

T.C.

**MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN HİBRİT
KAPLAMALARIN TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasan GELMEZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİMDALI
METAL EĞİTİMİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR**

İSTANBUL 2012

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN HİBRİT
KAPLAMALARIN TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hasan GELMEZ
(522608006)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİMDALI
METAL EĞİTİMİ PROGRAMI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL 2012

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

Hasan GELMEZ'in **Uv Işınlarıyla Sertleşebilen Hibrit Kaplamaların Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi** başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.09.2012 tarih ve B.30.2.MAR.0.40.00/120183319 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Metal Eğitimi Anabilim Dalı Metal Eğitimi Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR (Marmara Üniversitesi)

1. Üye : Yrd. Doç. Dr. İlyas KARTAL (Marmara Üniversitesi)

2. Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan SAMUR (Marmara Üniversitesi)

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.09.2012

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05.11.2012 tarih ve 2012/25-02 sayılı kararı ile Hasan GELMEZ'in Metal Eğitimi Anabilim Dalı Metal Eğitimi Programında Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Meral ÜNAL



ÖNSÖZ

Bu çalışmada UV ışınlarıyla sertleşebilen hibrid kaplama malzeme formülasyonlarında, alkolsi silan bileşikleriyle modifiye edilmiş epoksi akrilat esaslı kaplama malzemesinin tribolojik özellikleri ve termal karakterizasyonu incelenmiştir.

Tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR başta olmak üzere tüm hocalarıma,

Özellikle çalışmanın polimer sentezinin yapılmasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam Yrd. Doç. Dr. İlyas KARTAL'a. Doç. Dr. Halil DEMİRER ve Yrd. Doç. Dr. Ramazan SAMURA'a da tez çalışmalarım esnasında yol gösterdikleri için, ayrıca tez arkadaşım Bilge Hilal ALKIŞ'a da çok teşekkür ederim.

Üniversite hayatım boyunca bana her zaman destek olan, benim bu günlere gelmemde en büyük katkısı olan bu günde olduğu gibi her konuda bana yardımcı olan aileme sonsuz teşekkür ederim. Son olarakta tez çalışmam esnasında bana sabırla katlanan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşime de çok teşekkür ediyorum.

Ekim 2012

Hasan GELMEZ

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
SEMBOLLER.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİLLER.....	xiii
TABLolar.....	xvi
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
I.1 GİRİŞ.....	1
I.2 AMAÇ.....	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	4
II.1 TRİBOLOJİ.....	4
II.1.1 Sürtünme.....	4
II.1.1.1. Kuru Sürtünme.....	5
II.1.1.2. Sınır Sürtünmesi	5
II.1.1.3. Yuvarlanma Sürtünmesi	5
II.1.1.4. Kayma Sürtünmesi.....	6
II.1.2 Aşınma	7
II.1.2.1 Aşınma Mekanizmaları.....	8
II.1.2.1.1. Adhezyon (Yapışma) Aşınması.....	9
II.1.2.1.2. Abrasiv Aşınma.....	12
II.1.2.1.3. Erozyon Aşınması.....	13
II.1.2.1.4. Yorulma (Fatigue) Aşınması.....	14
II.1.2.1.5. Kavitasyon Aşınması.....	16
II.1.3 Yağlama	16
II.1.3.1 Yağlayıcılar	16

II.1.3.1.1 Katı Yağlayıcılar	17
II.1.3.1.2 Sıvı Yağlayıcılar	17
II.1.3.1.3 Gresler	17
II.2 POLİMERLERİN TRİBOLOJİSİ.....	17
II.2.1 Adezyon.....	18
II.2.1.1 Adezyon Bağları, Oluşum Ve Bozulmaları	18
II.2.1.2 Plastik Malzemelerin Aşınma Davranışları	19
II.2.1.3 Polimer Sürtünmelerinin Deformasyon Bileşeni	20
II.2.1.4 Yükleminin Sürtünme Üzerindeki Etkisi	21
II.2.1.5 Kayma Hızının Sürtünme Üzerindeki Etkisi	23
II.2.1.6 Sıcaklığın Sürtünme Üzerindeki Etkisi	24
II.2.2 Polimerlerin Yıpranması	25
II.2.2.1 Yıpranma Şekilleri	25
II.2.2.2 Aşındırıcı Yıpranma	26
II.2.2.3 Adezyon Yıpranması ve Sürtünme Transferi	26
II.2.2.4 Yorgunluk Yıpranması	28
II.2.2.5 Abrasiv Aşınma Teorisi	28
II.2.2.6 Yorulma Aşınması Teorisi	30
II.3 HİBRİT KAPLAMALAR.....	30
II.3.1 Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrid Malzemeler	33
II.3.1.1. İnorganik – Organik Polimerler	33
II.3.1.2. Organik – İnorganik Polimerler	35
II.3.2 Hibrid Kaplamaların Temel Özellikleri	37
II.3.3 Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri	39
II.3.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme	39
II.3.3.2. Termal Yolla Sertleştirme	39
II.3.3.3. Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme	39
II.4 UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN KAPLAMALAR.....	40
II.4.1 UV Lambaları	43
II.4.2 Güvenlik	46
II.4.3 Fotokimyasal Polimerizasyon Reaksiyonları	46
II.4.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	46
II.4.3.2. Katyonik Polimerizasyon	47
II.4.4 UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemin Bileşenleri	49

II.4.4.1	Reaktif Oligomerler	49
II.4.4.1.1.	Epoksi Oligomerler	49
II.4.4.1.2.	Tiyol-dien Oligomerler	50
II.4.4.1.3.	Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler...	50
II.4.4.1.4.	Akrilat Oligomerler	50
II.4.4.2	Reaktif Çözücüler	51
II.4.4.3	Fotobaşlatıcılar	52
II.4.5	UV Işınlarıyla Sertleşen Kaplamaların Kullanım Alanları	53
II.4.6	UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları	57
II.4.7	UV Kaplamaların Geleceği	57
II.5	FLOR İÇEREN KAPLAMALAR	59
II.5.1	Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları	60
II.6	SOL-JEL YÖNTEMİ	60
II.6.1	Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri	61
II.6.1.1.	Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler	62
II.6.1.2.	Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler	63
II.6.2	Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler	63
II.6.3	Sol-Jel Oluşumu	64
II.6.3.1.	Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları	64
II.6.3.2.	Jelleşme	65
II.6.4	Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri	66
II.6.5	Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları	67
BÖLÜM III.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	68
III.1	KULLANILAN KİMYASALLAR	68
III.2	KULLANILAN CİHAZ VE MATERYALLER	73
III.3	SİLAN İLE SONLANMIŞ ÜRETANIN SENTEZ	76
III.3.1	Hidroliz ve Polikondenzasyon Reaksiyonları	78
III.4.	YAPILAN TESTLER	81
III.4.1.	Parlaklık Testi	81
III.4.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	81
III.4.3.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	82
III.4.4.	FT-IR Spektroskopisi Yöntemi	83
III. 4.5.	Çekme Deneyi	83

III. 4.6. Taber Aşınma Testi	84
III. 4.7. Lekelenme Testi	84
III. 4.8. Cross Cut (Çapraz Kesme)	85
III.4.9. Metil Etil Keton Ovma Testi (MEK Rubbing)	85
III. 4.10. Kalem Sertlik Testi	86
III.4.11. Aşınma Testi	86
III.4.12. Shoxlet Testi	86
BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	88
IV.1 PARLAKLIK.....	88
IV.2 CROOS-CUT TAPE ADEZYON.....	88
IV.3 KALEM SERTLİK TESTİ.....	88
IV.4 METİL ETİL KETON (MEK) İLE OVMA TESTİ.....	89
IV.5 KİRLLENME TESTİ.....	89
IV.6 TABER AŞINMA TESTİ.....	90
IV.7 FT-IR ANALİZİ.....	90
IV.8 AŞINMA TESTİ.....	91
IV.9 SHOXLET TESTİ.....	94
IV.10 TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ TESTİ.....	95
IV.11 ÇEKME DENEYİ	96
IV.12 SEM ANALİZİ	97
IV.13 DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC)	98
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101

ÖZET

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN HİBRİT KAPLAMALARIN TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, sol-jel tekniği ile UV ışınlarıyla sertleşebilen flor içeren organik-inorganik hibrid kaplamalar hazırlanmıştır. Sol-jel, organik-inorganik hibrid esaslı kaplama malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kaplama uygulamalarında flor içeren monomer ve oligomerlerin kullanımı son yıllarda yaygınlaşmıştır. Florun yapıya sağladığı hidrofobluk, atmosfer direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüzeyde kir ve su tutmama, çok iyi derecede kimyasal ve termal kararlılık, düşük reaktif indeksi gibi karakteristik özelliklerinden dolayı kaplamalarda cazip hale gelmiştir. Bu çalışmada da epoksi akrilat bazlı, flor içeren silanlı inorganik yapı ilave edilerek modifiye edilmiştir. Organik yapı içerisine %2,5, %5, %7,5, %10, %15 ve %20 oranında inorganik yapı ilave edilmiştir.

Bölüm II’de triboloji, polimerlerin tribolojisi, UV ile sertleşen hibrid kaplamalar, flor içeren kaplamalar, sol-jel yöntemi ve hibrid kaplamalar hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm III’te yapılan çalışmanın deneysel kısmı, kullanılan kimyasallar, yapılan testler, hazırlanan formülasyon, materyaller ve cihazlar hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Hibrid kaplamalar gerilme-uzama, aşınma, çapraz kesme, lekelenme, parlaklık, sertlik gibi farklı özellikleriyle karakterize edildi. Ayrıca elde edilen serbest filmin termal karakterizasyonu DSC ile karakterize edilip filmin kırık yüzeyleri SEM ile incelenerek ve yapı hakkında bilgi sağlanmıştır. Bölüm IV’te yapılan testlerin sonuçları bölüm II’de verilen bilgiler ışığında ayrıntılı olarak yorumlanmıştır.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF HYBRID COATINGS WHICH CAN BE HARDENABLE WITH UV BEAMS

In this study UV-curable fluorinated organic-inorganic hybrid coatings were prepared by sol-gel technique. Sol-gel is a widely used method for the preparation of organic-inorganic hybrid based coating materials. Use of monomers and oligomers including fluorine for coating applications became widespread in recent years. Hydrophobic, atmosphere resistance, low friction coefficient provided by fluorine for the structure became attractive for coatings with thanks to its characteristics such as not accumulating dust and water over the surface, good level of chemical and thermal stability and low reactive index. In this study it was modified by adding inorganic structure with silane including fluorine inside epoxy acrylate based. Inorganic structure of 2,5% - 5 % - 7,5% -10% -15% and 20% was added inside the organic structure.

Information was given in Part II about tribology, Tribology of polymers, including fluorine coatings, The UV curable hybrid coating materials, polymerization with the effect of light, sol-gel management and hybrid coatings.

Detailed information was given about the experimental portion of studies conducted in Part III, tests done, formulation prepared, chemicals used and materials and devices. The hybrid coatings were characterized by the analysis of various properties such as hardness, brilliance, dirtiness, cross cut, abrasion, and stress-strain. Moreover the thermal characterization of the obtained free film was characterized with DSC and also fractured surfaces of film was characterized with SEM thus information was obtained about the structure. The results of tests being conducted in Part IV have been assessed in details in light of information provided under Part II.

SEMBOLLER

π	: Pi
γ	: Lamda
m	:Metre
N	:Newtton
μ	:Mikron
g	:Gram
cm	:Santimetre
$^{\circ}\text{C}$	:Santgrat
C=C	: Karbon grubu
C=O	: Karbonil grubu
λ	: Dalga boyu
F_s	: Sürtünme kuvveti
F_N	: Normal kuvvet

KISALTMALAR

MEMO	: Metakrioiloksil propil trimetoksisilan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEOS	: Tetraetoksisilan
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMOS	: Tetrametoksisilan
UV	: Ultraviyole
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ICPTMS	:3-İzosiyanatpropiltrimetoksi Silan
MEK	:Metil Etil Keton

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil II.1. Aşınmayı Oluşturan Unsurlar	7
Şekil II.2. Dört Esas Aşınma Mekanizmasının Şematik Olarak Gösterilmesi	8
Şekil II.3. Adhezyon Aşınması;1	9
Şekil II.4. Adhezyon Aşınması;2	10
Şekil II.5. Malzemenin Temas Eden Yüzeyleri	10
Şekil II.6. Adhesiv Aşınmanın Oluştuğu Tribolojik Sistemler	11
Şekil II.7. Abrasiv Aşınmanın Oluşturduğu Tribolojik Sistemler	13
Şekil II.8. Erozyon Aşınması	14
Şekil II.9. Küçük Temas Yüzeyi Sonucu Oluşan Hertz Basınçları	14
Şekil II.10. Uzun Ömürlü Yüzey Yorulmasında Çatlağın Oluşumu ve İlerlemesi ...	15
Şekil II.11. Uzun Ömürlü Yüzey Yorulması Aşınmasının Oluştuğu Tribolojik Sistemler	15
Şekil II.12. Bir Dişli Kutusu Ve Dişli Çarklarının Yağlanması	16
Şekil II.13. Hibrid Malzemelere Uygulanan Etkileşimler ve Kuvvetleri	30
Şekil II.14. Silikon Esaslı Sol-Jel Prosesinde Organik Olarak Fonksiyonelleşmiş Trialkoksisilanların Rolü	32
Şekil II.15. Hibrid Malzemelerin Farklı Türleri	33
Şekil II.16. Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulana (Si-O-Si) İnorganik İskeleti	34
Şekil II.17. Hibrid Malzemelerin Organik Kısımının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması	35
Şekil II.18. Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Örnek Bir Mekanizma	36
Şekil II.19. Hibrid İnorganik - Organik Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Bunları Hazırlamak İçin Kullanılan Metal Alkoksit (Öncül) Tipleri	37
Şekil II.20. UV ile Sertleşmiş Organik-İnorganik Hibrid Ağ Yapısı Modeli	38
Şekil II.21. UV ve Isı İle Sertleşebilen Yapıların Karşılaştırılması	40
Şekil II.22. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi	41
Şekil II.23. UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Sertleştirilmesi	43
Şekil II.24. UV Işınlığının Diğer Işınlar Arasındaki Yeri.....	45

Şekil II.25. UV Enerjisinin Kaplamanın Bazı Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	45
Şekil II.26. Fotokimyasal Reaksiyonun Başlama, Çoğalma ve Sonlanma Aşamaları	46
Şekil II.27. Serbest Radikal Tipi Bazı Foto başlatıcı Türleri.....	52
Şekil II.28. Katyonik Esaslı Foto başlatıcı Türleri.....	53
Şekil II.29. Otomotiv Endüstrisinde UV Işınlarıyla Sertleşebilen Robotik Kaplama Uygulaması	55
Şekil II.30. Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü.....	61
Şekil II.31. Modifiye Sol-Jel Partikülünün Şematik Görüntüsü.....	62
Şekil II.32. Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü.....	62
Şekil II.33. Sol-Jel Sisteminde Gerçekleşen Hidrolitik Polikondenzasyon Reaksiyonları	63
Şekil II.34. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Katalizörler.....	64
Şekil II.35. Jel-Silika Cam Prosesi Aşamaları.....	65
Şekil II.36. Sol-jel Yönteminin İnce Film Hazırlama Yöntemleri Arasındaki Yeri	66
Şekil III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp.....	73
Şekil III.2. Glossmetre	74
Şekil III.3. Taber Aşınma Cihazı	74
Şekil III.4. Çapraz –Kesme Test Aleti	74
Şekil III.5. MarSurf PS1 Model Profilometre	75
Şekil III.6. Oligomer Sentez Düzeneği	76
Şekil III.7. Silan ile Sonlanmış Üretanın Sentez Aşaması (İnorganik Kısım).....	77
Şekil III.8. Organik Kısım	78
Şekil III.9. Hazırlanan Hibrid Formülasyon Polimerizasyonu	79
Şekil III.10. Hazırlanan Organik-İnorganik Hibrit Film Formülasyonu.....	80
Şekil III.11. Gerilme - % Uzama Grafiği	83
Şekil III.12. Çapraz Kesilmiş Kaplamalarda (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri.....	85
Şekil III.13. Shoxlet Düzeneği.....	87
Şekil IV.1. Silan ile Sonlanmış Üretanın FT-IR Spektrumu.....	91
Şekil IV.2. Sürtünme Katsayısı ve İçerik Grafiği.....	92
Şekil IV.3. Relatif Aşınma Direnci ve İçerik Grafiği.....	92
Şekil IV.4. Tüm Numunelerin Sürtünme Katsayısı Grafiği.....	92
Şekil IV.5. %0 Mahr Yüzey Profili.....	93

Şekil IV.6. %2,5 Mahr Yüzey Profili.....	93
Şekil IV.7. %5 Mahr Yüzey Profili.....	93
Şekil IV.8. %7,5 Mahr Yüzey Profili.....	94
Şekil IV.9. %10 Mahr Yüzey Profili.....	94
Şekil IV.10. %15 Mahr Yüzey Profili.....	94
Şekil IV.11. %20 Mahr Yüzey Profili.....	94
Şekil IV.12. Numune Yüzeylerinde Ölçülen Temas Açısı Görüntüleri	95
Şekil IV.13. %10 ve %20 Oranlı Hibrid Kaplama Numunelerin SEM Görüntüleri.....	97
Şekil IV.14. Hazırlanan Hibrid Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları	98

TABLÖLAR

SAYFA NO

Tablo II.1. Sürtünme Üzerindeki Yükün Etki Katsayısı.....	22
Tablo II.2. Kayma Hızının Sürtünme Üzerindeki Etkisi.....	23
Tablo II.3. Sıcaklığın Sürtünme Katsayısı Üzerindeki Etkisi.....	25
Tablo II.4. Hibrid Malzemelerin Kompozisyon ve Yapısının Farklı Olasılıkları.....	31
Tablo II.5. Plastikler İçin Kaplama Türlerinin Karşılaştırılması.....	42
Tablo II.6. Radikalik Ve Katyonik Esaslı Formülasyonların Karşılaştırılması.....	48
Tablo II.7. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri.....	49
Tablo II.8. Reaktif Oligomerlerin Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	51
Tablo II.9. Baskı Üstü Şeffaf Vernik Üretim Sisteminin Yatırım Maliyeti.....	56
Tablo III.1. Hibrit Kaplama Formülasyonların İçeriği	81
Tablo IV.1. Parlaklık Ölçüm Sonuçları.....	88
Tablo IV.2. Cross-Cut Ölçü Sonuçları.....	88
Tablo IV.3 Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri.....	89
Tablo IV.4. Çelik Levhaların Lekelenme Test Sonuçları.....	89
Tablo IV.5. Çelik Levha Üzerindeki Kaplamaların Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı	90
Tablo IV.6. Shoxlet Reaksiyon Oranları.....	95
Tablo IV.7. Numune Yüzeylerinde Ölçülen Temas Açıları	96
Tablo IV.8. Gerilme-Uzama Analizi	96
Tablo IV.9. Hazırlanan Hibrid Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları	98

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. GİRİŞ

1970’li yıllarda uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlar neticesinde ortaya çıkan sağlık, enerji ve çevre sorunlarından dolayı sağlık kuruluşları ve çevre örgütleri, içerisinde organik yapıların olmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünlerini geliştirmeleri için kaplama endüstrisine büyük baskılar yapmıştır. Bu baskılar neticesinde kaplama endüstrisinde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yeni kaplama tekniklerinin doğmasına yol açmıştır. Bu tekniklerin başında UV ışınları ile sertleştirme tekniği gelmektedir. Çevre ve sağlık açısından herhangi bir tehdit oluşturmaması, bu tekniğin gelişmesine sebep olan en önemli faktördür. Bu teknik gerek koruyucu gerekse dekoratif amaçlı kaplamaların hazırlanmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Günümüz nanoteknolojisinin geldiği nokta bu alanda yapılan yoğun çalışmaların bir sonucudur. Bu teknolojinin polimer teknolojisi ile kesişimi nanometrik boyutlardaki inorganik partiküllerin organik polimerlerle birlikte kullanılması şeklinde olmaktadır. Günümüzde organik / inorganik nanokompozitler, sol-jel tekniği ile inorganik nanopartiküllerin kovalent bağlarla organik yapıya bağlanması ile elde edilmektedirler. Bu şekilde organik polimerin; esneklik, tokluk, dielektrik gibi özellikleri ile inorganik malzemenin; yüksek termal dayanım, sağlamlık, sertlik, yüksek refraktif indeksi gibi özelliklerinin bir kombinasyonu tek bir malzemede toplanmakta ve bu malzeme düşük termal büzülme, mekanik darbelere karşı üstün dayanım, düşük gaz geçirgenliği ve iyi optik özellikler sergilemektedir [1].

