

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR İÇEREN ve UV IŞINLARIYLA
SERTLEŞTİRİLEBİLEN YÜZEY KAPLAMA
MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI

Yusuf MÜLAZİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR

EŞ DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL 2008

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR İÇEREN ve UV IŞINLARIYLA
SERTLEŞTİRİLEBİLEN YÜZEY KAPLAMA
MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI

Yusuf MÜLAZİM
(141102620060065)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR

EŞ DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL 2008

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu birikimler, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanlarım Prof. Dr. Atilla Güngör ve Yrd.Doç.Dr. M.Vezir Kahraman'a, bu tezin tamamlanmasında yaptığı teorik katkılardan ve gösterdiği ilgiden dolayı Prof. Dr. Nilhan Kayaman Apohan'a, Kaplamaların Nötron Yakalama Performansının incelenmesi için olanak sağlayan ve bana bu konuda yardımcı olan İTÜ Enerji Enstitüsü'nden Prof. Dr. Ahmet Bayülken'e ;

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük desteklerinden dolayı annem, babam, amcam ve kardeşime;

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Haziran-2008

Yusuf MÜLAZİM

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
	<u>NO</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
SEMBOL LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
TABLO LİSTESİ.....	XII
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1. GİRİŞ.....	3
I.2. AMAÇ.....	3
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	4
II.1. BOR.....	4
II.1.1. Borun Kullanım Alanları.....	5
II.1.1.1. Yanmayı Geciktirici Maddelerde Kullanımları.....	5
II.1.1.2. Nükleer Uygulamalar.....	5
II.1.1.3. Sağlık Sektörü.....	5
II.1.1.4. Plastiklerde.....	5

II.1.1.5. Tekstil Sektöründe.....	6
II.1.1.6. Borun Diğer Kullanım Alanları.....	6
II.1.2. Bor İçeren Kullanım Alanları.....	6
II.1.2.1. Ultra Sert Bor İçeren Koruyucu Kaplamalar.....	6
II.2. SOL-JEL YÖNTEMİ.....	8
II.2.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri.....	8
II.2.2. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	9
II.2.3. Sol-Jel Sistemleri.....	10
II.2.3.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler.....	10
II.2.3.2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler.....	11
II.2.4. Sol-Jel Kaplama Prosesi.....	13
II.3. HİBRİT KAPLAMALAR.....	15
II.3.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Kaplamalar.....	16
II.3.1.1. İnorganik-Organik Polimerler.....	16
II.3.1.1. Organik-İnorganik Polimerler	18
II.3.2. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri.....	19
II.3.3. Hibrit Malzemelerin Avantajları.....	20
II.3.4. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları.....	20
II.4. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ.....	22
II.4.1. Elektromanyetik Işıklar.....	22
II.4.2. Işık Absorbsiyonu.....	23
II.4.3. Absorbsiyon Sonrası Oluşan Elektronik Geçişler.....	23
II.5. IŞIK ETKİSİYLE MEYDANA GELEN POLİMERİZASYON.....	25
II.5.1. Fotokimyasal Polikondenzasyon.....	25
II.5.2. Fotokimyasal Katılma Polimerizasyonu.....	26
II.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	26
II.6. UV IŞINLARIYLA HAZIRLANAN KAPLAMALAR.....	28
II.6.1. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Bileşenleri.....	29
II.6.1.1. Fotobaşlatıcılar.....	29
II.6.1.2. Reaktif Oligomerler.....	31
II.6.1.3. Reaktif Çözücüler.....	34
II.6.2. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Avantajları.....	35
II.6.3. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Sorunları.....	35

II.6.4. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Kullanım Alanları.....	36
II.6.5. Filmle Kaplanan Yüzeyle Yapılan Testler.....	37
II.6.5.1. Parlaklık Testi.....	37
II.6.5.2. Yapışma Testi.....	37
II.6.5.3. Kalem Sertliği.....	38
II.6.5.4. Kimyasallara Karşı Dayanım.....	38
II.6.5.5. Kaplama Yüzeyine Metil Etil Keton Ovma Testi.....	38
II.6.5.6. Sarkaç Sertliği (Pendulum Hardness).....	38
II.6.5.7. Taber Aşınma Testi.....	38
II.6.6. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler.....	39
II.6.6.1. Çekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi).....	39
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	41
III.2 KULLANILAN MALZEMELER.....	45
III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER.....	46
III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	49
III.4.1. TEOS'un Hidrolizi.....	49
III.4.2. Borik Anhidrit Sentezi.....	49
III.4.3. Sulu Ortamda Hazırlanmış Hibrit Kaplama Formülasyonları.....	50
III.4.4. Susuz Ortamda Hazırlanmış Hibrit Kaplama Formülasyonları.....	50
III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN POLİMERİK	
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI.....	53
III.5.1. Polikarbonat ve Pleksiglas Test Plakalarının Yüzeylerinin Korona Edilmesi.....	53
III.5.2. Polikarbonat ve Pleksiglas Üzerine Uygulanan Formülasyonların Hazırlanması.....	53
III.3.5.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler.....	53
III.5.3. Serbest Filmlerin Hazırlanması.....	54
III.5.4. Serbest Filmlere Uygulanan Testler.....	54
BÖLÜM IV SONUÇLAR.....	56
IV.1. SULU VE SUSUZ ORTAMDA HAZIRLANMIŞ	
FORMÜLASYONLARIN KARAKTERİZASYONU.....	56

IV.2. ÇİFT BAĞLARIN DÖNÜŞÜMÜNÜN GERÇEK ZAMANLI IR ANALİZİ (RT-IR) ile İNCELENMESİ.....	59
IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU.....	61
IV.3.1. Sertlik Testi.....	61
IV.3.2. Kalem Sertlik Testi.....	63
IV.3.3. Yapışma Testi.....	63
IV.3.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi.....	64
IV.3.5. Kimyasallara Karşı Dayanım Testi.....	65
IV.3.6. Taber Aşınma Testi.....	66
IV.3.7. Parlaklık Testi.....	67
IV.3.8. Temas Açısı (Contact Angle) Testi.....	68
IV.3.9. Kaplamaların Nötron Geçirgenliği.....	71
IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU.....	73
IV.4.1. Jel İçeriği.....	73
IV.4.2. Si-NMR Analizi.....	74
IV.4.3. Germe-Gerilme Test Sonuçları.....	74
IV.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	75
IV.4.5. SEM Analizi.....	78
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE YORUM.....	81
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	91
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

BOR İÇEREN ve UV IŞINLARIYLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN YÜZEY KAPLAMA MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI

Bor rezervleri açısından bakıldığında ülkemiz dünyanın en zengin ülkesi olup, 2.8 milyar ton olan dünya bor rezervinin % 63'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Buna rağmen bora gereken önem yeterince verilmemektedir. Borun çeşitli malzemelere yanmazlık, antibakteriyellik, nötron absorblama gibi özellikler kazandırdığı bilinmektedir. Sol-jel, organik-inorganik hibrit esaslı kaplama malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Organik-inorganik hibrit malzemeler, hem organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, hem de inorganik materyallerin; kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikleri gibi avantajlarını birleştirir.

Bu çalışmada, polikarbonat ve pleksiglas test plakaları, bor içeren akrilik epoksi esaslı hibrit kaplama malzemeleriyle kaplanarak, yukarıda sözü edilen üstün özelliklerini korumanın yanısıra borun da sağlayacağı yanmazlık, antibakteriyellik, nötron yakalama gibi özellikleri de kaplama malzemelerine kazandırarak çok yönlü kaplama malzemesi geliştirmek amaçlanmıştır.

Hazırlanan kaplanmış plakalara; çizilme, sertlik, yapışma, aşınma, parlaklık, kimyasallara karşı dayanım ve temas açısı testleri yapıldı. Ayrıca, serbest film örneklerine ise; SEM, gerilme-şekil değiştirme, jel tayini, termalgravimetrik analiz (TGA) gibi testler ASTM ve DIN standartları dikkate alınarak uygulandı.

Serbest filmlere ve kaplanmış plakalara yapılan bütün analizlerin sonuçları değerlendirildi.

Haziran 2008

Yusuf MÜLAZİM

ABSTRACT

PREPARATION OF UV CURABLE BORON CONTAINING SURFACE COATING MATERIALS

Our country has the richest sources of boron reserves in the whole world to such an extent that Turkey accounts for % 63 of world boron reserves estimated to be 2.8 billion tons. Despite this fact, no adequate importance is attached to boron. Boron is known to enable various materials to develop such characteristics as nonflammability, antibacteriability and neutron absorbtion. Sol-gel, is a method widely used to prepare organic-inorganic hybrid-based coating materials. Organic-inorganic hybrid materials combine such advantages of organic polymers as flexibility and impact strength/resistance, as well as such advantages of inorganic materials as chemical resistance, thermal stability and optical characteristics.

In this study, we aim to develop multi-dimensional coating material by coating polycarbonate and plexiglas testing plates with boron-containing acrylic epoxy-based hybrid coating materials to ensure protection of above-said superior characteristics and to enable coating materials to develop such characteristics as boron-provided nonflammability, antibacteriability and neutron acquisition.

Coated plates so prepared have been subjected to scratch, hardness, adhesion, gloss, chemical resistance and contact angle tests. Besides, such tests as SEM, tensile (stretch) deformation, gel assay and thermal gravimetric analysis (TGA) were applied on free film samples with due regard to ASTM and DIN standards.

Results of all analysis conducted on free films and coated plates were discussed.

June 2008

Yusuf MÜLAZİM

SEMBOL LİSTESİ

A_0	: Orijinal Alanı
A_0^*	: Başlangıç Absorbans Değeri
A_1	: Kopma Anındaki Kesit Alanı
A_t	: t Anındaki Absorbans Değeri
c	: Işık Hızını, ($2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
ϵ	: Molar Absorbsiyon Katsayısı
ϵ_L	: L Noktasındaki Uzama
ϵ_1	: Germe ile Şekil Değiştirme
F	: Germe Kuvveti
F_1	: Kopma Anındaki Kuvvet
h	: Planck Sabiti, ($6,62620 \times 10^{-34} \text{ Js}$)
$h\nu$	: Işık Enerjisi
I	: Başlatıcı
ISC	: Sistem Arası Geçiş
L	: Uzama
M	: Monomer
nm	: Nanometre
P	: Polimerizasyon
R	: Radikal
S_0	: Uyarılmamış Singlet (Temel Hal)
S_1	: Uyarılmış Singlet
T_1	: Triplet Durumu
ν	: Işığın Frekansını, (s^{-1})
λ	: Dalga Boyu ($Å$, nm veya cm)
ν'	: Dalga Sayısını (cm^{-1})
σ	: Kopma Dayanıklılığı
σ_L	: L noktasındaki Gerilme

KISALTMALAR

BNCT	: Boron Neutron Capture Therapy
B₂O₃	: Borik Anhidrit
BME	: Benzoin Metil Ester
BA	: Butil Akrilat
DMPA	: 2-2, Dimetoksi 2 Fenil Aseton
EB	: Elektron Demeti
EA	: Etil Akrilat
EEA	: Etoksietil Akrilat
EHA	: 2-Etilhekzil Akrilat
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
Geniosil XL 36	: Metakriloksi Metil Trietoksi Silan
H₃BO₃	: Borik Asit
IOP	: İnorganik- Organik Polimerler
IR	: İnfrared (kızılötesi)
Irgacure 184	: 1-Hidroksi Siklohekzil Fenil Keton
MMA	: Metil Metakrilat
MEK	: Metil Etil Keton
NVP	: N-Vinil Prolidon
OIP	: Organik- İnorganik Polimerler
ORMOCER	: Organik Modifiye Seramikler
ORMOSIL	: Modifiye Edilmiş Silikat Kaplamalar
SEM	: Scanning Elektron Microscopy
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz Cihazı
TEOS	: Tetraetoksi Silan
TMOS	: Tetrametoksi Silan
TPGDA	: Tripropilen Glikol Diakrilat
UV	: Mor ve Ötesi
RT-IR	: Gerçek Zamanlı İnfrared

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO:

Şekil.II.1. Borun Kristal Yapısı	4
Şekil.II.2. Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü	8
Şekil.II.3. Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü.....	9
Şekil.II.4. Sol ve Jel Oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları.....	11
Şekil.II.5. Jelleşme Sırasındaki Oluşan Mekanizmalar.....	13
Şekil.II.6. Hibrit Polimerlerin Başlangıç Maddeleri.....	15
Şekil.II.7. Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan İnorganik İskeleti.....	17
Şekil.II.8. Hibrid Malzemelerin Organik Kısımının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması.....	18
Şekil.II.9. Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Örnek Bir Mekanizma.....	19
Şekil.II.10. Elektromanyetik Spektrum.....	22
Şekil.II.11. Jablonski Diagramı.....	24
Şekil.II.12. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi.....	28
Şekil.II.13. Cross-Cut Yapışma Dereceleri.....	37
Şekil.III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Cam Kalıp.....	48
Şekil-IV.1: Susuz Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun Muhtemel Yapısı....	57
Şekil-IV.2: Susuz Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun FT-IR Spektrumu...	58
Şekil-IV.3: Sulu Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun FT-IR Spektrumu.....	58
Şekil IV.4. Hibrid Kaplama Formülasyonlarında RT-IR Tekniği İle Çift Bağların Dönüşümleri.....	60
Şekil IV.5. Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Polikarbonat Test Plakalarında Sertliğin % Bor İçeriği İle Değişimi.....	62
Şekil IV.6. Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Pleksiglas Test Plakalarında Sertliğin % Bor İçeriği İle Değişimi.....	62

Şekil IV.7. Polikarbonat ve Pleksiglas Levhaların Taber Aşınma Testi Grafiği.....	67
Şekil IV.8. Kaplanmış Polikarbonat ve Pleksiglass Levhaların 60° deki Parlaklık Grafikleri.....	68
Şekil IV.9. Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümlerinin Grafiği.....	69
Şekil IV.10. Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Diyodo Metan ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri.....	70
Şekil IV.11. Kaplanmış Pleksiglasların Nötron Geçirgenliği Performansları.....	72
Şekil IV.12. Kaplanmış Polikarbonatların Nötron Geçirgenliği Performansları.....	72
Şekil IV.13. Formülasyon 6 (F6) İçin Katı Hal Si-NMR Spektrumu.....	74
Şekil IV.14. Azot Atmosferindeki Kaplamalara Ait Serbest Filmlerin TGA Grafikleri.....	76
Şekil-IV.15. Hava Atmosferindeki Kaplamalara Ait F4 ve F6 Serbest Filmlerinin TGA Grafikleri.....	77
Şekil IV.16. F2 Örneğinin 50 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	78
Şekil IV.17. F2 Örneğinin 2500 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	79
Şekil IV.18. F5 Örneğinin 10000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü.....	80

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

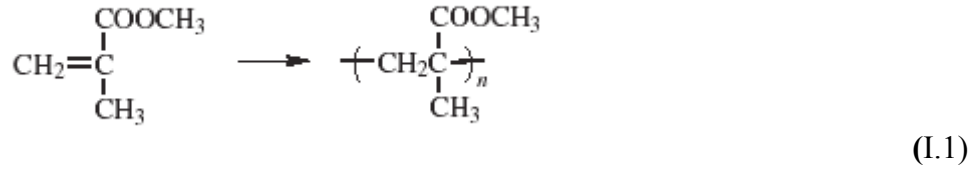
Tablo II.1. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri.....	29
TabloIII.1. Organik-İnorganik Hibrit Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları.....	51
Tablo III.2. Formülasyonların Si, B, H ₃ BO ₃ İçerikleri.....	52
TabloIV.1. Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri	61
Tablo IV.2. Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri.....	63
TabloIV.3. Hibrit Malzeme İle Kaplı Polikarbonat ve Pleksiglasların Yapışma Test Sonuçları.....	64
TabloIV.4. Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Polikarbonat ve Pleksiglas Levhalarda Solvent Direnci Test Sonuçları.....	65
Tablo IV.5. Hibrid Kaplamaların Kimyasal Dayanımı.....	66
Tablo IV.6. Kaplamaların Taber Aşınma Değerleri.....	67
Tablo IV.7. Polikarbonat ve Pleksiglas Kaplamaların Parlaklık Ölçümleri.....	68
Tablo IV.8. Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri.....	69
Tablo IV.9. Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Diiyodo Metan ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri.....	70
Tablo IV.10. Kaplamaların Nötron Geçirgenliği Sonuçları.....	71
Tablo IV.11. Farklı Kompozisyonlarda Hazırlanan Serbest Filmlerin % Jel İçeriği Sonuçları.....	73
Tablo IV.12. Germe-Gerilme Test Sonuçları.....	75
Tablo IV.13. Serbest Filmlerin Azot Atmosferindeki TGA Analiz Sonuçları.....	76
Tablo-IV.14. F6 ve F4 Serbest Filmlerinin Hava Atmosferindeki TGA Analiz Sonuçları.....	77

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

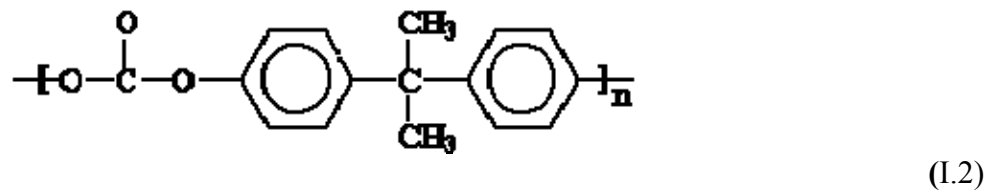
I.1. GİRİŞ

Pleksiglas, dekoratif ve fonksiyonel amaçlı çok yaygın kullanım alanına sahip olup en önemli özelliği ise atmosferik koşullarda göstermiş olduğu üstün performanstır. Pleksiglas atmosferik koşullarda optik özelliklerini korur ve ışık geçirgenliği % 90 civarındadır. Aşağıda pleksiglasın genel yapısı görülmektedir:



Pleksiglas, otomobillerde sinyal lambası merceklerinde, saat camları yapımında, fırça, tarak, boncuk, küpe vb. süs eşyalarının yapımında ve inşaatlarda dekoratif amaçlarla yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle dışçilikte plastik dış yapımında, boya ve lak işlerinde, lensler, aynalar, ışıklı ilan panoları, ışık kaynağı muhafazaları yapımında da kullanılmaktadır.

Polikarbonatlar, üstün darbe mukavemeti, optik özellikleri, termo oksidatif ve boyutsal kararlılığı olan yüksek performanslı amorf mühendislik termoplastikleridir. Aşağıda Bisfenol A esaslı polikarbonatın genel yapısı görülmektedir:



Polikarbonatlar, yüksek darbe direnci ve optik özellikleri nedeniyle sivil ve askeri amaçlı uzay ve havacılık sektöründe, otomotif ve elektrik sanayinde geniş kullanım alanları bulmuşlardır. Bütün bu uygulama alanları yanısıra steril edilebilir olmasından dolayı tıbbi ekipmanlarda, bebek biberonları, bebek küvezleri ve gıda sektöründe de yoğun olarak kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri geliştirilmiş, daha hafif, daha ucuz ve yeni uygulamalarda istenen işlevleri yerine getirebilecek malzemelere olan talep artmıştır. Bu özellikleri kazandırmak amacıyla uygulanan yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir. Sol-jel yönteminde çeşitli hibrit malzemeleri hazırlanır. Hibrit malzemelerin özellikleri; organik ve inorganik bileşenlere ve bu iki fazın birbiriyle etkileşmesine bağlıdır.

Sol-jel tekniği ile hibrit malzemelerin hazırlanmasında inorganik bileşen olarak kullanılan Si, Ti, Al, Zr, B gibi metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda camı ağ yapı oluşturulur. Organik kısım bahsedilen camı ağ yapı ile termal veya fotopolimerizasyon teknikleri ile polimerleştirilerek aralarında kimyasal bağlanma sağlanır.

Sol-jel tekniğiyle hazırlanan hibrit kaplama malzemelerinin son yıllarda Ultra viyole (UV) ışınlarıyla sertleştirilmesi endüstriyel açıdan büyük önem kazanmıştır. Bunun nedeni, UV ile sertleştirilen kaplamaların % 100 katı madde içermeleri, solvent içermemeleri ve enerji maliyetlerinin düşük olmasıdır.

UV ışınlarıyla sertleşen kaplamaları üç temel bileşeni olup bunlar; reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılardır. Bu çalışmada reaktif oligomer olarak epoksi akrilat kullanılmıştır. Epoksi akrilatlar, yüksek kiyasal dirence, kuvvetli yapışma özelliğine, aşınmaya, hava koşullarına karşı yüksek dayanıma sahiptirler. Bu gibi özelliklerinden dolayı UV ışınları ile kolayca reaksiyona girmektedirler.

Yukarıda belirtildiği gibi pek çok alanda kullanılan polikarbonat ve pleksiglas malzemelerin; aşınma, çizilme, parlaklık, kimyasallara karşı dayanım, sertlik, nötron yakalama, mekanik mukavemet gibi pek çok özelliklerinin iyileştirilmesi bu çalışmada amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, bor içeren hibrit kaplama formülasyonları hazırlanan test plakalarına uygulanarak, önce UV ışınlarıyla devamında da termal olarak (Dual Curing) sertleştirilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Formülasyonlar sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır.

I.2. AMAÇ

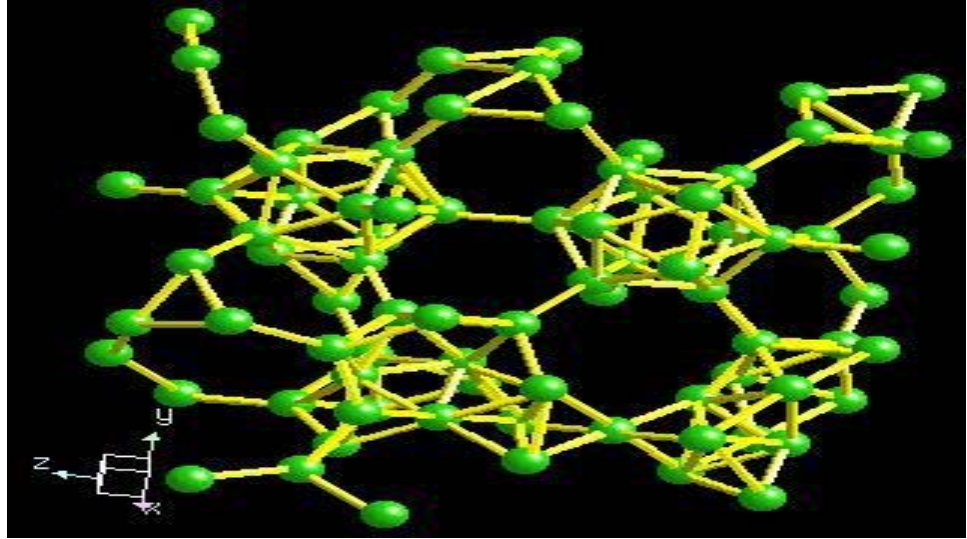
Günümüzde geniş bir kullanım alanı bulunan polikarbonat ve pleksiglas gibi polimerik malzemeler üstün optik ve atmosferik koşullara dayanım gibi özelliklere sahip olmalarına rağmen mekanik çizilme ve aşınmanın yanısıra temizlik malzemelerinin içerdiği kimyasaldan da olumsuz yönde etkilenmekte ve zaman içinde kendilerine özgü optik özelliklerini kaybedebilmektedirler. Bu nedenle, bu tür malzemelerin yüzeyleri çeşitli yöntemlerle kaplanarak, kullanım amaçlarına göre modifiye edilmektedir. Bu çalışmada, polikarbonat ve pleksiglas test plakaları, bor içeren akrilik epoksi esaslı hibrit kaplama malzemeleriyle kaplanarak, yukarıda sözü edilen üstün özelliklerini korumanın yanısıra borun da sağlayacağı yanmazlık, antibakteriyellik, nötron yakalama gibi özellikleri de kaplama malzemelerine kazandırarak çok yönlü kaplama malzemesi geliştirmek amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. BOR

Kristal bor, yoğunluğu 2.54 g/cm^3 , serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kızıl ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor, hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozunmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaşça oksitlenir.



Şekil-II.1: Borun Kristal Yapısı

Dünya toplam bor rezervinin % 63'ü Türkiye de bulunmaktadır. (1-2) Türkiye'deki bor madenlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırma henüz yapılmadığından, Türkiye'nin aslında dünya rezervinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir.

II.1.1. Borun Kullanım Alanları

Borun çok değişik alanlarda ve farklı amaçlara hitaben kullanımı aşağıda özetlenerek anlatılmıştır.

II.1.1.1. Yanmayı Geciktirici Maddelerde Kullanımları

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır.(3)

II.1.1.2. Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık herbir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor kullanılır.(4)

II.1.1.3. Sağlık Sektöründe

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin sečilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üreilmeye başlanmıştır.(4)

II.1.1.4. Plastiklerde

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar, amonyum fluoborat gelir. Plastiklerde kullanılan borun % 85'i yangın geciktirici amaçlanarak kullanılır. Çinko borat, yangın geciktirici malzemelerde çok yaygın olarak kullanılan bir üründür. Özellikle polivinil klorürlerde (PVC) kullanılmaktadır.

