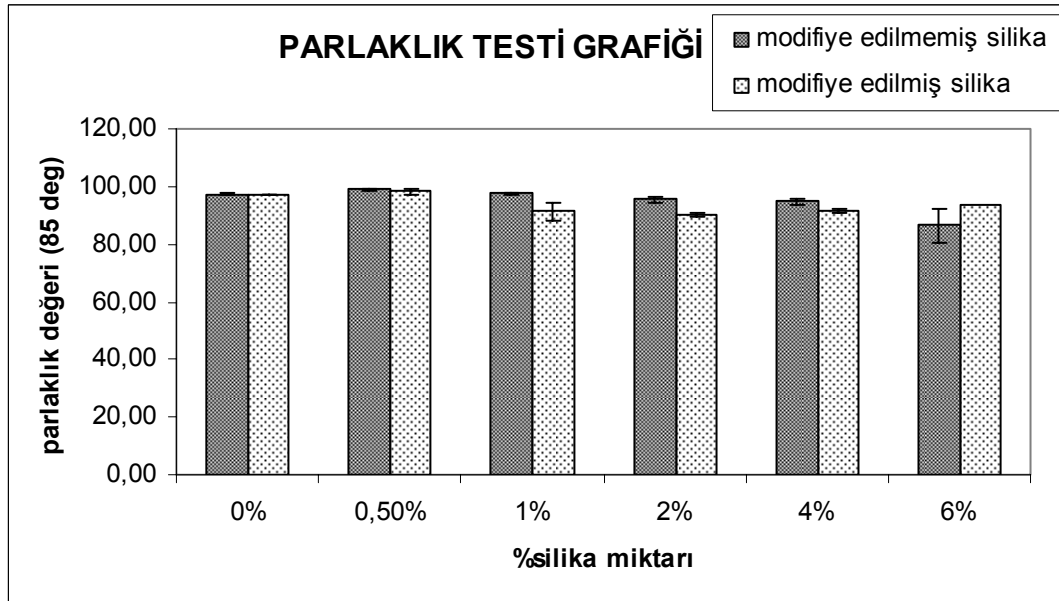
Darbe testinde ise 1 kg’lık ağırlık kullanılmıştır. Şekil IV.20 de sertlik, IV.21 de parlaklık ve IV.23 de sırasıyla modifiye olmamış ve modifiye silika partikül içeren kaplamaların Taber Aşınma test sonuçları kıyaslama amacıyla verilmiştir.

ÖRNEK KODU	SERTLİK	PARLAKLIK (85 °)	AŞINMA (mg)			ÇAPRAZ KESME	DARBE
			50 tur	100 tur	150 tur		
SAE 1	119,67	97,30	2,5	4,0	7,7	5B	HASAR YOK
SAE 2	159,00	98,27	1,7	3,9	7,3	5B	HASAR YOK
SAE 3	174,33	91,47	1,5	3,7	6,4	5B	HASAR YOK
SAE 4	150,00	90,00	1,4	3,4	6,1	5B	HASAR YOK
SAE 5	152,00	91,63	1,3	3,2	5,8	5B	HASAR YOK
SAE 6	148,67	93,90	0,6	3,0	4,6	5B	HASAR YOK
SAE 7	159,33	98,93	3,0	4,0	7,8	5B	HASAR YOK
SAE 8	166,67	97,53	2,7	4,2	8,0	5B	HASAR YOK
SAE 9	148,67	95,47	3,2	5,8	9,5	5B	HASAR YOK
SAE 10	80,33	94,90	3,5	8,0	11,3	5B	HASAR YOK
SAE 11	60,00	86,43	4,3	8,2	12,2	5B	HASAR YOK