Nanomalzeme ile yapılandırılmış polimerler yani; diğer bir ifadeyle organik-inorganik nanokompozit hibrit malzemeler, bu sayılan, geliştirilebilir pek çok özelliği ile son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Ayrıca bu malzemeler UV ışınlarıyla kürlenme ile birleştiği zaman çok güçlü ve dayanıklı filmler elde edilmektedir [2].

Hızlı kürlenme ve çizilme direnci, düşük solvent emisyonu ve m kemm l proses kontrol imkanı UV teknolojisinin diğer avantajlarıdır. Çeşitli metal ve mineral oksitler (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , CO_2) kullanılarak nano yapılı UV k rlendirmeli filmler elde edilebilir. Bu oksitlerden, silika (SiO_2) içeren nanokompozitler kirliliğe karşı iyi direnç göstermelerinin yanı sıra gazlara ve neme karşı olağanüstü bariyer özellikleri sağlarlar. Bu yüzden silika içeren polimerik filmler kaplama uygulamalarında daha çok tercih edilmektedirler [3].

UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamaların düşük enerji maliyeti, % 100 katı madde içeriğine sahip olmaları, organik uçucu (solvent) içermemeleri ve  evre ve sağlık a ı ından olumsuz bir etkiye sahip olmamaları, kaliteli ürünler verebilmeleri, düşük yatırım ve üretim maliyetine sahip olmaları, di  ilikten yer d  emesine kadar geniş bir uygulama alanına sahip olmaları bu tür kaplamaları cazip hale getirmiştir. Birçok kaplama türlerinde termal olarak sertleştirme işlemi yapılmakta iken UV ışınlarıyla yapılan sertleşme tekniği alternatif olarak geliştirilmiştir. UV ışınlarıyla hazırlanan kaplama formülasyonlarında oligomerler (film oluşumu ve temel özellikler için), fotoba latıcılar, reaktif seyrelticiler, dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticisine bağlı olarak farklı viskozitelerde sıvı halde uygulanır. Yüzeye kaplama uygulandıktan sonra uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılır. Sertleşme serbest radikal veya katyonik mekanizma ile gerçekleşir. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır [4,5].

1.2. AMAÇ

Günümüzde kullanılan yüzey kaplamaları ya çevresel etkilerden korunmak amacıyla ya da dekorasyon amacıyla kullanılmaktadır. Bu kaplamalar organik veya inorganik kökenli olabilir. Organik kökenli kaplamaların yüzeye iyi yapışma, modifiye edilebilme, esneklik gibi iyi özellikleriyle beraber, dış etkenlere ve ısıya uzun süre dayanamama gibi dezavantajları, inorganik kökenli kaplamaların da yüksek ısı ve dış etkenlere m kemm l dayanımlarının yanında kırıl anlık ve görünüm gibi istenmeyen özellikleri bulunmaktadır. Organik veya inorganik kökenli kaplamalar sahip olduğu özellikleri ve kısıtlamaları bakımından birbirini tamamlayıcı niteliktedirler ancak her iki grubun kendine özgü kuvvetli ve zayıf yönleri mevcuttur.

Dolayısıyla tek bir kaplama türü her koşula uygun değildir. Son yıllarda hibrit malzemeler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır [6].

Hazırlanan hibrit kaplamalar endüstride yaygın bir şekilde kullanılan paslanmaz çelik levhaların kullanımını sınırlayan parmak izi ve leke belli olma problemine çözümü amaçlamaktadır. Bu amaçla, UV ile sertleşebilen epoksi akrilat reçineleri çeşitli flor içeren monomerlerle modifiye ederek çizilmeye ve aşınmaya mukavemetli duruma getirilmesi amaçlanacaktır. UV ile sertleşen kaplama malzemesini paslanmaz çelik yüzeyine kapladığımızda kaplanan yüzeyin aşınmalara, çizilmelere, kimyasallara ve ısıya karşı daha dayanıklı hale gelmesi öngörülmektedir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. TRİBOLOJİ

Triboloji, sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalıdır. Triboloji sözcüğü eski Yunan dilindeki (tribo) sürtünme ile (logos) prensip veya mantık kelimelerinden türetilmiştir. Triboloji alanındaki araştırmalar başlıca üç gruba ayrılır. Bu araştırmalarda genellikle malzemelerin sürtünme katsayısının ve aşınma oranlarının belirlenmesi, sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen doğal mekanizmaların bulunması (atmosfer, yük miktarı, hız, vb.), sürtünmeyi ve aşınmayı azaltacak malzemelerin veya endüstriyel yağlarının bulunması gibi konuları içerir. Bazı durumlarda sürtünmenin azaltılması değil çoğaltılması da gerekebilir. Örneğin fren ve debriyaj malzemelerinin sürtünme katsayılarının yüksek olması tercih edilir [7]. Poliamid-6 (PA6) polimerik malzemeler yatak, dişli, aşınma plakaları, birleştirme parçaları, silindirler, yatak segmanları gibi parçaların yapımına uygun olup, çelik, bronz, pirinç, paslanmaz çelik yerine gereken durumlarda tercih edilir [8].

II.1.1. Sürtünme

Sürtünme teknikte, birbiriyle temasta olan ve birbirine göre izafi hareket yapan ya da yapma eğiliminde olan iki cismin harekete karşı gösterdikleri direnç olarak tarif edilir. İki cisim arasındaki izafi hareketi meydana getirmek isteyen kuvvete karşı, cisimlerin temas yüzeyleri arasında hareketi engelleyen ve sürtünme kuvveti olarak tanımlanan bir karşı kuvvet oluşur. Sürtünme kinematik olarak, kayma, yuvarlanma ve kayma ve yuvarlanma şeklinde olur. Birbirlerine temas eden yüzeyler arasında izafi hareket yoksa statik sürtünmeden söz edilir.

İzafi hareket iki cisim yüzeyleri arasında mevcutsa bu durumdaki sürtünmeye dinamik veya kinetik sürtünme denir. Sürtünme kuvveti sabit değildir ve sürtünme katsayısına bağlıdır ve bu katsayının değişimiyle, beraber değişir.

Sürtünme katsayısı statik sürtünme durumunda en büyük değerini alır. Dolayısıyla sürtünme kuvveti de izafi hareketin başlangıcından hemen önce en büyük değerini almış olur [7]. İzafi hareket yapan cisimlerin sözkonusu yüzeyleri arasına yağlayıcı bir madde konulup konulmaması açısında sürtünme, kuru sürtünme, sıvı sürtünme ve bu iki sürtünme türü arasında kalan yarı sıvı sürtünme olmak üzere üç durumda incelenir.

II.1.1.1. Kuru Sürtünme

Pratikte sürtünme denilince akla gelen bu sürtünmedir ve aşınma enerji kaybı ve sıcaklık yükselişi gibi olaylar bunun sonucunda oluşur. Buna göre teknikte sürtünme hem istenilen hem de istenilmeyen olaylar olarak ortaya çıkan Fren, kavrama, sürtünmeli çarklar gibi makine elemanlarında sürtünme istenilen bir olaydır. Bu gibi yerlerde sürtünme artırılır. Bunların dışında, bütün izafi hareket yapan yüzeylerde istenilmeyen bir olay olarak ortaya çıkan sürtünmenin azaltılması gerekir. Yük tatbik edilmeden önce temas halindeki tabii tabakalar arasında bir bağlantı oluşur. Yük uygulandıktan sonra tabakanın bir kısmı kopar ve buradaki küçük temas alanlarında metalde kaynama meydana gelir. İzafi hareket yapan yüzeylerde sürtünme metal kaynak bağlar ile tabii tabakalar arasındaki bağlantıların oluşturduğu dirençtir. Sürtünme kuvveti, hem kaynak bağlarını hem de bağlantıları koparan kuvvettir.

II.1.1.2. Sınır Sürtünmesi

Yüzeyler arasında bulunan herhangi bir yağlayıcı maddeye rağmen sıvı sürtünmesi hali oluşturulmadığı takdirde, sınır sürtünmesi hali ortaya çıkar. Pratikte en çok rastlanan bu sürtünme halinde sürtünme katsayısı genel olarak $0.03 \mu - 0.1 \mu$ arasında değişir. Yüzeyler arasında bir yağlayıcı madde konulması halinde yağlayıcı maddenin molekülleri, absorbe olayının sonucu olarak madensel yüzeylere düzgün ve muntazam bir şekilde yapışırlar.

II.1.1.3. Yuvarlanma Sürtünmesi

Yuvarlanma sürtünmesi, yuvarlanma hareketine karşı temas yüzeylerinde oluşan dirençtir. Teorik bakımdan tam rijit ve yüzeyi pürüzsüz olan tam silindirik veya küre şeklinde bir elemanın, rijit pürüzsüz bir düzlem üzerinde serbest yuvarlanmasında hiçbir sürtünme meydana gelmez.

Aslında bu tür elemanların temas yüzeylerinde elastik ve daha az olarak da plastik deformasyonlar oluşur. Temas yüzeyleri doğru veya nokta değil de alan şeklindedir.

Ayrıca hareket yönüne doğru temas alanında bir dalga meydana gelmektedir. Genellikle yuvarlanma, elastik deformasyon ve kaynamadan oluşan bir sürtünme olayı şeklindedir.

Sonuç olarak yuvarlanma sürtünmesinde sürtünme kuvveti normal kuvvetin çok küçük bir payıdır. Malzemeler arasındaki sürtünme olaylarını izah ve formüle etmek için tarihsel gelişim içerisinde birçok teori ileri sürülmüştür. İlk zamanlar, sürtünme katsayısının pürüzlerin eğim açısının tanjantı ile ilişkili olduğu düşünülmüş, daha sonraları sürtünmede, iki katı arasındaki moleküller çekim kuvvetinin de etkili olduğu açıklanmıştır. Bunlar arasında Amontons ve Coulomb'un teorileri önemlidir. Coulomb, sürtünme katsayısının hızdan bağımsız olduğunu gözlemlemiş ve statik sürtünme katsayısını (μ_s) kaymaya başlama kuvveti ile kinetik sürtünme katsayısını da (μ_k) hareketi devam ettirme kuvveti ile tarif etmiştir.

Bu teorilere göre:

- a) Sürtünme kuvveti, normal yük ile orantılıdır,
- b) Sürtünme kuvveti, geometrik temas alanına bağlı değildir,
- c) Sürtünme kuvveti, kayma hızına bağlı değildir,
- d) Statik sürtünme katsayısı, dinamik sürtünme katsayısından daha büyüktür ($\mu_s > \mu_k$). Bunun sonucunda aşağıdaki ifade çıkarılmıştır:

$$\mu = F_s / F_N$$

Burada;

μ : Sürtünme katsayısı

F_s : Sürtünme kuvveti

F_N : Normal kuvvet

II.1.1.4. Kayma Sürtünmesi

İki katı yüzey birbirine bastırıldığında veya biri diğeri üzerinde kaydığında bu yüzeyler arasındaki gerçek temas sadece sınırlı sayıda küçük noktalarda oluşur. Bu noktalara pürüzlülük denir. Kayma sırasında teğetsel kuvvet artarken, birleşmeler kaymaya başlar. Tüm bağların kesilmesi için gerekli sürtünme kuvveti, bağlarda malzemenin gerilmesiyle orantılı olacaktır;

$$F_s = A \cdot S$$

Burada F_s : Kesme için gerekli sürtünme kuvveti,

A : Kayma yüzeyinin boyutundan bağımsız gerçek temas alanı,

S : Malzemenin kesme gerilmesidir.

Pratikte kayma sürtünmesi, bazı ilave etkileri de içerebilir. Bu etkiler, daha sert malzemenin pürüzlülüğünün yumuşak malzemede meydana getirdiğ çizikler ve yüzey dzgnszlklerinin birbiri içine girmesi gibi etkilerdir.

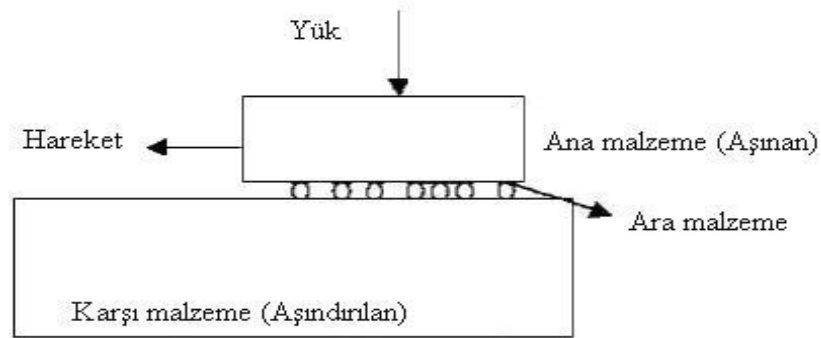
II.1.2. Aşınma

Aşınma, birbirine temas eden ve birbirlerine göre izafi hareket yapan sürtünme halindeki cisimlerin yüzeylerinde sürtünme etkisiyle oluşan ve istenilmeyen malzeme kaybıdır. Bunun sonucu olarak makine elemanları giderek aınır ve fonksiyonlarını sıhhatli olarak yerine getiremez hale gelir. Diğer bir değile; Aşınma; mekanik, fiziksel ve kimyasal etki sonucu temas eden yüzeylerden malzeme kalkması olarak kısaca tanımlanabilir. Aşınma sürecinin bir nitel görünümü, kalkan eksilen malzeme miktarının çok küçük olması şeklindedir [9].

Bir aşınma olayını oluşturan unsurlar;

1. Ana malzeme (Aınan),
2. Karşı malzeme (Aındıran)
3. Ara malzeme,
4. Yük
5. Hareket.

Aınan ve aındırılan malzemeler için "aşınma çifti" denilir. Aşınma ifti ile ara malzemeye de beraberce aşınma kombinasyonu denilmektedir. Şekil II. 1'de bir malzemenin aşınmasını oluşturan unsurlar verilmiştir. Aşınma ifti arasındaki ara malzeme, sert taneli, sıvı, gaz ve buhar halinde olabilir. Aşınma sırasında oluşan aşınma parçacıkları da, ara malzeme gibi etki yaparak aşınma olayına katılırlar.



Şekil II.1. Aınmayı Oluşturan Unsurlar [10]

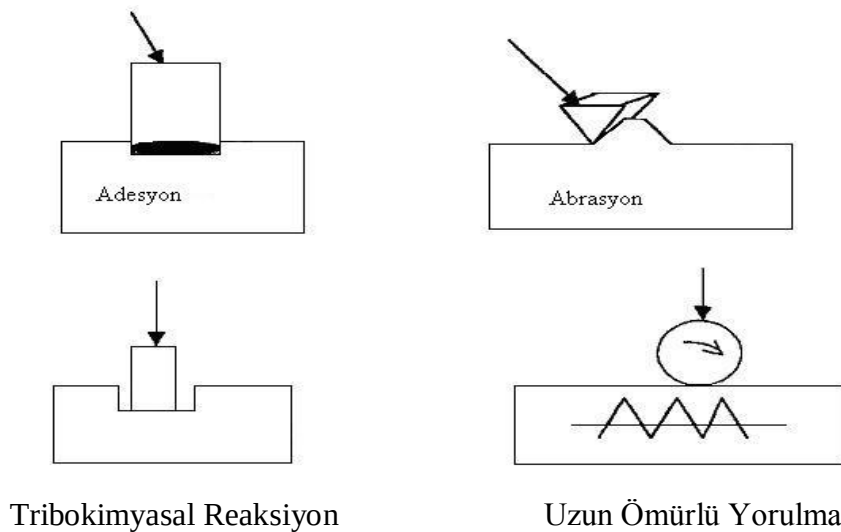
Aşınmayı etkileyen parametreler aşağıdaki gibi sınıflandırabilir;

- a) Malzeme parametreleri: Malzeme bileşimi, tane boyutu, sertlik, ısısal iletkenlik, soğuk işlem oranı,
- b) Dizayn parametreleri: Malzemenin şekli, yük miktarı ve yükleme şekli, hareket yönü ve şekli, yüzey durumu, titreşim durumu, zaman faktörü,
- c) Çevre parametreleri: Çevre sıcaklığı, ortamın nemliliği, atmosfer koşulları, kirlilik durumu,
- d) Yağlayıcı parametreleri: Yağlamanın tipi, yağlamanın kararlılığı, akışkan yağlayıcının tipi [11].

Teorik yönlerini incelemiş olduğumuz sürtünmeden oluşan aşınma, tüm endüstri kollarında önemli bir tehlike olarak karşımızda durup, zamanında ve sistematik önlem alınmadığı takdirde çok pahalıya mal olabilecek sonuçlara götürebilir. Konunun boyutları hakkında bir fikir vermiş olmak için sadece Almanya'da aşınmanın 2 milyarı metalurji, 1.5 milyarı madencilik, 500 milyonu plastik imalat sanayileri ve 1 milyarı da diğer sanayi kolları olmak üzere 5 milyar DM'lik bir maliyet yüklediğini söyleyebiliriz [12].

II.1.2.1. Aşınma Mekanizmaları

Endüstride kullanılan parçaların maruz kalması olası aşınma ve yıpranmalara karşı aşınma mekanizmalarının ne olacağının bilinmesi malzeme seçimi, mühendislik dizaynı, hasar analizi ve aşınma ömrünün tahmin edilebilmesi açılarından önemli ve gereklidir [13]. Şekil II.2.'de dört esas aşınma mekanizmasının şematik olarak gösterimi bulunmaktadır.