II.1.1.5. Tekstil Sektöründe

Tekstil ve kumaşlar için, boraks ve borik asit faydalı alev geciktiricilerdir. Ancak, suda çözünemedikleri için, yıkandıkları, temizlendikleri veya havayla temas ettikleri için uygulama sorunlu olabilmektedir. Ancak bazı uygulamalarda sorun çözülebilmektedir. Kumaşlara ekleme oranı ise ağırlıkça % 10'dur.(5)

II.1.1.6. Borun Diğer Kullanım Alanları

Cam sanayi, cam elyafı, seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, tarım sektörü, metalürji sanayi, yakıt sektöründe, kağıt sanayinde (beyazlatıcı olarak), kauçuk ve plastik sanayinde, emprenye (ahşap malzeme ve ağaçlarda koruyucu, boya ve vernik kurutucu vb.), fotoğrafçılık, patlayıcı maddeler, antifirizler, boya (petrol boyalar, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları vb.), zımpara ve aşındırıcılar, yapıştırıcılar, kompozit malzemeler, spor malzemeleri (raketler gibi), manyetik cihazlar, ileri teknoloji araştırmaları, nanoyapılar, mumyalama, antiseptik ve dezenfektanlar, ilaç ve kozmetik sanayi ve daha birçok alanda kullanım sahaları mevcuttur.(2)

II.1.2. Bor İçeren Kaplama Alanları

II.1.2.1. Ultra-Sert Bor İçeren Koruyucu Kaplamalar

Koruyucu kaplama teknolojisi, yüzeylerin korunması ve bozunmanın önlenmesi için geliştirilen yöntemlerden en basitidir. Bozunmaya dayanıklı bir malzemenin iki boyutlu ince tabaka halinde korunması gereken yüzeylerin üzerine kaplanması sureti ile yeni ve daha dayanıklı bir yüzey elde edilmektedir. Metal yüzeylerin korozyona karşı boyanması, bakır tencerelerin kalaylanması, veya alüminyum yüzeylerin anodizasyonu gibi işlemler bu tekniğin en basit ve yaygın örnekleri olarak gösterilebilir. Günümüzde yüksek teknolojinin girdiği alanlar genişledikçe yüzey sorununun bir yüzü olan aşınmaya dayanıklılık ve sert kaplamalar konusu gittikçe önem kazanmaktadır. Sert kaplamaları uygulama alanları

kalça, diz ve diğer eklem protezleri, jet motorları, sabit diskler, talaşlı imalatta kullanılan delici/kesici/aşındırıcı uçlar, silindir ve piston gövdeleri, rulman yatakları gibi çok geniş bir yelpazeyi kaplamaktadır. Sert kaplamaların endüstriyel rolünü ve önemini anlamamız için şu örneğe dikkat etmemiz lazımdır:

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE) yeni malzemeler araştırma bütçesinin % 59'unu bozunmaya dayanıklı (aşınma, sürtünme, korozyon vb.) malzemelere ayırırken, bunun içinden sert koruyucu kaplamaların araştırılmasına ayıracağı payı % 26 olarak açıklamıştır.(2) Aynı çalışmada ultra-sert (> 40 GPa), aşınmaya dirençli nano-kristal kaplamaların geliştirilmesi ile yakın gelecekte senede 2.4 milyar dolarlık enerji kaybının önlenmesi hedeflenmektedir.(6)

Maliyet-fayda oranı 1:50 olarak belirlenen sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar konulu araştırmalar gelişmiş ülkelerde artan bir ivme ile devam etmektedir. Hedefi elmastan daha sert ve sürtünme katsayısı hemen hemen sıfır olan kaplamaların geliştirilmesi ve endüstriye uyarlanması konulu araştırmalar sürerken Türkiye'nin bu konuya ilgisiz kalması düşünülemez. Bunun için bor içeren ultra-sert kaplamaların sentezlemesi ve bu esnada karşılaşılan sorunları derinlemesine irdelemek, çözmek ve sonuçta bu tür kaplamaları ülkemizde endüstriyel uygulamalar için hazır hale getirilmesi yeni kurulan Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) en önemli araştırma konularının arasında yer almaktadır. Yukarıda anlatılan kapsam dışında bu çalışmalar sırasında ülkemizde az bilinen ve uygulanan ince-kaplama karakterizasyon ve vakum çökertme teknolojileri konusunda eğitimli kalifiye eleman yetiştirmek ve endüstriye kazandırmak da UNAM'ın amaçlarından biridir.(6)

Diğer bor içeren kaplama alanları;

Celik Sanayi

Cam Sanayi

Elektrolit Kaplama

II.2. SOL- JEL YÖNTEMİ

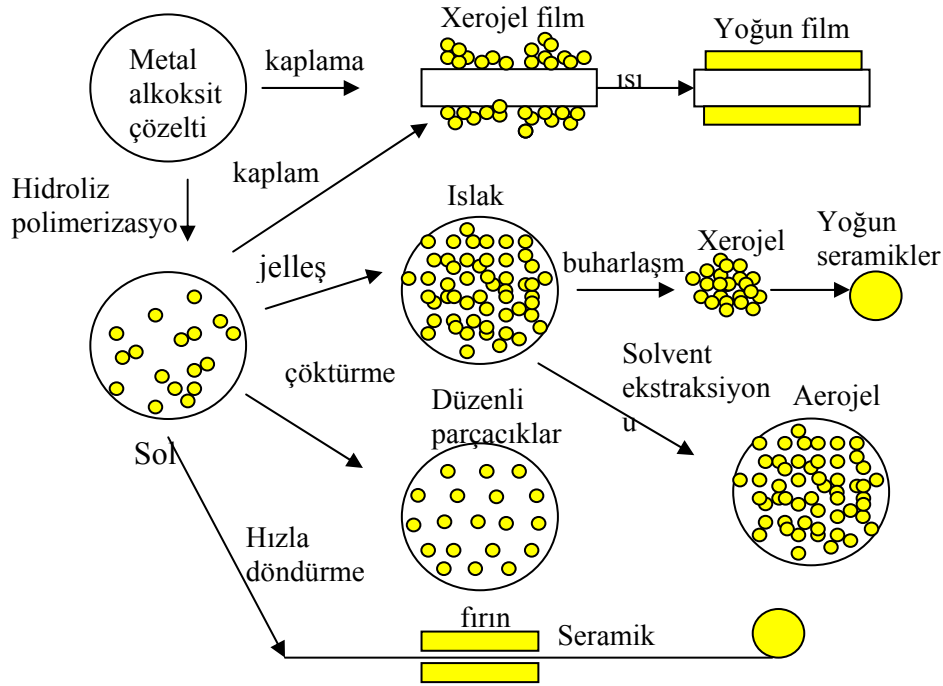
Sol-jel teknolojisi, 1800'lü yılların sonunda ortaya çıkan ve çözeltinin hazırlanması, jelleşmesi ve çözücünün sistemden uzaklaştırılmasına dayalı seramik, cam veya kompozit malzemelerin hazırlanması yöntemidir. Bu yöntemde çözeltiler yani “sol” koloidal parçacıkların dispersiyonu, “jel” ise sol’ün birleşmesiyle oluşan birbirine bağlı polimerik ağ yapılarıdır.(7) Sol-jel yönteminin, cam ve seramik alanındaki önemi geçmiş yıllar içinde hızla artmıştır. 1930’ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır.(8-9) Sol-jel yöntemi teknolojik öneme sahip olmasından dolayı bir çok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sahip olduğu avantajlardan dolayı günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır.(10) Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik geçirgenlik, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. (11)

II.2.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri

Sol-jel yöntemi ile yapılan kaplamalar, organik modifiye silisyum-alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ve kondensasyonu ile öncelikle organik ağı oluşturulması ve daha sonra inorganik ağ ile bağlanmış ve ayrıca polimerize olabilen grupları içeren ajanların termal veya UV ışınları ile aktive edilerek polimerizasyon reaksiyonu vermesi esasına dayanır. Sol-jel yönteminde metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn, ...) asidik ya da bazik ortamda hidrolizlerini takiben kondensasyon reaksiyonu ile çeşitli inorganik ağ yapıları oluşmaktadır.(12) Şekil II.6’da sol-jel oluşumu şematik olarak ve Şekil II.7’de sol-jel reaksiyonu sonucunda elde edilen yapılar gösterilmiştir.(13-14)



Şekil-II.2: Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü



Şekil-II.3: Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü(15)

II.2.2. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel yönteminin, diğer üretim yöntemlerine göre çok sayıda avantajlar sağladığı ancak bunun yanında bazı dezavantajlarının da olduğu bilinmektedir.

Avantajları:

1. Moleküler düzeydeki reaktiflerin etkileşiminden dolayı, çok sayıdaki farklı bileşen içeren sistemlerin homojen karışımı mümkündür.
2. Bu yöntemle hazırlanan kaplama ve serbest filmleri elde etmek için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Bu da aynı zamanda enerji tasarrufu sağlamaktadır.
3. İşlemler esnasında kirlilik olmadıysa, elde edilen ürün ham materyallerle (kimyasallarla) karşılaştırıldığında oldukça yüksek oranda saflığa sahip olması beklenmektedir. (örneğin ticari titanyum izopropoksit % 97 saflıktadır.)
4. Çevresel açıdan diğer üretim yöntemlerine göre daha zararsız bir yöntemdir.

5. Sol-jel durumunu çeşitlendirerek (örneğin Ph, vizkozite) ve jellenme parametrelerini değiştirerek; fiberler, ince ve kalın film tabakaları, katı, yoğun ya da gözenekli parçalar gibi çeşitli formlarda malzemeler geliştirilebilir.
6. Sol-jel türevli materyallerin düşük kalsinasyon ve katılaşma sıcaklıklarından dolayı elde edilen büyüklüğü ve kristallliği kontrol edilebilir.

Dezavantajları

1. Kurutma ve termal işlemler sırasında, elde edilen jelin büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir. Eğer termal yöntemle gerçekleşen basamak tam olarak tamamlanmadıysa kalan çözücüler ve organik bileşikler yapısalçeşitli bozukluklara yol açabilir.
2. Zaman alıcı ve çok aşamalı bir yöntemdir.
3. Metal alkoksitler genellikle yüksek saflıkta ve pahalı kimyasallardır.(16)

II.2.3. Sol-Jel Sistemleri

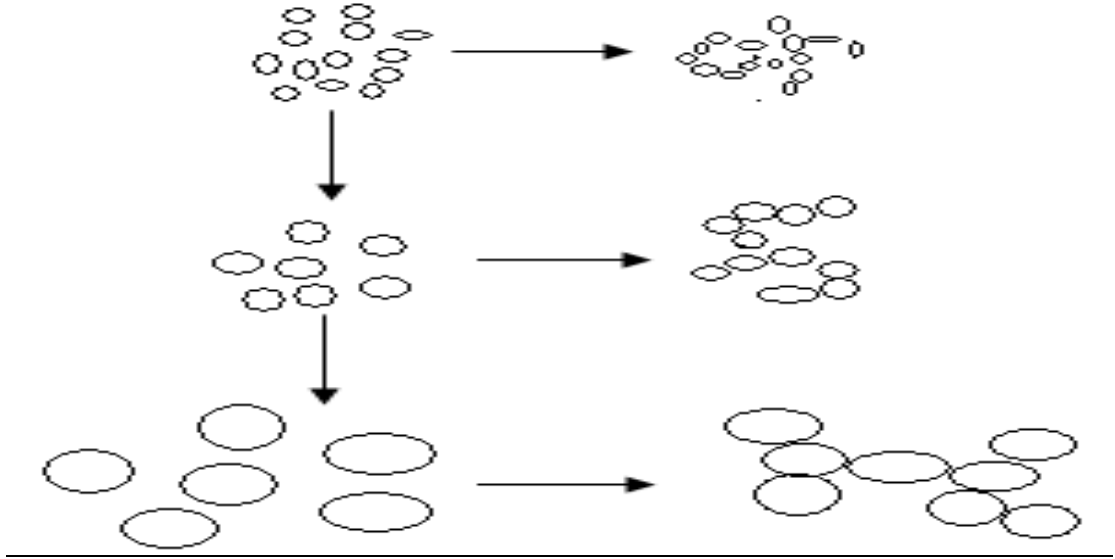
Başlangıç maddelerine bağlı olarak iki temel gruba ayrılmaktadır:

1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler
2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler(17)

II.2.3.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Bu yöntem, kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahiptir. Bu partiküllerin maksimum boyutları, ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler.(19) Bu sistemde amaç sulu bir çözücü içerisine metal bileşiklerini kolloidal olarak disperse etmektir. Disperse edilmiş bu kısma “sol” denir.(20) Elde edilen “sol”ler destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüşürülebilir. Jelleşme prosesinde; partikül oluşturmak için monomerin (silisli asit)

polimerizasyonu, büyümesi ve dallanarak zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları ve daha sonra sıvı ortam içinde genişleyen ağların, sıvıyı jel halinde tutması gerekmektedir.(21)



Şekil-II.4: Sol ve Jel Oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları

Yukarıdaki Şekil II.4.'de birinci kısımda, partiküllerin çekirdeklenmesi görülür. İkinci kısımda, partiküllerin büyümesi ve partiküllerin Oswald büyümesi görülmektedir.(22-23)

II.2.3.2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Metal alkoksitler, sol-jel hazırlamada en yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleridir. Bunun nedeni metal alkoksitlerin su ile kolayca reaksiyona girebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Alkoksitlerin genel formülleri $M(OR)_x$ 'dir.(24-25) Burada metal (M) olarak Al, Zr, Ti ya da Si, P vb. alkil grubu olarak (R) CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 vb. kullanılabilir. Burada x metalin valans değeridir.

En çok kullanılan alkoksitler tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilandır (TEOS). Ayrıca, çift alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı da vardır. Bunlar, aynı bileşik içerisinde iki farklı metal içerirler.

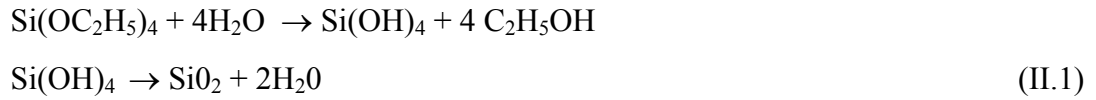
Sol-jel işleminde 3 önemli reaksiyon vardır. Bunlar;

1. Hidroliz Reaksiyonu
2. Kondenzasyon reaksiyonu
3. Jelleşme reaksiyonlarıdır.(26)

Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları, sol-jel üretiminde temel kimyasal mekanizmayı oluşturur. Jelleşme noktasında hidroliz ve kondensasyon hızları, farklı polimer yapılarına sebep olmaktadır. Hidroliz ve kondensasyon hızları; su miktarı, katalizör türü, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir.(17-25) Metal alkoksitlerin, hidrolitik polikondensasyon reaksiyonları; kullanılan alkoksit bileşiklerin cinsine, bunların oranlarına, reaksiyon ortamında kullanılan katalizöre (pH), suya, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı dağılım gösterirler. Bu parametrelerden her biri, dallanmış yapılarla sahip polimerik yapılar oluşturarak ağ yapısını önemli bir biçimde etkilerler.(27)

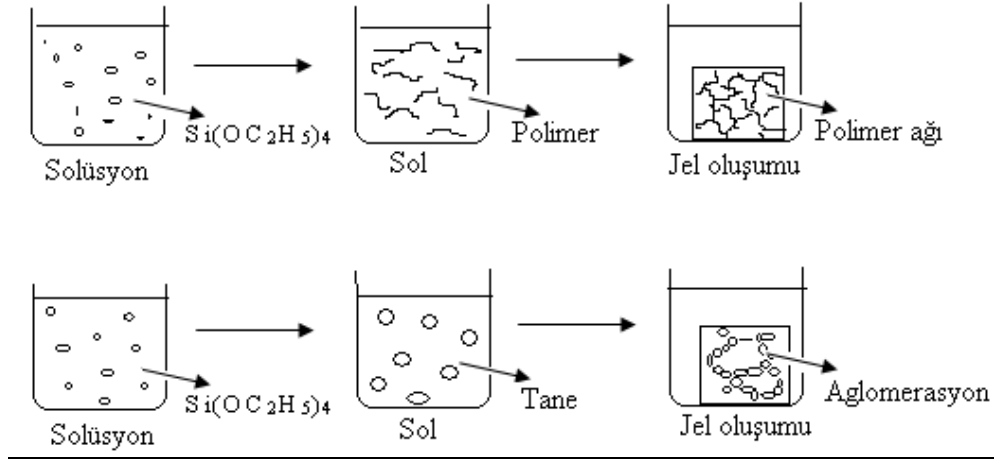
TEOS'un hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibidir:



Hidrolitik polikondensasyon reaksiyonlarında ilk aşama hidroliz olup TEOS ve su arasındadır. Su ile TEOS birbirleriyle iyi karışmadığı için alkol ilave edilerek bir çözelti hazırlanır. İkinci aşama kondensasyon olup reaksiyon hızı; alkol, su miktarı ve pH'a bağlıdır. $\text{pH} < 7$ ve su / TEOS mol oranı 2-4 olduğunda kondensasyon reaksiyonu yavaş ilerlerken hidroliz reaksiyonun önemli bir ısı çıkışıyla birkaç dakika içerisinde tamamlandığı gösterilmiştir. Bu oran 2-4 arasında ise her iki reaksiyonda aynı zamanda ilerlemektedir. Eğer oran < 2 ise hidroliz tamamlanamaz, fakat jel kendi yapısı içerisinde hala hidrolize olmamış organik yapılar içerdiği için oluşabilir. Genelde $\text{pH} < 7$ olduğunda kondensasyon reaksiyonun hızı, mevcut hidroksil (OH) gruplarının eksikliğiyle sınırlandırılır ve yakınındaki boşluklarda bir su-alkol çözeltisi barındıran üç boyutlu bir ağın büyümesiyle polimerizasyon yavaş ilerler.(28)

Jelleşme

Sol-jel yönteminde jelleşme oluşması Şekil II.8.'de gösterilmektedir.



Şekil-II.5: Jelleşme Sırasındaki Oluşan Mekanizmalar

Jelleşme olayı, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması sonucu meydana gelmektedir. Çözeltideki polimerik yapı, kondensasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler halinde birbirlerine bağlanırlar. Genelde, sistemde oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar da oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır.(29)

II.2.4. Sol-Jel Kaplama Prosesi

Cam, seramik, metal ve plastik yüzeylerin sol-jel yoluyla kaplanması yöntemi, yüzeylerin özelliklerini modifiye etmek ya da optik, elektronik ve kimyasal aygıtları geliştirmek için gerekli olan yeni, aktif özelliklere sahip tasarımlara olanak sağlamaktadır.(30) Sol-jel prosesinin kaplama alanındaki imkanlarını tahmin edebilmenin en iyi yolu ürün ve proses için gereksinimleri net olarak ortaya koyabilmektir. Bu gereksinimler şunlardır:(31-32)

- Kaplama aşınmaya karşı dayanıklı olmalıdır. Bu durum, kaplama hazırlama prosesine bağlı olarak sol-jel kaplama yöntemi ile mümkündür. Burada en önemli faktörler sıcaklık ve suyun etkisidir.
- Kaplamanın hazırlanması ekonomik olmalıdır. Tercih edilen sol-jel kaplama prosesi

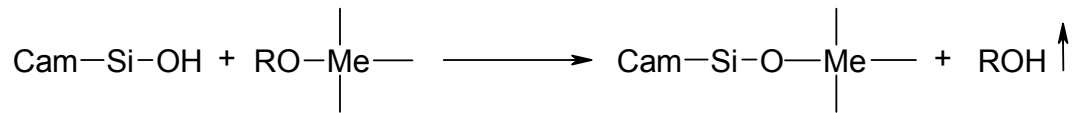
daldırma prosesidir. Bu, tüpler ve düz camlar gibi basit geometriye sahip malzemeler için uygun, küçük lensler, prizmalar ve daha komplike şekiller için uygun değildir.

- Kaplama her iki yönde de bariyer özelliğe sahip olmalıdır. Çoğu zaman bu prosesde bu mümkün olmamaktadır. Düz cama, silisyum dioksit (SiO₂) kaplanması durumunda camın içerisinden yüzeyine alkali göçü (kaplamaya), başka bir yolla uygulanan kaplama yönteminden daha etkin olarak önlenmektedir. Bu tür kaplamalar çoğu zaman kaplanan yüzeyi çevresel etkilerden korur.

Kaplama işlemi için çözeltiler kullanılır. Kaplanacak yüzeye çözeltilerin uygulanmasında daldırma, döndürme ve menisküs olmak üzere 3 değişik yöntemden yararlanılır. Bunların dışında, püskürtme ve baskılama yöntemleri de uygulanabilmektedir.(33)

Döndürme tekniğinde (spin-coating), bir miktar çözelti dönmekte olan kaplanacak plaka üzerine damlatılır ve santrifüj gücüyle plaka kaplanır. Oluşan sol film, jel film olarak katılaşır. Menisküs tekniği, Floch ve Belleville tarafından son yıllarda geliştirilmiştir.

Aşağıda bir metal oksit filminin cama yapışma denklemi verilmiştir.(34)

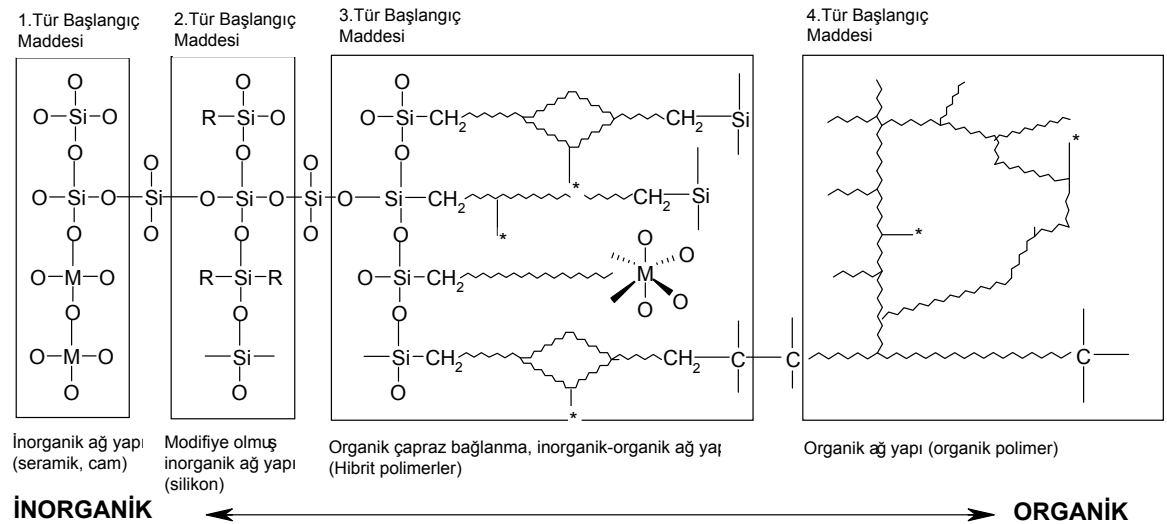


(II.2)

II.3. HİBRİT KAPLAMALAR

Organik polimer ya da cam benzeri inorganik malzemeleri moleküler boyutta bir araya getirip oluşturmak, inorganik ve organik yapıların çok farklı oluşum reaksiyonlarına bağlı olarak çok büyük uğraşlar gerektirir. Ancak son zamanlarda bu katılımı mümkün kılan ve çözeltide gerçekleşen kimyasal prosesler geliştirilmiş ve bunun sonucunda da birçok hibrit malzeme oluşumları elde edilmiştir. Bu sayede elde edilen organik-inorganik veya inorganik-organik malzemelerle; hem organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, hem de inorganik malzemelerin; yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikleri gibi avantajları birleştirilmiştir.(35) Son yıllarda aşınmaya, kimyasallara karşı dayanım, ışık geçirgenliği iyi olan ve sert kaplama malzemeleri elde etmek için hibrit kaplamalar kullanılmaktadır.(36) Bu yüzden hibrit kaplama malzemeleriyle kaplanan polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemelerin yüzeyleri dış etkilere korunur. Hibrit polimerler, inorganik camlar ile karbon esaslı, fazla sayıda organik ağ içeren kompozisyonlar arasında değişen yapısal birimlerden elde edilir. Yapısı içerisindeki bütün bölgeler birbirlerine kovalent bağlarla bağlıdır.(37)

Hibrit polimerlerin sentezinde 4 çeşit başlangıç maddesi kullanılmaktadır. Bunlar Şekil II.6’da verilmiştir.



Şekil-II.6: Hibrit Polimerlerin Başlangıç Maddeleri

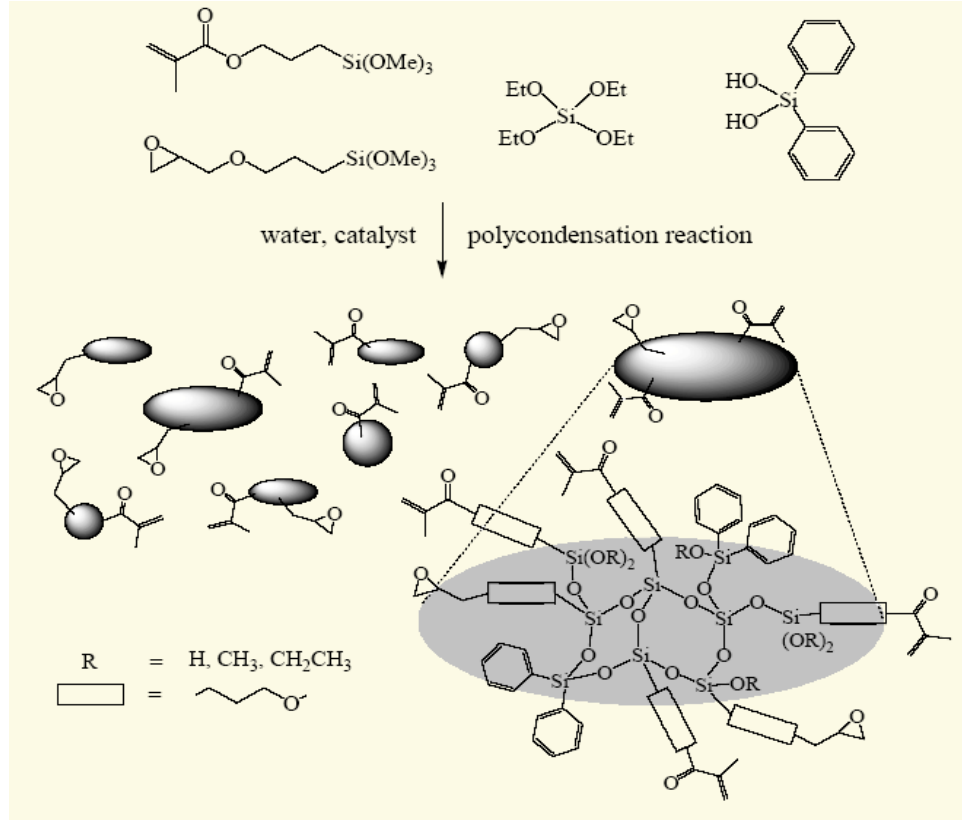
1. İnorganik ağ yapı oluşturmucular; Si (tetrametoksisilan TMOS, Tetraetoksisilan TEOS), Al (Al-tri-sec-butilat), Ti (Ti-izopropilat), Zr (Zr-butilat) alkoksitleri gibi...
2. Organik olarak modifikasyonla oluşmuş inorganik ağ yapı oluşturmucular. Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapının modifikasyonu için çok farklı türlerde organik yapılar mevcuttur.
3. Çapraz bağlanma/polimerizasyon reaksiyonları için, organik modifikasyon ile oluşturulan inorganik ağ yapılar ya da inorganik Si-O-Si bağları ile kondenzasyon/çapraz bağlanma gerçekleştirmek için silanlanmış uç gruplara sahip organik monomerler/polimerler. Bu tip başlangıç maddeleri hibrit polimerlerin kilit bileşenleridir.
4. Modifiye olmuş metal alkoksitlerin, kimyasal çapraz bağlanma yada polimerizasyon ile reaksiyona girdikleri organik monomerler.

II.3.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Polimerler

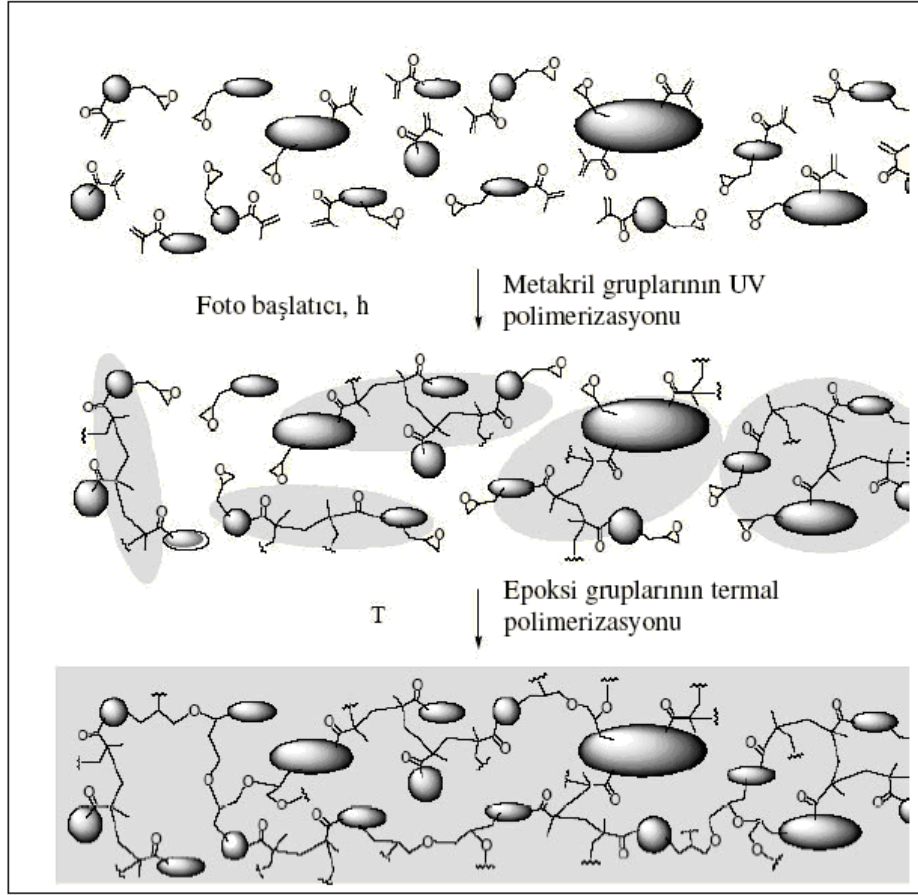
Kimyasal kompozisyonlarına göre 2 çeşittirler:

II.3.1.1. İnorganik- Organik Polimerler (IOP)

Bu tür polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik uç gruplar bulundurlar. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz bağlanması ve/veya polimerizasyonları mümkündür. Eğer modifiye metal alkoksitlerin klasik sol-jel prosesini bir organik polimerizasyon ya da çapraz bağlanma takip ediyorsa meydana gelen hibrit malzemelere ORMOCER adı verilir.(38) Aşağıdaki şekillerde bu hibrit malzemelerin hazırlanma basamakları verilmiştir.(39)



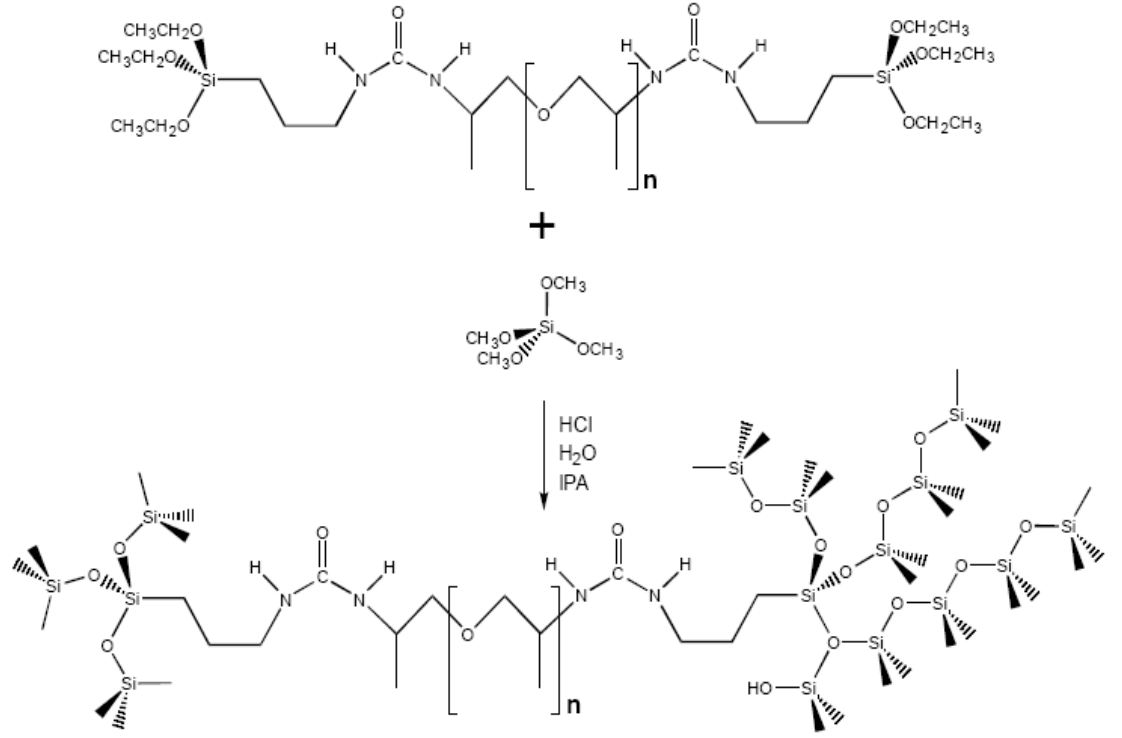
Şekil-II.7: Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan İnorganik İskeleti



Şekil-II.8: Hibrid Malzemelerin Organik Kısımının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması

II.3.1.2. Organik – İnorganik Polimerler

Bu tür malzemeler, ana zincir/ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı uç gruplarda inorganik elementler bulundururlar. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler/polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrit malzemeler CERAMER olarak adlandırılırlar. Şekil II.9'da organik-inorganik polimer malzemenin oluşumuna örnek bir reaksiyon verilmiştir.(40-41)



Şekil-II.9: Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Mekanizması

II.3.2. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri

Hibrit malzemeler 3 farklı yöntemle sertleştirilirler.