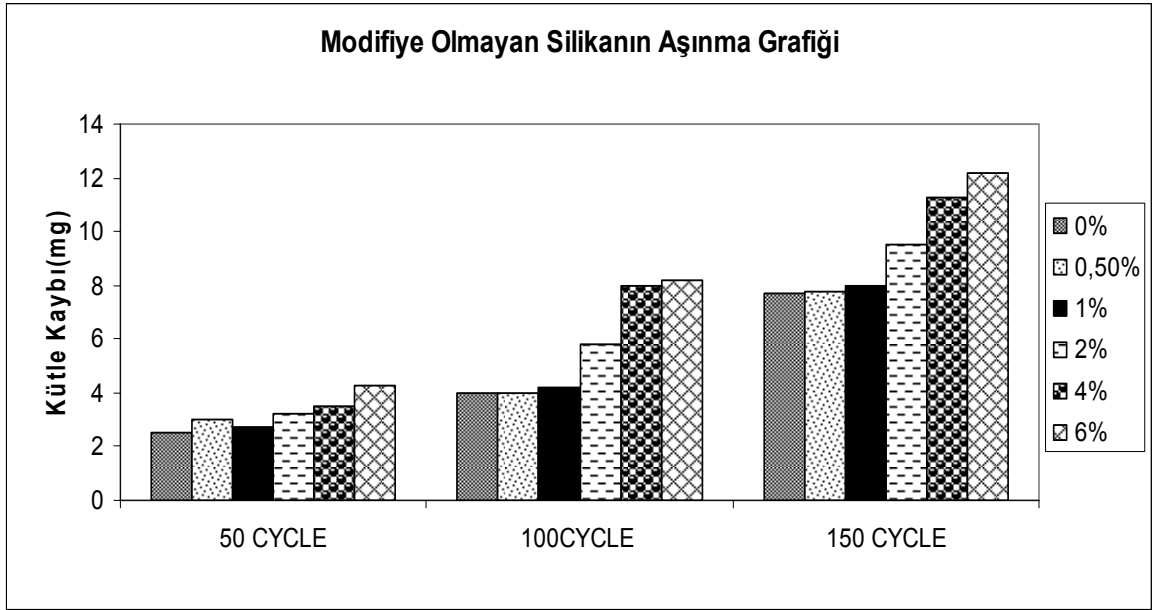
Tablo IV.4: Kaplama Testleri Sonuçları



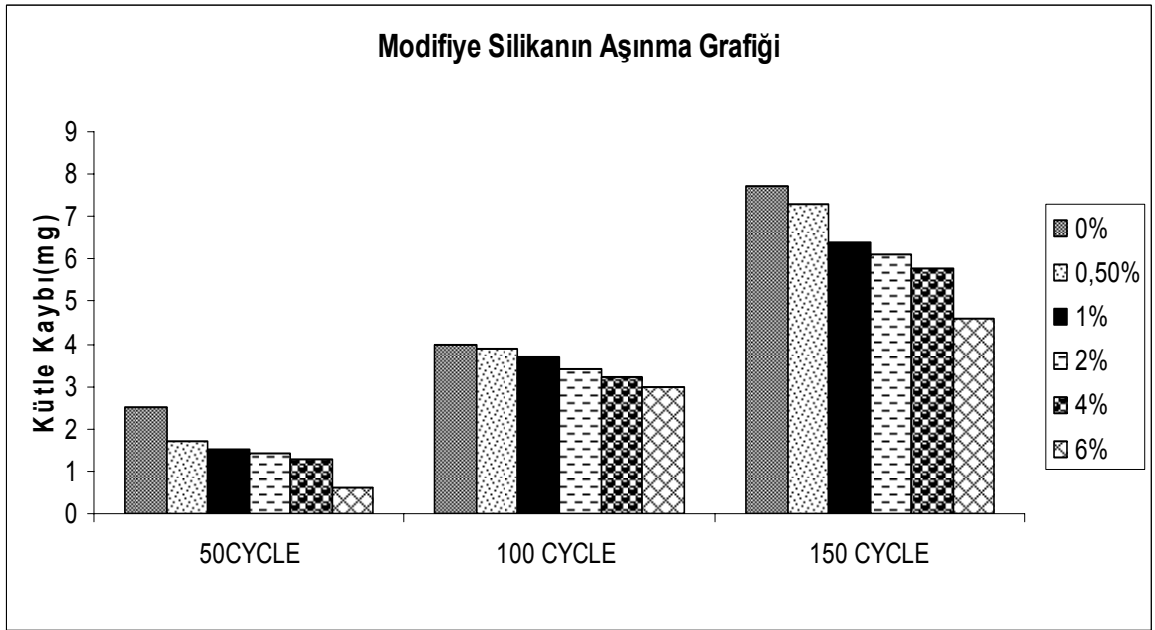
Şekil IV.22: Sertlik Testi Grafiği



Şekil IV.23: Parlaklık Testi Grafiği



Şekil IV.24: Modifiye Olmayan Silikanın Aşınma Testi Grafiği



Şekil IV.25: Modifiye Silikanın Aşınma Testi Grafiği

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE YORUM

Bu çalışmada epoksi/silika nanokompozit kaplamalar hazırlanmış ve bu amaçla öncelikle silika partiküllerinin yüzeyleri modifiye edilmiştir. Yapı aydınlatması FT-IR ve ^{13}C -NMR spektrumu ile yapılmıştır.

Silika partiküllerin epoksi modifikasyonu sonrasında alınan FT-IR spektrumunda (Şekil IV.I); 3441 cm^{-1} de görünen pik silika içerisinde absorplanan nemden, 2843 ve 2941 de görünen pikler GPTMS'nin yapısındaki alifatik C-H titreşimlerinden, 1086 cm^{-1} de görünen pik Si-O-Si eter bağlarından kaynaklanmaktadır[48,49]. 812 cm^{-1} deki pik Si-O-Si simetrik vibrasyon pikidir. 2843 ve 2941 cm^{-1} deki piklerinin varlığından silikaların yüzeyine GPTMS nin bağlandığı görülmektedir. Genel olarak epoksi halkası FT-IR spektrumunda 825 - 910 cm^{-1} aralığında görülmektedir. 908 cm^{-1} deki pik de bize epoksi halkasının varlığını göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, 44 ve 51 ppm de GPTMS'in epoksi grubuna ait piklerin, GPTMS-modifiye silika partikülünün NMR spektrumunda da aynen görüldüğü gözlenmektedir[51]. Piklerde kayma olmaması ve ilave pik görülmemesi epoksi gruplarının açılmadan korunduğunu