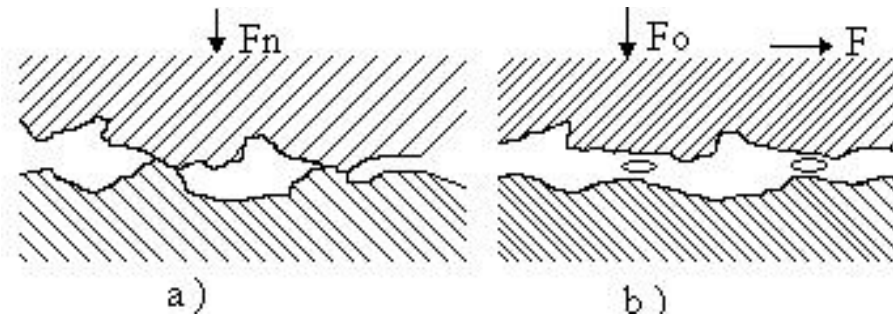
Şekil II.2. Dört Esas Aşınma Mekanizmasının Şematik Olarak Gösterilmesi [10]

II.1.2.1.1. Adhezyon (Yapışma) Aşınması

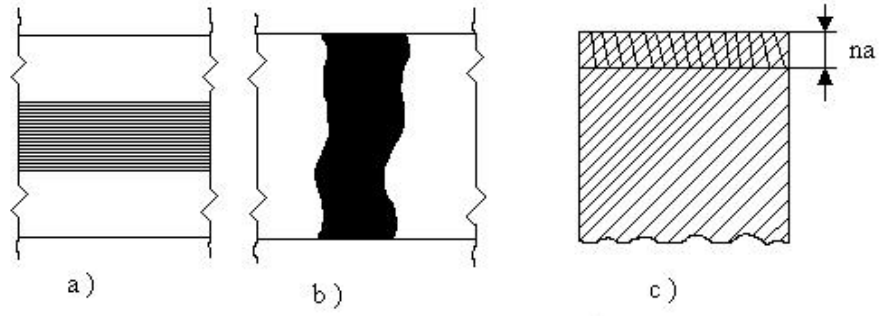
Adhesiv aşınma, özellikle birbirleri ile kayma sürtünmesi yapan metal-metal aşınma çiftinde meydana gelen kaynaklaşma olayının bir sonucudur. Birbirine temas eden cisimlerin gerçek temas yüzeyleri aslında çok küçük olduğundan çok küçük yüklerde dahi yüksek basınç altındadırlar. Birbiri ile temasta bulunan benzer kafes yapıları iki metalik yüzey arasında adhezyon adı verilen bir çekim kuvveti söz konusudur [14].

Bu durumda malzemeler plastik deformasyona uğrayarak birbirine gerçek temas yüzeylerinden mikro kaynak ile bağlanırlar. Bu sırada iki cisim arasında devam eden izafi hareket sonucu kaynak bağı kopar ve sonuçta cismin birinden malzeme eksilmesi oluşur [7].

Adhesiv veya transfer aşınması, kayma başladığı zaman ara yüzeyler arasındaki güçlü moleküller arası çekim kuvvetinin etkisi ile polimerin yüzeyinden küçük parçaların çekilip koparılmasıdır. Bu aşınmanın esası, kaynak teorisi ile açıklanabilir. Yüzeyler arası gerçek temas alanının çok küçük olması nedeniyle temas noktaları büyük basınç etkisi altındadır. Normal olarak yüzeylerde absorbe edilmiş yağ, oksit ve nem tabakaları basınç altında parçalanır. Malzeme molekülleri doğrudan doğruya temasa geçer ve bölgesel kaynak bağları oluşur. Bu kaynak bağlarının kopması ile meydana gelen malzeme kaybı, adhezyon aşınmasını oluşturur. Bu durum şekil II.3' ve şekil II.4'de gösterilmiştir.

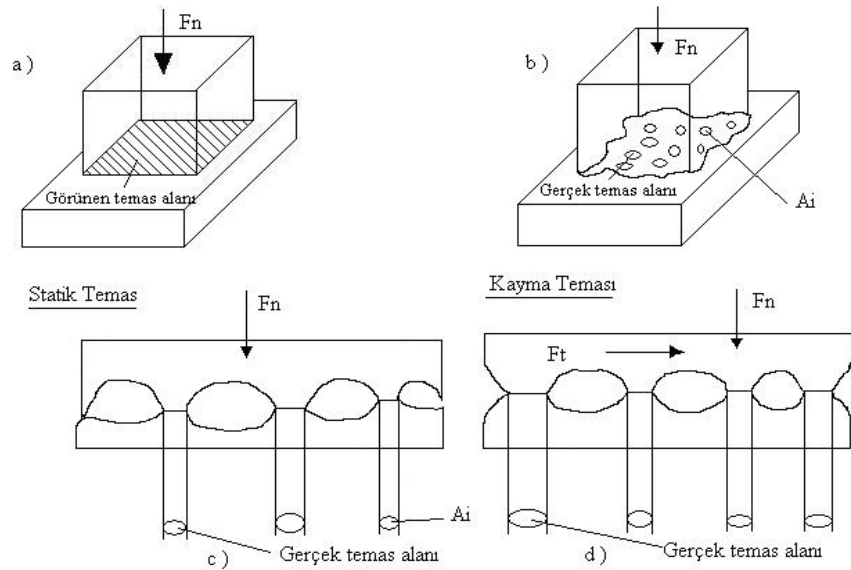


Şekil II.3. Adhezyon Aşınması; 1 a) Kaynak Bağlantılarının Oluşumu, b) Kaynak Bağlantılarının Kopması [10]



Şekil II.4. Adhezyon Aşınması; 2 a) Yüzeydeki Adhezyon Çizgileri, b) Yüzeydeki Parlak Bölge, c) Aşınan Tabaka Kalınlığı [10]

Adhezyon aşınması, yüzeylerde bir takım çizgiler şeklinde veya tam tersine parlatılmış bir yüzey şeklinde görülmektedir. Bu şekilde yüzeylerden bir tabaka kaldırılmaktadır. Şekil II.5' de şematik olarak gösterildiği gibi malzemenin temas eden yüzeyleri ne kadar hassas işlenirse işlensin yüzeyde pürüzlülüğün (girinti ve çıkıntıların) bulunduğu bir gerçektir. Bu bakımdan temas halinde olan iki yüzey bu çıkıntılar vasıtasıyla temas eder. Bu çıkıntıların arasındaki girintiler ise temas alanının dışında kalır.

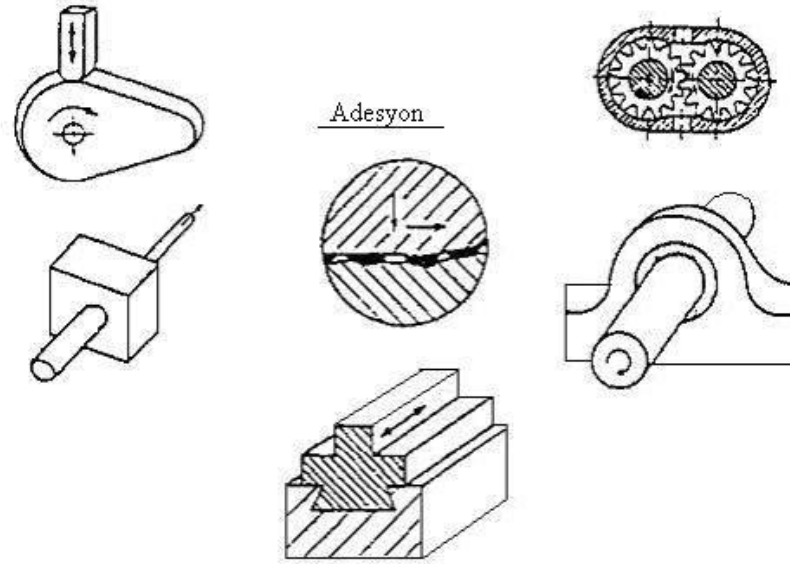


Şekil II.5. Malzemenin Temas Eden Yüzeyleri; a) Görünen Temas Yüzeyi, b) Gerçek Temas Alanı, c) Statik Temas Durumunda Gerçek Temas alanı, d) Kayma Temasında Gerçek Temas Alanları [10]

Şekil II.6' da adhesiv aşınmanın olduğu tribolojik sistemler şematik olarak gösterilmektedir. Burada otomobillerdeki kam millerinde ve makinalardaki eksantrik millerde, kalıpta, tel çekmede, torna, freze, planya ve vargel, matkap gibi birbiri ile temas halinde çalışan kızak ve kayaklarda, dalgıç pompa dişlilerinde, yataklarda adhesiv aşınmaya rastlamak mümkündür.

Adhesiv aşınma, özellikle metaller arasındaki kayma sürtünmesi nedeniyle oluşur. Aşınma parçacıkları yumuşak malzemeden kopar. Her iki metalinde sertlikleri aynı ise, aşınma her iki yüzeyde oluşur [15].

Aşınma, birim alana uygulanan yüzey basıncı ile doğru malzemenin sertliği ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu olayı şu şekilde ifade edilebilir; bir kara tahta üzerine tebeşirle yazı yazmak. Bu durumda, uygulanan basınç yüksek olduğunda, çok fazla miktarda tebeşir karatahtaya geçer ki, bu da aşınmanın fazla olduğunu ifade eder. Uygulanan basınç az ise, daha az aşınma olur. Yani; kara tahtaya daha az tebeşir geçer. Buradan aşınmanın bazen yararlı olduğunu söyleyebiliriz [16].



Şekil. II.6. Adhesiv Aşınmanın Oluştığı Tribolojik Sistemler [10]

Adhezyon aşınmasıyla ilgili yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar kısaca şu başlıklar altında toplanabilmektedir;

- Adhezyon aşınması, benzer veya kolay alaşım yapabilen malzemeler arasında meydana gelmektedir.
- Olay, yüzeylerin izafi hızına ve normal kuvvete bağlıdır. Pratik bakımdan nispeten yüksek hızlarda ve yüklerde görülen bir aşınma şeklidir.
- Adhezyon aşınması sürtünmeyi tayin eden bütün kaynak noktalarında meydana gelmektedir.
- Oksit veya nemden oluşan doğal tabakanın olay üzerinde etkisi büyüktür.

e) Yüzeylerden birinin sertliği diğerine göre nispeten büyük ise kaynak bağlarının kopması yumuşak malzemelerde olur ve yumuşak malzeme sert malzemelerin yüzeyine transfer edilir.

Adhezyon aşınmasını önlemek için gereken tedbirler şu şekilde sıralanabilir;

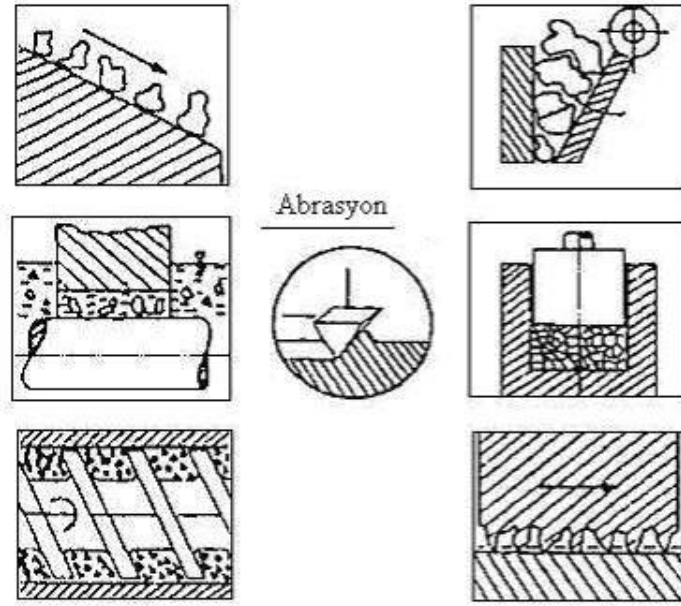
- a) Eş çalışacak malzeme çiftleri uygun seçilmelidir, mesela çelik ile eş çalışan yatak malzemeleri
- b) İyi bir yağlama yöntemi sağlanmalı ve uygun yağlayıcı maddeler ile katkıları kullanmalıdır.

II.1.2.1.2. Abrasiv Aşınma

Abrasiv aşınma, uygulanan yük ve hareketin etkisiyle temas eden iki cisimden daha sert olanın, pürüz tepecikleri ya da tanecikleri vasıtasıyla diğer cismi çizerek üzerinden mikron mertebesinde talaş kaldırılması olayıdır.

Aşınma talaşla çizme, kesme, raybalama ve çarpma sonucunda meydana gelebilir. Burada katı-katı, tanecik-katı, kat- sıvı gibi pek çok aşınma çiftleri olabilir. Abrasiv aşınma için kullanılan en yaygın laboratuvar test yöntemleri şu iki esasa göre yapılır. Bunlardan birincisi, sabitleştirilmiş bir abresiv malzeme üzerinde pim şeklinde hazırlanmış numunenin kayması, ikinci ise dönen bir tekerlek ve ona temas halinde kayan düz bir numune arasına serbest abrasiv partiküllerin sürekli olarak dökülmesidir. Bu yöntemlerde genellikle abrasiv malzeme olarak abrasiv kağıtlar veya bezler kullanılır. Bu kağıt ve bezler üzerine abrasiv partiküller çok dar aralıklarda serpiştirilmiş durumdadırlar. Yapıştırıcı olarak çok kuvvetli reçineler kullanılır [17].

Bu abrasiv malzemelerde spesifik aşınma hızı numunenin aynı iz üzerinden geçmesinin tekrarı ile azalır. Bu azalmanın sebebi, meydana gelen birçok değişik kimyasal, fiziksel ve mekanik olaylardır. Bu olayların miktarı ve önemi, numunenin malzemesi, yük kayma hızı, atmosfer ve diğer faktörlerle birlikte değişir. Şekil II.7’de abrasiv aşınmanın oluşturduğu tribolojik sistemler verilmiştir.

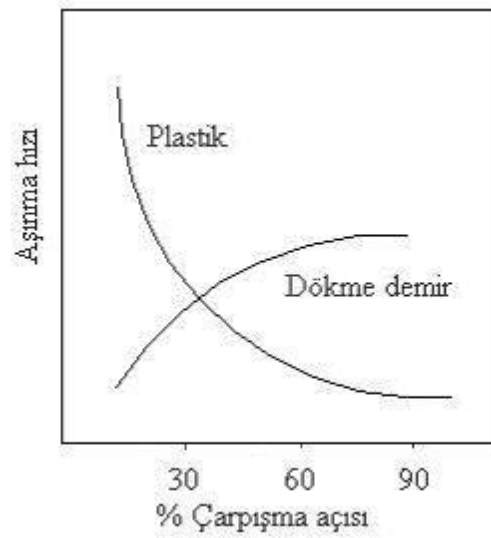


Şekil II.7. Abrasiv Aşınmanın Oluşturduğu Tribolojik Sistemler [10]

II.1.2.1.3. Erozyon Aşınması

Erosiv aşınma veya daha yaygın kullanıldığı şekliyle erozyon: bir gaz akımı veya bir akışkan sıvı vasıtasıyla taşınan sert partiküllerin malzeme yüzeyine çarpmasıyla meydana getirdikleri bir aşınma mekanizmadır. Eroziv aşınma bir malzeme yüzeyindeki sıvı yada gaz ortamındaki partikül akışından dolayı kinetik enerji farklılığından dolayı temas gerilimlerinin yükselmesiyle oldukça farklı bir yapıya sahip bir tür abrasiv aşınma formudur [18].

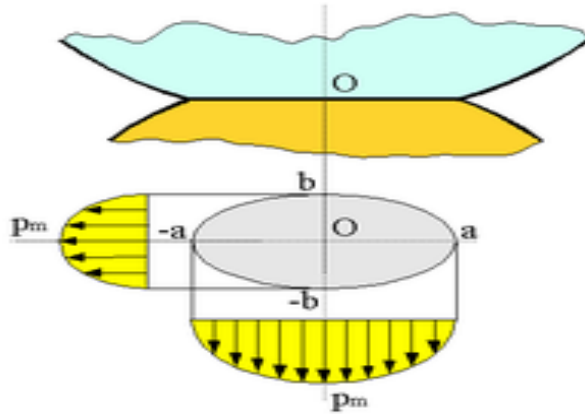
Bazı yönleriyle abrasiv aşınmaya benzeyen bu erozyon: pulverize kömür ısı üretim ve sentetik yakıt santralleri, dizel motorları, gaz, buhar ve dizel türbinleri, akışkan yataklar ve madencilik kum/su çamur taşıma sistemleri gibi alanlarda oldukça yüksek tamir ve değiştirme maliyetlerine yol açmaktadır. Partikül hızı ve aşındırıcı boyutunun aşındırıcı bir şekilde çarpışma erozyon aşınmanın kinetik enerjisini vermektedir. Buradan da aşınma hacminin, hızla doğru orantılı olduğu görülmektedir. Aşınmış yüzey gevrek kırılmaya benzer şekilde ince taneli bir görünümündedir. Çarpışma açıları küçük olduğu zaman, mevcut kesici aşınma ve aşınmaya dirençli yüzey sertliği kritik bir etken olmaktadır. Büyük açılı durumlarda, aşınma deformasyondan dolayı olmakta ve çözünme daha karmaşık bir yapı kazanmaktadır, dolayısıyla yumuşak bir malzeme uygun olabilmektedir. Şekil II.8'de eroziv aşınmanın farklı malzemelerdeki davranışı verilmiştir.



Şekil II.8. Erozyon Aşınması [10]

II.1.2.1.4. Yorulma (Fatigue) Aşınması

Yorulma (fatigue), dişli çarklar, rulmanlı yataklar, kam mekanizmaları gibi birbirleriyle sürekli temas halindeki yüzeylerde sıkça görülen bir aşınma türüdür. Bu tür makine elemanlarında temas alanları küçük olduğundan temas yüzeylerinde Hertz basınçları meydana gelir şekil II. 9'da gösterilmiştir. Bu basınçlar sonucu yüzeyin hemen altında kayma gerilmelerine sebebiyet verir. Değişken zorlanmalara maruz bu elemanlarda yorulma olayı başlamış olur.

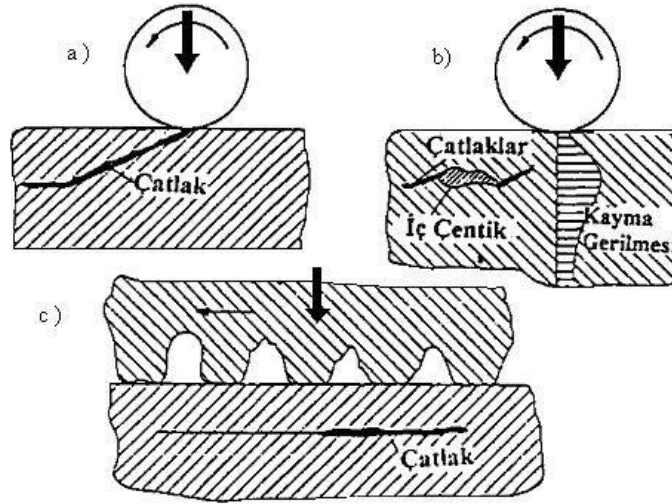


Şekil II.9. Küçük Temas Yüzeyi Sonucu Oluşan Hertz Basınçları [7]

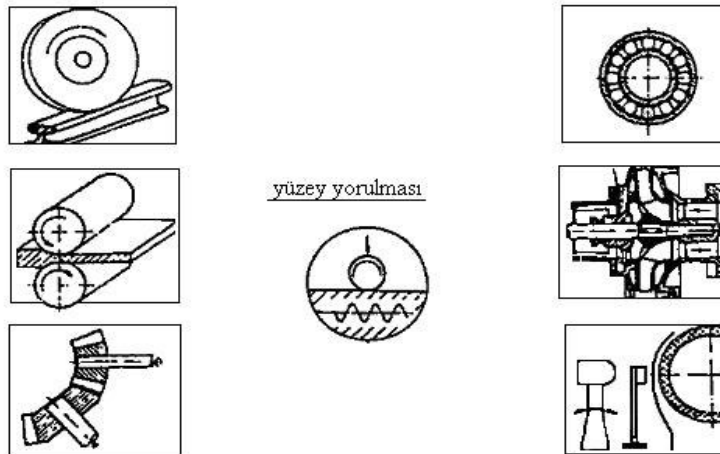
Mühendislik malzemelerinde yorulma aşınması, değişken tekrarlı zorlanma altında zamana bağlı olarak meydana gelir. Bu aşınma, genelde yüzeyde oluşur.

Yüzey bölgesi, titreşimli değişken zorlanmaya maruz kaldığı zaman (örneğin, tekrarlı yuvarlanma veya kayma teması) malzeme yüzeyinin hemen altında mikro çatlaklar oluşur. Bu çatlaklarının yüzeye ulaşması sonucunda da yüzeyden pullanma şeklindeki parçacıklar ayrılır. Yüzeyde çukur ve oyuklar oluşur. Tekrarlı gerilmeler genelde elastik sahada değiştiğinden bu tür yorulma uzun ömürlü yorulmadır.