1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme
2. Termal Yolla Sertleştirme
3. Yüksek Enerjili Işıma İle Sertleştirme
 - 3.a. Elektron Demeti (ED) İle Sertleştirme
 - 3.b. Ultraviyole (UV) İle Sertleştirme (42)

II.3.3. Hibrit Malzemelerin Avantajları

Hibrit malzemelerin avantajları çok fazladır. Bunlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Toksik madde içermemeleri
- Nemli ortama dayanıklı olmaları
- Ekonomik olmaları
- Homojen ve şeffaf olmaları
- Yüksek elektriksel dirence sahip olmaları
- İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (renklendirme gibi)
- İstenilen bileşimlerin ilave ile kolayca sağlanabilmesi
- Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin kolayca ilave edilebilmesi
- Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi
- Cam, metal ve polimer gibi çok farklı yüzeylere kolayca ve mükemmel bir şekilde yapışabilmesi
- Klasik kaplama metodlarının kolaylıkla uygulanabilmesi
- Yüksek aşınma ve yırtılma direncine sahip olmaları
- Tozlanmama ve antistatik gibi özelliklere sahip olmaları(43)

II.3.4. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

Hibrit kaplama malzemelerinin II.3.3’de anlatıldığı gibi diğer kaplama malzemelerine göre birçok avantajları vardır. Özellikle; mükemmel optik geçirgenlikleri, düşük sıcaklıklarda proses edilebilmeleri, termal kararlılıkları, kimyasallara karşı dayanım göstermeleri ve mekanik özelliklerindeki üstünlükler nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Kullanım alanları:

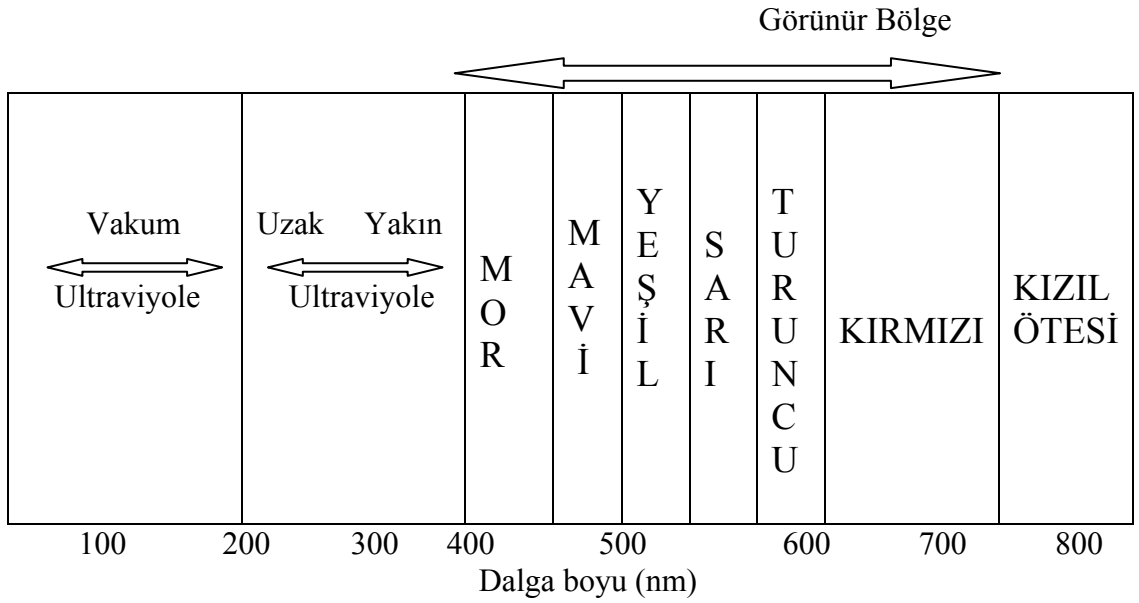
1. Yanmaya dayanıklı malzemelerin yapımında,
2. Membranlarda,
3. Elyaf yapımında,
4. UV ışınları ile sertleşebilen yapıştırıcılar,
5. Antireflektif kaplamalar,
6. Sensör teknolojisinde,
7. Diş dolgusu ve ilaçlarında,
8. Kontak lenslerde,
9. Korozyon önleyici kaplamalarda,

10. Otomotiv sektöründe,
11. Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası,
12. Cam yüzeyine dekoratif amaçlı olarak renkli kaplamalar,
13. Mikrosistem teknolojilerinde dielektrikler ve izole sistemler,
14. Kromatografi ve katalistler için gözenekli malzeme olarak,
15. Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalarda
16. Cam, metal gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

II.4. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ

II.4.1. Elektromanyetik Işıklar

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrumu kapsamaktadır. Mor ötesi (UV, ultraviyole), görünür (V, visible) ve kızıl ötesi (IR, infrared) ışınların elektromanyetik ışınlar içindeki dağılımı Şekil II.13’de gösterilmektedir.(44)



Şekil-II.10: Elektromanyetik Spektrum

Yayınlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında;

$E = h\nu = h(c/\lambda) = h c \nu'$ bağıntısı bulunur.(45) Burada;

- h = Planck sabitini, ($6,62620 \times 10^{-34}$ J.s)
- ν = ışığın frekansını, (s^{-1})
- λ = Dalga boyunu, ($\text{\AA}$, nm veya cm)
- c = Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s $^{-1}$)
- ν' = Dalga sayısını (cm^{-1}) gösterir.

II.4.2. Işık Absorbsiyonu

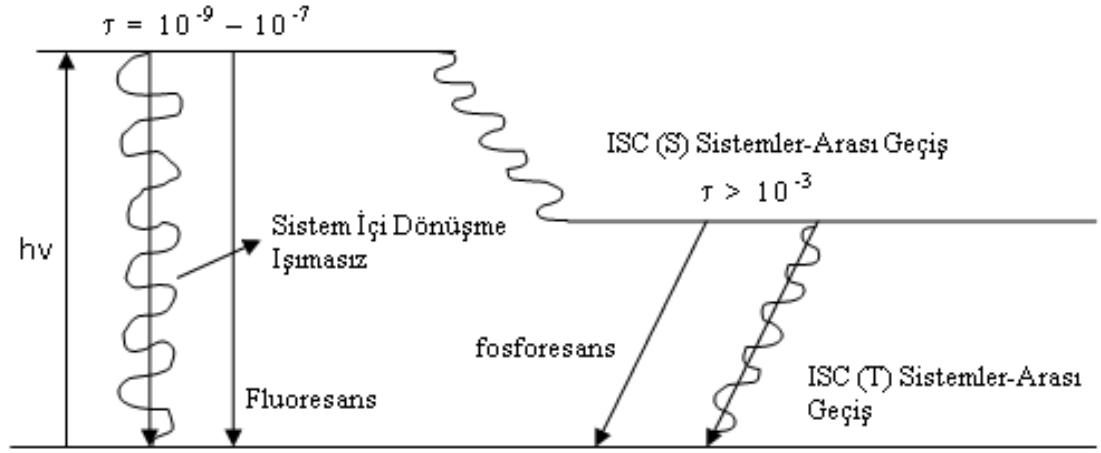
Fotokimyasal bir reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Bu nedenle, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları, ışık kaynağının yayınladığı ışının spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir.

Maddenin absorpladığı ışını, Lambert-Beer yasasından yararlanarak hesaplamak mümkündür. Bu yasaya göre, molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belirli dalga boyundan gelen ışığın madde tarafından absorplanmasının bir ölçüsüdür.(46)

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil ($C=O$) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyunun, gelen ışığın şiddetiyle uyum sağlamadığı durumlarda, fotouyarıcı adı verilen moleküller yardımıyla fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu daha büyük dalga boylarına kaydırılır.(47)

II.4.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler

Işık absorpsiyonu ile fotobaşlatıcı molekölü uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler. Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil.II.11'de Jablonsky Diagramı ile şematik olarak verilmiştir. (44-48-49) Bu diagram, bir moleköl ışıkla uyarıldıktan sonra molekölün enerji düzeyleri arasında meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Moleküllerin bir çoğu temel halde singlet durumunda oldukları için uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçer ve S₁ hali enerjisini beş farklı geçişle kaybedebilir.



Şekil-II.11: Jablonski Diagramı

Bu geçişler sırası ile:

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

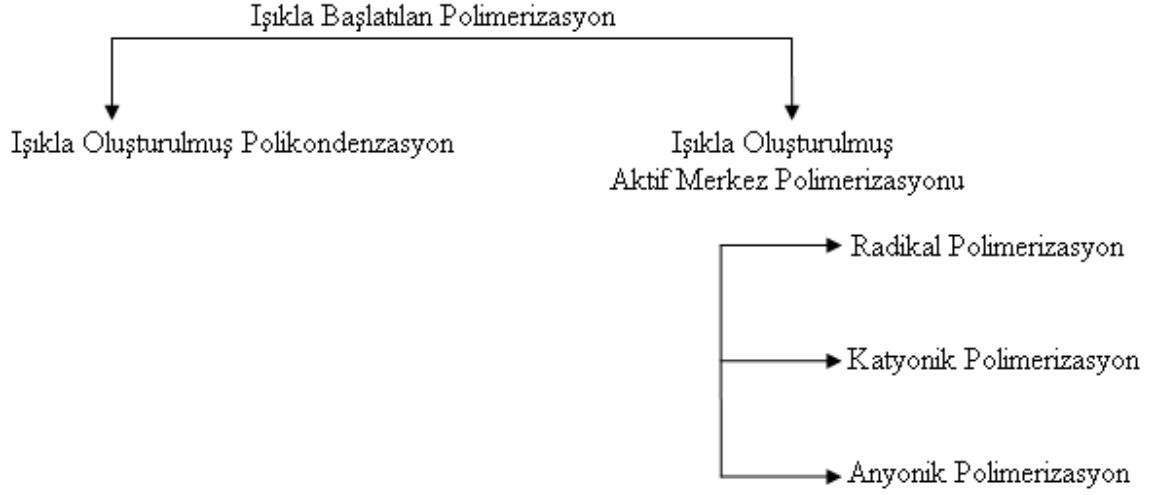
Burada; S_1 = Uyarılmış singleti, S_0 = Uyarılmamış singleti (Temel Hal),

$h\nu$ = Işık enerjisi, T_1 = Triplet durumunu, ISC = Sistem arası geçişini gösterir.

(44-48)

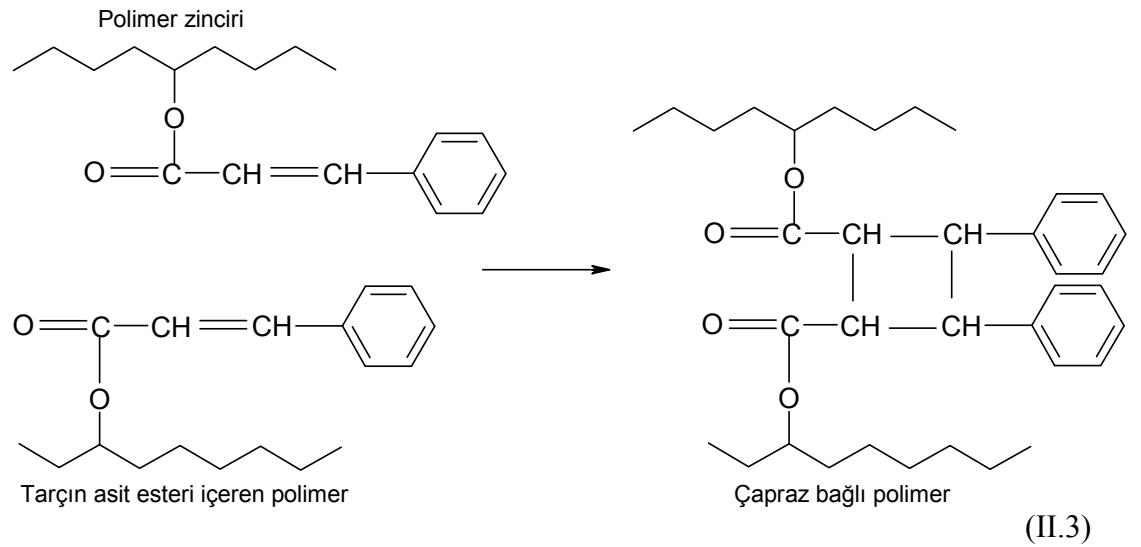
II.5. IŞIK ETKİSİYLE MEYDANA GELEN POLİMERİZASYON

Fotokimyasal reaksiyonlardaki polimer sentezleri aşağıdaki şemada görüldüğü gibi iki ana sınıfta toplanır.(44)



II.5.1. Fotokimyasal Polikondenzasyon

Fotokimyasal polikondenzasyon reaksiyonuna örnek olarak tarçın asidi esterinin ve aril ketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları örneği olarak verilebilir.(44)



II.5.2. Fotokimyasal Katılma Polimerizasyonu

II.5.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

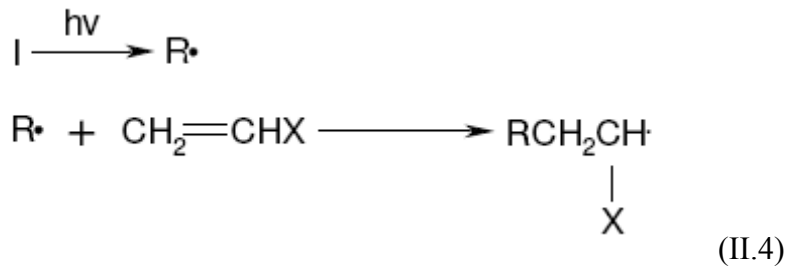
Endüstride yaygın olarak kullanılan radikal polimerizasyonlar, UV ışınları veya termal yolla başlatılırlar. UV ışınlarının etkisiyle başlamış proseslerde, yüksek enerjili ışınlar öncelikle fotobaşlatıcı molekülünü parçalayarak serbest radikal oluşturmalarını sağlar ve polimerizasyon başlar. Kaplama endüstrisinde UV ışınlarına duyarlı formülasyonlar genellikle radikal mekanizma ile polimerize edilmektedir.

Radikal katılma polimerizasyonlarında fotokimyasal yolla uyarılmış başlatıcı molekülleri, monomere bağlanarak reaksiyonu başlatan aktif radikal molekülleri oluştururlar ve zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür. Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler.(50)

UV ışınlarıyla başlatılan serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamakta gerçekleşir:

1. Başlama Reaksiyonu

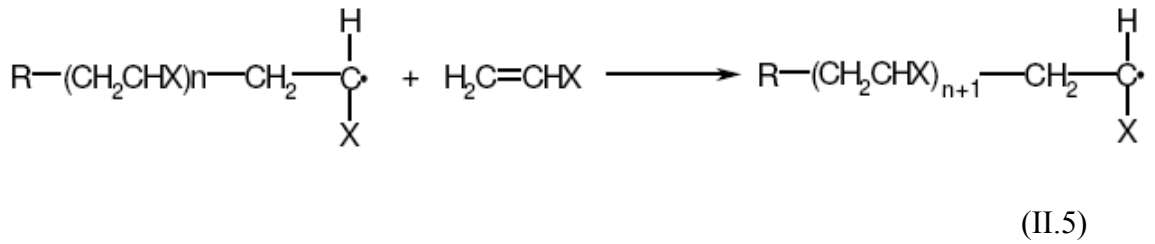
Bu basamakta ilk olarak kullanılan fotobaşlatıcılar gelen UV ışınlarını absorblarlar. Daha sonra UV ışınlarını absorblayan fotobaşlatıcılar ilk olarak triplet halde molekül içi parçalanma, ardından homolitik parçalanma meydana gelir. Parçalanma sonunda meydana gelen primer radikallere, monomer moleküllerinin katılması ile monomer radikal oluşur.



2. Çoğalma Reaksiyonu

Burada, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girmekte ve çok kısa sürede çok fazla sayıda monomer birimi oluşan zincire girmektedir.(51)

Çoğalma reaksiyonları ortamda bulunan monomerlerin tamamı tükenene kadar devam etmektedir.



3. Sonlanma Reaksiyonu

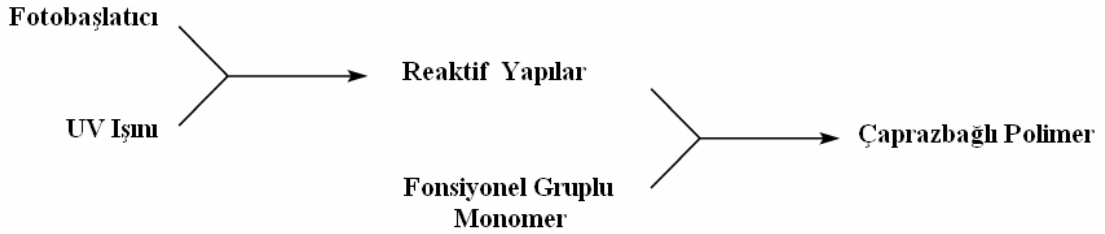
Sonlanma aşaması, engelleyici yapıların bulunmaması durumunda radikallerin (bimolekllerin) birbirleriyle etkileşmeleri sonucu gerçekleşir. Zincir sonlanması aşağıda belirtilen 5 farklı mekanizma ile meydana gelmektedir.

- Normal Sonlanma (İki aktif zincir ucu uzun bir zincir oluşturmak için birleşir.)
- Aktif merkezin başka bir moleküle (başlatıcı, monomer vb.) transferi ile sonlanma
- Orantısız Sonlanma (Bir zincir ucundan hidrojen abstraksiyonu ile bir doymuş, bir doymamış grup içeren iki l polimer zincirinin oluşması şeklinde gerçekleşir.)
- Safsızlıklarla veya inhibitör ile etkileşme sonucundaki sonlanma
- Bir aktif zincir ucuyla bir başlatıcı radikalinin reaksiyonu sonucu sonlanma

Monomerin cinsine ve polimerleşme koşullarına göre polimerizasyonda, sonlanma yöntemlerinin biri veya birkaçı da geçerli olabilir. Sonlanmanın türü genel olarak oluşan polimerin molekl ağırlığını etkiler. Orantısız sonlanmayla oluşan polimerin molekl ağırlığı, birleşme ile sonlanmayla oluşan polimerin molekl ağırlığından daha düşüktür.(52-53)

II.6. UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMALAR

Ultra-viyole ışınları ile hazırlanan kaplamalarda polimerleşmeyi başlatmak için UV ışınları kullanılır. UV ışınlarının meydana getirdiği reaksiyon, sıvı bir sistemin oda sıcaklığında ve birkaç saniye içerisinde kauçuksu veya camsı özelliklere sahip katı bir sisteme dönüşmesine olanak sağlar.(54) Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerin ağ yapısında yer alırlar. Yani kaplanacak bir yüzeye uygulanan kaplamanın % 100'ü sertleşerek herhangi bir kalıntıya sebep olmaz.(55-56) Bu tür kaplama formülasyonlarında solvent yer almamaktadır, kompozisyonlarında oligomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için) dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar düşük yatırım, üretim ve enerji maliyetlerine sahip olmaları, formülasyonlarında çevreye ve sağlığa zararlı uçucu organik solvent içermemeleri, çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmış yapının oluşması, oda sıcaklığında uygulanabilmeleri ve geniş bir uygulama alanına sahip olmaları gibi avantajlara sahiptirler.(57)



Şekil-II.12: UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi(58)

II.6.1. UV Işınlarıyla Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri

UV ışınlarıyla hazırlanan koruyucu kaplama formülasyonları temel olarak reaktif oligomerler, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılar olmak üzere üç bileşenden oluşur.(59) Bunların yanısıra koruyucu kaplama formülasyonlarına farklı amaçlara hitaben katkı maddeleri ilave edilir. Bunlar; reaktif olmayan dolgu pigmentleri, yumuşatıcılar, boyalar, yapışmayı artırıcılar, yüzey kayganlaştırıcılar gibi çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır.

Tablo-II.1: UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri

Bileşen	% Oranı	İşlevi
Fotobaşlatıcı	1-3	Serbest radikal yada katyonik başlatıcı
Reaktif Seyreltici	15-60	Film oluşumu ve viskozite kontrolü
Reaktif Oligomer	25-90	Film oluşumu ve temel özellikler
Katkı ve Dolgu Malzemeleri	1-50	Yüzey aktif katkılar, pigmentler, koruyucular
Işık Kaynağı	-	Sertleşebilmesi için enerji gereksinimi

II.6.1.1. Fotobaşlatıcılar

Serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcılar, yapılarına göre birinci tip ve ikinci tip olmak üzere ikiye ayrılır. Birinci tip fotobaşlatıcılar olarak benzoin türevleri, asetofenon türevleri ve açıl oksim ester türünde bileşenler kullanılır. İkinci tip fotobaşlatıcılarda ise benzofenon ve florenon gibi yapılar kullanılmaktadır.(60)

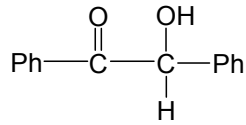
1.a. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar

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

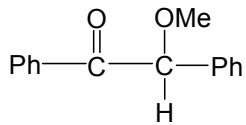
i-Benzoin Türevleri:

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

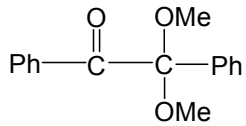
Benzoin Türevleri:



Benzoin



Benzoin Metil Ester
(BME)

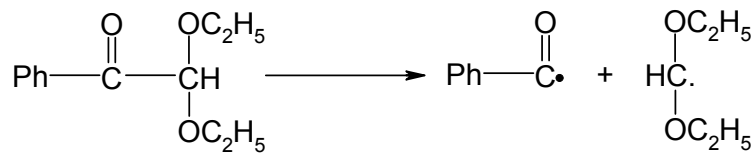


2,2 dimetoksi 2 fenil aseton
(DMPA)

(II.6)

ii-Asetofenon Türevleri:

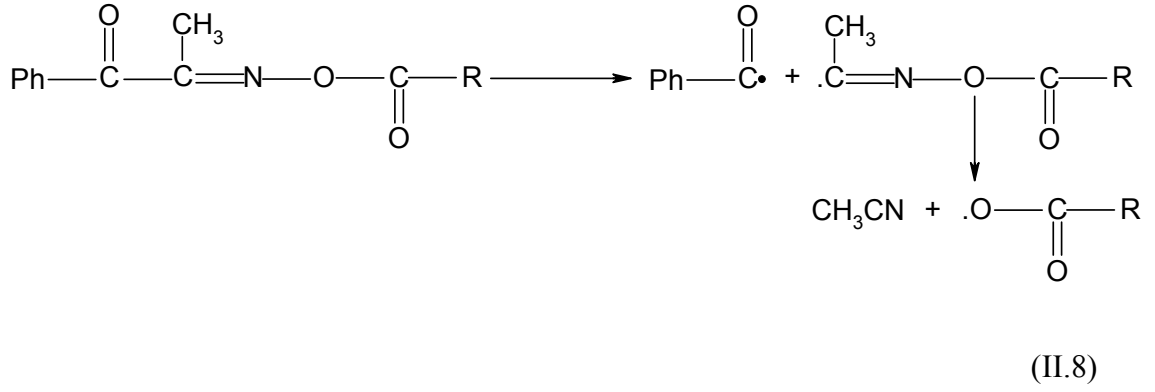
α,α -dietoksi asetofenon, vinil monomerinin serbest radikal yöntemle polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu $\lambda_{\max} = 330$ nm'dir. Polimerizasyonun başlaması Norrish (α -yarılması) reaksiyonu ile gerçekleşir.



(II.7)

iii-Açıl oksim ester:

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



1.b. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar

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

Fotobaşlatıcının seçiminde önem verilecek unsurlar aşağıda verilmektedir:

- Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.
- Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yüksek olması durumunda, gelen UV ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Bu nedenle filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.
- UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar-absorpsiyon sabitinin (E) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir.

II.6.1.2. Reaktif Oligomerler

UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli öğedir. Düşük molekül ağırlıklı doymamış polimerler olup genellikle molekül uçlarına veya polimer zincirine asılı doymamış akrilik gruplar içerirler. Endüstride dört farklı oligomer türü kullanılmaktadır: Epoksi oligomerler, tiyol-dien oligomerler, doymamış poliester-stiren oligomerler, akrilat oligomerler.(61)

Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler, metal yüzeylerine iyi yapışabilen, kimyasal maddelere, korozyona ve ısıya dayanımı yüksek, fakat kırılgan özellikleri olan malzemelerdir. Oksiran halkası içeren epoksi oligomerler, UV ışınlarının etkisiyle Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcıların oksiran halkalarını açması ile polimerizasyona uğramaktadır.(48-56-58-62)

Tiyol-dien Oligomerler

Üstün mekanik özelliklere sahip ve yapışma problemi en aza indirilmiş kaplamalar için kullanılır. Baskı devrelerinin hazırlanmasında, PVC yer karolarının kaplamalarında ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır.

Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoin eter türü fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları ilk olarak DuPont firmasının laboratuvarlarında saptanmıştır.(44) Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi, havanın oksijeninden etkilenenler olup, itakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış gruplar içermektedir. Diğeri ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen, alil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş tiplerdir.(49-63)

Akrilat Oligomerler

Zincir yapısına göre akrilat esaslı beş farklı oligomer türü vardır:

1. Akrillenmiş polyesterler

Uçlarında hidroksil (OH) grupları içeren poliesterler ile akrilik asidin reaksiyonu sonucunda akrillenmiş poliesterler sentezlenmektedir.(49-56) Akrillenmiş poliesterler, düşük viskoziteleri ve atmosferik koşullarda gösterdikleri üstün özellikleri nedenleri ile UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır.

2. Akrillenmiş epoksitler

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

Aromatik, alifatik, novalak modifiye epoksiler ve epoksitlenmiş yağ asitlerinden çıkılarak çok değişik mekanik ve kimyasal özellikler gösteren epoksi akrilatları sentezlemek mümkündür. Akrilik fonksiyonlu epoksitler, UV ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verdiklerinden ve elde edilen filmler üstün fiziksel özellikler gösterdiğinden oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler.(49-56-62-64)

3. Akrillenmiş polieterler

Aşınma dayanıklılığının yüksekliği, esnekliği ve gösterdiği sağlamlık nedeniyle kâğıt, plastik ve kauçuk gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür oligomerler, polieterlerin akrilik asitle kondenzasyonundan hazırlanabileceği gibi etil ve metil akrilatlardan ester değişimi yöntemi ile de sentezlenmektedir.(53-65)

4. Akrillenmiş akrilikler

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

Bu tür oligomerler, her ne kadar poliüretanların sağlamlığını veya epoksitlerin sahip olduğu kimyasal dayanıklılığını göstermez ise de, değişik oligomerlerle harmanlanarak, yetersiz olan bu özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ucuz oluşları kullanımlarını artırıcı önemli bir etkidir.(49-53)

5. Akrillenmiş üretanlar

Akrillenmiş poliüretanlar, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile UV ışınları ile kuruyabilen kaplama sistemlerinde ticari önemi üst düzeyde olan

oligomerler arasındadırlar. Bu tür oligomerler, hem poliüretanların aşınmaya, yırtılmaya karşı olan sağlamlığını, düşük sıcaklıktaki özel davranışlarını, hem de akrilatların atmosferik hava koşullarında gösterdiği üstün optik özellikleri gösterirler. (49-53-62-65-66-67-68-69)

II.6.1.3. Reaktif Seyrelticiler

Reaksiyon sırasında polimer yapı içinde bağlı kalarak kaplamaların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini de etkileyen çözücülere “reaktif çözücü” adı verilir. Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının artmasını da sağlamaktadır. (70-71) Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IDoA), N-vinil pirolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerlerdendirler. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır.