göstermektedir. Ağırlıkça %2 epoksi modifiye silika partiküllerine ^{29}Si -NMR analizi yapılmıştır. ^{29}Si -NMR'ında; 4 oksijen atomuna bağlı Si atomları -90 ile -110 ppm aralığında görülen Q pikleri vermekte[56], 3 oksijen atomuna bağlı Si atomları ise -45 ile -70 aralığında görülen T pikleri vermektedir[57]. Şekil IV.4 de ^{29}Si -NMR spekturumu incelendiğinde, -100 ppm de Q_3 piki, -110 ppm de Q_4 piki aerosilden; -55 ppm deki T_2 piki GPTMS den kaynaklanmaktadır. Sonuçta bu T piki GPTMS molekülünün silikaya bağlandığını göstermektedir. GPTMS modifiye edilmiş silika partiküllerin TGA analizi %15 lik organik kısmın bulunduğunu göstermiştir. Geriye kalan %85'i partikül ve GPTMS'nin inorganik kısmından gelmektedir.

Hazırlanan epoksi/silika nanokompozitlerin termal özellikleri TGA analizi ile incelendi. TGA eğrilerine ve Tablo IV.1 ile Tablo IV.2 ye bakıldığında 200 ° C nin altında belirgin bir kütle kaybı gözlenmemektedir. Bu durum bize, ethanol, su gibi çözücülerin kaplama işlemi sırasında uzaklaştığını göstermektedir.

SAE 1 örnek kodlu (%0 silika içeren) filmin TGA eğrisine bakıldığında, belirgin olarak 285 °C ve 353 °C’ de iki aşamalı bir kütle kaybı gözlenmektedir. 285°C de gözlenen yaklaşık %20 lik kütle kaybı iskelet üzerindeki fonksiyonel grupların parçalanması nedeniyledir. Yüksek sıcaklıktaki kütle kaybı ise, polimer ana zincirindeki parçalanmadan kaynaklanmaktadır. % 0 silika içeren siklo alifatik epoksi kaplamanın 353 °C de maksimum kütle kaybı gösterdiği görülmektedir.