Bu yorulma aşınmasına fatigue'de denilmekte; buna genellikle dişli çark mekanizmalarında, araçların kam mili mekanizmalarında, rulmanlı yataklarda, demir yolu raylarında, soğuk ve sıcak haddelemeler de, sirkülasyon pompaları gibi makine elemanlarında rastlamak mümkündür. Şekil II.10'da yorulma aşınmasının oluşum mekanizması ve şekil II.11' de ise yüzey yorulması ile ilgili aşınmanın olduğu tribolojik sistemler gösterilmektedir [19].



Şekil II.10. Uzun Ömürlü Yüzey Yorulmasında Çatlağın Oluşumu ve İlerlemesi [10]



Şekil II.11. Uzun Ömürlü Yüzey Yorulması Aşınmasının Oluştığı Tribolojik Sistemler [10]

II.1.2.1.5. Kavitasyon Aşınması

Kavitasyon veya çukurlaşma, akım makinelerinin fanlarında görülebilen bir sıvı erezyonu türüdür.

Kavitasyon buharlaşma basıncının altına düşen basınçlarda akışkan içinde lokal buharlaşmaların vuku bulması, daha sonra bu gaz boşluklarının çevresindeki sıvıyla hızlıca doldurulması ve bu sırada büyük bir basınç dalgası oluşur. Bu basınç dalgası çevresindeki metale oldukça büyük zararlar verir ve kısa zamanda kavitasyon sebebiyle fan kullanılamaz hale gelir.

II.1.3. Yağlama

Sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı kısmen ya da tamamen önlemek ve sıcaklığın yükselmemesini temin etmek gayeleriyle birbirlerine temas eden makine elemanları arasında yağlayıcılar kullanılırlar. Yağlayıcılar katı, sıvı, yarı katı (gresler) ve gaz yağlayıcılar olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Şekil II.12’de dişli kutusu ve dişli çarkın yağlanması verilmiştir.



Şekil II.12. Bir Dişli Kutusu Ve Dişli Çarklarının Yağlanması [7]

II.1.3.1 Yağlayıcılar

Yağlayıcı maddelerden beklenen özellikler kuru ve sıvı sürtünme hallerinde farklıdır. Sıvı sürtünme halinde yağlayıcıların viskozitesi önem kazanırken, yarı sıvı sürtünme halinde yağlayıcıların ıslatma kabiliyeti ve buna bağlı olarak kimyasal bileşimi ön plana geçer. Bu sebeple sıvı sürtünme halinde sıvı ve nadiren gaz yağlayıcılar kullanılırken, yarı sıvı sürtünme halinde katı ve katkılı sıvı yağlayıcılar kullanılmaktadır. Adhezyon, abrazyon ve korozyon aşınmalarının önlenmesinde yağlayıcıların önemi çok büyüktür.

II.1.3.1.1 Katı Yağlayıcılar

Yarı sıvı sürtünmesi halinde aşınmayı ve enerji kaybını önlemek için sürtünen yüzeylere kuvvetli olarak yapışan bir yağlayıcı tabaka oluşturmak gerekir. Bunu en iyi katı yağlayıcılar yapabilmektedir. Katı yağlayıcılar tek başlarına veya sıvı yağlatıcıların içinde katkı maddesi olarak kullanılırlar. En çok kullanılan katı yağlayıcılar grafit ve molibden disülfittir. Bunların dışında asbest, çeşitli plastikler, mika ve talk da yağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

II.1.3.1.2 Sıvı Yağlayıcılar

Özellikle kaymalı yataklar gibi sıcaklık yükselmesinin mahsurlu olduğu ve sürtünme dolayısıyla oluşan ısıya çabucak uzaklaştırılmasının gerektiği yerlerde yağlayıcı olarak sıvı yağlayıcılar kullanılır. Sıvı yağlayıcılar organik, madeni ve sentetik yağlar olmak üzere üçe ayrılır.

Organik yağlar genelde gıda olarak tüketildiklerinden ve kısa ömürlü olduklarından pek kullanılmazlar. Sentetik yağlara iyi yağlama özelliği göstermelerine rağmen çok pahalıdır.

Bu sebeplerden ve yağlama performanslarından dolayı madeni yağlar yağlayıcı olarak en çok kullanılan yağlardır. Madeni yağlar genelde ham petrolden distilasyon (damıtma) yöntemiyle elde edilen hidrokarbon bileşikleridir.

II.1.3.1.3 Gresler

Gresler içinde katılaştırıcı katkı maddelerinin bulunduğu sıvı yağlardan oluşmuş yarı katı yağlayıcılardır. Katılaştırıcı madde olarak genellikle alüminyum, baryum, kalsiyum, lityum, sodyum gibi madeni sabunlarla, bentonit ve mika gibi organik esaslı sabun olmayan maddeler kullanılır.

II.2. POLİMERLERİN TRIBOLOJİSİ

Sürtünme günlük hayatta ve endüstride karşımıza çıkan ve proses esnasında hareket temasıyla cismin ince tabaka yüzeyleri arasında sürdürülen çok yaygın bir olaydır. Sürtünme çalışmalarında kullanılan basit ve etkili düşünce şudur; sürtünmenin birbiriyle etkileşimi olmayan iki temel bileşeni vardır ki bunlar adezyon ve bozulmadır.

Bu bileşenlerin bağımsızlığı bir konveksiyon maddesi olmasına karşın bu düşünce sürtünmenin iki terimli modelinin temelidir. Bu gibi yaklaşımlar polimerler dahil herhangi bir madde için doğrudur. Polimerlerin davranışı ayırt edilebilir niteliklere sahiptir ve bunlardan birkaçı Briscoe [20, 21] tarafından tanımlanmıştır.

Mevcut inceleme onun çalışmalarıyla ilgilidir. Temel kavram ifade edilmelidir. Sürtünme üç temel durumda oluşur:

- (1) Ara yüzey bağları, çeşitleri ve dayanımları
- (2) Sürtünme materyallerinin temas bölgesinin içinde ve dışında kırılma ve kopması
- (3) Gerçek temas bölgesi [22, 23].

II.2.1. Adezyon

II.2.1.1. Adezyon Bağları, Oluşum ve Bozulmaları

İki yüzey temas ettiğinde, temas eden iki yüzeyin atom ve molekülleri arasında yüzey itme ve çekme kuvvetleri oluşur. Bu kuvvetler bir denge noktası z_0 da birbirlerini nötralize ederler. Yüzeyler arasındaki uzaklık $z < z_0$ olduğunda birbirlerini iterler, $z > z_0$ olduğunda ise birbirlerini çekerler.

Bu kuvvetler sonucunda temas eden yüzeyler arasındaki bağlar şekillenir ve böylece gerçek temas noktalarındaki bağlantılar gerçekleşir.

Bağlantıların kopma ve şekillenmeleri sürtünmenin adezyon bileşeniyle kontrol edilir. Bağlantı oluşumunun basit modeli Bowden and Tabor tarafından sunulmuştur [22]. Polimerlerin çoğunluğu için Van der Waals ve hidrojen bağları yaygındır [24, 25].

Hidrojen bağları OH, COOH, NHCO vb grupları içeren polimerlerde kısa mesafede gerçekleşir ve hidrojen atomları elektronegatif atomla bağlanır. Uygun koşullarda temas eden iki atom sağlam ve kararlı proton bileşeni ile birbirine bağlanır. Sürtünme kuvvetinin teğetsel baskı uygulaması sonucunda bağlar koparlar. Bu sürtünme kuvveti sonucu ara yüzey bağlarındaki kopmadan gerçekleşen bir olaydır.

Genel kanı ise ara yüzey bağlantıları (oluşumları, gelişmeleri ve kırılmaları) yüzeylerin, niteliğinden, kimyasından ve yüzey tabakalarındaki basınçtan (yükleme şartları) etkilenirler. Ara yüzey bağlantıları, kopma deformasyonunun yoğunlaştığı noktadaki yüksek deformeli tabakalar ve maddenin kırılmalarının yanı sıra Kragelskii tarafından üçüncü gövde [23] olarak nitelendirilmiş, bu kavram God Et [26] tarafından çok daha geniş anlamda geliştirilmiştir.

Bu terim polimerin sürtünme prosesi ile ilgili olarak işlem görmemiş özelliklerinden büyük ölçüde ayrılan bir takım özelliklere sahip olabileceğini ifade eder. Ara yüzey bağı zayıf materyalin bağından daha güçlü ise bu materyal kırılır ve polimer transferi gerçekleşir. Aksi halde kırılma ara yüzeyde gerçekleşir.

Kural olarak polimerlerdeki yüzey kuvvetleri ve bu kuvvetlerin zincirdeki davranışı neredeyse eşittir ve kırılma genellikle yığın haldeki polimerlerde görülür. Bu durum her zaman problem teşkil etmez. Metal-polimer bağlantısında belli şartlar altında [24, 25] metalin polimer yüzeyine transfer olduğu gözlemlenmiştir. Bir yüzeyden diğerine elektron geçişine bağlı olarak çift katmanlı elektrik akımı oluştuğunda elektrostatik çekim, polimer adezyonuna katkı sağlar.

Polimer karşı yapının kaynağına göre alıcı veya verici nitelikte olabilir. Metalle bağlantıda, örneğin, metal elektron vericisi ise bağ kırıldığında polimer yüzeyi negatif yük alır [27]. Polimerlerin çoğunluğu için Van der Waals ve hidrojen bağları yaygındır [24, 25].

II.2.1.2 Plastik Malzemelerin Aşınma Davranışları

Polimerler, abrasiv ve adhesiv sürtünmeye maruz kalırlar. Metal üzerinde hareket eden polimerlerin davranışı, ikisi arasındaki adhesiv aşınma karakterize eder.

Metal-plastik yükleme sisteminde, yüklemenin uygun olup olmadığı, polimer yüzeyindeki partiküllere bakılarak görülür.

Polimer - polimer sistemindeki aşınma, polimer - metal sistemindeki aşınmadan daha şiddetlidir. Aşınma açısından en iyi sonuç, genellikle benzer olmayan plastikler birbiri üzerinde hareket ederken kristal yapıdaki polimerden elde edilir. PTFE veya bir iç yağlayıcı, plastikler birbirlerine karşı hareket ederken tavsiye edilir. Sürtünme katsayısı, aşınma faktörü, hacimsel spesifik aşınma hızı ve basınç-hız (P, V) oranı, polimer aşınma direncini tanımlamada kullanılan temel öğelerdir. Sürtünme katsayısı, (sürtünme kuvvetinin, uygulanan kuvvete oranı) bir malzemenin diğeri üzerinde ne kadar kolay kayacağını gösterir.

Hareketi başlatmak gerektiğinde sürtünme kuvvetini, sürtünmenin statik katsayısı doğururken, hareket halindeki kuvveti hesaplamak için sürtünmenin dinamik katsayısı kullanılır. Düşük sürtünme katsayısı genellikle aşınma direncinin en iyi göstergelerinden biridir [28].

Metal için sürtünme katsayısı havayla temastan -hızdan ve 200 °C'ye kadar olan sıcaklıklardan bağımsızdır. Buna karşın polimerin sürtünme durumları;

- 1) Yüke,
- 2) Hıza,
- 3) Sıcaklığa,
- 4) Yüzeye bağlıdır.

Aşınma faktörü K aşağıdaki ifadeyle hesaplanır.

$$K=W/L \times V \times t \text{ [29].}$$

Bu formüldeki,

W = Aşınma hacmi

L = Uygulanan yük (N)

V = Hız (m/s)

t = Test zamanı (saat)

Düşük aşınma faktörleri daha iyi performansa sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda aşınma direnci azalır. Karşı malzemenin türü ve onun yüzeyinin pürüzlülüğü, sertliği de aşınma performansına etki eder. Çok pürüzlü veya çok pürüzsüz bir yüzey beklenmedik bir aşınmaya sebep olabilir.

Yağlanmış plastikte teması geçen bir metalin ortalama yüzey pürüzlülüğü 12-16 µm olarak aşınmayı minimize eder. Karbon çeliği yerine alüminyum alaşımı kullanılması halinde aşınma faktörü 20'den 50'ye çıkar. PTFE - yağlanmış plastik ile çelik birbirine karşı hareket ederse, aşınma orantılı olarak çeliğin sertliğine bağlıdır. En iyi sonuç, sertlik 50-60 RC olduğunda elde edilir [30].

II.2.1.3 Polimer Sürtünmelerinin Deformasyon Bileşeni

Sürtünme kuvvetinin bir başka kaynağı da kayan iki yüzeyin pürüzlerinin birbiriyle temas etmesiyle oluşan deformasyonuna dayandırılmıştır. Yüzey pürüzlerinde elastik, plastik veya viskoelastik deformasyonlar materyal davranışına göre değişiklik gösterir. İlk uygulamada polimerlere yapılan yüklemelerde deformasyon genel olarak plastik olacaktır. Ya da polimer camsı durumdaysa veya çoğu viskoelastik hatta viskoplastik olduğunda, polimer yüksek olarak elastik olduğunda burada not edilmelidir ki şimdiki zamanda makrodan mikro ve nano ölçeğe geçişe güçlü bir yöneliş vardır.

Bu da tribolojinin sorumlularına yeni bir anlayış getirebilir. Mekanik kontakların mekanik özellikleri her ölçekte hesaba dahil edilmelidir. Ama bu seviyeye bağlı olarak Young modülü ve sertliği gibi parametreler sadece büyüklüğünde değil aynı zamanda fiziksel yorumunda da fark edebilir. Bu deformasyona, deformasyon moduna kayma şartlarına sürtünme materyallerine, mekanik özelliklerin ölçek seviyesine, çevreye ve diğer faktörlere bağlı olarak mekanik enerjinin dağılımı da eşlik eder. Organik polimerler için sertlik plastisite indeksi ve elastik modül PMMA, PS, PC, UHMWPE kontak uyum metodu ile elde edilmiştir [31].

Eklenmiş penetrasyon derinliğinin bağımlılığı maksimum yükleme ve gerilim oranı, sertlik ve elastik modül bu polimerler için tipik penetrasyon derinlikleri, yapılan yüklemeler 300 mN'dan az olduğunda 10 nm ve 10 µm aralığındadır [32, 33]. Birkaç deformasyon mekanizmasını göz önüne alalım.

Bowden–Tabor modelinde [22] kayma sürtünmesi için, daha sert olan yüzeylerin pürüzlerin daha yumuşak alana göre plough olarak varsayılmışlardır. Plough direnci sürtünmesel kuvvete katkı sağlayan bir kuvvete sebep olur.

Bu katkı deformasyon teriminde sürtünmenin plough bileşeni olarak isnad edilmiştir. Konik bir pürüz yarı-açısına göre sürtünmenin katsayısı, ploughing (çarpma) nedeniyle aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$f = \frac{2}{\pi} \cot \theta \quad (\text{II.1})$$

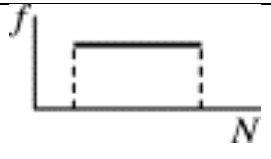
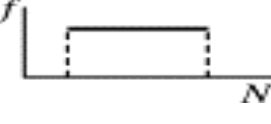
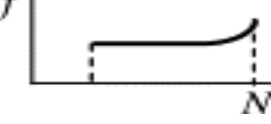
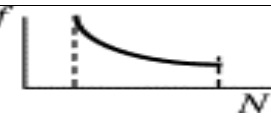
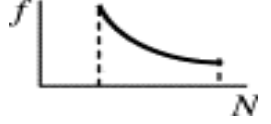
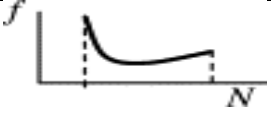
Yüzey pürüzlerinin eğimi 10° az, yani yarı açı >80° ve katsayı f_d 0.05 ya da daha az olmalıdır. Elastik kontakta, f_d çoğu kez dikkate alınmayacak kadar küçük sayılır. Her zaman istisnasız ploughing adezyona eşlik eder ve kesin şartlar altında mikro kesim ile sonuçlanır. Yani sürtünmeyi arttırmak için ek bir işlem yapılmalıdır. Deformasyonda enerji dağıtımının farklı mekanizmaları da vardır. Yani viskoelastik davranışlı bir polimer sert pürüzlü bir yüzeye karşı kaydığında yüksek histeresis kayıpları sebebiyle enerji dağılımı ortaya çıkar. Bu deformasyon bileşenleri elastik histeresisten [11, 34] dolayı sürtünme olarak bilinir.

II.2.1.4 Yüklemin Sürtünme Üzerindeki Etkisi

Sürtünme kuvvetinin normal uygulanan yüklemeye orantılı olduğu genel bilgidir. Bir grup araştırmacının deneylerine göre bu kural kesin şartlar altında test edilen bazı polimerler için geçerlidir. Tablo II.1'de sürtünme üzerindeki yükün etki katsayısı verilmiş ve bu suretle 6,35 mm yarıçaplı çelik küre politetrafloretlen, (PTFE), PMMA, PVC, PE ve PA' a [35] üzerinde kaydığında sürtünme katsayısı yüklemeye 10-100 N arasında sabit kalır. Farklı yazarlar aynı materyallerle benzer sonuçlar elde etmişlerdir. 0,02-1 N aralığındaki ölçülü yükleme sürtünme katsayısı yüklemeyi artırarak yükseltir [36].

Böyle bir davranış yüzey pürüzlerinin elastik deformasyonu ile açıklanabilir [23]. Elastik deformasyonu tipik olan kauçukların karakteristik davranışları benzerdir [37]. Oranlama aralığının diğer tarafında sürtünme kuvveti yüklemeyi artırarak yükselir. Bu durum kontak halindeki pürüzlerin plastik deformasyonu ile açıklanabilir.

Tablo II.1. Sürtünme Üzerindeki Yükün Etki Katsayısı

Yazarlar	Malzeme ve Yükleme	Grafiksel Gösterim
Bowers, Clinton, and Zisman [38]	2–15 N, steel–polymer (PTFE, PFCE, PVC, PVDC, PE)	
Shooter and Thomas [39]	10–40 N, steel–polymer (PTFE, PE, PMMA, PC)	
Shooter and Tabor [35]	10–100 N, steel–polymer (PTFE, PE, PMMA, PVC, nylon)	
Rees [36]	Steel–polymer (PTFE, PE, nylon)	
Bartenev [40], Schallamach [41]	Theory, steel–rubber	
Kragelskii [23]	Theory, steel–rubber	

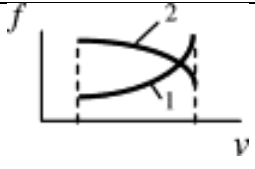
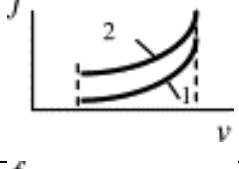
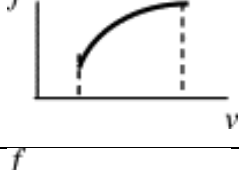
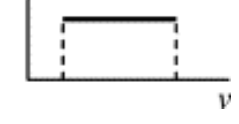
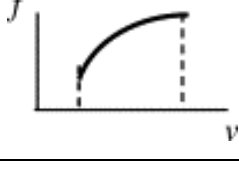
Bu suretle Kragelskii tarafından bir fonksiyon olarak tanımlanan polimerlerin sürtünmesi davranışlarına göre değişir [23]. Yani sürtünme katsayısı elastik kontakta plastığa geçişe denk gelen minimumu geçer.

Bilmeliyiz ki yükleme polimerlerde ve dolayısıyla sürtünme mekanizmasında viskoelastik geçişin ısınımlı değiştirebilir.