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

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

olarak sıralanabilir. (49-53-65-66-67-72)

II.6.2. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Avantajları

- Kaplamaların yapısında herhangi bir uçucu solvent bulunmamasından dolayı çevreyi kirletmeleri en az seviyelerdedir.
- Elde edilen filmler, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri yüksektir.
- UV ekipmanlarına ait olan sistemlerin bakımı ve kullanımları kolaydır.
- Düşük sıcaklıklarda çalışmaya imkan sağlamaktadır.
- Kaplama sertleştikten sonra ek bir işlem gerekmez, toplam yatırım ve üretim maliyetleri düşüktür.
- Çözücü kullanılmamasından dolayı açığa çıkan çözücünün yakılması veya geri kazanılması için ek tesis yatırımı gerekmemektedir. Bu da yatırım ve üretim maliyetlerinin az olmasını sağlar.
- 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.(49-53-65-66-67-68-72)
- Sertleşme işlemi kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplama kalınlığında değişiklik olmaz.

II.6.3. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Sorunları

- UV ışınlarının gözlere zarar vermesinden dolayı kaplama yüzeyine uygulanması esnasında çıplak gözle bakılmamalı.(73)
- Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile mekanik dayanımı zayıf olan filmler elde edilebilmektedir.
- Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta çeşitli sorunlar ortaya çıkabilmektedir.(53-67-74)
- Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları ile sertleştirilmesinde güçlükler nedeni olmaktadır.(44-53-74)

II.6.4. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Kullanım Alanları

İlk UV ışınlarıyla yapılan uygulamalar ahşap mobilya sektöründe dolgu verniği olarak başlamış olup günümüzde de kullanımı devam etmektedir. UV ile sertleşebilen vernikler, dekoratif ve korozyon önleyici kaplama olarak kullanılmaktadır. (75)

Otomotiv endüstrisinde UV teknolojisi ile yapılan kaplamalar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamaların üstün fiziksel özellikler göstermesi, tüm karmaşık şekilli parçalar için uygulanabilirliği ve en az enerji ile kaplamanın yapılabilmesi otomotiv sektöründe tercih edilmesine sebep olmuştur. (76-77)

Pleksiglas ve polikarbonat gibi polimerik malzemeler üstün optik özelliklere sahip olmalarına rağmen genellikle atmosferik ortamda bulunan tozların neden olduğu çizilme ve aşınmanın yanı sıra çeşitli temizlik malzemelerinin içerdiği kimyasallardan ve aşındırıcılardan da olumsuz etkilenmekte ve zaman içinde kendilerine özgü üstün optik özelliklerini kaybedebilmektedirler. UV ışınlarıyla sertleşebilen sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak bu tür malzemelerin yüzeyinin dış etkenlerden en az etkilenmeleri sağlanmaktadır.(78)

Nanomalzeme ile modifiye edilmiş polimerler UV ışınları ile kür edildiğinde çok güçlü ve dayanıklı filmler elde edilmektedir. Bu yöntem ile antimikrobiyel kaplamalar, gaz geçirgenliği olan filmler, kir ve bakteri tutmayan kaplamalar gibi UV ışınları ile sertleştirilmiş metal-polimer nanokompozit kaplamalar geliştirilmiştir.

UV sistemleri hastanelerde dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. UV ışınlarına maruz kalan bakteriler üreyemediğinden dolayı hastalığa sebep olamaz. UV işlemi neticesinde hiç canlı mikroorganizma kalmaz. Su dezenfeksiyonunda da kullanılan en ekonomik yöntemdir.

UV ışınları ile proses edilebilen polimerlerin bütün bu kullanım alanlarının yanı sıra elektronik endüstrisinde baskı devrelerinin hazırlanması, elektronik sanayisinde önemli kullanım alanına sahip olan sıvı kristal üretimi ve seramiklerin kaplanması gibi ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaktadır.(79)

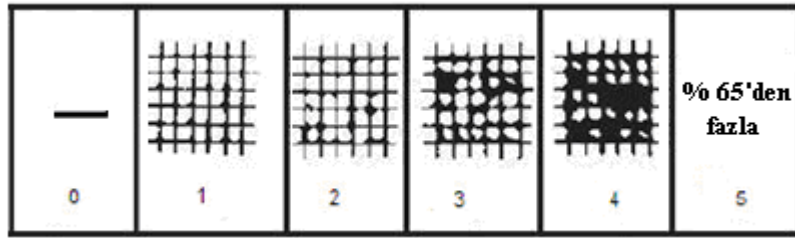
II.6.5. Filmle Kaplanmış Yüzeylere Yapılan Testler

II.6.5.1. Parlaklık Testi

Kaplama yüzeyinin parlaklığı, parlaklık ölçer ile 20°, 60° ve 85° açıyla ölçölüp yüzey düzgünlüğünün kontrol edilmesidir.(80)

II.6.5.2. Yapışma Testi

Kaplamanın yüzeye yapışma özelliği, yüzeyde oluşan filmin yüzeyden koparılması için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Bant yapışma testi, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine cross-cut (çapraz kesme) aparatı aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak bandın çekilmesi ile yapılır ve test sonucu yüzeyden kopan film miktarı ile belirlenir.



Şekil-II.13: Cross-Cut Yapışma Dereceleri

Yapışma dereceleri aşağıda verilmiştir.

- 0 = Köşelerde sökölme hiç yok.
- 1 = Köşelerde % 5 oranında sökölme var.
- 2 = Köşelerde % 5-% 15 oranında sökölme var.
- 3 = Köşelerde % 15-% 35 oranında sökölme var.
- 4 = Sökölme % 35-% 65 oranında.
- 5 = Sökölme % 65'den çok.

II.6.5.3. Kalem Serliği (Pencil Hardness)

Kaplama yüzeyinin kurşun kalemle çizilmesiyle yüzeyde oluşan gerilmeye bağlı olarak yüzey sertliğini ifade eden basit ve çabuk bir yöntemdir. Yüzeye zarar veren en yumuşak sertlikteki kalemin derecesi, o kaplamanın sertliğini verir. Kalemler 1H'dan 6H'a kadar farklı sertliktedirler.

II.6.5.4. Kimyasallara Karşı Dayanım

Bu testte; solventler, asitler ve bazlar kaplamaya damlatılarak belirli bir süre sonra fiziksel görünümü ve ağırlık kaybı gibi özellikleri incelenenir.

II.6.5.5. Kaplama Yüzeyine Metil Etil Keton Ovma Testi

Test, ASTM D-4752 standardına göre yapılır. Test, kaplanmış yüzeyin metil etil keton (MEK) ile ıslatılmış liflenmeyen şile bezi ile kaplama zarar görene kadar ovulması esasına dayanır.(81)

II.6.5.6. Sarkaç Sertliği (Pendulum Hardness)

Sarkaç yöntemi, sertlik yönteminde kullanılan oldukça eski bir yöntemdir. Bu yöntem ile film üzerinde salınım hareketi yapan sarkacın salınımının belli bir dereceye kadar sönmesi için gerekli süre ölçülmektedir. Test yüzeyinin yumuşak oluşu, salınımları çabuk söndürürken sert yüzeylerde salınım daha uzun sürecektir. Sonuçlar könig veya persös cinsinden verilmektedir.(82)

II.6.5.7. Taber Aşınma Testi

Aşınma, sürtünen yüzeylerde oluşan malzeme kaybı olarak tanımlanır. Aşınma miktarı malzemenin türüne, sürtünen yüzeylerin biçimine, sürtünme koşullarına bağlıdır.

Test için ASTM'nin öngördüğü özel aşındırıcı diskler kullanılır. Bu amaçla geliştirilen Taber aşınma cihazında yatay bir tabla üzerinde deney numunesi sabitlenir. Malzeme türüne göre seçilen bir çift aşındırıcı disk, numune üzerine belirli bir yük ile bastırılır. Bir çift diskin bir düşey eksen etrafından yatay tabla üzerinde döndürülmesiyle numunelerde belirli bir süre sonunda meydana gelen ağırlık azalması ölçülür. Birim zaman veya devirde aşınan miktar, aşınma direnci olarak tanımlanır.

II.6.6. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

II.6.6.1. Cekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi)

Gerilme-şekil değiştirme (Stress-Strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test, boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır. (83)

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

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (II.9)$$

Burada;

σ = Germe gerilimini (tensile Stres),

F = Germe kuvvetini,

A_0 = Orijinal alanı

gösterir.

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

$$\sigma = \frac{F_1}{A_1} \quad (II.10)$$

Burada;

σ = Kopma dayanıklılığını,

F_1 = Kopma anındaki kuvveti,

A_1 = Kopma anındaki kesit alanını,

gösterir.

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

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

$$\epsilon_1 = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \quad (II.11)$$

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

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

Hooke kuralına göre; ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup bu sabit orana “Young Modülü” denir. (84)

Polimerik malzemelerde, young modülü, gerilme, şekil-değiştirme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.(85)

$$\text{Young modülü} = \sigma_L / \epsilon_L$$

Burada;

σ_L = L noktasındaki gerilmeyi,

ϵ_L = L noktasındaki uzamayı,

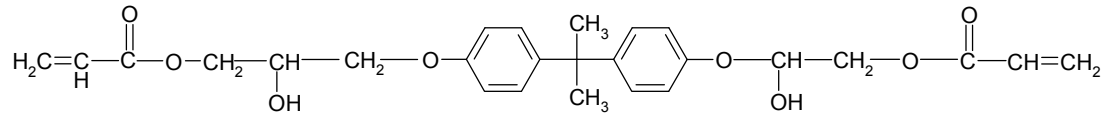
gösterir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

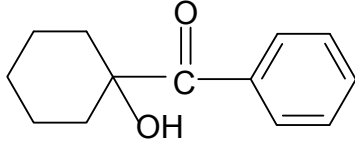
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER:

Epoksi Akrilat Reçine:



Radikalik fotobaşlatıcı:

Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton):

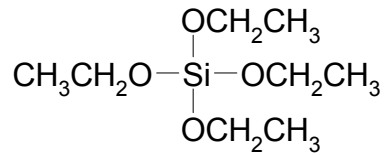


Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 204 g/mol

Erime noktası: 45–49 °C

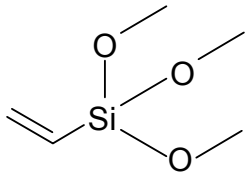
Tetraetoksisilan (TEOS)



Wacker firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı : 208 g/mol

Vinil Trimetoksisilan:



Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: C₅H₁₂O₃Si

Molekül ağırlığı: 148.23g/mol

Yoğunluğu : 0.972 g/mL

BYK 331

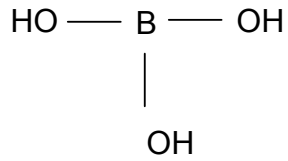
BYK Chemie tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{15}H_{20}O_6$

Molekül ağırlığı: 296 g/mol

Yoğunluğu : 1.108 g/cm³

Borik Asit

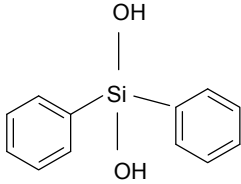


Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: H_3BO_3

Molekül ağırlığı: 61,83 g/mol

Difenil Silan Diol

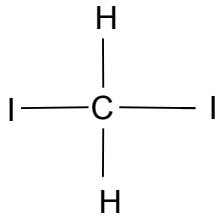


Alfa Aesar firması tarafından % 98 saflıkta temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{12}H_{12}O_2Si$

Molekül ağırlığı: 217 g/mol

Di iyodo Metan

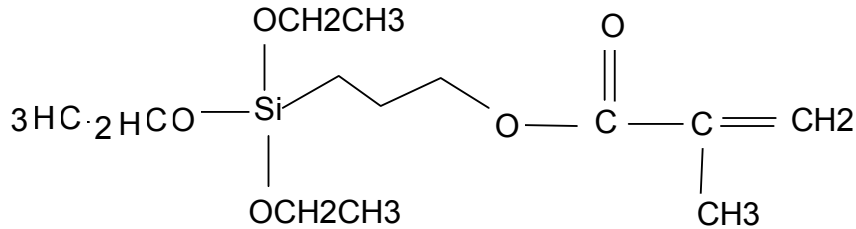


Alfa Aesar firması tarafından % 99 saflıkta temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: CH_2I_2

Molekül ağırlığı: 120 g/mol

Geniosil XL 36 (Metakriloksi Metil Trietoksi Silan)



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

Kapalı formülü: $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$

Molekül ağırlığı: 290,35 g/mol

Tri Propilen Glikol Diakrilat (TPGDA)

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

Kapalı formülü: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$

Molekül ağırlığı: 300,35 g/mol

Yoğunluğu: 1.03 g/ml

Kullanılan Çözücüler:

Deneysel çalışmalarda değişik amaçlarla teknik saflıkta metanol, aseton, etanol, MEK (metil etil keton), gibi çözücüler hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

III.2. KULLANILAN MALZEMELER

Polikarbonat ve Pleksiglas Levhalar

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik-inorganik hibrid kaplama malzemelerinin, kaplama performanslarını görebilmek için hazırlanan formülasyonlar polikarbonat ve pleksiglas levhalar üzerine kaplandı. Bu amaçla Birleşik Akrilik Sanayii'nden temin edilen bu levhalar, 1 mm kalınlığında 70 mm x 100 mm boyutlarında test panelleri hazırlandı. Ayrıca polikarbonat ve pleksiglas levhalardan aşınma testi için 11 mm çapında test plakaları da kesilmiştir. Kullanım öncesi taşıma sırasında yüzeyde oluşabilecek oluşabilecek herhangi bir hasarın olmaması için polikarbonat ve pleksiglas levhalar üretici firma tarafından geçici olarak koruyucu polyester film ile kaplanmıştır. Kaplama yapılmadan önce söz konusu koruyucu filmler test panellerinden uzaklaştırıldı ve plakalar temizlenerek hazır hale getirildi.

III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER

FT-IR Spektrofotometre:

Shimadzu 8300 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

UV Lambası:

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

Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinesi:

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

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

Reflektör: Özel dizayn edilmiş parabolik alüminyum reflektör.

Kontrol Paneli: Lamba, zamanlayıcı, güç arttırıcı, kontrol butonları ve konveyör hızı arttırıcı.

Lamba Gücü: 3,3 KW

Giriş Voltajı: 3 faz, 380 Volt, 50 Hz

Soğutma: Hava

Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA):

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

Sarkaç Sertlik Cihazı (Pendulum Hardness Tester):

BYK Gardner Pendulum Hardness Tester Sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

Germe-Şekil Değişirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

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

Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter):

BYK-Gardner (Micro-TRI) parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak 20°, 60° ve 85°'de parlaklıklar ölçülmüştür.

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

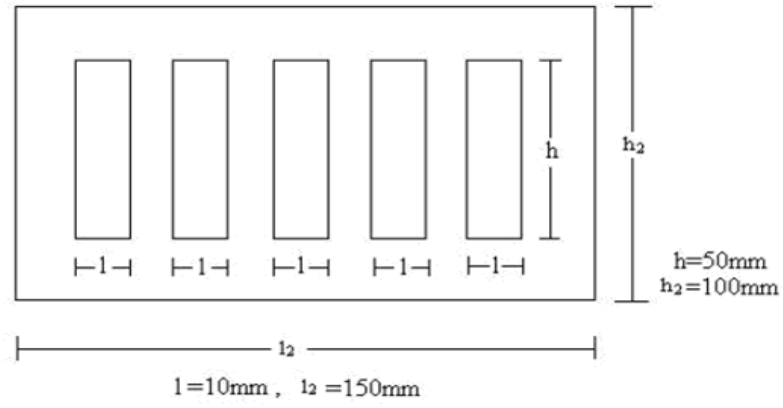
Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit tester marka çapraz-kesme yapışma testi aparatı kullanılmıştır.

Aplikatörler:

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

Cam Kalıp:

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



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

Kalem Sertliği Test Aparatı

1 H'dan 6 H'a kadar değişik sertliklerde kalemler ve levha yüzeyini çizmek için bu kalemlerin takıldığı bir aparat kullanıldı.

III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmanın ilk aşamasında, TEOS'un hidrolizi yapılmıştır. Bu işlem için gerekli olan kimyasalların hidroliz aşamasındaki konsantrasyonları belirlenmiştir.

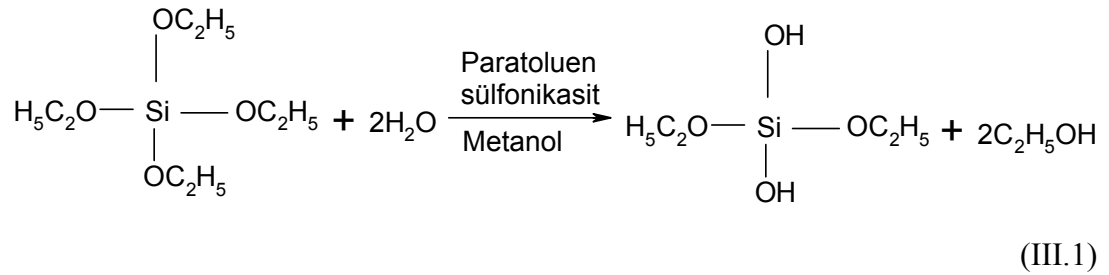
Çalışmanın ikinci aşamasında; borik asitten borik anhidrit sentezlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında; borik anhidrit, hidrolize TEOS ve Metakriloksi Metil Trietoksi Silan'dan sol-jel karışımı hazırlanmıştır. Daha sonra bu sol-jel karışımı, epoksi akrilat, Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton) içeren ve UV ışınlarıyla sertleştirilebilen organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonu hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın son aşamasında ise, ilk olarak; borik asit ve Metakriloksi Metil Trietoksi Silan'dan yola çıkılarak susuz ortamda hazırlanan borat ester ve diğer organik reçine , çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcıdan oluşan çeşitli kaplama formülasyonları hazırlanmıştır.

III.4.1. TEOS'un Hidrolizi

1.33 gr metanol içerisinde 3 gr (14.4 mmol) tetraetilortosilikat (TEOS), 0.77 gr (43.2 mmol) su ve p-toluensülfonik asit (kataliz) 5 °C'de karıştırıldı. Su/Si oranı r=3 olarak hesaplandı.



III.4.2. Borik Anhidrit Sentezi

32,5 gr borik asit tartıldı ve fırına yerleştirildi. Fırın sıcaklığı 300 °C'ye ayarlandı. Borik asit 3 saat boyunca bu sıcaklıkta fırında kurutuldu ve desikatöre alındı. Fırından alınan borik anhidrit, (B₂O₃) nem kapmadan soğuması için desikatöre (vakum altında) yerleştirildi. Buradan alınan borik anhidrit tartıldı. 18,38 gr borik anhidritin elde edildiği görüldü. Buradan da kullanılan borik asitin % 43,45 nem veya su içerdiği görüldü.

III.4.3. Sulu Ortamda Hazırlanmış Hibrit Kaplama Formülasyonları

Borik anhidrit, hidrolize TEOS ve Metakriloksi Metil Trietoksi Silan'dan sol-jel karışımı hazırlandı. Daha sonra bu sol-jel karışımı, epoksi akrilat, Irgacure-184 (1-Hidroksi siklohekzil fenil keton) içeren ve UV ışınlarıyla kür edilebilen organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonu hazırlandı.

Burada hazırlanan formülasyonun yapısının analizi için FT-IR cihazı kullanıldı.

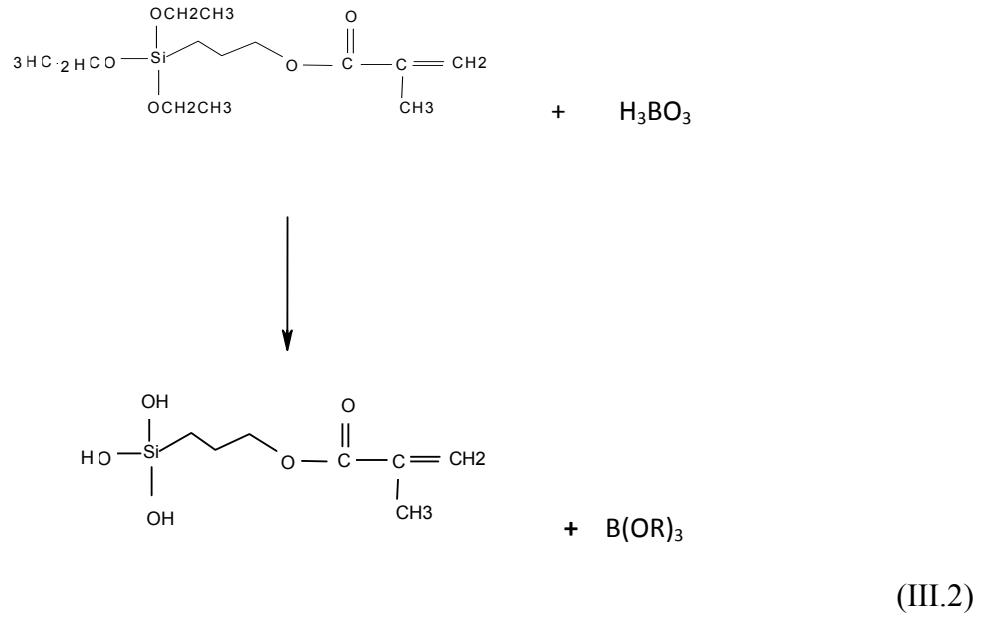
Sulu ortamda hazırlanmış hibrit kaplama formülasyonunun FT-IR analizinden 560 cm^{-1} 'deki kuvvetli borik asit pikinin gözlemlenmesi, borik asidin reaksiyona girmediğini göstermektedir. Literatürde, TEOS ve borik asit ile yapılan çalışmalar sonucunda kondensasyondan ziyade hidrolizin gerçekleştiği rapor edilmiştir, buda bizim sonuçlarla paralelik göstermektedir (86-87).

III.4.4. Susuz Ortamda Hazırlanmış Hibrit Kaplama Formülasyonları

Borik asit ve metakriloksi metil trietoksi silandan yola çıkılarak susuz ortamda hazırlanan borat esterleri ve diğer organik reçine, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcıdan oluşan çeşitli kaplama formülasyonları hazırlandı.

Her bir formülasyon 25 ml'lik beher içerisinde şeffaf ve homojen bir karışım elde edilene kadar uygun karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını yok etmek için beher 5 dakika hafif vakum altında tutulduktan sonra etüvde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Tablo III.1.'de de görüldüğü gibi 6 farklı formülasyon hazırlandı.

Burada hazırlanan formülasyonun yapısının analizi için FT-IR cihazı kullanıldı. Yapılan analiz sonucunda 880 ve 680 cm^{-1} 'de çıkmasını beklediğimiz borosiloksan (B-O-Si-) piklerinin çıktığı görüldü. Buradan da susuz ortamda, oluşan borosiloksan bağının kararlı olduğu anlaşıldı. (86-87)



Tablo-III.1: Organik-İnorganik Hibrit Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları

Formülasyon	ORGANİK KISIM					İNORGANİK KISIM		
	Epoksi Akrilat (gr)	TPGDA (gr)	BYK331 (gr)	Trimetoksi Vinil Silan (gr)	Irgacure 184 (gr)	Difenil Silan Diol (gr)	*MEMO- BOR (gr)	Sol-Jel Yüzdesi (%)
F ₁	1,7	0,20	0,05	0,30	0,081	0,5	0	0
F ₂	1,7	0,20	0,05	0,30	0,087	0,5	0,2	23
F ₃	1,7	0,20	0,05	0,30	0,093	0,5	0,4	28
F ₄	1,7	0,20	0,05	0,30	0,105	0,5	0,8	36
F ₅	1,7	0,20	0,05	0,30	0,111	0,5	1,0	39
F ₆	1,7	0,20	0,05	0,30	0,141	0,5	2,0	64

* Hidrolize metakriloksi metil trietoksi silan ve borat esterleri

Tablo-III.2: Formülasyonların Si, B, H₃BO₃ İçerikleri

Formülasyon	% Si	% B	% H ₃ BO ₃
F ₁	2,1	0	0
F ₂	4,8	0,20	1,1
F ₃	5,1	0,35	2,1
F ₄	5,5	0,60	3,7
F ₅	5,7	0,70	4,4
F ₆	6,4	1,10	6,8

III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI

III.5.1. Polikarbonat ve Pleksiglas Test Plakalarının Yüzeylerinin Korona Edilmesi

Polikarbonat ve Pleksiglas yüzeyler, üzerindeki koruyucu film kaldırıldıktan sonra 2-propanol ile temizlendi. Kaplama malzemesi ile yüzey arasında yapışmanın iyi olması için yüzeye kaplama yapılmadan önce polikarbonat ve pleksiglas levhaların yüzeyine oda sıcaklığında, 1.5 KW'lık güç ve atmosferik basınç altında Korona Jeneratörü ile oksijen plazma uygulandı.

III.5.2. Polikarbonat ve Pleksiglas Üzerine Uygulanan Kaplamaların Hazırlanması

Pleksiglas ve polikarbonat plakaların üzerindeki polietilen geçici koruyucu kaplama filmi ayrılarak, düzgün bir yüzeye konuldu. Hazırlanan formülasyonlarda 1,0–1,5 gr plaka üzerine dökülerek 30µ'luk aplikatör sabit hızla plakanın bir ucundan diğer ucuna tek hamlede çekilerek test plakasını yüzeyinin yaş filmle kaplanması sağlandı. Hazırlanan yaş filmle kaplı plaka, konveyör hızı 2m/dakika, lambanın enerjisi 13,2 amper olarak ayarlanmış UV makinesinden 5 kez geçirilerek sertleştirildi. Devamında da UV ışınlarıyla kür olan plakalar, 60 °C'de 24 saat, 70 °C'de 1 saat ve 80 °C'de 1 saat post-curing işlemine tabi tutuldu ve sonra da oda sıcaklığında saklandı.

III.5.2.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler

Kaplanmış plakalara uygulanan performans testleri, Bölüm III.3.'de belirtilen aletler kullanılarak yapılmıştır. Bunların dışında aşağıdaki belirtilen testler de kaplanmış plakalara uygulanmıştır.

Taber Aşınma Testi

Bu test ASTM D-4060 standartlarına göre yapılmıştır.

Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi

Bu test ASTM D-5402 standartlarına göre yapılmıştır.

III.5.3. Serbest Filmlerin Hazırlanması

Hibrid serbest film örnekleri, UV ışınları ile sertleşebilen sıvı formülasyonların 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarındaki cam kalıba dökülmesi ile hazırlandı. Oksijenin polimerizasyonu durdurma etkisini engellemek için kalıp içindeki karışımların üzeri 100 µm kalınlığındaki saydam Teflon film ile örtüldü. Bu teflon filmin üzerine kuartz cam ile yerleştirildi ve ardından da yüksek basınçlı UV lambası kullanılarak 180 saniyede sertleşme işlemi (curing) gerçekleştirildi. Sertleşme işleminden sonra 1 mm kalınlığında serbest hibrit filmler elde edildi. Kaplanmış polikarbonat paneller ve serbest filmler, 60 °C’de 24 saat , 70 °C’de 1 saat ve 80 °C’de 1 saat post-curing işlemine tabi tutuldu. Elde edilen filmler, kalıptan çıkarıldıktan sonra, kenarlarında oluşan pürüzler “0” numara su zımparası yardımıyla temizlendi ve sonra da oda sıcaklığında saklandı.