Tablo IV.1.de görüldüğü gibi, artan modifiye silika oranlarına göre, nanokompozit kaplamanın termal özellikleri çok az değişmiştir. Örneğin % 5 lik kütle kayıpları yüksek sıcaklıklara kayarken, maximum kütle kayıpları birkaç derece artmaktadır. Maximum kütle kaybı sıcaklığı ortalama 360 °C dolaylarındadır. Modifiye silika yüzdesinin artışıyla beraber kül miktarında belirgin artış gözlenmektedir. Geriye kalan küldeki artış SiO₂ oluşumu nedeniyledir.

SAE 5 örnek kodlu (% 4 modifiye silika içeren) filmin TGA eğrisine bakıldığında, iki aşamalı kütle kaybının tek aşamalı kütle kaybına dönüştüğü görülmektedir. Bu durum modifiye silika katkısının organik kısım ile uyumlu bir sistem oluşturduğunu ve tek aşamada parçalanmayı sağladığını göstermektedir. Malzemelerin termal kararlılıkları incelendiğinde seramik malzemelerin termal kararlılıklarının organik malzemelere oranla daha yüksek olduğu gözlemlenir. Bu çalışmada ise silika yüzdesinin çok düşük olmasından dolayı termal kararlılığa belirgin bir etkisi gözlenememesine rağmen iyileştirme açıktır.

Sikloalifatik reçinenin adipik asitle modifikasyonu ile elde edilen kaplamaların termal analizlerinde de % 5 lik kütle kaybının 250 ° C nin üzerinde olduğu görülmektedir. Adipik modifiye sikloalifatik epoksi reçinelerinin (ADMSAE1 VE ADMSAE3) maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar, sırasıyla 360 ve 361 °C dir. Bu değerler SAE1 ile kıyaslandığında yaklaşık 7 °C yüksektir. Sadece % 1 lik modifiye silika ilavesiyle bu sıcaklık 265° C’ ye yükselmiştir. Adipik asitle modifiye reçineden % 30 oranında katılarak hazırlanan serbest filmlerin (ADMSAE 3 ve ADMSAE 4), aynı modifiye reçineden % 40 oranında alınarak hazırlananlara göre (ADMSAE 1 ve ADMSAE 2) maximum kütle kaybı sıcaklıkları birkaç derece yukarıdadır. Modifiye silika ilavesiyle de bu

değerler birkaç derece artmaktadır. Yine burada da kül miktarının modifiye silika ilavesiyle arttığı gözlenmektedir. Son olarak SAE 4 örnek kodlu (% 2 modifiye silika içeren) ve SAE 9 örnek kodlu (%2 modifiye olmayan silika içeren) filmlerin TGA analizlerine bakıldığında, modifiye olmamış silika ile hazırlanan filmlerin modifiye olan silika ile hazırlanan filmlere göre daha düşük sıcaklıklarda maksimum kütle kaybı gösterdiği görülmektedir. Kül miktarındaki artış ise modifikasyondan katılan inorganik kısmın etkisi olarak düşünülebilir.

Hazırlanan nanokompozit filmlerde yapılan çekme-kopma testleri sonucu örneklerin modül, kopma anındaki mukavemet ve kopma anındaki uzama değerleri Tablo IV.3 de listelenmiştir. Ayrıca silika/epoksi nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerinin artan silika miktarına göre gösterdiği davranış Şekil IV.14 ve Şekil IV.15de gösterilmiştir. Bu değerlere bakıldığında, silika miktarı artışının malzemenin modülünü arttırdığı gözlenmektedir. Hiç silika içermeyen filmin modülü 2397 N/mm² iken sadece % 0,5 modifiye silika ilavesi ile bu değer iki kat artmaktadır. Modifiye silikanın ilavesi malzemede, modifiye edilmemiş silika ilavesine kıyasla hem kopma mukavemetini hemde kopma uzamasını arttırmaktadır. Hazırlanan formülasyonlar içinde en iyi nihai mukavemeti, modifiye silikalar içinde SAE 4 kodlu (%2 silika içeren) örnek verirken, modifiye edilmemiş silikalar içinde SAE 8 kodlu (%1 silika içeren) örnek en iyi mukavemeti vermektedir. Adipik asit modifikasyonu ile sikloalifatik epoksi reçinesiyle hazırlanan polimerik filmlere esneklik kazandırılmıştır. SAE1 ve ADMSAE1 kıyaslandığında, adipik modifikasyonu ile modülün çok az düştüğü fakat kopma anındaki uzamanın arttığı gözlenmiştir. Ayrıca silika ilavesi kopma mukavemeti ve modülü arttırmıştır.