II.2.1.5 Kayma Hızının Sürtünme Üzerindeki Etkisi

Bilindiği üzere sürtünme kuvveti kayma hızına da bağlıdır. Sürtünme ısı ve hız etkisinin ayrımı önemli zorluklar gösterir. Farklı malzemelerin kayma hızları grafiksel yöntemle tablo II.2’ de verilmiştir.

Tablo II.2. Kayma Hızının Sürtünme Üzerindeki Etkisi

Yazarlar	Malzemeler ve kayma hızları	Grafiksel Gösterim
Shooter and Thomas [39]	0.01–1.0 cm/s, steel-polymer (PTFE, PE, PMMA, PC)	
Milz and Sargent [42]	4–183 cm/s, polymer-polymer, 1—nylon, 2—PC	
Fort [43]	10–5–10 cm/s, steel-polymer (PETF)	
White [44]	0.1–10 cm/s, steel-polymer (1—PTFE, 2—nylon)	
Flom and Porile [45] and [46]	1.1–180 cm/s, steel-polymer (PTFE)	
Oloffson and Gralben [47]	1.5 cm/s, polymer-polymer (fibers)	
Bartenev and Lavrentev [40], challamach [48]	Theory, steel-rubber	

Hız- bağımsız sürtünme PTFE, PE, PMMA ve PS fiber – fiber kontaklar için sadece sınırlı bir hız değeri arasında (bu hız değeri = 0,01-1 cm/s) gösterilmiştir.

Ama sürtünme ve kayma hızı arasındaki daha kompleks bir bağ çoğu zaman dikkate alınmıştır. Bu tarz bağlar polimerlerin viskoelastik davranışlarıyla nitelendirilebilir. Düşük hız değerlerinde kontak bölgesindeki yapışkan direnç hızını artırarak yükseltir.

Kontak basıncı yüksek olduğunda hız yüklemesi sebebiyle hızı şiddetli bir yükselmeye yönelten yapışkan akıntı dikkate alınır [40, 49] ‘deki moleküler kinetik varsayımları aynı bağlara yöneltir.

Yüksek hız değerlerinde kontak bölgede elastik davranış hâkimdir. Sonuç olarak sürtünme kuvveti azda olsa hıza bağlıdır ya da hızla birlikte yükselir. Ek olarak kontak süresi yüksek hızda düşüktür. Orta sıcaklıktaki değerlerde yukarıdaki tüm faktörler rekabettir ve polimerlerin gevşeme özelliklerinin konumuna bağlı olan sürtünme kayma hız eğrisinde bir maksimum belirir. Sürtünme - kuvvet kayma - hız ilişkisi temelde test ısisına bağlıdır.

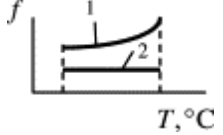
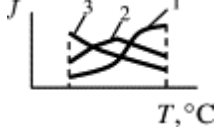
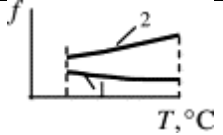
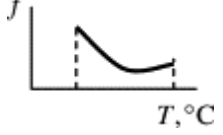
Testler camsı geçiş sıcaklığı yanında yürütüldüğünde kayma hızı sürtünmede etki sahibi olur. Oysa daha düşük ısıda sürtünme nadir olarak kayma hızına bağlıdır.

II.2.1.6 Sıcaklığın Sürtünme Üzerindeki Etkisi

Viskoelastik materyaller olan polimerler sürtünmesel ısınmaya çok duyarlıdır. Mekanik enerji ısı enerjisine dönüştürüldüğünde sürtünme tipik bir dağıtıcı işlemdir. Sürtünme kaynağının termal durumu sürtünme biriminin performansını değerlendirilirken çoğu zaman kesin faktördür. Bazı durumlarla işlemlerin mekanik enerjiyi ısıya dönüştürmesiyle ilgili olan mekanizmaları plastik deformasyon ile ilerletilebilir. Isının başka bir kaynağı, adezyon bağının bozulmasına ve kökenine verilebilir. Bu işlemler kuvvetle muhtemelen eşit olmayan enerji ve enerji farkı jenerasyonu ya da ısı emişine sebep olur. Kesin ısılarda ölçülen polimerlerin mekanik karakteristikleri kullanılarak sürtünmede ısının etkisi hesaba dâhil edilebilir. Bu varsayımın temelinde bazı polimerler için sürtünme katsayısının bir bağlantısı ile sertlik ve kesilmiş keskinlik bulunur [43,50,51].

Bu bağ sadece ısının adezyona herhangi bir etkisi olmadığında geçerlidir [52]. Tablo II.3’de sıcaklığın sürtünme katsayısı üzerindeki etkisi verilmiştir.

Tablo II.3. Sıcaklığın Sürtünme Katsayısı Üzerindeki Etkisi

Yazarlar	Malzemeler ve test sıcaklıkları	Grafiksel Gösterim
Shooter and Thomas [53].	20–80 °C, steel–polymer (1-PS, 2-PTFE)	
Ludema and Tabor [46].	–50 to +150 °C, steel–polymer (1, 2-PCTFE, 3-PP) 1-v=3,5×10 ⁻⁵ cm/s, 3-v=3,5×10 ⁻² cm/s	
King and Tabor [44].	–40 to +20 °C, steel–polymer (1-PE, 2-PTFE)	
Schallamach [41]	20–200 °C, steel–rubber	

Düz yüzey üzerindeki yüksek elastik durumdaki polimerlerin temel sürtünme mekanizmasına adezyon denir. Bir başka mekanizma da polimer yüksek elastik formdan camsı duruma geçerken görülür. Mekanik kayıplar polimerler üzerindeki yüzey tabakalarının hacim ve deformasyonuna daha fazla yardımcı olurlar. Polimer neredeyse camsı geçiş sıcaklığına gelene kadar ısıtıldığında (T_g), hacim mekanik enerji içeriği daha fazla yardım eder. (Adezyon yardımı ile kıyaslanabilir seviyeye gelene dek) anlatılanlar şekilsiz polimerler ve kauçuklar için ileri sürülmüştür. Benzer bir bağıllık kristal polimerler için de ileri sürülmüştür [51].

Poliamid 6, diğer plastiklere göre ergime noktası yüksek olan bir polimer çeşididir. Ergime noktası 220°C olup yarı kristal bir malzemedir. PA 6'nın termal özellikleri PA 66 ile hemen hemen aynıdır. PA 6, PA 66'ya göre daha düşük ergime sıcaklığına sahiptir [54,55,55].

II.2.2 Polimerlerin Yıpranması

II.2.2.1 Yıpranma Şekilleri

Yüzey tabanında meydana gelen değişiklikler mekanik gerilmeden ısıdan ve kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır. Polimerler özel yapıları gereği ve mekanik davranışları sebebiyle bu faktörlere daha duyarlıdır.

Ara yüzdeki lokal ısı çevreden ötürü büyük ölçüde yüksek olabilir ve aynı zamanda pürüz kontaklarında geçici alevler ya da sıcak noktalar tarafından artırılmış olabilir. Isı polimerlerin yıpranmasında da önemli etkiye sahiptir. Bu suretle [57]'da karakteristik bir ısıda çeliğe karşı kaymaları gösterilmiştir. Yukarıda sıralanan mekanizmalar dayanıklılık için temel kaidelerdir. Ama mekanizmaların büyük çeşitliliği ve karşılıklı ilişkisi [42, 49]'de tam bir dayanıklılık sınıflandırmasını imkânsız kılar. Genel olarak bilindiği gibi polimerlerin en yaygın yıpranma tipleri aşınma, adezyon ve eskimedir.

II.2.2.2 Aşındırıcı Yıpranma

Aşındırıcı yıpranma, yüzeyin pürüzlerden ya da daha sert tanelerden ötürü daha sivri ya da kesici olmasıyla alakalıdır. Kesme noktaları, karşı yüzün içinde olabilir ya da temas bölgesinden ayrı da olabilir. Aşınma yıpranmış yüzeydeki tahrişi oyulmayı ve pullanma işaretlerini gösterir. Aşındırıcı yıpranma ile ilgili olan modellerin çoğu geometrik pürüz tanımlarını içine alır. Böylece yıpranma oranları tamamen yüzey boyunca hareket eden aşınma noktalarının tepe açılarına ve şekline bağlıdır. Aşındırıcı katıların kaynağı sayıca çoktur. Aşındırıcı yıpranmanın doğası verilen bir tribo sistemde, usuldeki tribo sisteme giren aşındırıcıların mesafesine bağlı olacaktır. Eğer orijinal mikro yapıda sert fazlar gibi mevcut iseler sisteme dışarıdan atık olarak girerler ya da temas yüzeylerinden atık olarak yeniden sentezlenirler.

Plastik materyal üzerinde hareket eden bir aşındırıcı bir zerre olduğunda, deformasyonun 2 farklı modu olur. İlk mod, plastik kanal açma. Hiçbir materyal yüzeyden kaldırılmaz. İkinci mod kesim olarak adlandırılır. Aşındırıcı yıpranmaya başka bir yaklaşım daha vardır. Deneylere göre, aşındırıcı yıpranma oranı σ_u mutlak gerilebilir stres ve ϵ_u denk gelen ifade olduğunda $1/\sigma_u * \epsilon_u$ 'ya orantılıdır. Bu ilişki Lanchester ve Rather [57, 58] tarafından bulunmuştur ve sık sık onların adlarına isnat edilir.

II.2.2.3 Adezyon Yıpranması ve Sürtünme Transferi

Adezyon yıpranması kesmenin sürtünme ile birleşmesinden meydana gelir. Bu aşınmanın temel mekanizması adezyondur. Sürtünmenin önemli bileşenleri yukarıda özetlenmiştir. Bu yıpranma işlemi adezyon birleşiminin oluşumunda gelişir. Bu yıpranmanın bir özelliği de bir yüzeyden diğerine materyal transferidir. Bu özellik kontak halinde olan katı yüzeyler arasındaki sınırlandırılmış bağ sebebi ile olur.

Bely Et Al [25] polimerin transferi polimerlerdeki aşındırıcı yıpranmanın en önemli karakteristiğidir. Diğer yıpranma tipleri ile işbirliği içinde olan işlemler (aşınma, eskime) aşındırıcı yıpranmaya yardım eder. Sürtünme transfer fenomeni hemen hemen tüm materyaller için (metal, seramik, polimer) ileri sürülmüştür. Bunların kombinasyonları da buna dâhildir. Önemli olan transfer işleminin sürtünme çiftinin tribolojik davranışına etki edip etmediğidir.

Bu durumda materyal transferinin sonuçları [59,60,61] belirgin olarak ayrı olabilir. Eğer mikrometre ölçüdeki küçük zerreler bir yüzeyden diğerine transfer edilirse o zaman yıpranma oranı sadece küçük boyutta değişir.

Kesin şartlar altında ince film halindeki yumuşak materyal sert bir yüzeye transfer edildiğinde bu durumlar yer alır. Örneğin metaldeki polimer (metal üzerindeki polimer) transfer sonuçları aşağıdaki gibi olabilir; Transfer edilen polimer film çelik bir yüzeyden alındıysa ve yeni şekillendirilmiş ise yıpranma oranı yükseliyordur. Bu durumda benzer materyaller arasında zapt etme ile sonuçlanabilen sürtünme ortaya çıkar. Çelik shaft üzerindeki polimer yayılması sürtünme kuvvetinin ani yükselmesine neden olur. Ama yıpranmadaki değişme önemsizdir. Bilindiği gibi kesin şartlar altında sert materyaller yumuşak yüzeylerde transfer edilir. Örneğin bronz polimer üzerinde transfer edilir. Transfer edilen sert zerreler yumuşak malzemeler içine gömülür ve aşındırıcı olarak hizmet ederler. Metale ve polimere karşı sürtündüğünde polimerler sürtünme transferine en duyarlıdır. Örnek olarak PTFE ve PE arasındaki sürtünme [25].

Deneyler yıpranma testere üzerinde silindirik block-shaft ile gerçekleştirilmiş. PTFE'nin sürtünmenin ilk periyodunda çok küçük boyutlarda pul formları halinde transfer edildiği görülür.

Transfer edilen tabakanın inceliği monatik olarak yükselir ve o zaman salınımın büyüklüğü ve genişliği test şartlarına bağlı olan ortalama değer arasında gidip gelir özellikle yüklemde ve kayma hızında.

Transfer edilen kırılmış polimer parçası polimer özelliklerine ve sürtünme şartlarına göre değişen geniş bir çeşitlilik gösterebilir.

Örneğin; hatta küresel zerre bile aşındırıcı yıpranma sırasında gözlemlenir. Polimer transferinin bir başka sonucu da her iki temas yüzeyinin pürüzlülüğünün değişimidir.

Polimer yüzeyinin pürüzlülüğü, metal yüzey pürüzlülüğü polimer transferi sebebi ile modifiye edilirken sabit yıpranmaya ulaşılan kadar değişik değerlerde olur.

II.2.2.4 Yorgunluk Yıpranması

Yorgunluk malzemelerde ilerleyen parçalanmalarla sonuçlanan ve tekrar eden gerilmeler sebebi ile meydana gelen değişimdir. Bunun karakteristik özelliği kalıcı değişikliklerin birikmesidir. Benzer bir işlem hemen hemen bütün yıpranma modlarındaki sürtünmede yer alır. Ek olarak sürtünme yüzeyindeki her bir pürüz karşı yüzey pürüzlerinin ardışık yüklenmesine maruz kalır. Sonuç olarak yüzeyde iki değişen gerilme salınımı meydana gelir. Bu safhalar malzemenin eskimesinden sorumludur. Bu işlem sürtünme eskimesi olarak adlandırılmıştır. Farklı hacim eskimesi sadece yüzey ve alt yüzey bölgelerini ölçer. Sürtünme eskimesi sebebi ile meydana gelen katı yüzeylerdeki malzeme kaybı eskime yıpranmasında isnat edilir.

Yorulmanın, çatlaklarının maksimum teğet gerilmesinde ya da gerilimin olduğu yerde başladığı bilinir. Teorik ve pratik deneyler gösterir ki maksimum teğetsel gerilme noktası yükleme sürtünme katsayısına bağlıdır. Düşük sürtünme katsayısı ile kayma gerilme noktası maksimum olduğunda yüzeyin altında yer alır. ($f < 0,3$) Sürtünme katsayısı arttığında ($f > 0,3$) nokta yüzeyde yer alır. Diğer yandan eğer bir katı normal ve teğetsel yüklemeyi birleştirmeye tabi kılınmışsa yüzey ve alt yüzey bölgeleri, gerilimin ve sürtünmesel ısınmanın olduğu yerde görünür.

Yorulma çatlaklarının başlaması eksiklikler tarafından desteklenir. Bu eksikliklerin görevi stres konsantrasyonudur. Bunlar alt yüzey bölgesindeki dişler, yüzeydeki işaret ve çukurlar, kirlilik boşluklar, oyuklardır.

Yüzey ve alt yüzeylerdeki tekrar eden gerilme nedeniyle açılan çatlaklar, kademeli olarak büyür, bağlanır, birbirini keser ve yüzey enkaz haline gelene dek birleşir. Buna küçük parçalanmalar dahildir.

II.2.2.5 Abrasiv Aşınma Teorisi

Polimer için abrasiv aşınmada en basit testler, kontrollü şartlar altında polimer yüzeyinin çizmek için iğne ve sonra 1 mm çapında bir küre kullanılarak yapılabilir. Çok keskin veya sivri uçlu pürüz tepciğini simülasyon yapmak için iğne seçilmiştir. Polimer üzerinde kayan kör bir ucun bıraktığı yüksek yüklerle yörüngeye dik istikametlerde oluşan sürekli olmayan yırtıkları açıkça gösterir.

Polimer küresel veya lokal olarak yapışır ve elastik geri getirme kuvveti, sürtünme kuvvetini aşana kadar hareket istikametinde gidilir. Daha sonra polimer

arkadan kopar. Polimerin sertliği azaldıkça hareket doğrultusundaki yırtılan alan artar ve aynı anda boyu da büyür.

II.2.2.6 Yorulma Aşınması Teorisi

Pürüz tepeleri keskinden daha yuvarlağa getirildiğinde polimer katları içindeki tersinir kesme gerilmelerini ve tekrarlanan genişlemeyi ve basmayı takiben herhangi bir basma yorulma mekanizması nedeniyle hasar meydana gelir.

II.3. HİBRİT KAPLAMALAR

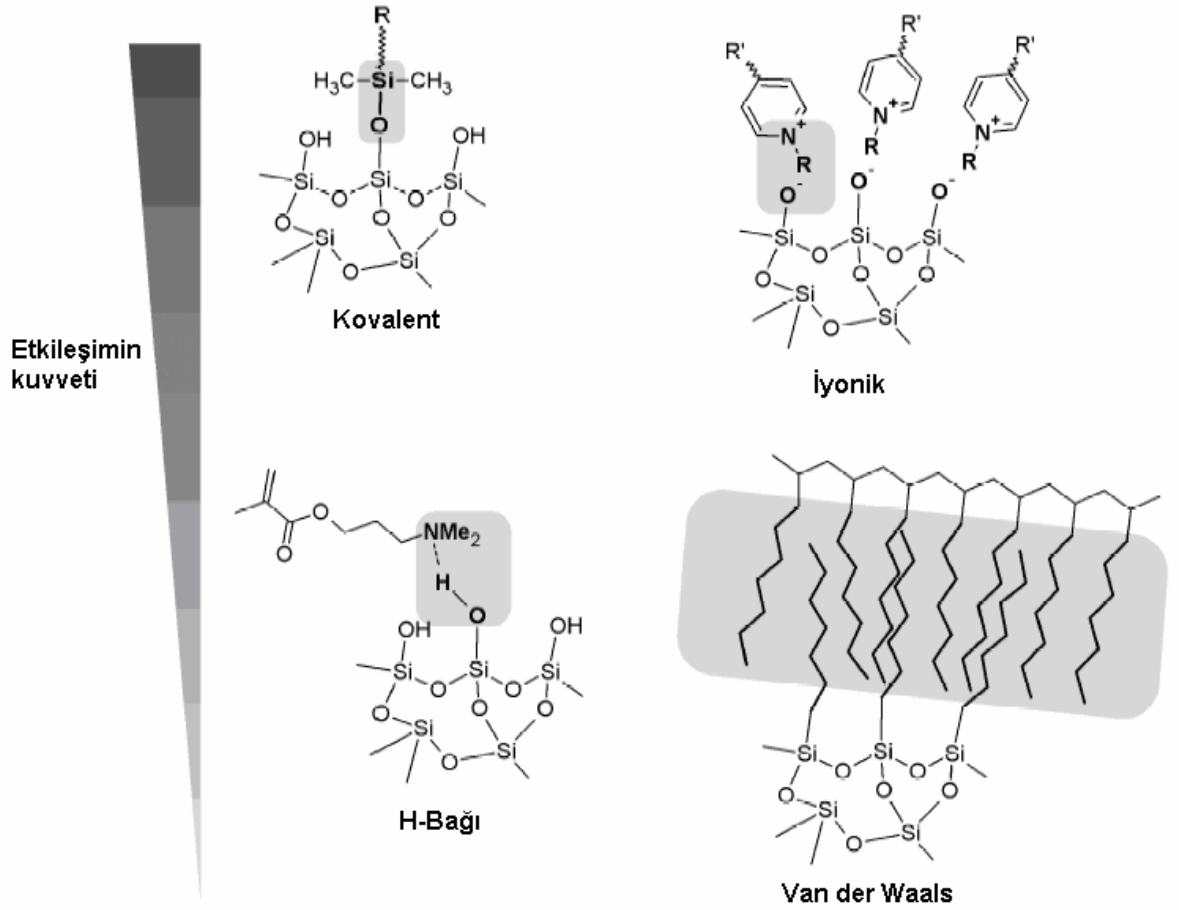
Kaplama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, sert, aşınmaya karşı dayanıklı ve şeffaf kaplamaların yeterince geliştirilmemesidir. Bu alanda etkili kaplama malzemesi olarak organik-inorganik hibrid kaplamalar kullanılmaktadır [62, 63].