III.5.4. Serbest Filmlere Uygulanan Testler

Gerilme Şekil Değiştirme Testleri:

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

Jel Tayini:

Hazırlanmış olan serbest filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak Soxhlet aparatında kartuşa yerleştirildi ve 6 saat aseton ile ekstraksiyon uygulandı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (35°C) 24 saat süresince kurutuldu ve bu sürenin sonunda tartıldı. Kalan kısım (%) jel fraksiyonu olarak hesaplandı.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

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

BÖLÜM IV

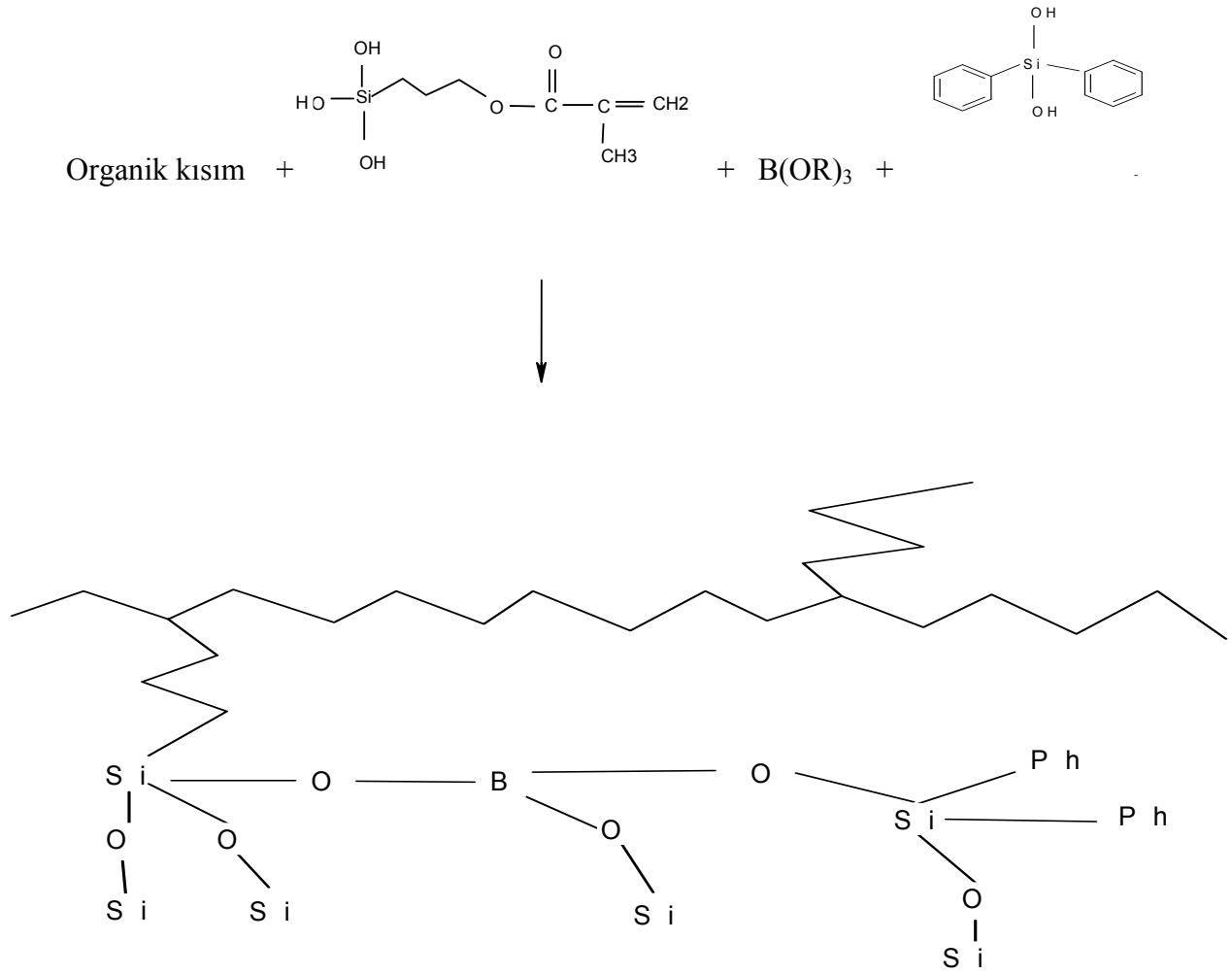
SONUÇLAR

IV.I. SULU ve SUSUZ ORTAMDA HAZIRLANMIŞ FORMÜLASYONLARIN KARAKTERİZASYONU

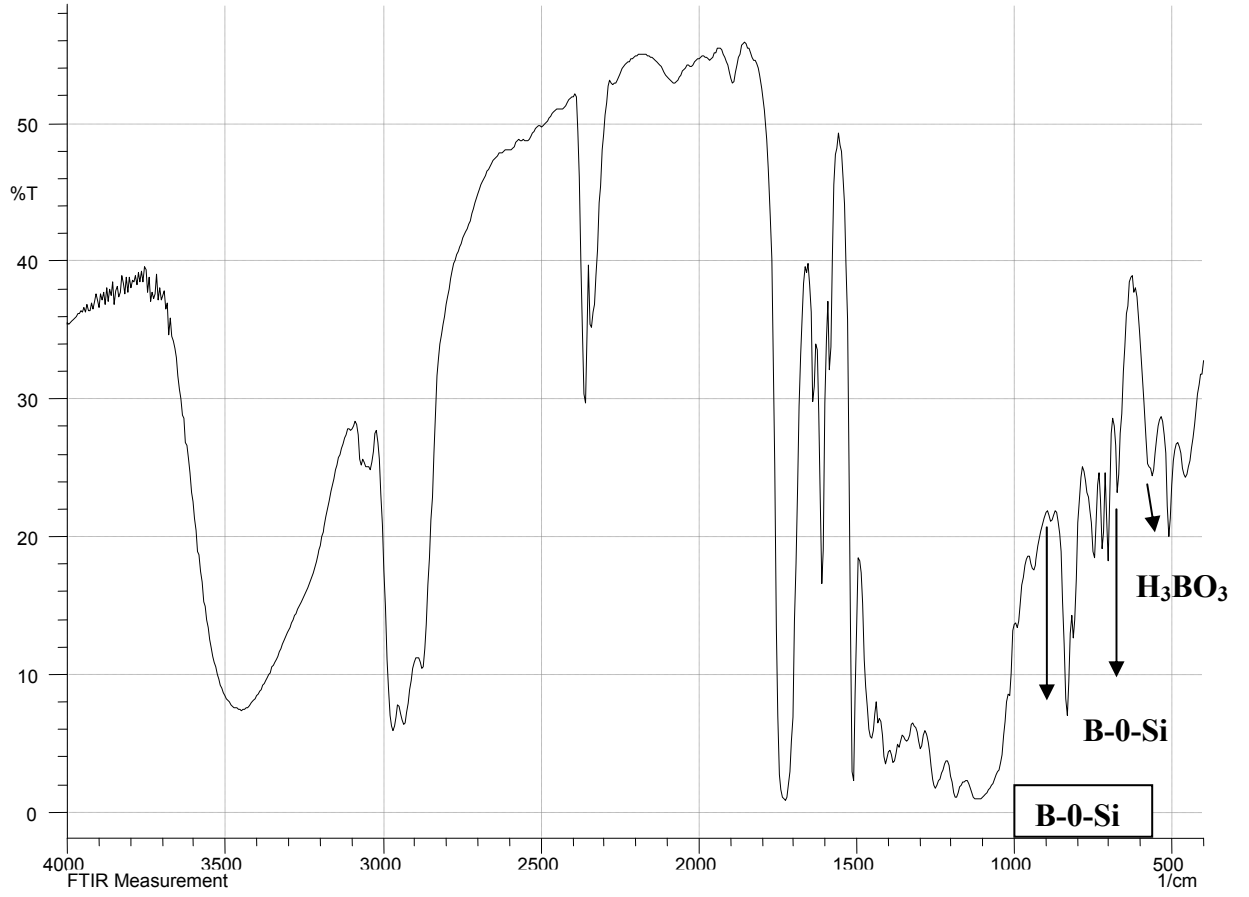
Bölüm III.4.3 ve III.4.4’de anlatılan yöntemle göre hazırlanan sulu ve susuz ortamdaki formülasyonların yapı aydınlatması FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

Sulu ortamda hazırlanmış olan formülasyonun FT-IR analizinden 560 cm^{-1} ’deki kuvvetli borik asit pikinin gözlemlenmesi, borik asidin reaksiyona girmediğini göstermektedir. Literatürde, TEOS ve borik asit ile yapılan çalışmalar sonucunda kondensasyondan ziyade hidrolizin gerçekleştiği rapor edilmiştir, buda bizim sonuçlarla paralellik göstermektedir (86-87).

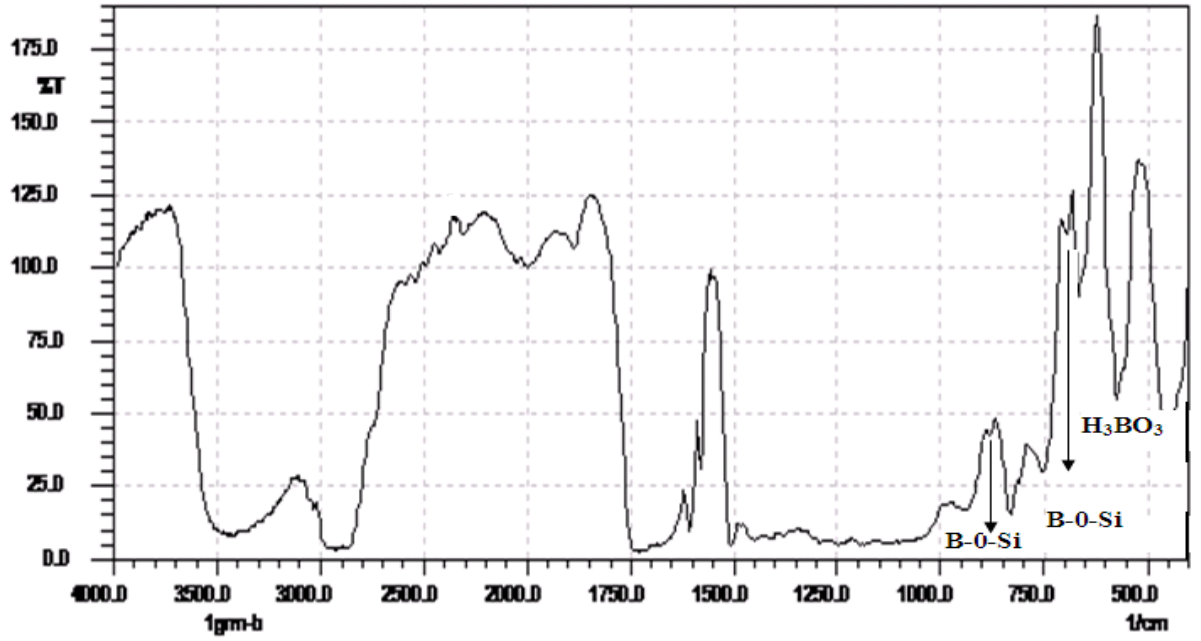
Susuz ortamda hazırlanmış olan formülasyonun FT-IR analizinden, 560 cm^{-1} ’deki gözlenen borik asit bandının küçülmesi ve 680 ve 880 cm^{-1} ’de oluşmasını beklediğimiz borosiloksan (B-O-Si) bandının oluştuğu gözlemlendi. Buradan, susuz ortamda, oluşan borosiloksan bağının kararlı olduğu görüşüne varıldı. Literatürde, termal yöntemle yapılan sertleştirme işlemlerinde (termal-curing) ile sıcaklık $400-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’lere çıkartıldığında 560 cm^{-1} ’deki borik asite ait bandın tamamen kaybolduğu ve borik asidin tamamının reaksiyona girdiği rapor edilmiştir(86-87). Bu çalışmada termal yöntemle yapılan sertleştirme işlemi maksimum 80°C ’de yapıldığından kullanılan borik asidin bir kısmının reaksiyona girmemiş olabileceği FTIR sonuçlarına göre düşünülebilir. Susuz ortamda olan formülasyonun hazırlanışı ile ilgili reaksiyonun yürüyüşü aşağıda gösterilmiştir.



Şekil-IV.1: Susuz Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun Muhtemel Yapısı



Şekil-IV.2: Susuz Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun FT-IR Spektrumu



Şekil-IV.3: Sulu Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun FT-IR Spektrumu

IV.2. ÇİFT BAĞLARIN DÖNÜŞÜMÜNÜN GERÇEK ZAMANLI INFRARED ANALİZİ (RT-IR) ile İNCELENMESİ

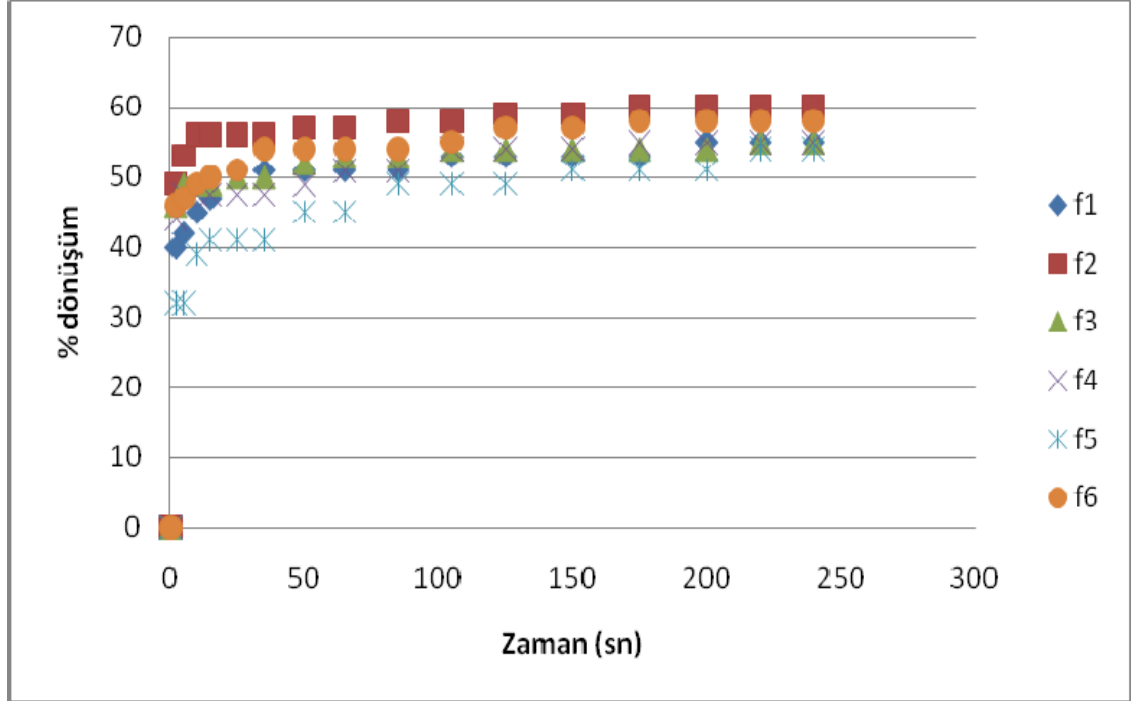
Çift bağ dönüşümü üzerinde fotobaşlatıcı etkisinin araştırılması oldukça önemlidir. Şekil IV.4’de zamanın bir fonksiyonu olarak dönüşüm eğrileri verilmektedir. Fotobaşlatıcı, fotopolimerizasyonu etkili bir şekilde başlatırken polimer ve inorganik matris arasında bağlanmayı sağlaması beklenmektedir. Şekil IV.4’de görülebileceği gibi UV ışınları ile sertleştirilen formülasyonlarda $-C=C-$ dönüşümünün % 40-50’si ilk birkaç saniyede gerçekleşmiştir. Polimerizasyon hızlı bir başlangıçtan sonra çift bağ dönüşümü yavaşlamakta ve akrilat gruplarının dönüşümü % 55-60’lar civarında sabitlenmektedir. Bu sonuç UV ışınlarının etkisiyle gerçekleşen jelleşme (polimerizasyon) ve silonal gruplarının kondensasyonundan dolayı oluşan vitrifikasyon (camlaşma) etkileriyle açıklanabilir. Gerçek Zamanlı IR Spektrumundan elde edilen spektrum değerlendirilmesi ile UV ışınlarının etkisi ile sertleşebilen formülasyonlarda çift bağların dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Akrilat reçinelerin içerdiği çift bağların polimerizasyonu $C=C$, IR spektrumunda 1635cm^{-1} ’de gözlemlenmektedir. Fakat UV ışınları ile bağlar açıldıkça o bandın şiddeti azalmaktadır. Bu arada her bir formülasyon için KBr disklerine damlatıldı. İlk olarak UV ışınlarına maruz bırakılmamış malzemelerin IR spektrumu alındı, ardından da UV ışınlarına maruz kalan malzemelerin IR spektrumları alındı. Yüzde dönüşüm için IR absorbans değerleri (UV öncesi ve sonrası) alınarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = 100[1-(A_t/A_0^*)]$$

Burada;

A_t : t anındaki absorbans değeri

A_0^* : Başlangıç absorbans değeri



Şekil-IV.4: Hibrid Kaplama Formülasyonlarında RT-IR Tekniği İle Çift Bağların Dönüşümleri

IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

Hibrit malzeme ile kaplanmış polikarbonat ve pleksiglas test plakalarına uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

IV.3.1. Sertlik Testi

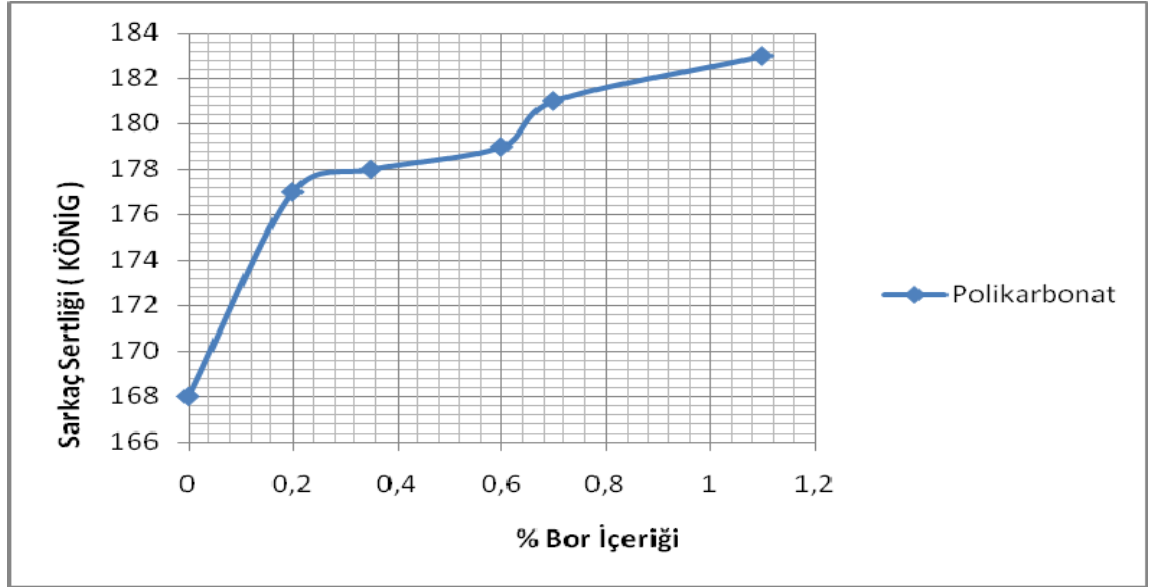
Sarkaç (pendulum) yöntemi ile yapılan sertlik ölçümü deneyinde, pleksiglas ve polikarbonat test plakası üzerinde salınan sarkacın salınımının sönmesi için geçen zaman saniye (s) olarak ölçülerek, deney sonuçları Tablo IV.1.'de gösterilmiştir.

Kontrol örneği olarak, üzeri kaplanmamış pleksiglas ve polikarbonat plakalar kullanılmış ve sertlikleri sırasıyla 162 könig ve 165 könig olarak bulunmuştur.

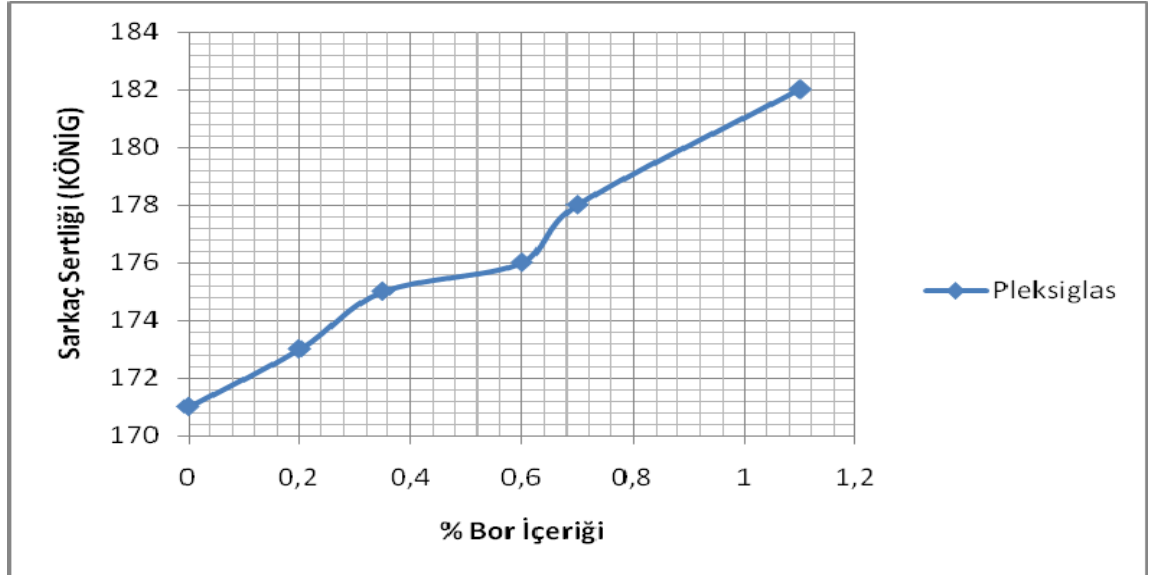
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ağın çapraz bağ yoğunluğu ve formülasyon içerisindeki bor ve silisyum konsantrasyonu arttıkça kaplamanın sertliğinin de arttığı belirlenmiştir.

Tablo-IV.1: Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri

Formülasyon	Sertlik (könig)
F1 (pc)	168
F2(pc)	177
F3(pc)	178
F4(pc)	179
F5(pc)	181
F6(pc)	183
F1 (pleksi)	171
F2(pleksi)	173
F3(pleksi)	175
F4(pleksi)	176
F5(pleksi)	178
F6(pleksi)	182



Şekil-IV.5: Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Polikarbonat Test Plakalarında Sertliğin % Bor İçeriği İle Değişimi



Şekil-IV.6: Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Pleksiglas Test Plakalarında Sertliğin % Bor İçeriği İle Değişimi

IV.3.2. Kalem Sertlik Testi

Kalem sertlik test sonuçları, sertliğin 5H ve 5H+ değerleri arasında değiştiğini gösterdi. Elde edilen sonuç doğrultusunda bor konsantrasyonun yüksek olduğu formülasyonlarda kaplamaların kalem sertlik değerlerinin daha yüksek çıkmıştır.

Tablo-IV.2: Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri

Formülasyon	Kalem Sertliği
F1 (pc)	5H
F2(pc)	5H
F3(pc)	5H
F4(pc)	5H
F5(pc)	5H+
F6(pc)	5H+
F1 (pleksi)	5H
F2(pleksi)	5H
F3(pleksi)	5H
F4(pleksi)	5H
F5(pleksi)	5H+
F6(pleksi)	5H+

IV.3.3. Yapışma Testi

Kaplanmış plaka yüzeyine # şeklinde çapraz kesilmiş kesme aralıkları 1 mm olan paraleller çizilip yapışma sonuçları, selobant ile yapılan sökölme oranlarına göre Tablo IV.3 verildi.

Çapraz kesme testleri bütün kaplamalarda yapışmanın % 100 olduğunu gösterdi. Bu çok iyi yapışmayı sağlayan nedenlerden biri de kaplama yapılmadan önce polikarbonat ve pleksiglas plakaların koronolanması ile yüzeyde gerçekleştirilen kimyasal modifikasyonun etkisi olduğu düşünülmektedir.

Tablo-IV.3: Hibrit Malzeme İle Kaplı Polikarbonat ve Pleksiglasların Yapışma Test Sonuçları

Formülasyon	Çapraz Kesme	Yapışma kaybı
F1 (pc)	5B	Kayıp yok
F2(pc)	5B	Kayıp yok
F3(pc)	5B	Kayıp yok
F4(pc)	5B	Kayıp yok
F5(pc)	5B	Kayıp yok
F6(pc)	5B	Kayıp yok
F1 (pleksi)	5B	Kayıp yok
F2(pleksi)	5B	Kayıp yok
F3(pleksi)	5B	Kayıp yok
F4(pleksi)	5B	Kayıp yok
F5(pleksi)	5B	Kayıp yok
F6(pleksi)	5B	Kayıp yok

IV.3.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi

Kaplamaların solvent direnci, MEK ile ovma testi uygulanarak tespit edilmiştir. Uygulanan MEK ile ovma testinde çift ovma (bir gidiş-bir geliş) sayısı 400, 500 ve 500'ün üzerinde çıkmıştır ve neticede kaplamaların solvent direnci mükemmel olduğu bulunmuştur.

Tablo-IV.4: Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Polikarbonat ve Pleksiglas Levhalarda Solvent Direnci Test Sonuçları

Formülasyon	Ovma Sayısı
F1 (pc)	400
F2(pc)	400
F3(pc)	500
F4(pc)	500
F5(pc)	500+
F6(pc)	500+
F1 (pleksi)	400
F2(pleksi)	400
F3(pleksi)	500
F4(pleksi)	500
F5(pleksi)	500+
F6(pleksi)	500+

IV.3.5. Kimyasallara Karşı Dayanım Testi

Bütün hibrid kaplamaların kimyasal dayanımı, 24 saatlik zaman periyodunda test örneklerine çeşitli kimyasalların damlatılmasıyla belirlendi. Bazı numunelerin NaOH ile yapılan testlerde yüzeylerinde tuz oluşmasına neden olan lekeler gözlemlendi. Ancak bunlar daha sonra su ile silindikten sonra yüzeyden uzaklaştığı görüldü. Örneklerin fiziksel görünümelerini korudukları ve kırılkan olmadıkları gözlemlendi. Bunda muhtemelen yüksek çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklandığı ortadadır. Kimyasal dayanım sonuçları Tablo IV.5’de verilmiştir.

Tablo-IV.5: Hibrid Kaplamaların Kimyasal Dayanımı

Zaman (saat)	% 10 HCl	% 10 H ₂ SO ₄	% 10 NaOH	Ksilen
24	Numunelerin hiçbirisi etkilenmedi.			Numunelerin hiçbirisi etkilenmedi.

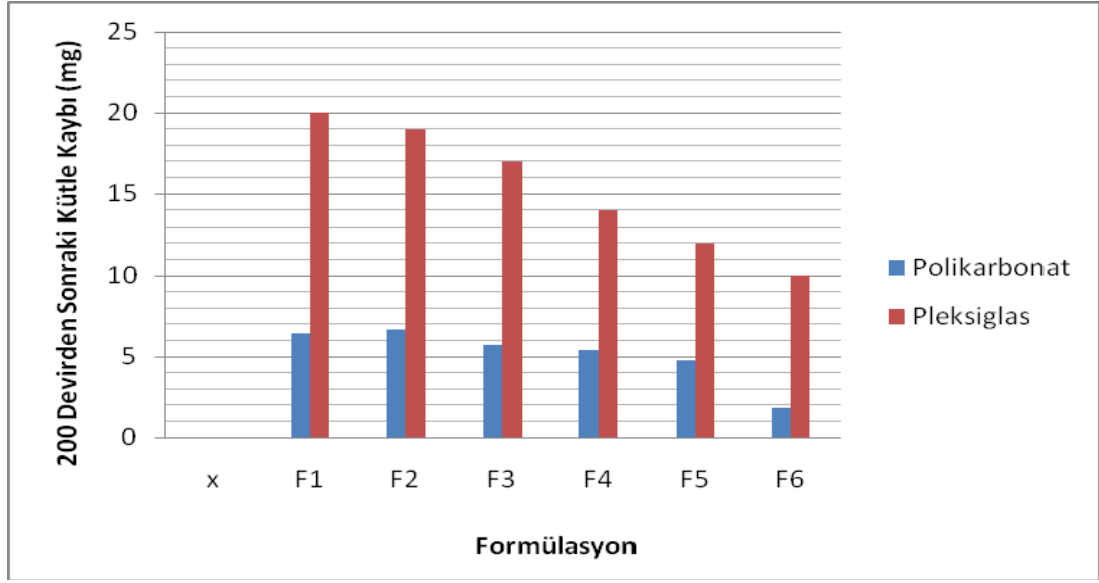
IV.3.6. Taber Aşınma Testi

Polimerlerin aşınma dayanımı genellikle aşındırıcı diskler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratılarak kütle azalmasına sebebiyet veren Taber aşınma metodu ile karakterize edilir. Tablo IV.6’da, 2x250 gr CS10 aşındırıcı disklerin kullanılmasıyla 30, 50, 100 ve 200 devirden sonraki kütle kaybını göstermektedir.

Bu amaçla polikarbonat ve pleksiglas plakalar dairesel şekilde kesildikten sonra test edilecek formülasyonlar yüzeylere uygulandı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bor ve silisyum konsantrasyonu arttıkça kaplamalardaki aşınmanın azaldığı ve buradan da sertliğin arttığı görülmektedir.