Hazırlanan nanokompozit filmlerin kırık yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiş ve Şekil IV.16-17-18-19-20-21 de gösterilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde; SAE 4 (%2 modifiye silika içeren) kodlu nanokompozitin partikül boyutlarının 90 nm boyutunda olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan SAE 9 (% 2 modifiye edilmemiş silika içeren) kodlu örneğin sahip olduğu silika partikül boyutu 48 nm dir. Modifikasyonun partikül boyutunu etkilediği ve yaklaşık iki kat arttırdığı söylenebilir. Ayrıca bu örneklerin, SAE 5 (% 4 modifiye silika içeren) kodlu örneğe göre daha iyi dağıldıkları gözlenmektedir. Yani silika miktarı arttıkça dağılma zorlaşmış ve yer yer topaklanmalar oluşmaya başlamıştır.

Aluminyum kaplamalara uygulanan test sonuçları incelendiğinde (Tablo.IV.4) darbe ve çapraz kesme testinde kaplamalar üzerinde herhangi bir hasara rastlanmadığı görülmektedir. Kaplamanın Aluminyum substrata çok iyi yapıştığı görülmektedir. Ayrıca modifiye silika ilavesinin parlaklık üzerine önemli bir etkisinin olmamasıyla beraber, pendulum sertlik değerlerini bir miktar yükselttiği gözlenmektedir. Aşınma testi grafiklerine bakıldığında, gerek artan silika miktarları gerekse artan dönüş turu bakımından modifiye edilmiş silikalarla kaplanan malzemelerin aşınmaya karşı daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

İLGİLİ KAYNAKLAR

- [1] Plackett, D.: “The Future of Nanomaterials”, *Danish Polymer Center*, (2005)
- [2] Çeliker, G.: “Nanotechnology in Packaging Industry and Its Applications”,
Yaşar Paint and Chemical Group, (2005)
- [3] www.obitet.gazi.edu.tr (Erişim yılı:2007)
- [4] http://www.nano.org.tr/docs/nanoteknoloji_stratejimiz.pdf (Erişim yılı:2007)
- [5] Frings, S.: “Organic-inorganic Hybrid Coatings Based on Polyester Resins and in Situ Formed Silica”, *Universiteit Eindhoven*, (1999)
- [6] Bilen, B.: “UV Işınları ile Sertleşebilen Sol-Jel Kaplamalarda Yanmazlık Geciktirici Fosfin Oksit Bazlı Reçinelerin Etkisinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2007)
- [7] Haas, K.-H.; Wolter, H.: “Synthesis, Properties and Applications of Inorganic Organic Copolymers” , *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (1999) 571-580.
- [8] Haas, K-H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K.; Schottner, G.: “Functionalized Coatings Based on Inorganic-Organic Polymers and Their Combination with Vapor Deposited Inorganic Thin Films Surf.”, *Coat Technol.*, 111 (1999) 72-9.
- [9] <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html> (Erişim yılı:2007)
- [10] Iller, R. K.: “*The Chemistry of Silica*”, New York, (1979).
- [11] Aelion, R; Lobel, A. ; Eirich, F. J. Am. “*Chem. Soc.*”, 72, (1950), 5705-5712
- [12] Engelhardt, V. Q.: “*Anorg. Allg.Chem.*”, 418, (1977), 43.
- [13] Pohl, E.R.; Osterholtz F. D.: “*Molecular Characterization of Composite Interface*”, New York, (1985), 157.
- [14] Wescott, S.L.: “ Nanoparticle Assemblies and Interactions ”, Dr. Thesis, Rice University, Texas, USA, (1997)
- [15] Türünç, O.: “ Poliüretan / Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi ” *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2007)
- [16] Shinsuke, Y.: “*Preparation and Properties of Polyurethane Resin-Silica Glass Hybrid Materials*”, *J.of NIMC*. 4(1), (1996) 41-47.