Hibrid malzeme, moleküler ölçekte iki ayrı karışım içeren bir malzemedir. Genellikle bu malzemelerden biri inorganiktir ve diğeri ise organiktir.

Genel olarak hibrid malzemeler iki gruptur;

Birinci grup hibrid malzemeler, iki faz arasındaki zayıf etkileşimleri (Van der Waals bağı, Hidrojen bağı veya zayıf elektrostatik etkileşimler gibi) gösterir.

İkinci grup hibrid malzemeler, bileşenler arasındaki güçlü kimyasal etkileşimleri gösterir. Şekil II.13’de hibrid malzemelere uygulanan etkileşimler ve kuvvetleri verilmiştir.



Şekil II.13. Hibrid Malzemelere Uygulanan Etkileşimler ve Kuvvetleri [64]

Hibrid malzemeler inorganik polimerlerin elastikliğini, yüzey enerjisini, gaz geçirgenliğini, seramik veya camların sertliğini, kimyasal ve ısısal dayanıklılığını, şeffaflığını; organik polimerlerin ise tokluk gibi özelliklerini aynı yapıda bir araya getirebilirler. Hibrid malzemelerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem, polimer ağ içerisinde çapraz bağlı inorganik silika elde edilmesini sağlayan sol-jel tekniğidir [65].

Bu teknik iki basamaklı reaksiyondan oluşur:

- 1) Hidroksil grupların oluşması için metal alkoksitlerin hidrolizi
- 2) Üç boyutlu bir ağ oluşması için hidroksil gruplarının ve geriye kalan alkoksil gruplarının kondenzasyonu.

Hibrid malzemelerin elde edilmesinde karşılaşılan en önemli problem makroskobik faz ayrışmasıdır. Bu problemin ortadan kaldırılması için kullanılan en yaygın yöntem, uygun bağlama ajanının ilavesidir. Bağlama ajanı, organik ve inorganik fazlar arasında bağlamayı sağlar. Böylece iyi dağılmış nano yapıli fazlar elde edilecektir [66].

Hibrid malzeme terimi kristalin polimerler, amorf sol-jel bileşikler, inorganik ve organik birimler arasında etkileşimli veya etkileşimli malzemeler gibi farklı malzemelerin çok farklı sistemleri için kullanılmaktadır. Tablo II.4’de hibrid malzemelerin kompozisyon ve yapısının farklı olasılıkları verilmiştir

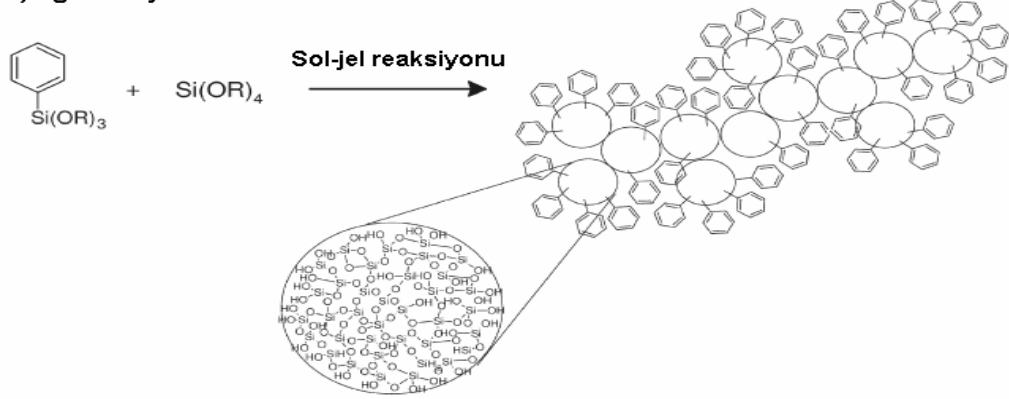
Tablo. II.4. Hibrid Malzemelerin Kompozisyon ve Yapısının Farklı Olasılıkları
[67]

Matris	Kristalin $\longleftrightarrow$ Amorf Organik $\longleftrightarrow$ İnorganik
Yapı blokları	Molekül $\longleftrightarrow$ Makro molekül $\longleftrightarrow$ Partikül $\longleftrightarrow$ Fiber
Bileşenler arasındaki etkileşim	Güçlü $\longleftrightarrow$ Zayıf

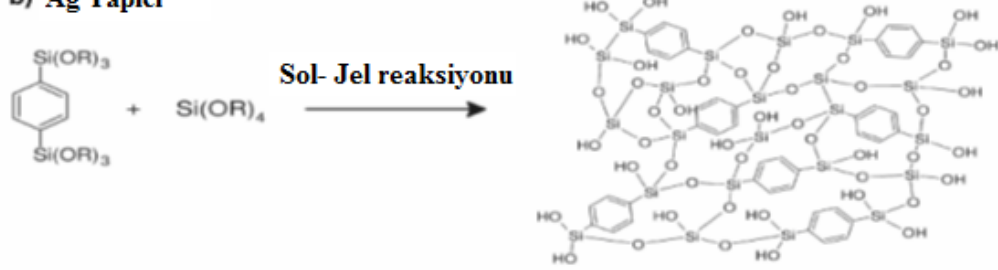
Bağ karakteristiklerine ilaveten yapısal özellikler, çeşitli hibrid malzemeler arasında ayırım yapmak için kullanılabilir. Örneğin; trialkoksisilan grupları, son yapıda inorganik ağına sadece organik grup tarafından modifiye edilmesinden dolayı modifiye edici bir ağı bileşeni olarak hareket eder. Bunlar trialkoksisilan gruplarının reaksiyonu aracılığıyla sol-jel prosesinde silika ağı modifiye eder şekil II.14.a.

Eğer reaktif bir fonksiyonel grup birleşiyorsa bu sistem “fonksiyonelleştirici ağı” olarak adlandırılır şekil II.14.c. Eğer iki veya üç bağlayıcı grup, organik bir segmenti modifiye ediyorsa durum farklıdır şekil II.14.b.

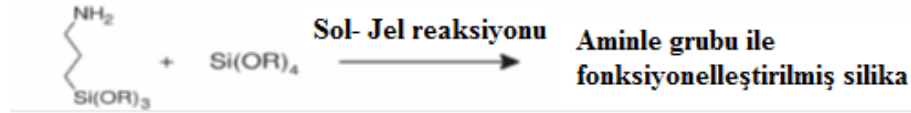
a) Ağ Modifiye Edici



b) Ağ Yapıcı



c) Ağ Fonksiyonelleştirici



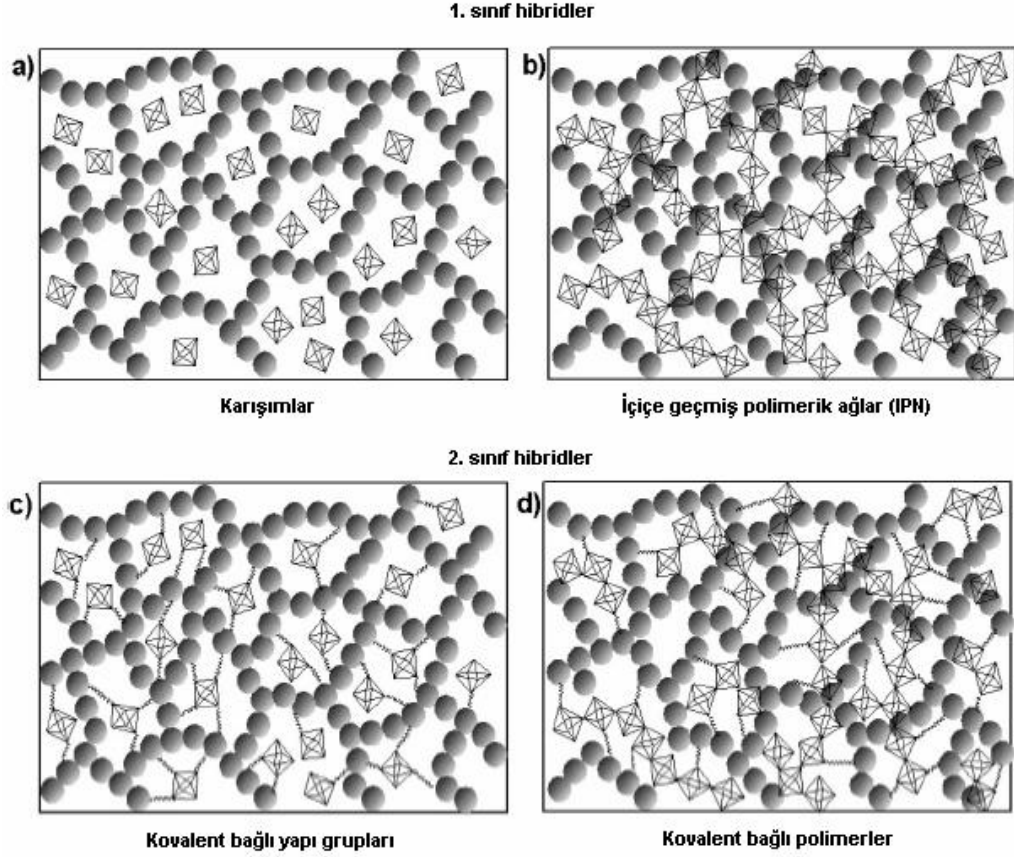
Şekil II.14. Silikon Esaslı Sol-Jel Prosesinde Organik Olarak Fonksiyonelleşmiş Trialkoksilsilanların Rolü [68]

Karışımlar, inorganik ve organik yapı blokları arasında kuvvetli kimyasal etkileşimin olmadığı durumlarda oluşurlar. Böyle bir malzemeye inorganik grup veya tanecikler ile bileşenler arasında kuvvetli etkileşimin (kovalent) olmadığı organik polimerlerin kombinasyonu olan malzemeler örnek olarak verilebilir şekil II.15.a. Bu durumdaki bir malzeme (örneğin; organik polimerler içerisinde) farklı inorganik gruplar içerebilir. Bu inorganik grupların fonksiyonalitesine bağlı olarak fiziksel etkileşim içerisinde düşük oranda çapraz bağlanma oluşabilir.

İnorganik ve organik ağ, kuvvetli kimyasal etkileşim olmadan birbirleri içerisine girerse iç içe geçmiş polimerik ağlar (IPN) oluşur şekil II.15.b.

Yukarıda bahsedilen her iki malzeme de birinci sınıf hibrid malzemelere ait tanımlamalardır.

İkinci sınıf hibrid malzemeler ise inorganik yapı gruplarına organik polimerlerin kovalent olarak bağlanmasıyla şekil II.15.c veya organik ve inorganik polimerlerin birbirlerine kovalent olarak bağlanmasıyla şekil II.15.d oluşur.



Şekil II.15. Hibrid Malzemelerin Farklı Türleri [64]

Diğer kaplama malzemeleri ile karşılaştırıldığında koruyucu kaplama malzemesi olarak nemli ortama dayanıklılıkları, yüksek elektriksel dirençleri, farklı yüzeylere iyi yapışması ve farklı metodların kolaylıkla uygulanabilmesi özelliklerinden dolayı hibrid malzemeler daha çok tercih edilmektedir [67].

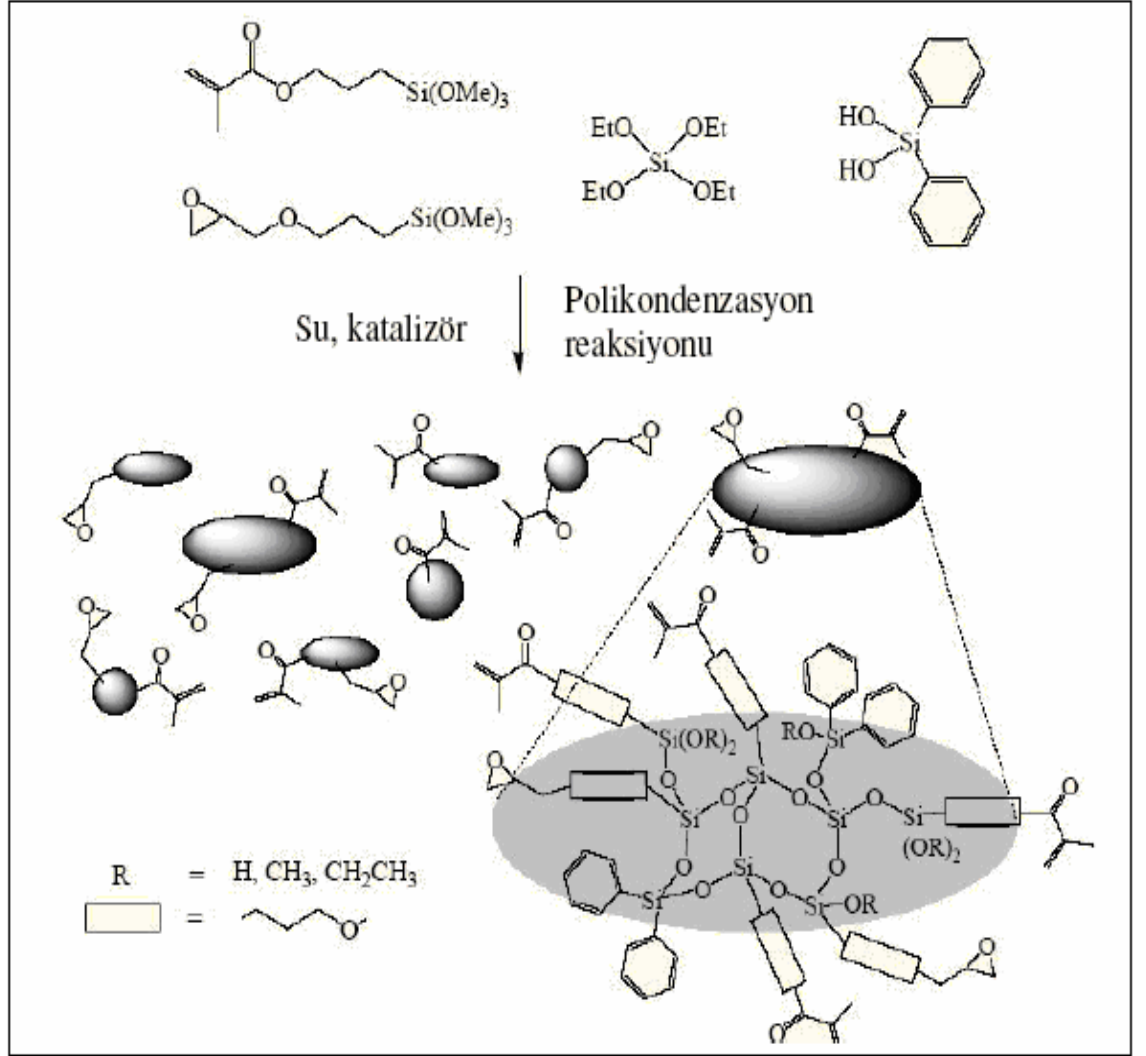
II.3.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrid Malzemeler

Polimerler için kimyasal kompozisyonlarına göre hibrid malzemeler iki grupta toplanır:

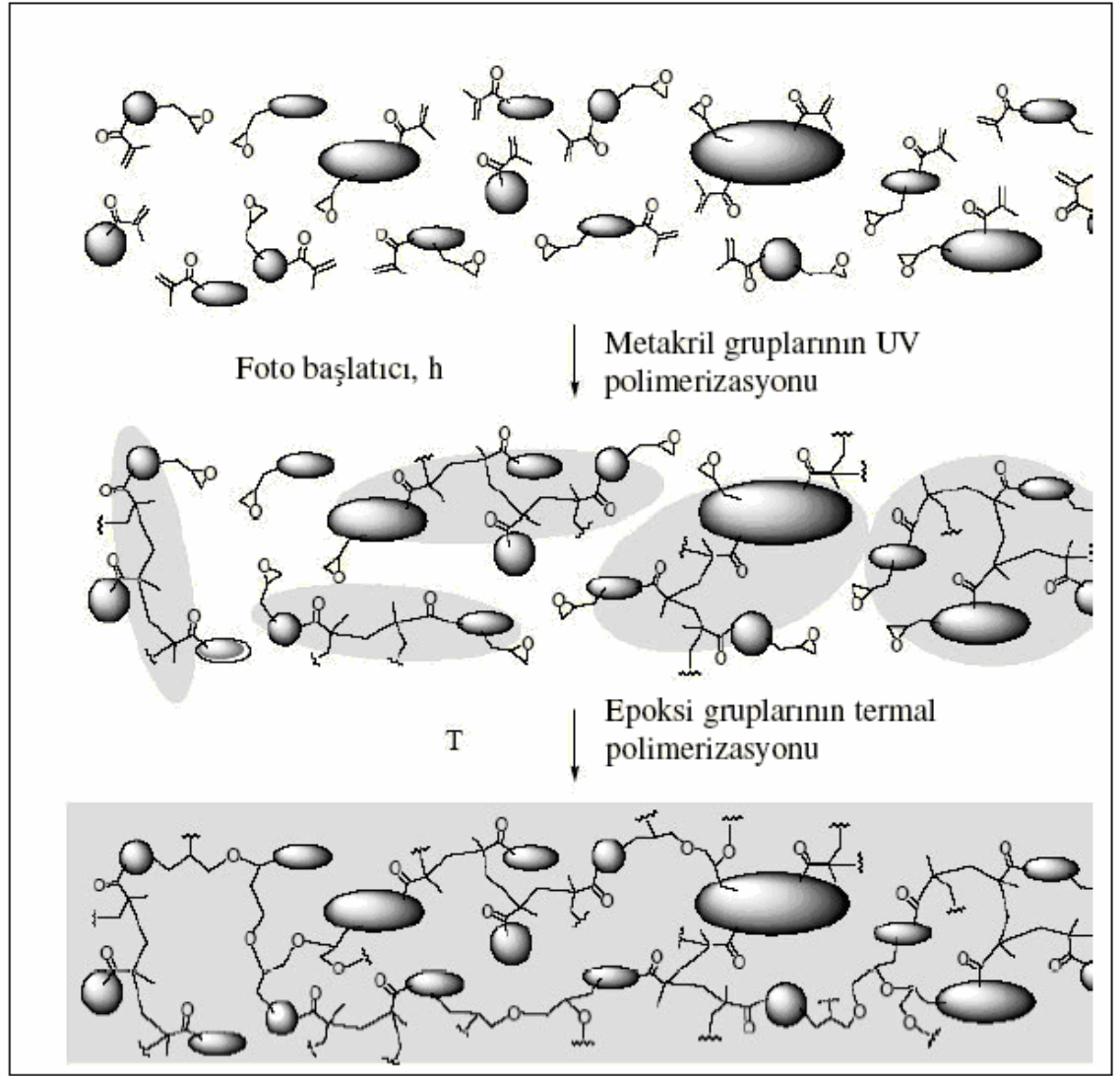
II.3.1.1. İnorganik – Organik Polimerler

Bu tür polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik yan 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 hibrid malzemelere ormocer adı verilir [64]. Şekil II.16 ve şekil 17’de hibrid malzemelerin hazırlanma basamakları verilmiştir.