Tablo-IV.6: Kaplamaların Taber Aşınma Değerleri

Formülasyon	30 devirden sonraki kütle kaybı (mg)	50 devirden sonraki kütle kaybı (mg)	100 devirden sonraki kütle kaybı (mg)	200devirden sonraki kütle kaybı (mg)
F1 (pc)	1,8	2,7	4,5	6,4
F2(pc)	2,2	4,0	6,0	6,7
F3(pc)	1,7	4,2	5,0	5,7
F4(pc)	2,9	3,2	3,8	5,4
F5(pc)	0,8	1,9	3,2	4,8
F6(pc)	0,2	0,5	1,4	1,8
F1 (pleksi)	5	9	17	20
F2(pleksi)	4	8	15	19
F3(pleksi)	4	7	13	17
F4(pleksi)	4	6	10	14
F5(pleksi)	3	5	8	12
F6(pleksi)	3	4	7	10



Şekil-IV.7: Polikarbonat ve Pleksiglas Levhaların Taber Aşınma Testi

Grafiği

IV.3.7. Parlaklık Testi

Kaplanmış yüzeyin parlaklığı, 20°, 60° ve 85° açılarda ölçülmüş, sonuçlar Tablo IV.6’da verilmiştir. Kaplanmış pleksiglas ve polikarbonat yüzeylerin parlaklığı UV ışınları ile sertleştirme ve sonrasında da termal yöntemle sertleştirme yapıldıktan sonra ölçülmüştür. Aşağıdaki tablolarda sonuçlar F1’den F6’ya doğru sıralanmıştır. Formülasyon içerisindeki bor konsantrasyonu arttıkça parlaklığın arttığı görülmüştür.(F1’den F5’e kadar) F6’da ise düşmüştür.

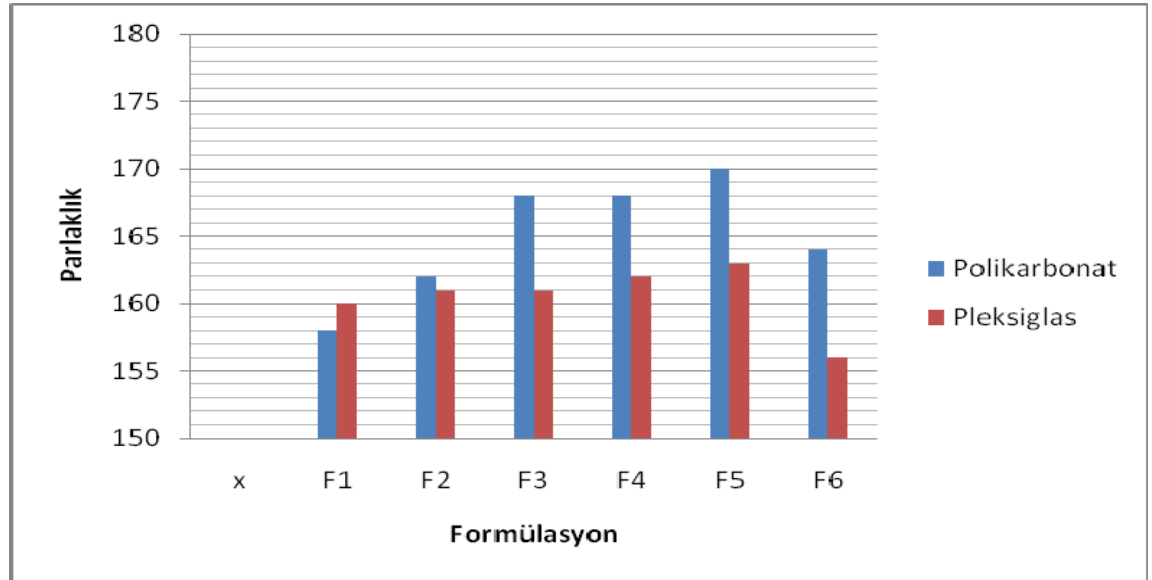
Tablo-IV.7: Polikarbonat ve Pleksiglas Kaplamaların Parlaklık Ölçümleri

Polikarbonat :

Formülasyon	20 Derece	60 Derece	85 Derece
F1	166	158	108
F2	169	162	109
F3	174	168	110
F4	176	168	110
F5	179	170	115
F6	165	164	118

Pleksiglas :

Formülasyon	20 Derece	60 Derece	85 Derece
F1	161	160	109
F2	162	161	105
F3	159	161	110
F4	165	162	110
F5	167	163	111
F6	155	156	116



Şekil-IV.8: Kaplanmış Polikarbonat ve Pleksiglass Levhaların 60° deki Parlaklık Grafikleri

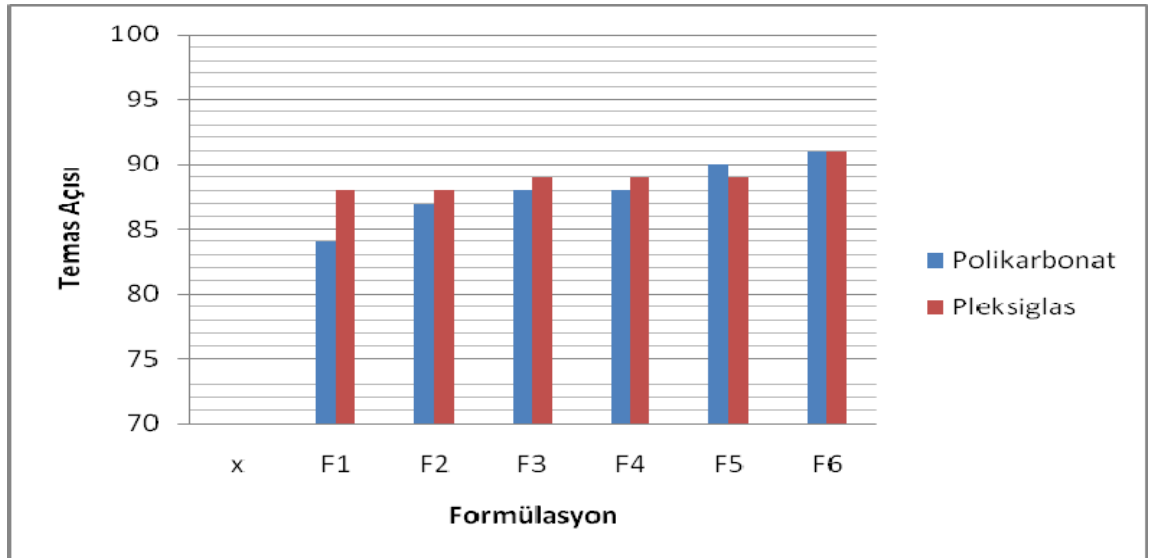
IV.3.8. Temas Açısı (Contact Angle) Testi

Polikarbonat ve pleksiglas yüzeylere, polar bir çözücü olan su ve apolar bir çözücü olan diiyodo metan damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Kaplanmamış polikarbonatın ve pleksiglasın su için temas açıları; 74° ve 84°'tür. Diiyodo metan için ise; 35 ve 34°'tür. Polikarbonat ve pleksiglas test plakaları 4 kez koronalandı ve

üzerlerine farklı formülasyonlar kaplanarak temas açıları ölçüldü. Sonuçlar Tablo IV.8. ve Tablo IV.9’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Si ve B’a bağlı olarak, malzemenin hidrofobik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir. Tablolarda verilen herbir formülasyon için 4 defa temas açısı değeri ölçüldü ve ortalamaları alınarak değerler tablolara yerleştirildi.

Tablo-IV.8: Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri

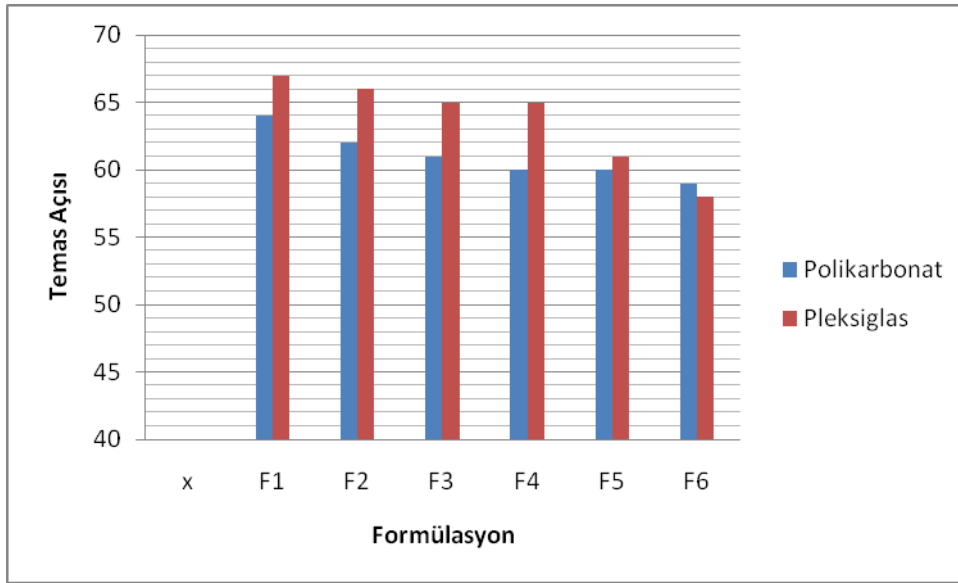
Formülasyon	Polikarbonat	Pleksiglas
Kontrol	44	42
F1	84	88
F2	87	88
F3	88	89
F4	88	89
F5	90	89
F6	91	91



Şekil-IV.9: Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümlerinin Grafiği

Tablo-IV.9: Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Diiyodo Metan ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri

Formülasyon	Polikarbonat	Pleksiglas
Kontrol	45	44
F1	64	67
F2	62	66
F3	61	65
F4	60	65
F5	60	61
F6	59	58



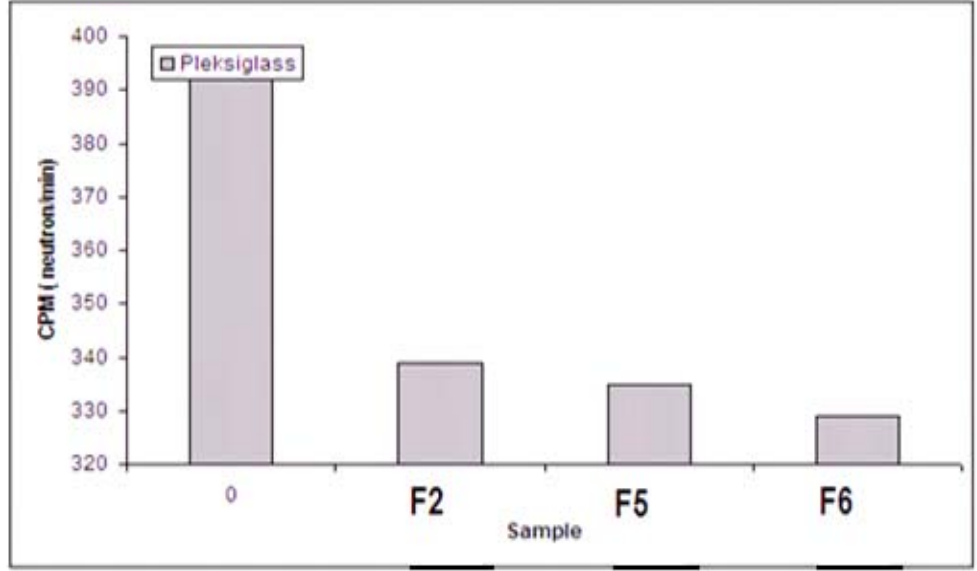
Şekil-IV.10: Polikarbonat ve Pleksiglas Yüzeylerin Diiyodo Metan ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri

IV.3.9. Kaplamaların Nötron Geçirgenliği

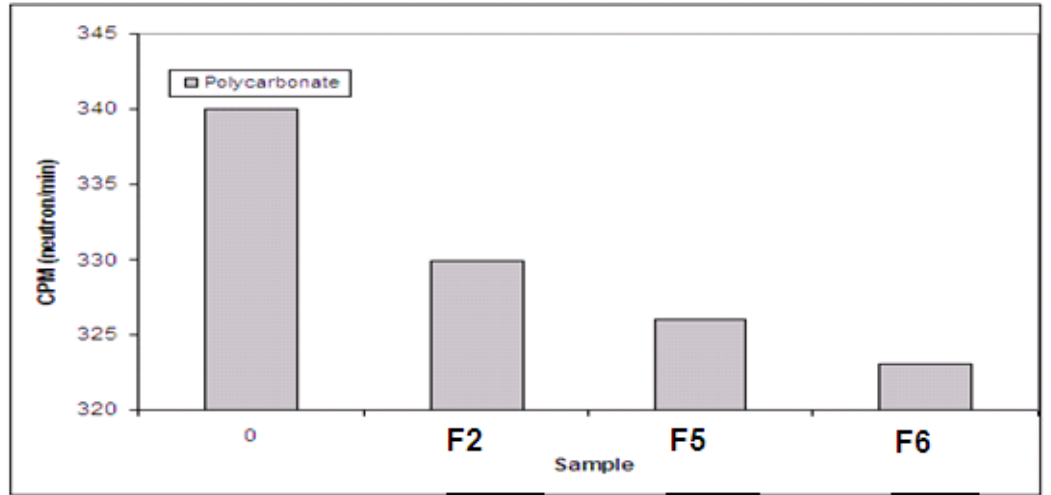
Farklı kompozisyonlar ile kaplanmış polikarbonat ve pleksiglas plakalara 1 dakika boyunca nötron demeti gönderilerek bu sürede geçen nötron sayısı belirlendi. Bu ölçümler, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü'nde yapıldı. Sonuçlar Tablo IV.10'da verilmiştir. Bu ölçüm sırasında test plakaları, Howitzer Nötron Kaynağı'na arada mesafe kalmayacak şekilde yerleştirildi ve plakalardan geçen nötron sayısı İdentifinder Target aparatı ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda formülasyondaki % bor konsantrasyonu arttıkça kaplamadan geçen nötron sayısının azaldığı görülmüştür. Buradan da hazırlanan bor içeren kaplamaların nötron absorblama etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Dedektörün geometrisi, cismin geometrisi, plakaların ışın kaynağına olan uzaklığı, plakaların kalınlığı, yüzeye kaplanan kaplamanın kalınlığı gibi nedenler ölçülen nötron sayısını etkilemektedir. Herbir plaka için 5 defa ölçüm alındı ve ortalamaları alınarak aşağıdaki tabloya yerleştirildi.

Tablo-IV.10: Kaplamaların Nötron Geçirgenliği Sonuçları

Formülasyon	Dakikadaki Sayım (cpm) Polikarbonat	Dakikadaki Sayım (cpm) Pleksiglas
Kaplanmamış	340	391
F2	329	340
F5	326	335
F6	323	329



Şekil-IV.11: Kaplanmış Pleksiglasların Nötron Geçirgenliği Performansları



Şekil-IV.12: Kaplanmış Polikarbonatların Nötron Geçirgenliği Performansları

IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

Hibrid kaplama formülasyonlarından elde edilen serbest filmlere uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

IV.4.1. Jel İçeriği

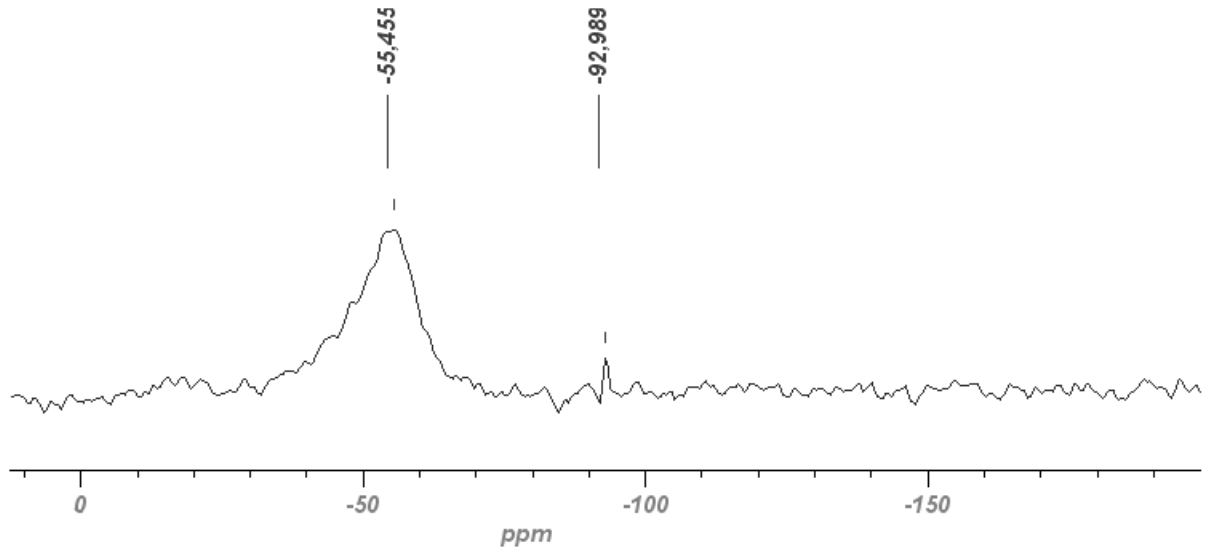
Hazırlanan serbest filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak Soxhlet cihazındaki kartuşa yerleştirildi ve 6 saat aseton ile ekstraksiyon uygulandı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10^{-1} mmHg, 35°C) 24 saat kurutuldu ve bu sürenin sonunda tartıldı. Kalan kısım (%) jel fraksiyonu olarak hesaplandı. % jel fraksiyonu sonuçları Tablo IV.8’de verilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda sol jel ilavesiyle malzemenin jel fraksiyonunun biraz azaldığı tespit edildi. Bu reaksiyona girmeyen fotobaşlatıcı, muhtemel borat esterleri ve silan ajanından kaynaklanmaktadır. Jel oranını yüksek olması bize çapraz bağ yoğunluğunun gerek organik gerekse inorganik fazlarda başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo-IV.11: Farklı Kompozisyonlarda Hazırlanan Serbest Filmlerin % Jel İçeriği Sonuçları

Formülasyon	% Jel içeriği
F1	99
F2	97
F3	98
F4	97
F5	96
F6	96

IV.4.2. Si-NMR Analizi

Şekil IV.13.'de F6 formülasyonu içeren serbest filmin Si CP/MAS NMR spektrumunu göstermektedir. -55.5 ppm difenil silan diolden gelen D2 piki, -92,9 ppm deki pik metakriloksi metil trietoksi silandan gelen silanların 3 taraftan kondense olduğu Q3 pikini göstermektedir. Si-NMR sonuçlarına göre; -55.5 ve -92,9 ppm'deki pikler sırasıyla literatürde rapor edilen D2 ve Q3 pikleriyle uyum göstermektedir.(88)



Şekil-IV.13: Formülasyon 6 (F6) İçin Katı Hal Si-NMR Spektrumu

IV.4.3. Germe-Gerilme Test Sonuçları

Hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri ile belirlenmiştir. Tablo IV.9.'da UV ile sertleştirildikten sonra termal işlem uygulanan serbest filmlerin çekme dayanımını, kopma uzamasını ve elastiklik modülü görülmektedir. Hibrid malzemelerin mekanik özelliklerinin temelde organik ve inorganik ağ yoğunluğu miktarına bağlı olduğu bilinmektedir. Serbest film formülasyonlarında, bor ve silisyum miktarı arttıkça sertliğin artmasından dolayı çekme dayanımı ve kopma uzaması azalmaktadır. Bütün bu sonuçlar malzemenin yapısında bulunan (-Si-O-Si-O-B-) camsı yapıdan kaynaklanmaktadır.

Tablo-IV.12: Germe-Gerilme Test Sonuçları

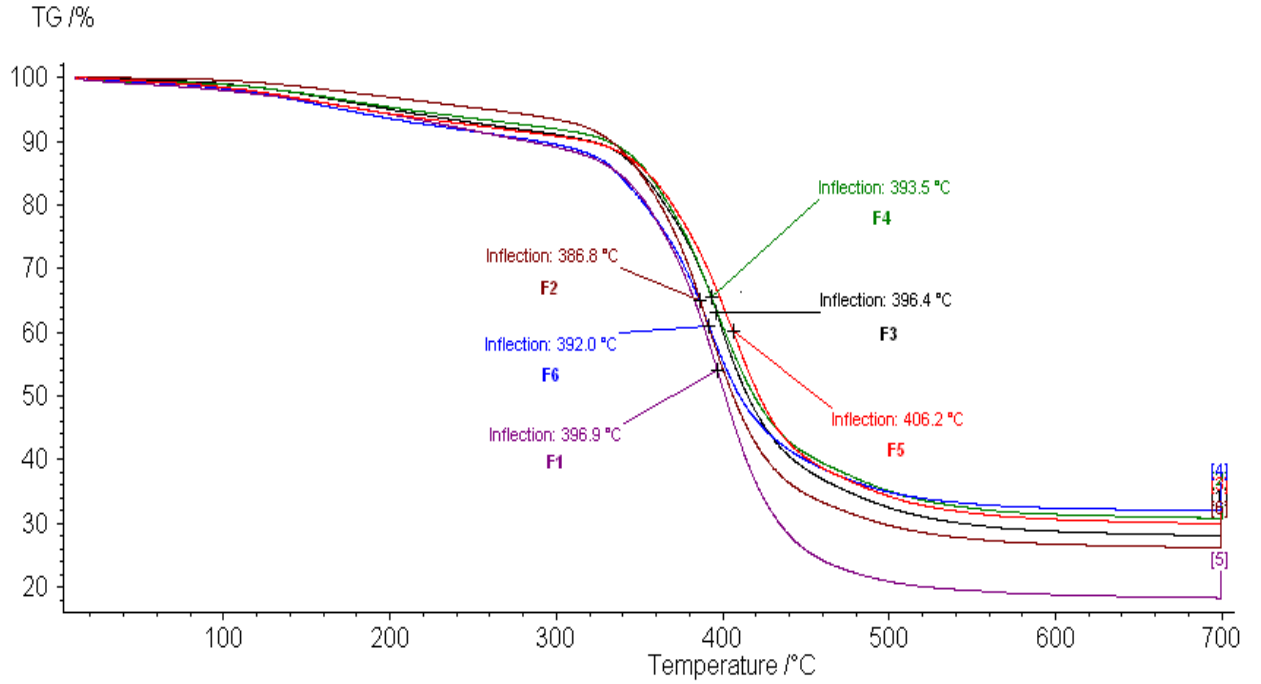
Formülasyon	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzama (%)	Elastiklik Modülü (N/ mm²)
F1	23	7	334
F2	18	6	320
F3	17	5	335
F4	12	4	339
F5	11	4	327
F6	10	3	302

IV.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Farklı formülasyonlardan hazırlanan serbest filmlerin termal özellikleri azot ve hava atmosferlerinde TGA ile karakterize edildi. Sonuçlar Tablo IV.13 ve IV.13’da toplanmıştır. Bütün numunelerin 300°C-500°C sıcaklık aralığında hızlı bir ağırlık kaybı gösterdiği görüldü. Elde edilen sonuçlardan epoksi akrilat reçinesine sol-jel ilavesiyle yüksek sıcaklıklardaki dayanımının artırıldığı gözlenmiştir. % B/Si içeriğinin artmasıyla başlangıçtaki sıcaklıklar önemli derecede değişiklik göstermiyor fakat termogravimetrik analizler, % B/Si içeriğinin artmasıyla son ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydığı görülmüştür. Teorik olarak hesaplanan % B/Si içeriğinin artmasına bağlı olarak TGA sonuçlarından elde edilen kül miktarlarındaki artış; bor ve silisyum oksitlerden kaynaklanmakta, her ikisinin de aleve dayanıklı polimerik ürün oluşturduğu, buradan da bu oksitlerin organik polimerlerin yüzeyinde camsı bir tabaka oluşturarak hava ile teması kestiği ve bu nedenle de % kül miktarlarının yüksek olduğu bulunmuştur.

Tablo-IV.13: Serbest Filmlerin Azot Atmosferindeki TGA Analiz Sonuçları

Formülasyon	Si İçeriği (%)	Bor İçeriği (%)	B/Si İçeriği (%)	İlk Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)	Son Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kül Miktarı (%)
F1	2.1	0	0	186	396	18
F2	4.8	0.2	0.04	206	400	26
F3	5.1	0.4	0.07	204	406	28
F4	5.5	0.6	0.11	218	406	30
F5	5.7	0.7	0.12	186	406	31
F6	6.4	1.1	0.17	188	400	32

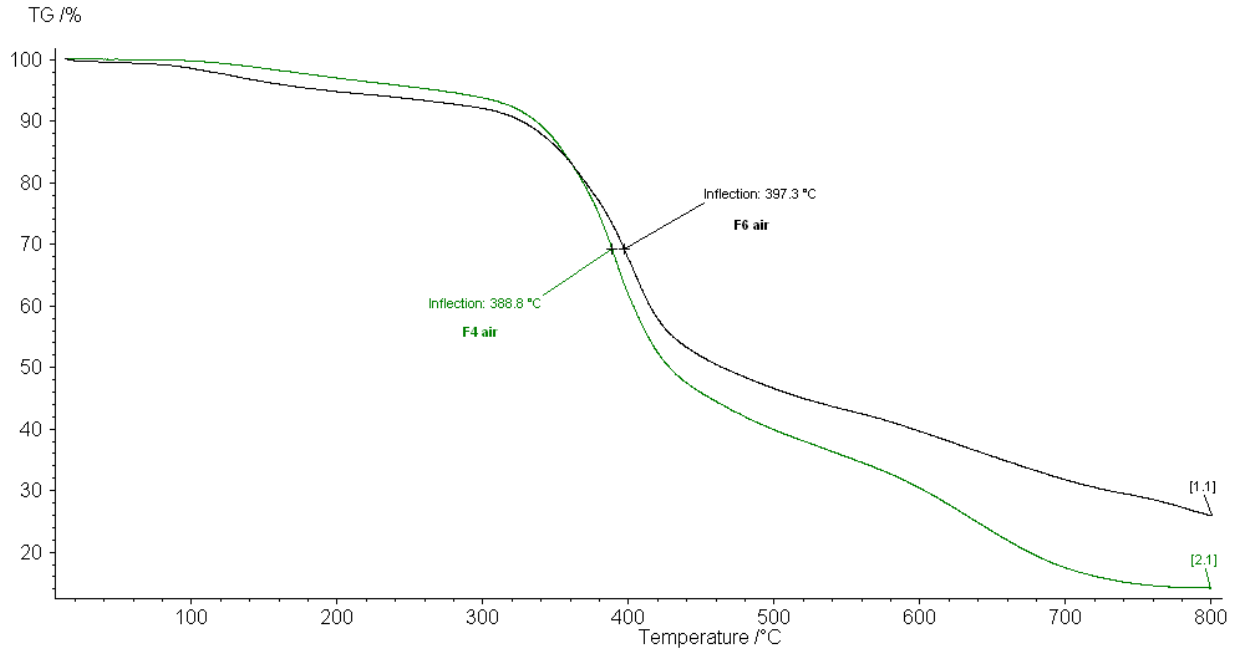


Şekil-IV.14: Azot Atmosferindeki Kaplamalara Ait Serbest Filmlerin TGA Grafikleri

Tablo-IV.14: F6 ve F4 Serbest Filmlerinin Hava Atmosferindeki TGA Analiz

Sonuçları

Formülasyon	Si İçeriği (%)	Bor İçeriği (%)	B/Si İçeriği (%)	İlk Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)	Son Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kül Miktarı (%)
F4	5.5	0.6	0.11	186	396	18
F6	6.4	1.1	0.17	206	400	32

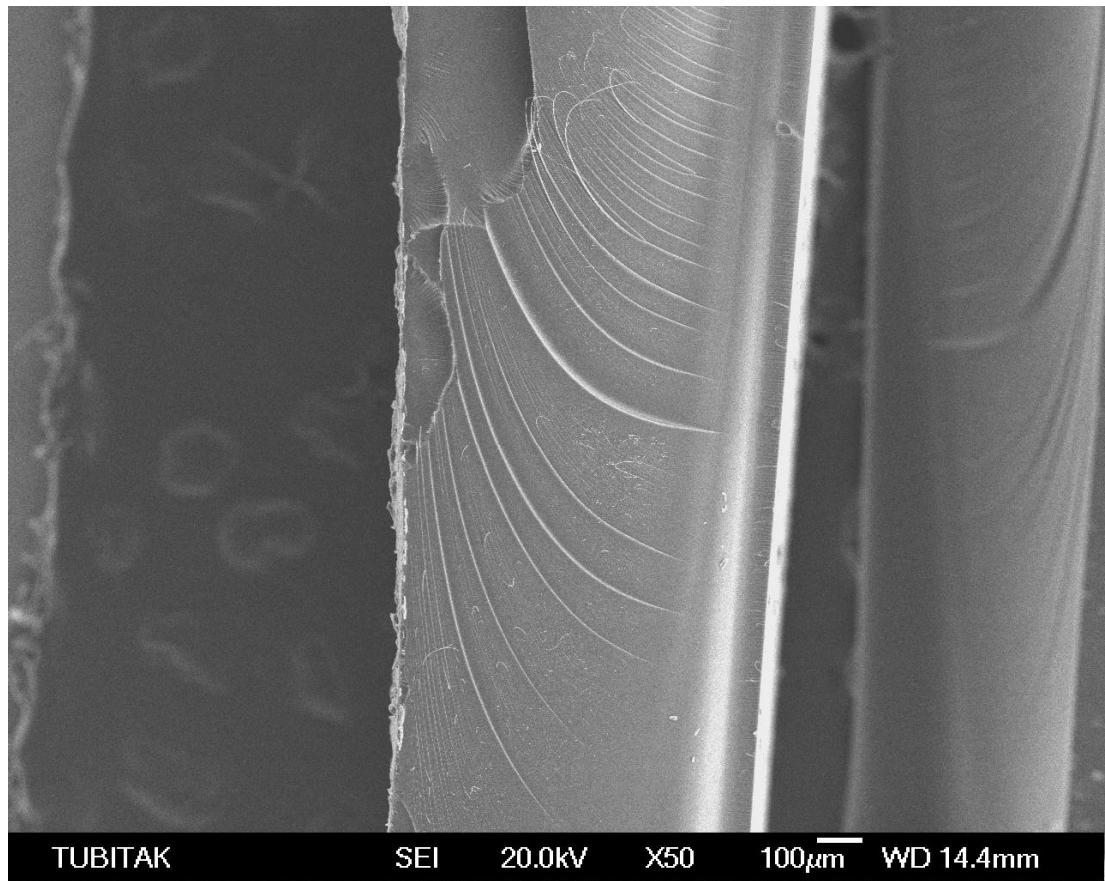


Şekil-IV.15: Hava Atmosferindeki Kaplamalara Ait F4 ve F6 Serbest Filmlerinin TGA