- [17] 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).**
- [18] <http://www.isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publikationen/media/e22-23.pdf>. (Erişim yılı: **2007**)
- [19] Vrancken A.: “*Radiation Curing In The Eighties*”, J. Oil. Col. Chemical Assoc., No:5 (**1984**), 118-116.
- [20] Scmidle C.S., “Ultraviolet Curable Flexible Coatings”, *Journ of Coated Fabrics*, 8, (**1978**) 10-20
- [21] Sacks M., “UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives”, Process Economics Programme, Menlo Park, California, Report No: 152, (**1982**)
- [22] Pelgrims, J.: Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in The US, *J. Oil Chem. Assoc.*, (**1978**) 61, 114-118
- [23] Rybny, C.B., Vona, J.A.: New Developments in UV Curable Coating Technology, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, (**1978**) 61/6, 179-188
- [24] Grosset, A.M., Su, W: F.A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints, Ind, *Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24/1, (**1985**), 113-120
- [25] Stowe, F.S.: Speciality Reactive Monomers for RC Coatings, Modern Paint and Coating, (**1983**), 72/5, 43-47
- [26] Pappas, S.P.: “*UV Curing: Science and Technology*”, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, (**1978**).
- [27] Levine, E., “Formulating Ultraviolet Curable Coatings”, *Modern Paint and Coatings*, 73, 8, (**1983**) 26-29
- [28] Ranby, B.; Rabek, F.J.: “*Photodegradation Photooxidation and Photostabilization of Polymer*”, John Wiley and Sons, London, (**1975**).
- [29] Amanoel, A.: “Katyonik UV Polimerizasyon ile Vinil Eter Bazlı Yapıştırıcıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları" *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (**2002**)
- [30] Pappas, S.P.:Prog.Organic Coat. 13, (**1985**) 35.
- [31] Smets, G., Aerts A., Van Erum, Journal of Polymer Science, 12, (**1980**), 539
- [32] Pappas, S.P.; Pappas B.C.; Gatechair, L.R.; Schanabel, W.; Thomas, J.K., *Journal of Polymer Science., Polymer Chem. Ed.*, 22, (**1984**), 69

- [33] Tilley M., Pappas B., Pappas S.P., Yağcı Y., Schnabel W., Thomas J.K.,
J.Imag.Sci., **(1989)** 33, 62
- [34] Fouassier J.P., Burr D., Crivello J.V., *J.Macromol Chem.Pure Appl.Chem.,A* 31
(1994) 677
- [35] Crivello J.V., *Organic Coating*, 5, **(1983)** 35
- [36] Dektar J.L., Hacker N.P., *J.Chem.Soc.*, Chem Commun., **(1987)** 1591
- [37] Dektar J.L., Hacker N.P., *Polym.Mater.Sci.Eng.*,61, **(1989)** 76
- [38] Uno H., Takata T., Endo T., *Macromol Chem.*, 192, **(1991)** 655
- [39] Gupta S., Thijs L., Neckers D.C., *Macromolecules*, 13 **(1980)** 1037
- [40] Neckers D.C., Abu-Abdon I.I, *Macromolecules*,17, **(1992)** 2468
- [41] Takuma K., Takata T.,Endo T., *Macromolecules*, 26, **(1993)** 862
- [42] Takuma K., Takata T.,Endo T., *J.Photopol.Sci.Techonol.*,6, **(1993)** 67
- [43] Reichardt C., Chem Ber, Patent no:1966:99:1769
- [44] Yağcı Y., Kornowski A., Masonne K., Schnabel W., Pending Patent
Application, DP4103906,8, February **(1991)**
- [45] Hızal G., Yağcı Y., Schnabel W., *Polymer* 35, **(1994)** 2428
- [46] Dektar J.L., Hacker N.P., *J.of Organic Chem.*,55 **(1990)** 639
- [47] Baumann H., Timpe H.J.Z., *Chem.*,24, **(1984)** 18
- [48] Sun Y., Zhang Z., Wong C.P., *Journal of Colloid and Interface Science* 292,
(2005) 436-434
- [49] Chen Y., Zhou S., Yang H., Gu G., Wu L., *Journal of Colloid and Interface
Science* 279, **(2004)** 370-378
- [50] Innocenzi P., Brusatin G., “ *Competitive Polymerization between Organic and
Inorganic Networks in Hybrid Materials* ”**(2000)** 3726-3732
- [51] Steven R.D., Adrian R.B., Atkinson A., “ *Formation of Silika/Epoxy Hybrid
Network Polymer*” **(2001)** 197-205
- [52] Chen Y., Wu L., *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 370–378, **(2004)**
- [53] Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Voit B., “ *Preparation and
Charactarization of Hybrid Nanocomposite Coatings by Photopolymerization
and Sol-gel Process* ” **(2005)** 11241-11246
- [54] Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., Rahimi A., “ *Silica Based Organic-
Inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection* ”
(2005) 286-291
- [55] Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Amerio E., Billi E., Rizza G.,