Şekil II.16. Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan (Si-O-Si) İnorganik Yapı İskeleti [64]



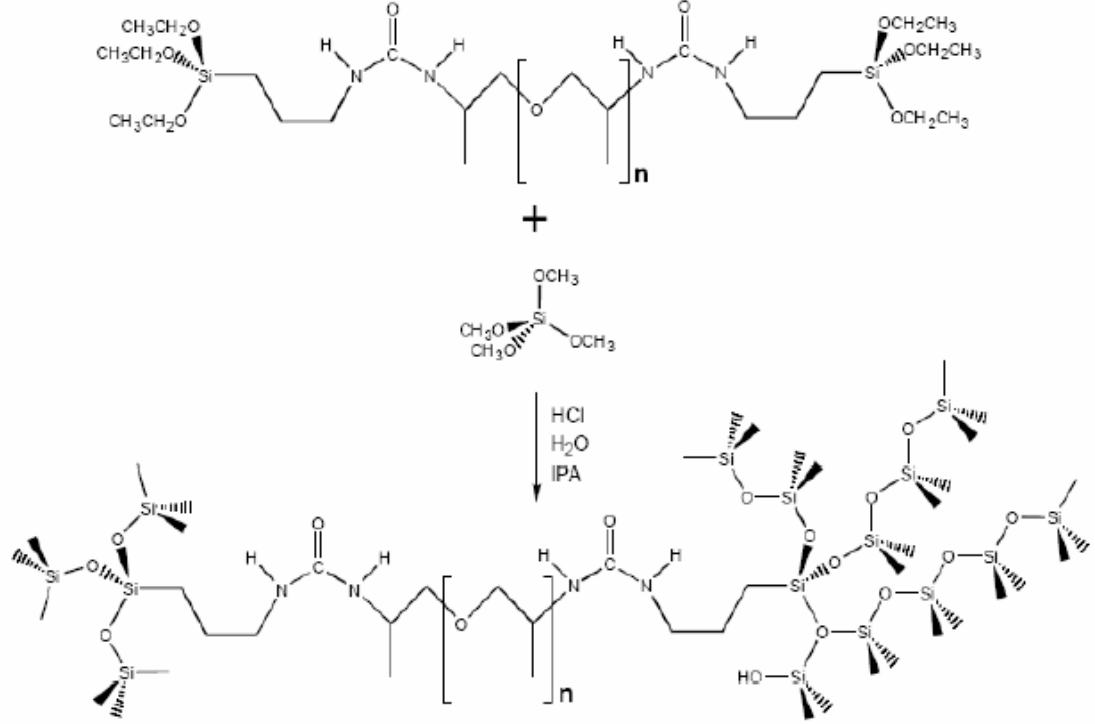
Şekil II.17. Hibrid Malzemelerin Organik Kısımının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması [64]

II.3.1.2. Organik – İnorganik Polimerler

Bu tür malzemeler ana zincir/ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı yan gruplarda inorganik elementler de bulundurabilirler. Burada inorganik çapraz bağlanma mümkündür. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler/polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrid malzemeler ceramer olarak adlandırılırlar. Şekil II.18’de organik-inorganik polimer malzemenin oluşumuna örnek bir reaksiyon verilmiştir [68].

Hem inorganik-organik hem de organik-inorganik polimerler, hibrid malzemelere örnek olarak gösterilebilirler. Her iki yaklaşımın da amacı, inorganik ve organik fazlar arasında sinerjik bir etki elde etmektir.

Hibrid polimerlerin kontrollü oluşumunda kullanılan yapısal birimler, 10 nm'den daha küçük olduğunda bu tür hibridler nanopartiküller ya da moleküler kompozitler olarak adlandırılırlar.



Şekil II.18. Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin *Ceramer* Hazırlanmasına Dair Örnek Bir Mekanizma [64]

İnorganik-organik yapılar arasındaki kimyasal bağın cinsine ve birbirleriyle etkileşimlerine göre hibrid polimerleri iki sınıfta toplayabiliriz:

1. Zayıf Bağlarla Bağlanan Hibrid Polimerler

Organik ve inorganik kısımların birbirlerine zayıf bağlarla bağlandığı hibrid yapılardır. Bunlar metalik oksitlerden hazırlanan sol-jel formülasyonuna uygun organik molekül eklenmesiyle hazırlanır.

2. Kuvvetli Bağlarla Bağlanan Hibrid Polimerler

Organik ve inorganik kısımların birbirlerine kovalent veya iyonik kovalent bağlarla bağlandığı hibrid yapılardır. Böyle yapılar R', M, (OR)_{n-x} ile gösterilir.

Formül, metal alkoksitlerden (metal atomu genellikle Si) ve organik molekül (R')'nin C atomunun aralarında oluşturduğu kovalent bağlardan meydana gelen hibrid yapışını göstermektedir.

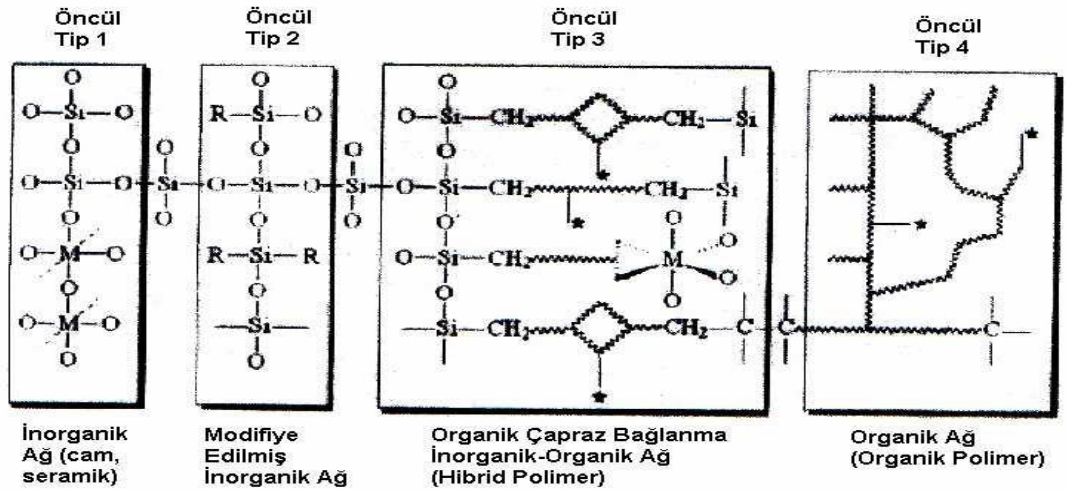
II.3.2. Hibrid Kaplamaların Temel Özellikleri

Tek bir malzeme içerisindeki inorganik ve organik bileşenlerin kombinasyonu, birçok malzemeye uygulanabilmektedir.

Örneğin; hibrid organik-inorganik kaplamalar, bileşenlerin özellikleri arasındaki sinerjiden ortaya çıkan olağanüstü özelliklerinden dolayı önem kazanmıştır. Bu kaplamalar morfolojik açıdan bakıldığında en azından bir inorganik ve bir organik faz içerirler. Hibrid kaplamalar genelde şeffaftırlar, iyi yapışma özelliği sergilerler ve polimerik bir yüzeyin aşınma ve çizilme direncini arttırlar [68, 69].

Hibrid malzemeler ile elyafların, filmlerin, kaplamaların işlenmesi daha kolaylaştırılabilir; organik komponent, inorganik komponentin mekanik özelliklerini modifiye edebilir; hidrofilik/hidrofobik denge ayarlanarak gözenek yapısı kontrol edilebilir ve malzemelere yeni optik veya elektriksel özellikler kazandırılabilir.

Hibrid inorganik-organik polimerlerin yapısal birimleri ve bunları hazırlamak için kullanılan metal alkoksit (öncül) tipleri şekil II.19’da verilmiştir.

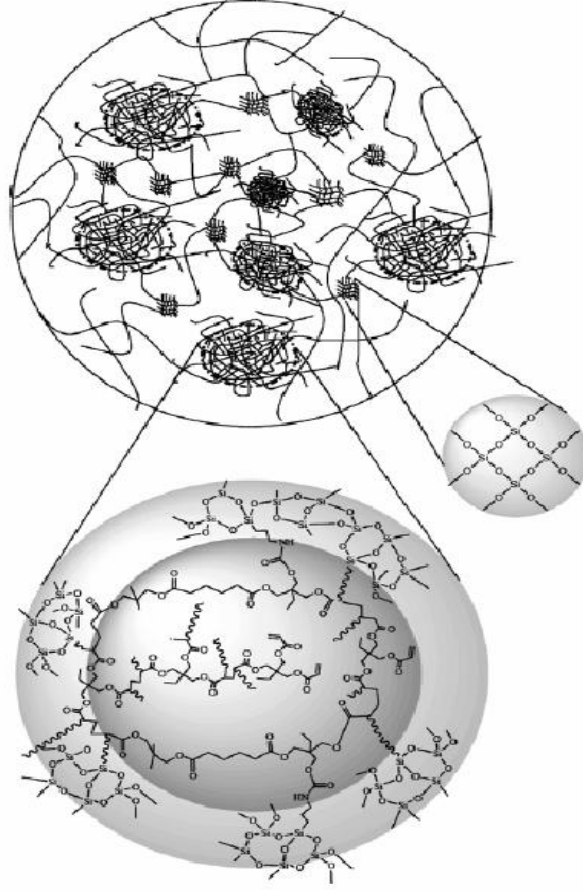


Şekil II.19. Hibrid İnorganik - Organik Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Bunları

Hazırlamak İçin Kullanılan Metal Alkoksit (Öncül) Tipleri [68]

Organik çapraz bağlı hibrid malzemeler, yoğun malzemeler olup gözeneklilik göstermezler. Ancak hissedilir miktarda inorganik yapı ve organik çapraz bağı içermeyen organik modifiye silikatlar inorganik/organik yapıların miktarlarına göre kontrol edilebilen gözeneklilik gösterirler.

Hibrid malzemelerin yoğunluğu 1,1–1,6g/cm³ arasındadır [70]. Şekil II.20’de UV ile sertleştirilmiş organik-inorganik hibrid ağ yapısı verilmiştir.



Şekil II.20. UV ile Sertleşmiş Organik-İnorganik Hibrid Ağ Yapısı Modeli [71]

Organik-inorganik hibrid malzemelerini oluşturmak için organik çapraz bağlanma reaksiyonlarının kullanımı, önceden hazırlanan inorganik Si-O-Si bileşiklerinin çekme payını daha da düşürür. Sonuçta elde edilen hibrid malzemenin çekme oranı, inorganik yapıdan daha düşüktür [71].

Organik-inorganik hibrid malzemeler görünür spektrumda absorpsiyon vermeyen malzemelerdir. Refraktif indeks, yapı içerisinde kullanılan hetero elementlere (Ti, Zr, ...) bağlıdır. Hibrid sistemlerinin refraktifin dışını azaltmak için çok fonksiyonlu akrilat sistemleri veya florlanmış silanlar kullanılabilir.

Gazlar ve su buharı için inorganik camlar, oldukça düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler. Bununla beraber organik polimerler de esnek olmalarının yanı sıra daha açık tip ağlar içerdiğinden yüksek gaz geçirgenliğine de sahiptir. Hibrid malzemelerin organik fonksiyonlitesinin ve inorganik-organik ağ yoğunluğunun kontrol edilmesi mümkündür. Bu yüzden koku, gaz, su ve iyonlar için hibrid malzemeler kullanılarak etkili bariyer tabakaları hazırlanabilir.

II.3.3 Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri

II.3.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme

Oda sıcaklığında sertleştirilen hibrit malzemelere örnek olarak, inorganik silika yapısı olarak kullanılan tetraetoksisilan (TEOS) ile alkolde çözülebilen poliüretan filmlerin bulunduğu hibrit materyaller verilebilir. Burada, poliüretan reçine-silikahibrit sol çözeltisini hazırlamak için alkolde çözülebilen poliüretan reçinesi TEOS'la karıştırılır. Karışımın atmosferik şartlarda kurutulmasından hibrit malzemeler elde edilir.

TEOS ve poliüretan reçinesinin hibridizasyonu, doğal ortamda kuruyan bir film verir. Bu film, çok sert ve parlak olup çözücülere karşı dayanıklıdır [72].

II.3.3.2. Termal Yolla Sertleştirme

Yüksek sıcaklıkta yapılan sol-jel reaksiyonlarına örnek olarak silikon ve fosfor içeren epoksi türlerini verebiliriz. İlk aşamada, digilisdil eter bisfenol A (DGEBA) ve 3-izosiyano propil trietoksisilan dan (IPTEOS) oluşan karışım 60 °C'de karıştırılarak ısıtılır ve -NCO grupları kaybolur. Sonra 4,4'-diaminofenilsülfon (sertleştirme ajanı) ilave edilerek şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Daha sonra 80 °C'ye ısıtılarak sertleşme sağlanır. Elde edilen modifiye edilmiş epoksi bazlı nanokompozitler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal kararlılık göstermişlerdir. Aynı zamanda modifiye edilmiş fosfor içeren epoksinin çok yüksek yanma direncine sahip olduğu da tespit edilmiştir [73].

II.3.3.3. Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme

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

Ancak, UV ışınları ile sertleştirmede, yoğun UV ışımalarının sebep olduğu sararma gibi sakıncalı yönler vardır. Bu problemler, özel alüminyum komplekslerinin kullanılmasıyla çözülmüştür. Bu bileşik, lakların UV ışınları ile sertleşme prosesine etki etmeksizin UV absorplayıcı olarak görev yaptığı gibi kaplamada da önemli bir ölçüde sertleşmeyi de sağlar [74].

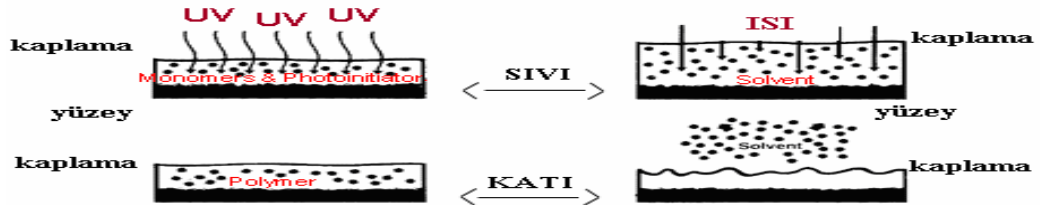
II.4 UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN KAPLAMALAR

UV teknolojisinin ilk uygulamaları matbaa sektöründe mürekkep çalışmalar üzerine olmuştur. Fiziksel olarak yüzeye transfer olan mürekkep göz, solunum ve cilt problemlerine sebep olmaktaydı. 1990 yılının başlarında araştırma-geliştirme çalışmaları yoğunlaşmış, çevre ve sağlık için zararlı organik yapılardan uzak formülasyonlar geliştirilmiştir [75].

UV kaplama ve baskının geliştiği ilk yıllarda, başlıca bileşenleri difenilol propan diglisidil eter akrilat olan epoksi akrilat yapıları kullanıldı. Yapılan kaplamanın çok sert olması, ısıdan çok fazla etkilenmesi, suya karşı dayanımının az olması, matbaa sektöründe mürekkep-su dengesinin ayarlanamaması gibi dezavantajları vardı. Sonraki yıllarda özellikle polyester akrilat içerikli yapıların kullanılmasıyla kaplama ve baskı sektöründe popülerite artmıştır. UV ile sertleşebilen yapılar 1980'lerden bu yana kaplama ve baskı sektöründe her yıl ortalama % 10–15 arasında gelişim göstermektedir [76].

Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticiğine bağlı olarak farklı viskozitelerde sıvı halde uygulanır. Yüzeye kaplama uygulandıktan sonra uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılır. Sertleşme serbest radikal veya katyonik mekanizma ile gerçekleşir. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdır.

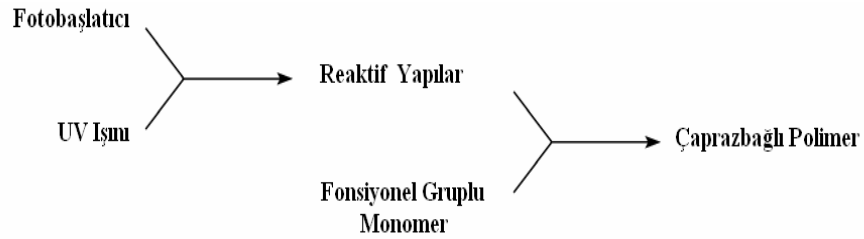
UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerin ağ yapısında yer alırlar. Yani yüzeye uygulanan kaplamanın % 100'ü sertleşerek herhangi bir kalıntıya sebep olmaz. Sertleşme esnasında hiçbir şekilde uçucu bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler [77]. Şekil II.21'de UV ve ısı ile sertleşebilen yapılar bir arada gösterilmiştir.



Şekil II.21. UV ve Isı ile Sertleşebilen Yapıların Karşılaştırılması [67]

Elde edilen sertleştirilmiş filmler için ayrı bir ısıtma vs. gibi ek bir işleme ihtiyaç duyulmaz. Bu yöntem kâğıt, plastik ve ahşap gibi ısıya duyarlı farklı yapılar için rahatlıkla kullanılabilir. Özellikle matbaa, ambalaj gibi sektörlerde UV ışınlarıyla yapılan çalışmalar oldukça yaygındır. Sertleşme zamanı çok kısa (saniyeler içinde) olduğu için verimliliği yüksektir. Bu yöntemde kullanılan formülasyonların hazırlanması oldukça kolay olup ticari uygulamalar için de uygundur [78].

UV ışınlarıyla sertleşebilen formülasyonlar, UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon çift bağına ($C=C$) sahip foto duyarlı organik gruplar içerirler. Bütün foto kimyasal reaksiyonlar belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktive olması temeline dayanır. Foto başlatıcılar, yapılarında karbonil ($C=O$) grubunun bulunduğu en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorblarlar. Işık enerjisinin foto başlatıcı tarafından absorblanmasıyla uyarılmış moleküller oluşur [79]. UV prosesi şekil II.22’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil II.22. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi [67]

UV kaynağından 200–400 nm dalga boyundaki ışınları foto başlatıcılar absorbe ederek radikallerin içine yüksek derecedeki reaktif kimyasal enerji transfer olur. Serbest radikaller oligomer ve monomer karışımındaki çift bağlar kırılarak zincir reaksiyonu başlar. Zincir reaksiyonu oligomerler ve monomerlerin polimerize olmasıyla bir ağ oluşur. Büyüyen moleküllerin esnekliği zamanla azalır ve sonuçta zincir reaksiyonu durur. Kaplama sıvı halden katı hale geçmiştir. Post kür ile (yaklaşık 24 saat) yapışma ve esneklik gibi nihai özelliklere ulaşılır [80].

Matbaa endüstrisinde UV ile sertleşebilen baskıda en büyük ilerlemeler tabaka ofset baskı ve berrak parlaklığa sahip olan laklarda olmuştur.

UV dönemi öncesinde kullanılmış olan tek renk merdaneli baskı makinesinin yerini çok renkli kompleks baskı makineleri almıştır. Bu makineler yardımıyla ön ve arka yüzeylere baskı yapılabilir, çeşitli kâğıt ve plastik yüzeyler üstünde mükemmel sonuçlar alınabilir.