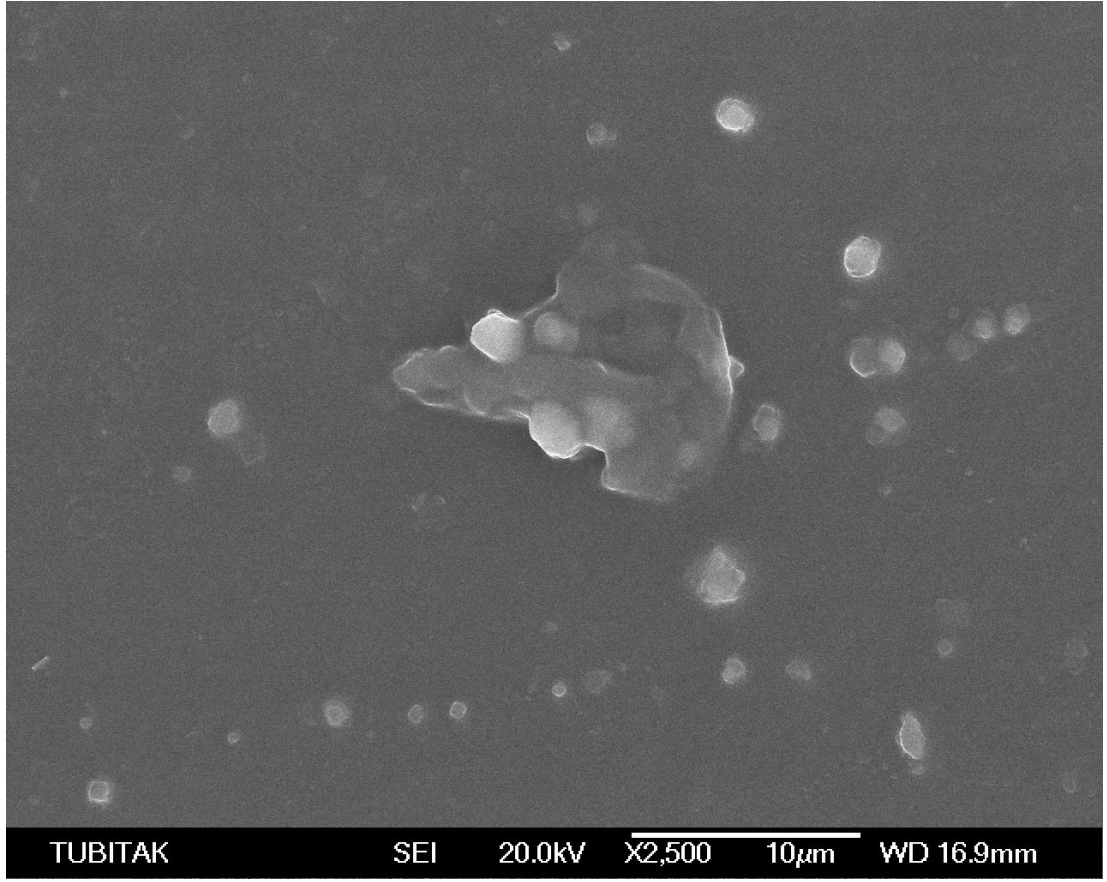
Grafikleri

IV.4.5. SEM Analizi

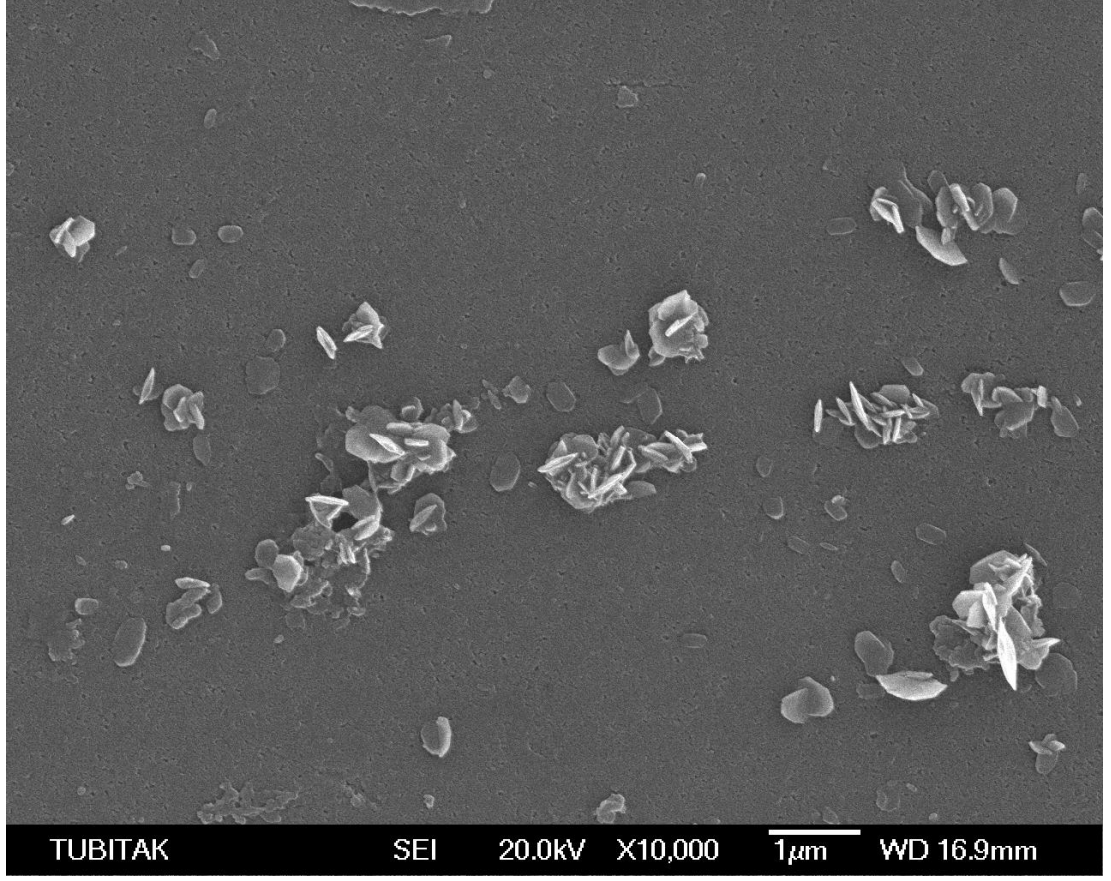
Şekil IV.16,17 ve 18’de termal işleme tabi tutulan F2 ve F5 numunelerinin kırık yüzey morfolojilerini göstermektedir. F2 örneğinin, 2500 kat büyütmedeki SEM görüntüsüne göre oluşan –B-O-Si-O yapısının dağılımının tamamıyla homojen olmadığı ve topaklanmaların meydana geldiği görülmektedir. F5, örneğinin 10000 kat büyütmede görünen SEM görüntüsüne göre yine inorganik kısmın homojen dağılmadığı ve topaklanmanın olduğu görülmektedir. F2, örneğinin 50 kat büyütmede örneğe ait kırık yüzeyin SEM görüntüsü görülmektedir. Buradaki topaklanmalar; hidrofilik, hidrofobik etkileşimlerden ve homojenliğin tam olarak sağlanamamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil-IV.16: F2 Örneğinin 50 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil-IV.17: F2 Örneğinin 2500 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil-IV.18: F5 Örneğinin 10000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü

BÖLÜM V

TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmadaki hibrit kaplama formülasyonları; epoksi akrilat, TEOS, trimetoksi vinil silan, TPGDA, difenil silan diol, borik asit, Irgacure 184, BYK331 ve metakriloksi metil trietoksi silandan çıkılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan hibrit kaplama formülasyonlarının yapı aydınlatılması FT-IR ve Si-NMR spektroskopik teknikleri ile yapılmıştır.

Bu amaçla ilk olarak TEOS ve B₂O₃ içeren inorganik kısmın sulu ortamdaki formülasyon hazırlanmıştır. FT-IR spektrum analizinde 680 ve 880 cm⁻¹'de oluşması beklenen borosiloksan (B-O-Si) bandlarının oluşmadığı, dolayısıyla hidroliz reaksiyonunun baskın olduğu gözlemlendi. Bu durumda sulu ortamda kaplama formülasyonlarından vazgeçilerek, susuz ortamda bor içeren sol-jel kompozisyonları hazırlanmaya çalışıldı. Susuz ortamdaki formülasyonun, inorganik yapılar difenil silan diol, vinil silan, methakriloksimetil trimetoksi silan ve borik asitten oluşmaktadır. FT-IR analizinde 680 ve 880 cm⁻¹'de çıkmasını beklediğimiz borosiloksan (B-O-Si) bandlarının bu formülasyonda oluştuğu saptandı. Buradan da susuz ortamda, oluşan borosiloksan bağının kararlı olduğu anlaşıldı. Tüm kaplama formülasyonları susuz ortamdaki bu formülasyonun değişik oranda organik ve inorganik kısmı içeren 6 farklı kompozisyondan hazırlandı.

Susuz ortamda hazırlanan formülasyonlarda polimerizasyonunun yürüyüşü RT-IR spektroskopisi yöntemiyle izlenmiştir. Belirli sürelerde (0-240s) UV ışığına tutulan örneklerin çift bağlarında (C=C) meydana gelen dönüşüm, 1635 cm⁻¹ bandın absorbans değerlerinde gözlenen değişiminden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Genellikle akrilik doymamış grupları içeren UV ışınları ile sertleşen kaplama formülasyonlarında, polimerizasyon esnasında hızlı bir başlangıçtan sonra çift bağ dönüşümünün yavaşlamakta ve dönüşümün % 55-60'lar civarında kaldığı tespit edilmiştir.

Daha sonra farklı kompozisyonlardaki kaplama malzemelerinin pleksiglas ve polikarbonat plakaların yüzey özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan formülasyonlarda ırgacure-184 kullanılmış ve kaplama malzemesi plakalar üzerine, ince bir film halinde uygulandığından UV ile sertleştirme işleminde sorun yaşanmamıştır.

Kaplanmış pleksiglas ve polikarbonat plakaların sertlikleri, König sertlik birimi olarak verilmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda ağın çapraz bağ yoğunluğu ve formülasyon içerisindeki bor ve silisyum konsantrasyonu arttıkça kaplamanın sertliğinin arttığı görülmüştür.

Kalem sertlik testi neticesinde sertliğin 5H ve 5H+ değerlerinde olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlardan bor konsantrasyonu artması ile kalem sertlik değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.

Çapraz kesme ve bant yapışma testleri bütün kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu gösterdi. Yapışmanın çok iyi olmasını sağlayan nedenlerden biri de kaplama yapılmadan önce polikarbonat ve pleksiglas plakaların koronolanmasının etkisi olduğu düşünülmektedir.

Uygulanan MEK ile ovma testinde çift ovma (bir gidiş-bir geliş) sayısı 400, 500 ve 500'ün üzerinde çıkmıştır ve neticede kaplamaların solvent direnci mükemmel olduğu bulunmuştur.

Hazırlanmış hibrid kaplama formülasyonlarının fiziksel performanslarının çok iyi olduğu ve kırılmaların oluşmadığı gözlemlendi. Bu durumda kısmen çapraz bağ yoğunluğunun etkisi vardır.

Taber Aşınma Testinde, bor ve silisyum konsantrasyonu arttıkça kaplamalardaki aşınmanın azaldığı tespit edilmiştir.

Kaplanmış yüzeylerin parlaklığı, 20°, 60° ve 85° açılarda ölçülmüş ve formülasyon içerisindeki bor konsantrasyonu arttıkça parlaklığın da arttığı tespit edilmiştir.(F1' den F5 ' e kadar) F6 da ise düşmüştür.

Polikarbonat ve pleksiglas yüzeylere, polar bir çözücü olan su ve apolar bir çözücü olan diiyodo metan damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, Si ve B'a bağlı olarak, malzemenin hidrofobik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir. Su ile yapılan ölçümlerde bu doğrultuda temas açısında bir artış, diiyodo metan ile yapılan ölçümlerde ise temas açısında bir azalış gözlemlenmiştir.(F1' den F6' ya doğru gidildikçe)

Kaplamaların Nötron Yakalama Performanslarını belirlemek amacı ile, farklı kompozisyonlarla kaplanmış polikarbonat ve pleksiglas test panelleri 1 dakika süresince nötron kaynağından yüksek enerjili ışın gönderilerek bu sürede geçen nötron sayısı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar kaplama formülasyonunda % bor içeriği arttıkça kaplamadan geçen nötron sayısının azaldığı görülmüştür. Buradan hazırlanan bor içeren kaplamaların nötron yutmada etkili olduğu saptanmıştır.

Farklı kompozisyonlardaki kaplama malzemelerinden serbest filmler hazırlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan örnekler bir cam kalıba dökülerek uv ışınları ve sonrasında termal-curing işlemiyle sertleştirilmiş ve farklı formülasyonlar içeren serbest filmler hazırlanmıştır.

Jel tayini sonucunda, sol jel içermeyen epoksi akrilat reçinesinin jel fraksiyonunun % 99 olduğu belirlenmiş ve sol-jel ilavesiyle malzemenin jel fraksiyonunun biraz azaldığı gözlenmiştir. Buda reaksiyona girmeyen fotobaşlatıcı, muhtemel borat esterleri ve silan ajanından kaynaklanabilmektedir. Jel oranının yüksek olması bize çapraz bağ yoğunluğunun organik ve inorganik fazda başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Si-NMR sonuçlarında, -55 ppm difenilsilan diol den gelen ve tamamen kondanase olan D2 piki, -92,9 ppm deki pik metakriloksi metil trietoksi silandan gelen silanların 3 taraftan kondanase olduğu Q3 pikini göstermektedir. -55 ve -92,9 ppm'deki pikler sırasıyla literatürde rapor edilen D2 ve Q3 pikleriyle uyum göstermektedir.

Hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan germe-gerilme (stres-strain) ölçümleri ile belirlenmiştir. Serbest filmlerde, bor ve silisyum miktarı arttıkça sertliğin artmasından dolayı çekme dayanımı ve kopma uzaması azalmaktadır. Bütün bu sonuçlar malzemenin yapısında bulunan (-Si-O-Si-O-B-) camı yapısından kaynaklanmaktadır.

Farklı kompozisyonlardan hazırlanmış serbest filmlerin termal özellikleri azot ve hava atmosferlerinde TGA ile incelendi. Elde edilen sonuçlardan epoksi akrilat reçinesine sol-jel ilavesiyle yüksek sıcaklıklardaki dayanımının artırıldığı gözlenmiştir. % B/Si içeriğinin artmasıyla başlangıçtaki sıcaklıklar önemli derecede değişiklik göstermiyor fakat termogravimetrik analizler, % B/Si içeriğinin artmasıyla son ağırlık kaybı sıcaklığının daha yüksek değerlerde değiştiğini görülmüştür. Teorik olarak hesaplanan % B/Si içeriğinin artmasına bağlı olarak TGA sonuçlarından elde edilen kül miktarlarındaki artış da termooksidatif

kararlılığın arttığı göstermiştir.

Bor içeren hibrit malzemelerin morfolojisi SEM ile incelenerek, Si-O-B yapısının varlığı gözlemlenmiş, inorganik kısmın belirli bölgelerde topaklandığı görülmüştür.

UV ışınları ile sertleştirilmiş serbest filmlerde ve kaplanmış polikarbonat ve pleksiglas test plakaları üzerine yapılan testlerden, geliştirilen sol-jel içeren kaplama malzemelerinin pleksiglas ve polikarbonat gibi üstün optik özellikleri olan malzemelerin yüzey özelliklerini dış etkilere koruduğu ve kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği ve özellikle nötron tutma özelliğinden dolayı radyoaktif uygulama alanlarında muhtemel koruyucu kalkan (bariyer) olarak özel kullanım potansiyeline sahiptir.

İLGİLİ KAYNAKLAR

- [1] <http://www.etiholding.gov.tr> (Ocak 2008).
- [2] <http://www.maden.org.tr/yeni3/yayinlar/raporlar/borraporu.htm> (Ocak 2008).
- [3] <http://minerals.usgs.gov>. (Ocak 2008).
- [4] www.mta.gov.tr (Ocak 2008).
- [5] www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp (Ocak 2008).
- [6] www.maden.org.tr/resimler/ekler (Ocak 2008).
- [7] Saka, S.: Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. (1996), 1-49.
- [8] Hench, L.L.; West, J.K., Chem. Rev. **1990**, 90, 35- 40.
- [9] Lev, O. et al. Analytical Chemistry. **1995**, 67(1), 22A- 30A.
- [10] Özler, F.B.: "Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu"; *Yüksek Lisans Tezi*; İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2007) 4.
- [11] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol- Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, **1990**).
- [12] K. D. Keefer, in: *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearson, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, **1990**) pp. 227- 240.
- [13] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.: "*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*"; Academic Press, New York, USA, (1990).
- [14] Kızılkaya, C.: "Sol-Jel Tekniğiyle Pleksiglas Üzerine Sikloalifatik Epoksi Akrilat Kaplama"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; İstanbul, Türkiye, (2006) 4.
- [15] S.Sakka; " *Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future*"; Am. Ceram. Soc. Bull; 64[11] (1985) 1463-66.
- [16] Mehrdad Keshmiri; " *Composite Sol-Gel Process for Photocatalytic Titanium*

- Dioxide*"; PhD Thesis; The University of British Columbia **(2004)**.
- [17] Günay, V., Seramik Üretiminde Sol-Jel Yöntemi, *Metallurji Dergisi*, 82, 47-48.
- [18] Mukherjee, S.P., Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes in: Klein, L.C., Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, U.S.A. pp. 247-258. **(1988)**.
- [19] Tarar, S.S., Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(1993)**.
- [20] Livage, J.: "Sol-Gel Processes"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; 2 **(1997)** 132-138.
- [21] Mukherjee, S.P., Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, 477-488. **(1980)**.
- [22] Zanyld, J., Processing of Gel Glasses in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J., Academic Press, New York, pp. 209-249. **(1984)**.
- [23] Thomas, L.M., Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process in: Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Klein, L.C., Noyes Publications, U.S.A. pp. 2-15. **(1988)**.
- [24] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, **(1990)**).
- [25] Günay, V., *Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass Ceramic Matrix Composites*, PhD Thesis, University of Sheffield. **(1990)**.
- [26] Türünç, O.: "Poliüretan/Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2007)**
- [27] Yoldaş, B.E., Technological Significance of Sol-Gel Process and Process - Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings, *Journal of Sol-Gel Science & Technology*, 1, 65-77. **(1993)**.
- [28] Rabinovich, E.M., Sol-Gel Processing-General Principles in Sol-Gel Optics Processing and Applications, Klein, L.C., Kluwer Academic Publishers, London, pp. I-37. **(1994)**.
- [29] Gültekin, M., Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(1997)**.
- [30] Saka, S.: *Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding* 85, *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and*

- Modern Application*, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. **(1996)**, 1-49.
- [31] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57,371 388. **(1983)**.
- [32] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels, Chemical Basis and Technical ApplicatioD, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 63,237241. **(1984)**.
- [33] Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(1993)**. Tarar, S.S., Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans*.
- [34] Linus Pauling; General Chemistry; Dover Publications.Inc; New York; copyrighting 1947, 1950, 1970.
- [35] H.L. Allcock, H.L.: *Adv. Mater.* 6. **(1994)** 106.
- [36] Haas, K. H.; Walter, H.: "Synthesis, Properties And Applications Of Inorganic-Organic Copolymers (ORMOCER(R)s)"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; 4 **(1999)** 571-580.
- [37] Haas K-H.; H. Wolter.: *Curr Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 **(1999)** 571.
- [38] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, **(1990)**).
- [39] www.microresist.de (Şubat 2008).
- [40] Kurt Jordens; Hybrid Inorganic- Organic Materials: Novel Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol- Gel Coating for Metals, and Epoxy- Clay Nanocomposites; PhD Thesis ; Blacksburg, Virginia; 1999.
- [41] Wen J.; Wilkes G.L.: *Chem. Mater.* 8. **(1996)**1667.
- [42] [www. isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/e22-23.pdf](http://www.isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/e22-23.pdf). (Nisan 2007).
- [43] http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere_e/o3_1_1.html (Ocak 2008).
- [44] Pappas S.P.: “*UV Curing Science and Technology*”, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, **(1978)**.
- [45] Holman, R.; Oldring, P.; “*UV& EB curing formulation for printing inks, coatings and paintings*”, London **(1998)**.
- [46] Gündüz, T.; *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye, **(1997)**.
- [47] Cho, J.; Kim, E.; Kim, H.K.; Hong, J.: “*An investigation of the surface properties and curing behaviour of photocurable cationic films photpsensitized by anthracene*” *Polymer Testing*, 21 **(2002)** 781.
- [48] Ranby, B.; Rabek, F.J.: “*Photodegradation Photooxidation and*

- Photostablization of Polymer*", John Wiley and Sons , London, **(1974)**
- [49] Vrancken A.: "*Radiation Curing in The Eighties*", J.Oil.Col. Chemical Assoc. No:5 **(1984)**, 118-116.
- [50] Mert, A.: "Akrilat Esaslı UV Işınlarıyla Sertleşebilen Reçinelerin Sol-Jel Tekniği İle Modifiye Edilerek Diş Dolgu Malzemesi Olarak Geliştirilmesi"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2006)** 12.
- [51] Seymour R.B., Carraher C.E.Jr., "*An introduction To Polymer Chemistry*", 5 Marcel Dekker Inc., 2nd Ed., New York.
- [52] Ledwith A., Sherrington D.C., "*Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*", Wiley, London, **(1974)**.
- [53] Sacks, M. , "UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives" Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152, **1982**.
- [54] Bongiovanni, R.; Montefusco, F.; Priola, A.; Macchioni, N.; Lazzeri, S.; Sozzi, L.; Ameduri, B.: "High Performance UV-Cured Coatings For Wood Protection"; *Progress in Organic Coatings*; 45 **(2002)** 359-363.
- [55] Kartal İ.; Çakır, M.; Boztoprak, Y.: "UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Teknolojisi"; *Plastik Ambalaj Dergisi*; 123, **(2007)**.
- [56] Sacks, M.: "UV Curing Of Coatings, Printing Inks And Adhesives"; *Process Economics Program*; Menlo Park, California, Report No.152 **(1982)**.
- [57] Fouassier, J. P.; Allonas, X.; Burget, D.: "Photopolymerization Reactions Under Visible Lights: Principle, Mechanisms And Examples Of Applications"; *Progress in Organic Coatings* ; 47 **(2003)** 16-36.
- [58] Decker, C.: "UV-Radiation Curing Chemistry"; *Pigment & Resin Technology*; 30 **(2001)** 278-286.
- [59] Kahraman, M.V.; Bayramoğlu, G.; Apohan, N.K.; Güngör, A.: "UV-Curable Methacrylated/Fumaric Acid Modified Epoxy As A Potential Support For Enzyme Immobilization"; *Reactive & Functional Polymers*; 67 **(2007)** 97-103
- [60] Crivello, J.V.: "UV And Electron Beam-Induced Cationic Polymerization"; *Beam Interactions with Materials & Atoms*; 151 **(1999)** 8-21.
- [61] Odian, G.: "*Principles of Polymerization*"; Fourth Edition; Wiley Interscience, New York, USA, **(2004)** 96.
- [62] O'Hara K.: "*Liquid Resin Systems for UV Curing- A Review*", J. Of Polym.

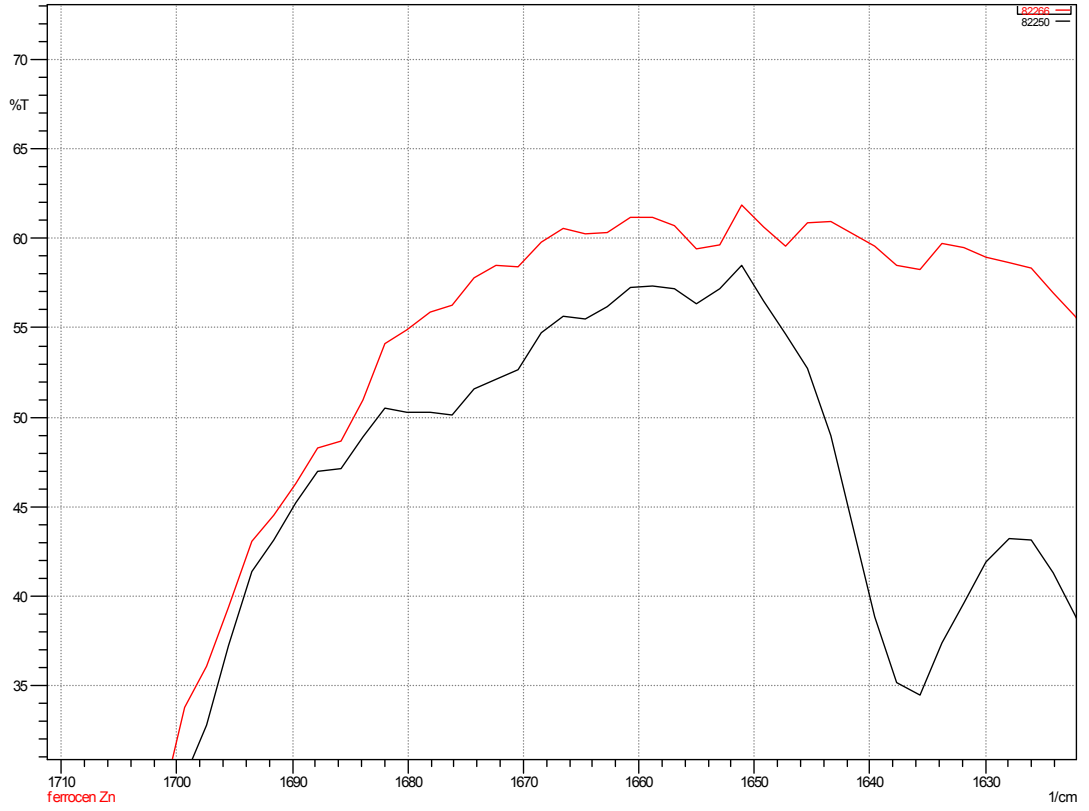
- Paint Color, 175, No.4141, **(1985)** 254-270.
- [63] Yano, S.; Kurita, K. ; Iwata, K. : “Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Tungsten Trioxide Hybrids” , Polymer, 44 **(2003)** 3515-3522.
- [64] Bratihwaite, M., Davidson, R.S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Sailm M., S., Wall, C.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paintings, Vol. IV, SITA Technology, England, **(1991)**.
- [65] Lacey, J.; Keough, A. H. , “ Radiation Curing”, T/C Publications, El Segundo, California, **1980**.
- [66] Scmidle C.S., “*Ultraviolet Curabe Flexible Coatings*” Journal of Coated Fabrics, 8, **(1978)** 10-20.
- [67] Pelgrims, J: Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the US, J. *Oil Chem. Assoc.*, **(1978)** 61, 114-118.
- [68] Grosset, A.M., Su, W: F.A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints, Ind, *Eng. Chem. Prod Res. Dev.*, 24/1, **(1985)**, 113-120.
- [69] Yıldız, E., Güngör, A, Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II, *Die Angrew. MacromaL. Chem.*, **(1994)**, 233, 533-45.
- [70] Saka, S.: *Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. **(1996)**, 1-49.
- [71] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57,371 388. **(1983)**.
- [72] Stowe, F.S.: Speciality Reactive Monomers for RC Coatings, Modern Paint and Coating, **(1983)**, 72/5, 43-47.
- [73] www.uvcuring.com/uvguide/chap3_2/chapter3_2.htm (Mart 2008).
- [74] Levine E., "Formulating Ultraviolet Curable Coatings", *Modern. Paint and Coatings*. 73, 8, **(1983)** 26-29.
- [75] www.pirintas.com.tr/MÜREKKEP%20VE%20LAKLAR.doc (Mart 2008).
- [76] www.pfonline.com/articles/040405.html (Mart 2008).
- [77] Mills, P.: "Robotic UV Curing For Automotive Exterior Applications: A Cost-Effective And Technically Viable Alternative For UV Curing"; *North American Automotive UV Consortium*; Strongsville, Ohio, USA, **(2005)**.