“ Photopolymerization of Epoxy Coatings Containing Silica Nanoparticles ”

(2005) 134-138

[56] Mishra B.K., Patel S., Jal P.K., *Talanta*, 62, 1005-1028, **(2004)**

[57] Hinterwaldner R., Bauer F., Decker U., Ernst H., Findeisen M., Langguth H.,
Mehnert R., Sauerland V., *Int. J. of Adh. & Adh.*, 26, 567-570 **(2006)**

ÖZGEÇMİŞ

Derya IŞIN, 1983 yılında Adana’da doğmuş; ilk, orta ve lise eğitimini Adana’da tamamlamıştır. Haziran 2005’te Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden mezun olmuştur. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı’na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edilmiştir.

EKLER

EK 1

Dekanteden bir miktar alındı, üzerine 10 ml CH_2Cl_2 (diklorometan) ve Et_4NBr (tetraetilamonyumbromür) eklendi. Manyet atılıp karıştırıldı. Bir miktar kristal viyole eklendi ve 0.1 N HClO_4 ile titre edildi.

Numune 1: 0.4094 g sarfiyat : 0.7 ml

Numune 2: 0.4948 g sarfiyat : 1.0 ml

- 1) $0.7 \text{ ml} \times 0.1 \text{ N} \times 37.2037 \text{ g} / 0.4094 \text{ g} = 6.36 \text{ mmol} / \text{dekante}$ (37.2037g dekante çöz.)
- 2) $1.0 \text{ ml} \times 0.1 \text{ N} \times 37.2037 \text{ g} / 0.4948 \text{ g} = 7.51 \text{ mmol} / \text{dekante}$

$N_{\text{ort}} = 6.935 \text{ mmol} / \text{dekante}$

Modifikasyon için 3 ml **GPTMS** alınmıştı.

$d_{\text{GPTMS}} = 1.07 \text{ g} / \text{ml}$. $M_a = 236.34 \text{ g} / \text{mol}$

$3 \times 1.07 = 3.21 \text{ g}$ $3.21 / 236.34 = 0.0136 \text{ mol} = 13.6 \text{ mmol}$

$13.6 - 6.935 = 6.665 \text{ mmol}$ bağlanan epoksi

$6.665 \text{ mmol GPTMS} / 2.1985 \text{ g silika} = 3.0316 \text{ mmol/g silika}$

EK 2

UVR-6110 reçinesinin epoksi eşdeğer ağırlığı = 131- 143 yaklaşık 137 alındı.

Epoksi içeriği = $1000 / 137 = 7,299 \text{ mol} / 1000 \text{ gr}$

25 gram reçine için 0,1825 mol epoksi

2 mol epoksi 1 mol adipik asite eşdeğer

$0,1825 \times 20 / 100 = 0,0365 \text{ mol}$ epoksi açılmalıdır. Bunun için 0,01825 mol adipik asit gereklidir. Yaklaşık 2,6671 grama karşılık gelmektedir.

Adipik asitteki her bir COOH grubuna bir mol epoksi bağlanır yani 1 mol asit 2 mol epoksi ile reaksiyona girer.

Adipik asit $M_a = 146,14 \text{ gr} / \text{mol}$ $mp = 152- 154^\circ\text{C}$