- [78] <http://www.rahm-roup.com> (Mart 2008).
- [79] http://www.uvcuring.com/uvguide/chap3_1/chapter3_1.htm (Eylül 2007).
- [80] Nalçacı, A.; Ulusoy, N.: "Farklı Polimerizasyon Zamanlarının Kondanse Edilebilir Kompozit Rezinlerin Yüzey Sertliği Üzerine Etkileri"; *Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*; 32(2) (2005) 79-84.
- [81] http://www.trl.com/services/materialtesting/paint_solvent.html (Ocak 2008).
- [82] http://www.karkimya.com.tr/urunler_test_sel_5.html (Ocak 2008).
- [83] Markgraf, D.A.: "Corona Treatment: An Overview"; *Enercon Industries Corporation*; 1-46.
- [84] www.signgraphic.com.tr/89/19.html (Mart 2008).
- [85] www.cdphe.state.co.us/ap/p2/PDF/chapter%206.pdf (Mart 2008).
- [86] Irwin, A.D.; Holmgren, J.S.; Zerda, T.W.; Jones, J.: "Spectroscopic Investigation Of Borosiloxane Bond Formation In The Sol-Gel Process"; *J. Of Non-Crystalline Solids*. 89 (1987) 191-205.
- [87] Alonso, R.P.; Soraru, G.D.: " Synthesis and Characterization Of Hybrid Borosiloxane Gels As Precursors For Si-B-O-C Fibers"; *J. Of Sol-Gel Science Technology* (2007) 43: 313-319.
- [88] Sommerdijk, A.J.M.; Van Eck, R.H.; Wright, J.D.: "Highly Defined Pore Size Distribution In Sol-Gel Silicate Glasses Induced by Incorporation Of An Oligomeric Siloxane" ; *Chem. Commun.* (1997) 159-160.

EKLER

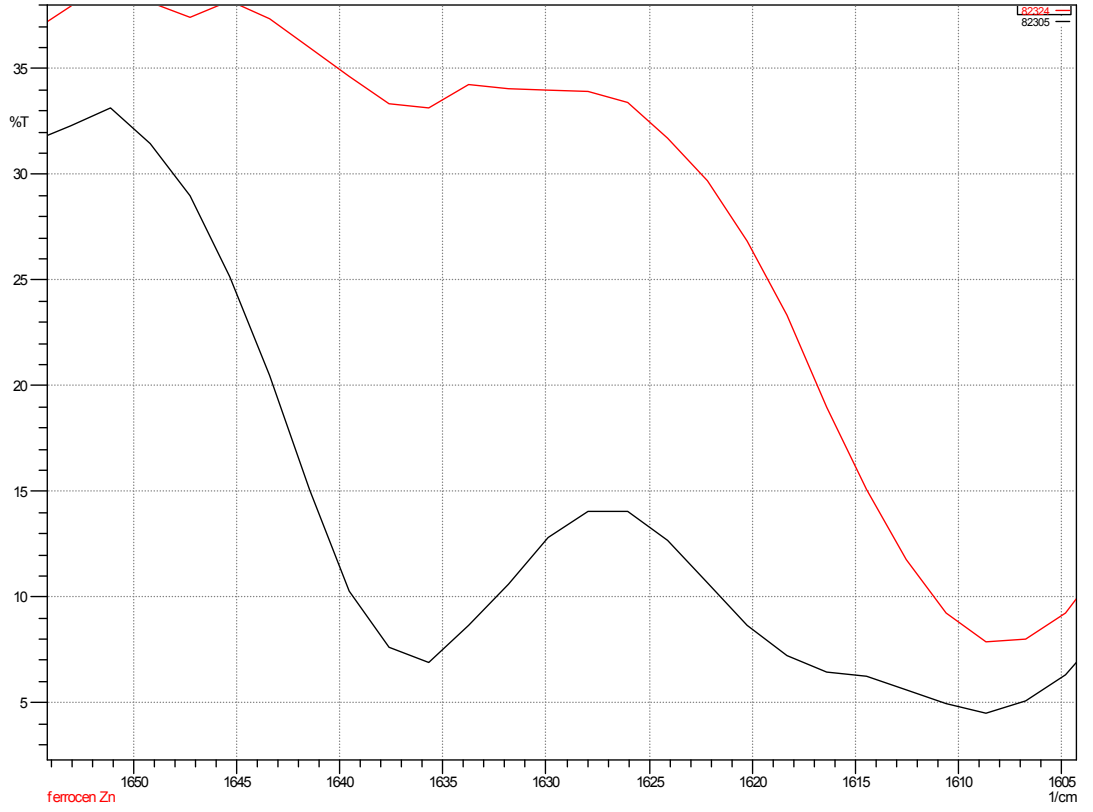
EK I - Şekil 1

RT-IR Grafiği F1



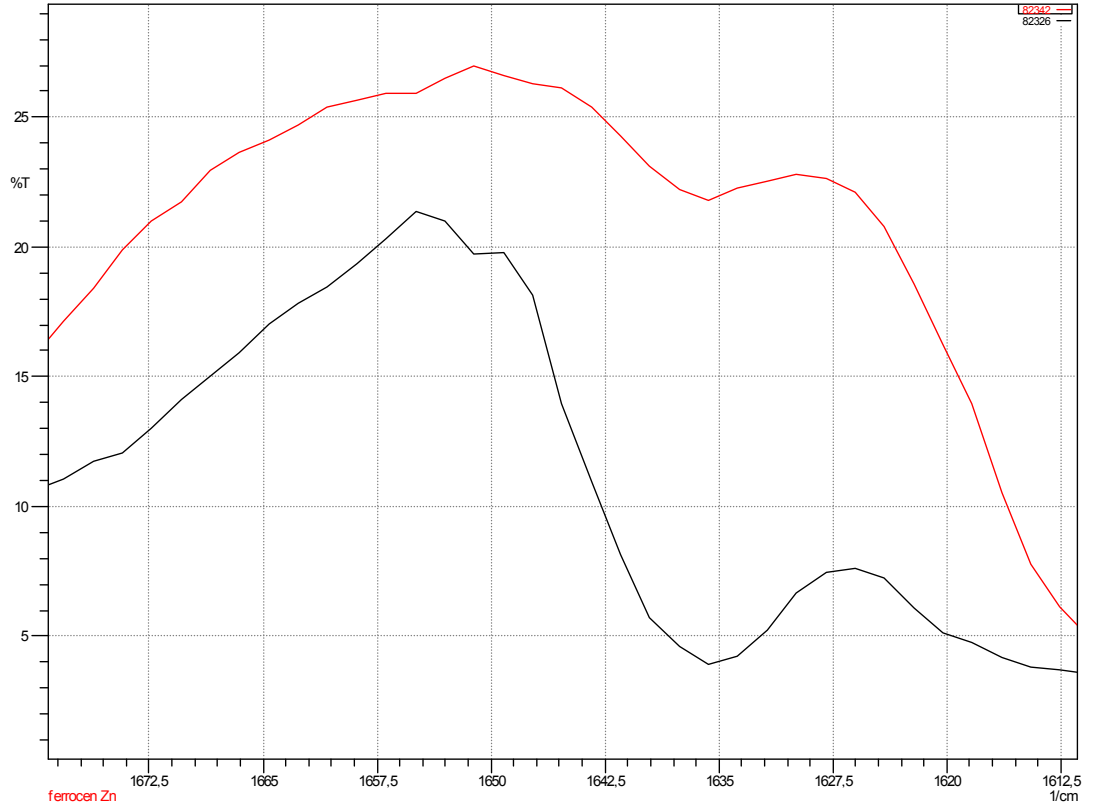
EK I - Şekil 2

RT-IR Grafiği F2



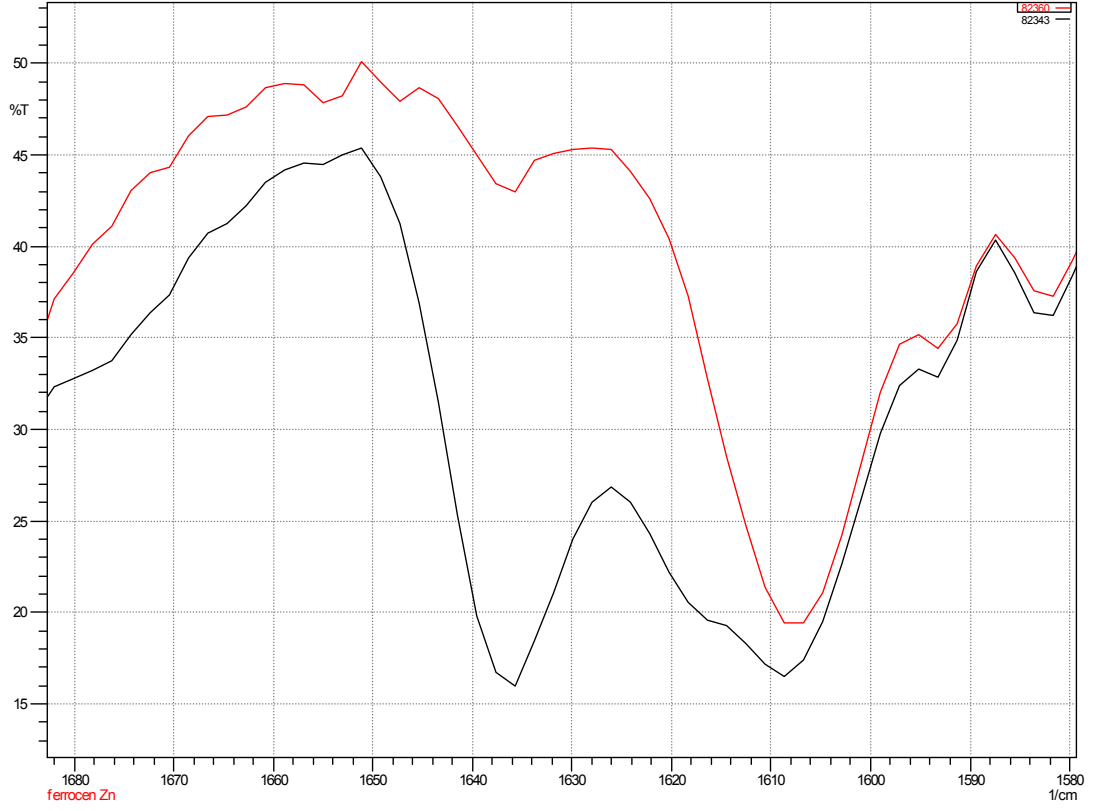
EK I - Şekil 3

RT-IR Grafiği F3



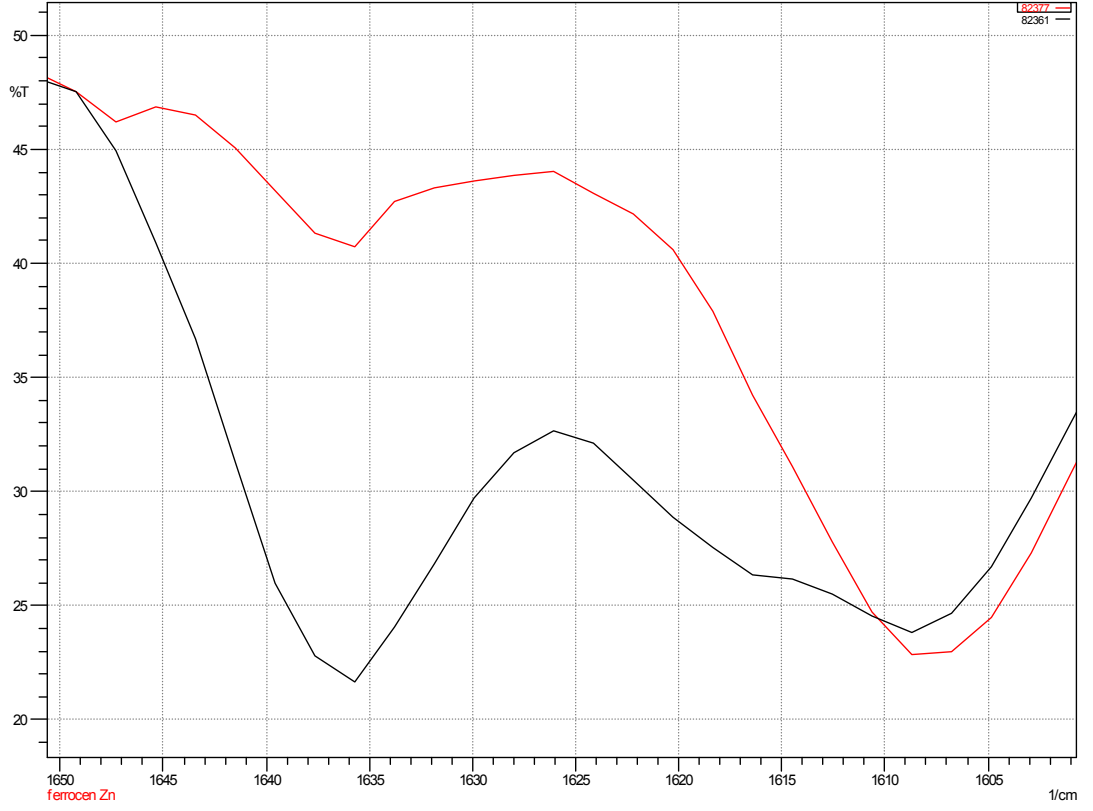
EK I - Şekil 4

RT-IR Grafiği F4



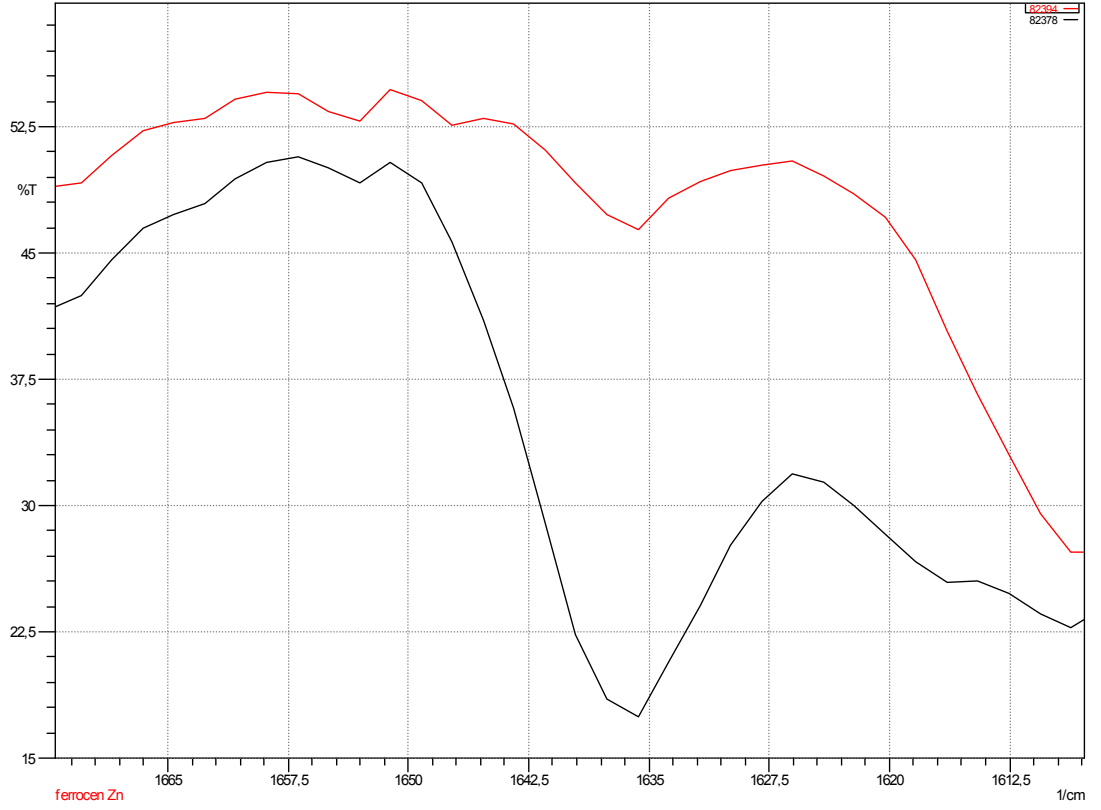
EK I - Şekil 5

RT-IR Grafiği F5



EK I - Şekil 6

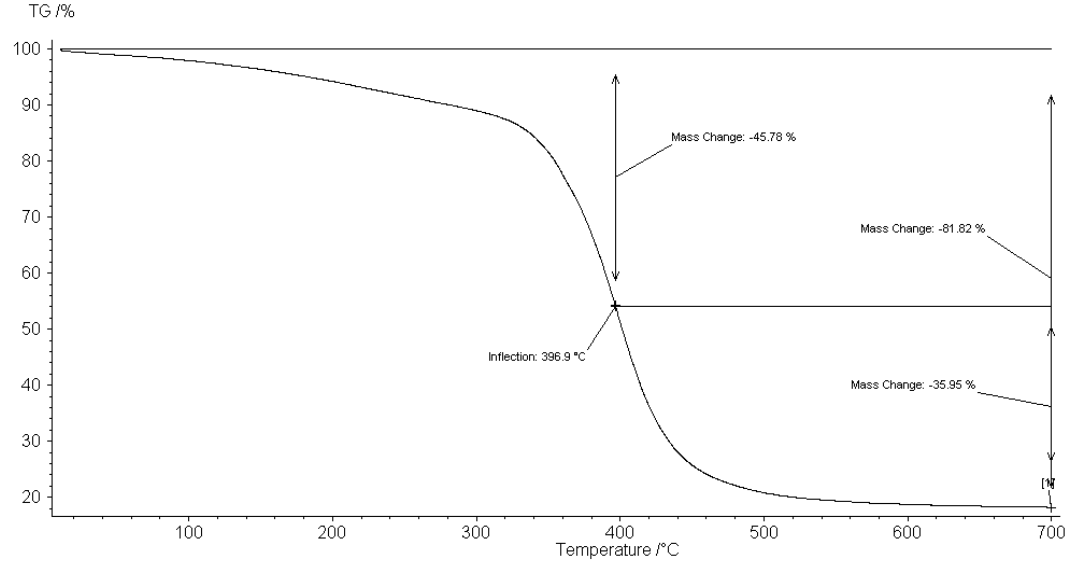
RT-IR Grafiği F6



EK II - Şekil 1

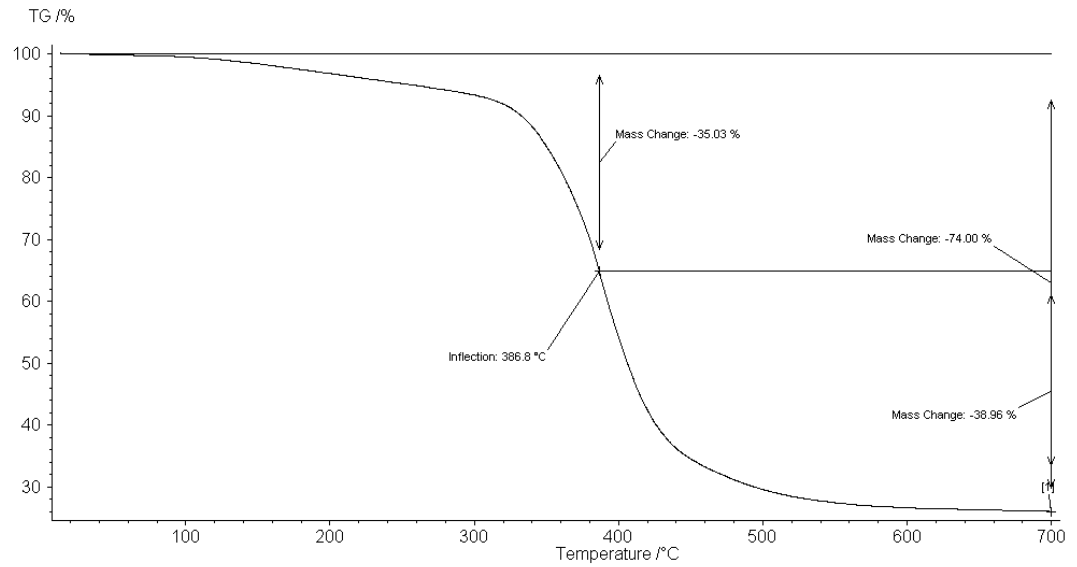
TGA Grafiği F1

Şekil IV.12.



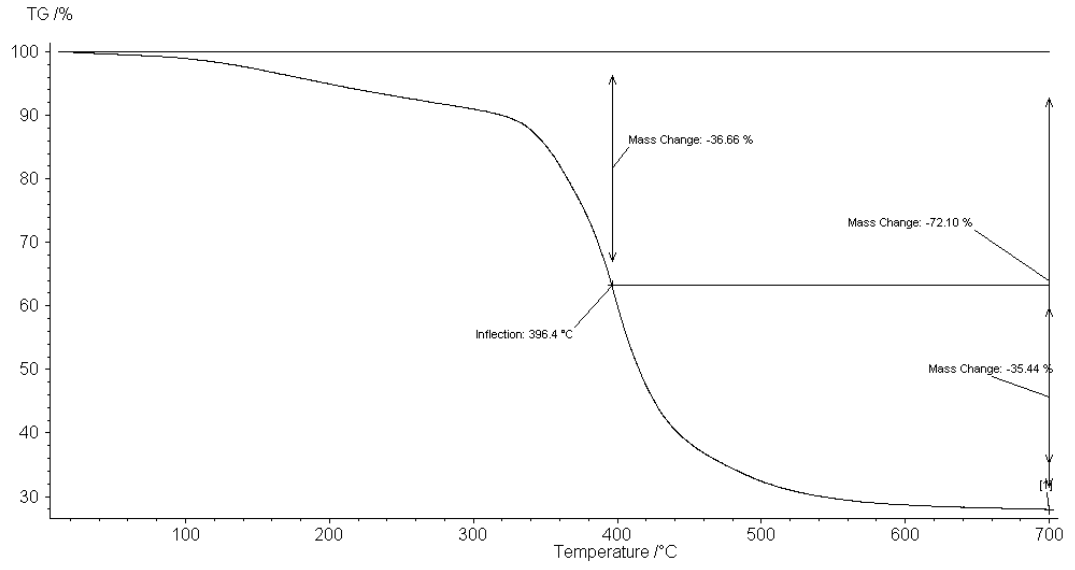
EK II - Şekil 2

TGA Grafiği F2



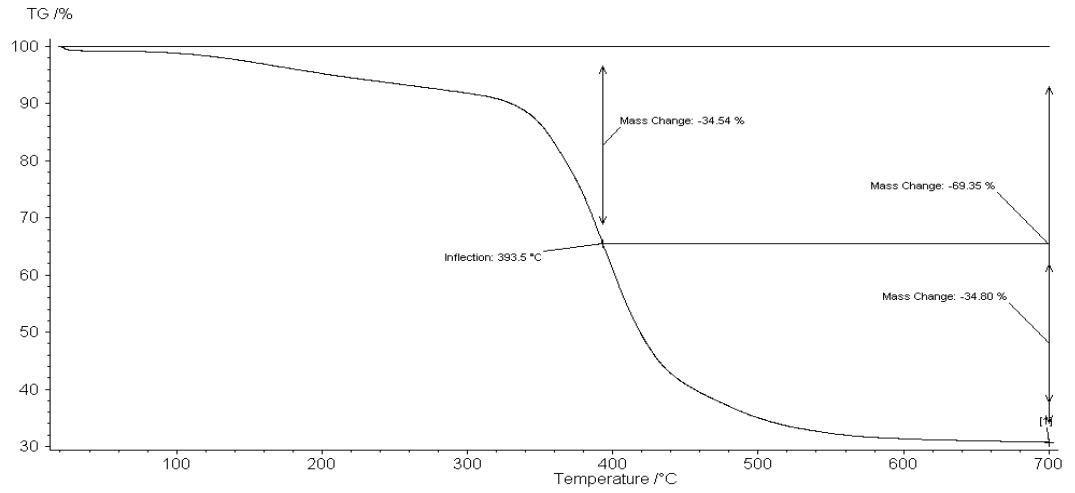
EK II - Şekil 3

TGA Grafiği F3



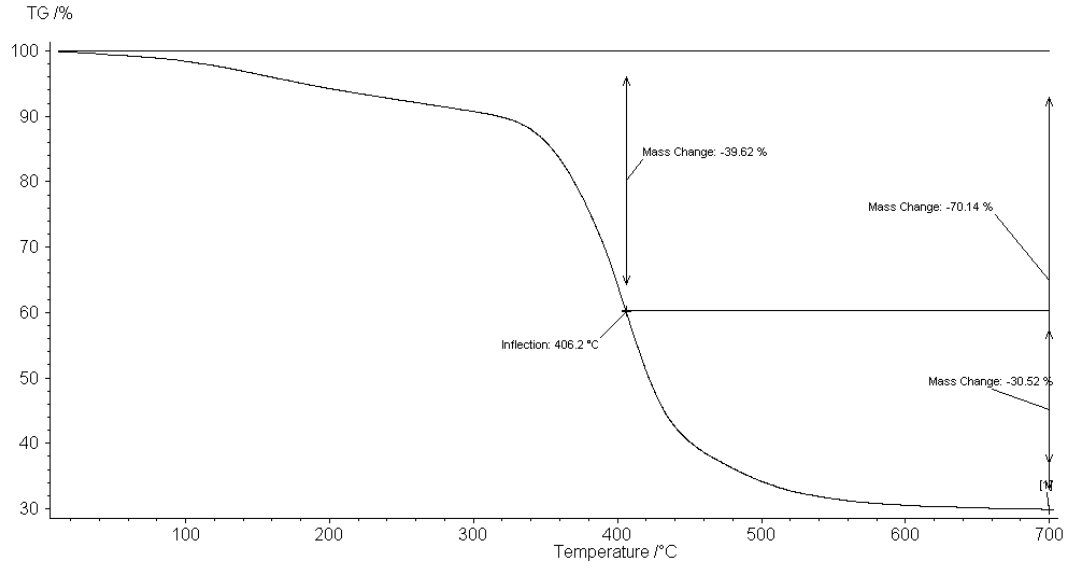
EK II - Şekil 4

TGA Grafiği F4



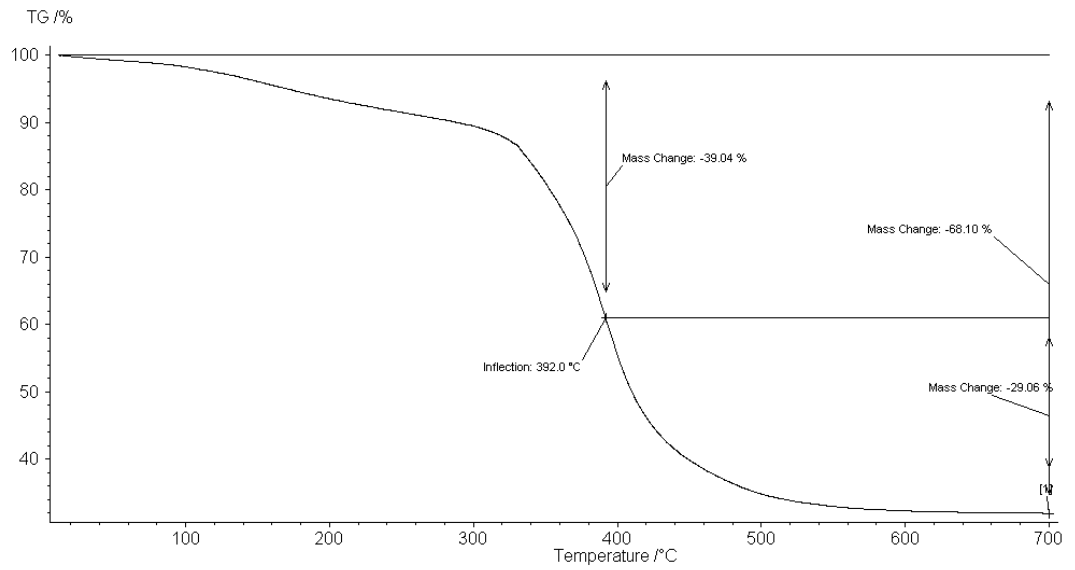
EK II - Şekil 5

TGA Grafiği F5



EK II - Şekil 6

TGA Grafiği F6



ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Lefkoşa’da dünyaya geldi. 2002 yılında Güzelyurt Türk Maarif Koleji’nden mezun olduktan sonra girdiği Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya Bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.