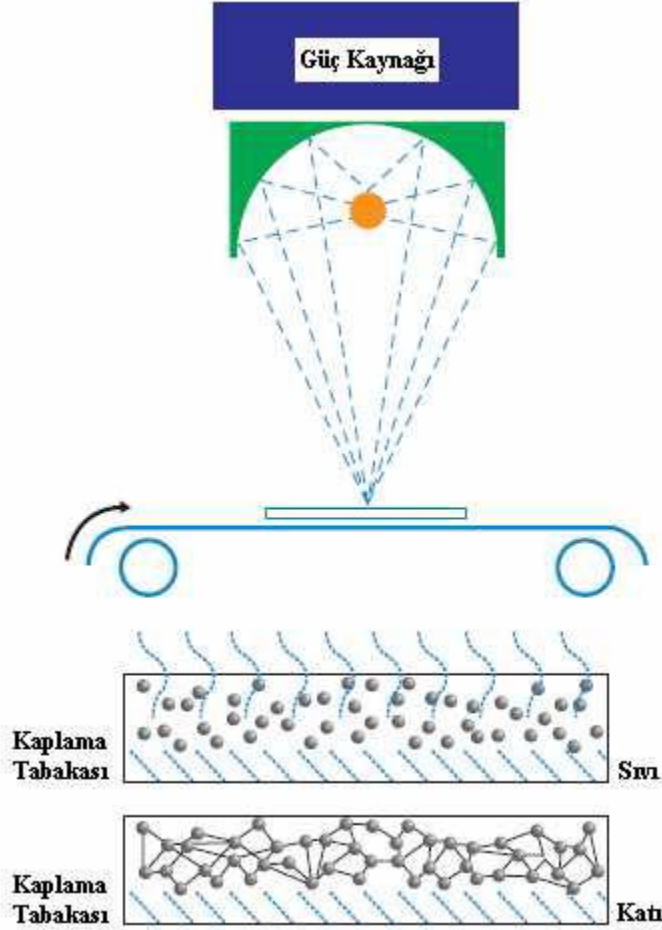
Ofset, serigrafi veya flekso ile üretilmiş UV baskı ürünleri keskin güçlü bir renk yoğunluğu oluşturma özelliğine sahiptir. Tablo II.6’da plastikler için kaplama türlerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo II.5. Plastikler İçin Kaplama Türlerinin Karşılaştırılması [81]

Özellik	Su Bazlı	Solvent Bazlı	UV Esaslı
Katı içeriği	% 40–60	% 20–30 Pigment % 60 Kaplama	% 100 Katı
Elde edilen görsellik	Bütün parlaklık aralığı	Bütün parlaklık aralığı	Bütün parlaklık aralığı (çok düşük matlık zor)
Dayanıklılık	Orta	Orta	Yüksek
Sertleşme zamanı	Uzun	Uzun	Kısa
Avantajları	Yüksek üretim hızı çok az atık oranı uygulama kolaylığı	Yüksek üretim hızı çok az atık oranı uygulama kolaylığı	Yüksek üretim hızı çok az atık oranı uygulama kolaylığı
Dezavantajları	Termal sertleşme ile suyu uzaklaştırmak için zaman/enerji kaybı	Yüksek VOC seviyesi	Yeni teknoloji yeni ekipman gereksinimi

UV mürekkep ve lakları ile baskı yapmanın başlıca avantajı çoğaltma işleminin birçok farklı kâğıtta aynı sonucu vermesi ve çoğaltmada renk farklılığı olmamasıdır. UV mürekkepleri ve vernikleri için yüzeyin kaplanmış veya kaplanmamış olması, hatta yalıtılmış olması bile sonucu değiştirmez. Böylece farklı materyaller üzerinde çok daha ahenkli ve tutarlı, görsel açıdan daha iyi sonuçlar elde edilir, daha geniş bir ürün yelpazesi sunulabilir.

UV baskılı ambalajlar raflarda birkaç hafta bekletilmesine rağmen daha yeni basılmış gibi durur. UV ile sertleşme işlemi ofset, ipek baskı, rotatif, tipo veya flekso baskı yöntemleriyle kullanılabilir. Şekil II.23’de UV ışınlarıyla yapılan kaplamanın sertleştirilmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil II.23. UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Sertleştirilmesi [82]

II.4.1. UV Lambaları

Ultraviyole ışını üreten UV lambalar, bildiğimiz floresan lambalar ile oldukça benzer yapıdadırlar. Kuvars bir tüpten yapılmış olan bu lambalar, soy gaz (reaksiyona girmeyen) ve çok düşük miktarda civa ile doldurulmuşlardır. Lambanın her iki ucunda elektrotlar mevcuttur. Elektrotlar arasında yüksek gerilim uygulanır (600 – 1375 volt) ve civanın buharlaşması sağlanır. Bu durum civanın uyarılmasını ve UV ışınları üretmesini sağlar [83]. Bu işlem görülebilir ışık ve ısı şeklinde istenmeyen enerji çıktısı üretir.

UV spektrumu üç ana banda ayrılmıştır:

- UV-A (uzun dalga) : 315–440 nm
- UV-B (orta dalga) : 280–315 nm
- UV-C (kısa dalga) : 100–280 nm

260 nm dalga boyunda ışınlar verebilen UV-C lambaları, mikro organizmalar üzerinde öldürücü bir etkiye sahiptir.

Başka bir deyişle mikrop öldürme amacıyla kullanılmaktadır. Bu dalga boylarına sahip UV ışınları, bakterinin hücre duvarı ve zarından içeri nüfuz eder, hücre DNA'sının yapışını bozar ve bakterinin yeniden canlanmasına izin vermez. Bu yüzden UV-C lambaları ameliyathanelerde ve restoran mutfaklarında sterilizasyon amacıyla sıklıkla kullanılır. UV-A ve UV-B lambaları ise genellikle UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların prosesinde kullanılır [75].

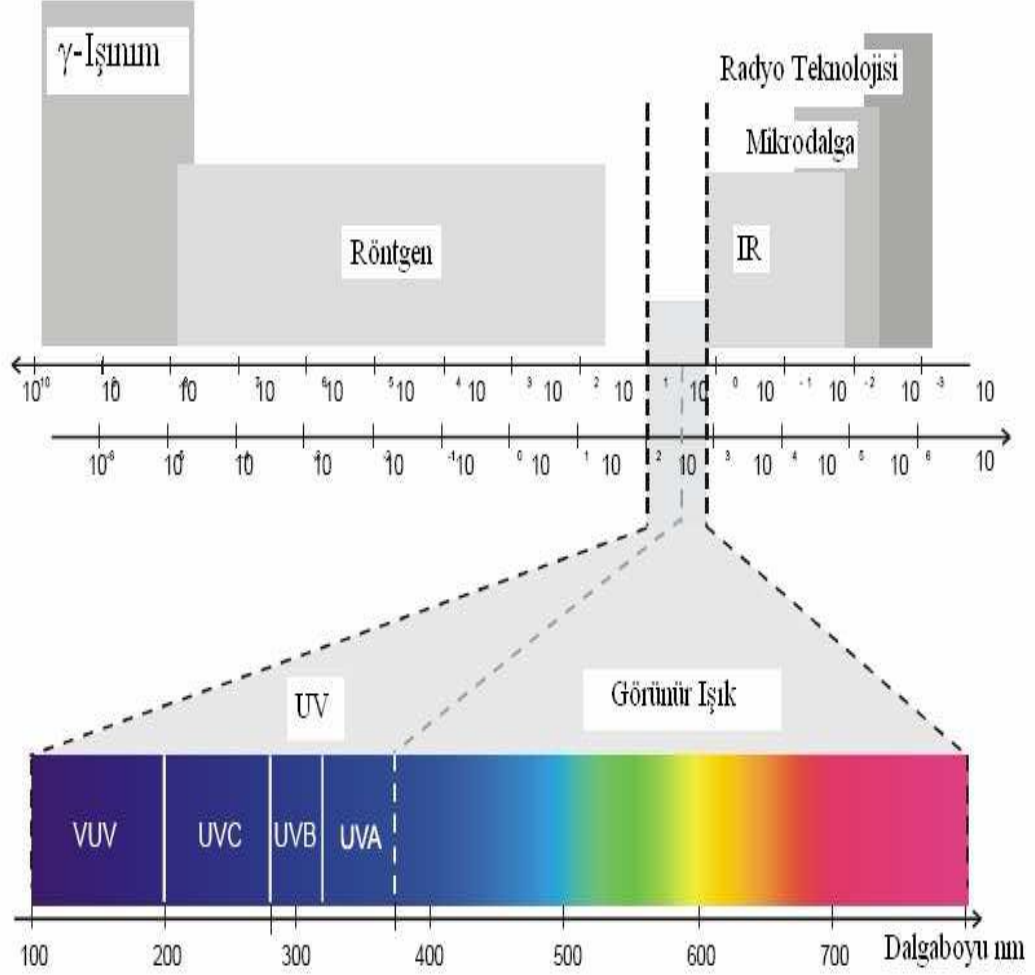
Sık kullanılan UV lambaları civa buharlı (365 nm), metalhalit (340–440 nm) ve galyum (400–430 nm) olmak üzere üç gruptur. Metalhalit lambaların UV boya ve lakları kurutma kabiliyeti civa buharlı lambaya göre daha yüksektir. Galyum UV lambaları ise boya ve lakların derinlemesine kurutulması amacıyla kullanılır. Bu lambalar ayrıca mobilya veya mermer gibi sektörlerde kullanılan UV makinelerde tercih edilir [84].

Kaplama ve baskı sistemlerinde kullanılan enerji en verimli şekilde orta basınçlı civa buharlı lamba kullanılarak elde edilir. Ayrıca en ucuz ve en az kompleks UV enerji kaynağı civa buharlı ark lambasıdır. UV lambaları 600 ile 800°C arasında çalışır, fakat uç contaları 250–300 °C'yi asmamalıdır. Lambalar genelde ozon üreten tiplerde olduğu gibi ozon üretmeyen lambalarda mevcuttur.

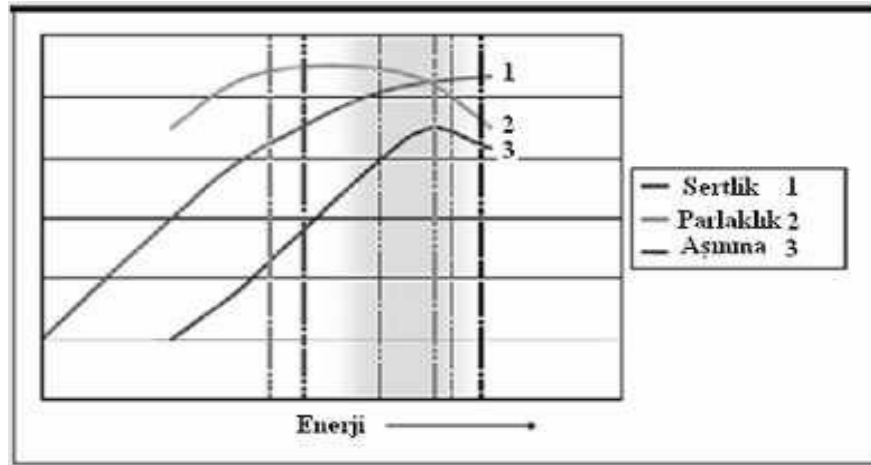
Tipik bir civa buharlı lambada kuvars bir tüp içinde belli bir miktarda civa ve asal gaz içerir. Lamba oda sıcaklığındayken civa sıvı haldedir. Tüpün her iki ucunda metal başlıklar vasıtasıyla güç kaynağına bağlanan elektrot bulunur.

Civa buharlı lambalar soğutmaya karşı hassastır. Aşırı soğuyan lambada kısmi buğulanma olacaktır ki bu da lambanın içindeki gaz basıncının düşmesine ve lambanın güç çıkışında azalmaya yol açar. Şekil II.24'de UV ışınlarının diğer ışıınımlar arasındaki yeri ve Şekil II.25'de UV enerjisinin kaplamalar özelliklerine etkisi verilmiştir. Civa buharlı lambalar düşük basınçlı, orta basınçlı ve yüksek basınçlı olmak üzere üç gruptur. Düşük basınçlı lambalar en ucuz ve en etkili olanıdır. Kısmi olarak argon veya ksenon gazları ile doldurulmuşlardır. Yaklaşık 10^{-10-3} Torr basınçla çalışmaktadırlar.

Orta basınçlı lambalar 10^2 Torr basınçla çalışır. Yüksek basınçlı lambalar 10 atm üstünde çalışır. Işık gücü orta basınçlı lambalara göre 10 kat, düşük basınçlı lambalara göre 100 kat fazladır [85].



Şekil II.24. UV Işınlarının Diğer Işınlarda Arasındaki Yeri [67]



Şekil II.25. UV Enerjisinin Kaplamanın Bazı Özellikleri Üzerindeki Etkisi [67]

II.4.2. Güvenlik

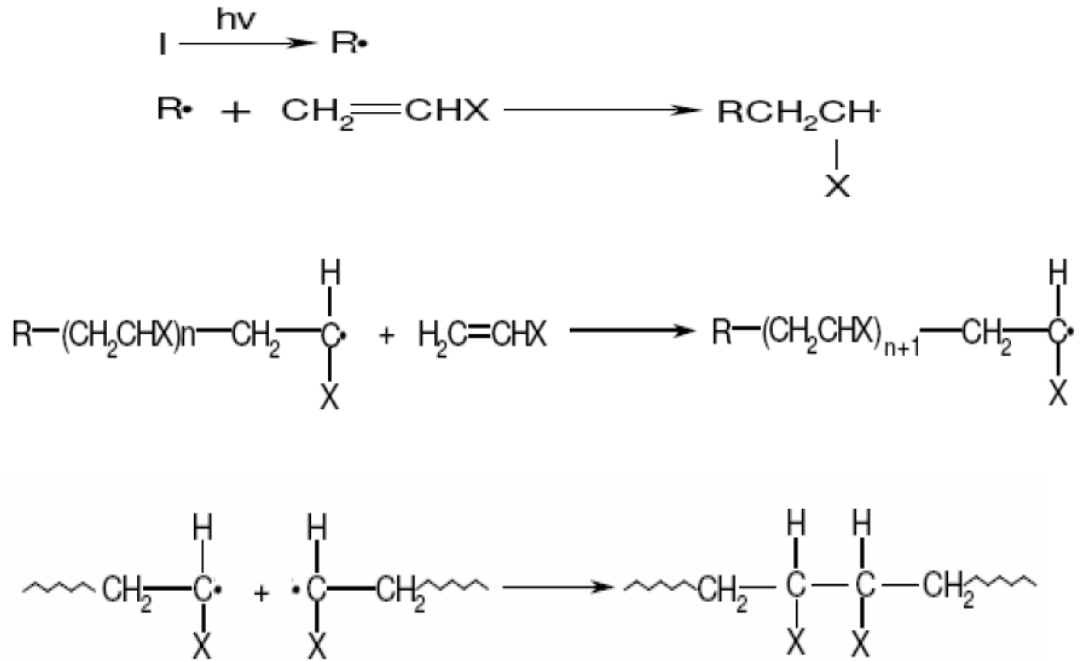
UV lambaları deride ve gözde UV yanıklarına neden olabilecek UV ışığı saçar. Azda olsa UV ışınmasına maruz kalmak deride kızarmalara yol açar. Bu tip kızarıklıklar geçici olup su toplanmasına veya cilt yanıklarına neden olmaz. Mümkün olan en iyi muhafaza sağlanarak koruyucu giysiler ve emniyet gözlükleri kullanılmalıdır.

II.4.3. Fotokimyasal Polimerizasyon Reaksiyonları

Fotokimyasal (ışık etkisiyle) polimerizasyon mekanizmaya ve kullanılan fotobaşlatıcı türüne göre iki ana başlık altında toplanır.

II.4.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.

Endüstride yaygın olarak kullanılan bu polimerizasyonda fotobaşlatıcı molekülünün UV ışınlarıyla parçalanarak serbest radikal oluşturur ve polimerizasyon radikal bir mekanizma ile gerçekleşir. Özellikle kaplama endüstrisinde formülasyonlar bu mekanizmayla sertleştirilirler. Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler. UV ışınlarıyla başlayan serbest radikal polimerizasyonu üç aşamada gerçekleşir.



Şekil II.26. Fotokimyasal Reaksiyonun Başlama, Çoğalma ve Sonlanma Aşamaları

[67]

Şekil II.26'da gösterildiği gibi ilk aşamada (başlama), UV ışınlarını absorblayan başlatıcılarda moleküler parçalanma meydana gelir. Parçalanma sonunda monomer radikalleri oluşur.

İkinci aşamada (çoğalma) monomer radikalleri birbirleriyle reaksiyona girerek çok kısa sürede monomerler zincire katılır. Üçüncü aşamada (sonlanma) ise aktif olan iki zincir ucunun birleşmesiyle ya da oksijen gibi safsızlıklar vasıtasıyla zincirlerin sonlanması gerçekleşir. Serbest radikal sistemlerde epoksi akrilat veya üretan akrilat gibi akrilat esaslı yapılar yaygın olarak kullanılmaktadır [76].

Serbest radikal polimerizasyonu başlatıcılar yapılarına göre birinci tip ve ikinci tip olmak üzere ikiye ayrılır. Hemolitik parçalanma olarak isimlendirilen, benzoin alkil eter yapısında olduğu gibi fotokimyasal olarak yüksek aktiviteli serbest radikallerin parçalanmasına neden olan bir mekanizmaya sahiptir. Benzoin türevleri, asetofenon türevleri ve açıl oksim ester gibi yapılar kullanılır. İkinci tip tek başlatıcılar ise elektron transferiyle sonlanan bir mekanizma yoluyla işlev görür ve en çok benzo fenon yapıları kullanılmaktadır [86].

Serbest radikalik foto başlatıcılar moleküler oksijen ve ışıkla aktive olan foto başlatıcılar arasında kompleks bir yapının sonucu olarak oksijenle inaktif olur. Bu etki aşırı fotobaşlatıcı kullanılmasıyla veya sertleşme esnasında nitrojen ortamı oluşturularak aşılır [76].

II.4.3.2. Katyonik Polimerizasyon

UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalarla ilgili ilk çalışmalar bu yöntemle başlamış, daha sonra yeni katyonik başlatıcıların geliştirilmesiyle uygulamada büyük önem kazanmıştır. Katyonik polimerizasyon reaksiyonu, büyümekte olan zincirin sonunda pozitif yüklü veya aktif bir ucun bulunduğu zincir katılma reaksiyonudur [86].

UV ışınlarıyla başlayan katyonik polimerizasyonda genellikle onyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Onyum tuzları genel olarak 225–330 nm dalga boylarındaki ışığı absorbe eder [87].

Başlatıcı olarak aynı zamanda protonik asitler, Lewis asitleri gibi farklı başlatıcı türleri de mevcuttur [88].

Triaril sülfonyum ve diaril iyodonyum gibi UV ışınlarına duyarlı tuzların fotobaşlatıcı olarak kullanılmaya başlanması ile birlikte, UV ışınlarıyla gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi de endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

Katyonik foto polimerizasyonun, hava oksijeninden etkilenmemesi, katyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha az olması katyonik polimerleşebilen fotopolimerlerin koruyucu kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında tercih edilir olmasını sağlamıştır [89].

Endüstride katyonik yöntemle hazırlanan yüzey kaplamaları radikal yöntemle elde edilen kaplamalara göre daha üstün özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Katyonik esaslı sistemlerde daha çok epoksi yapıları kullanılır.

Epoksiler sert, rijit, mukavemetli kaplamalar sunar. Bu kaplamalar çeşitli yöntemlerle (propilenoksit veya kaprolaktan polioller gibi poliol türleri) toklaştırılır ve esneklik kazandırılır [76]. Tablo II.7’de radikalik ve katyonik esaslı formülasyonlar karşılaştırılmıştır.

Tablo II.6. Radikalik Ve Katyonik Esaslı Formülasyonların Karşılaştırılması

Radikalik Polimerizasyon	Katyonik Polimerizasyon
Ürün çeşitliliği yüksektir	Ürün çeşitliliği sınırlı
Oksijen polimerizasyonu durdurabilir	Oksijenden etkilenmez
Nemden etkilenmez	Yüksek oranda nem polimerizasyonu durdurur
Çapraz bağlanma saniyeler içinde gerçekleşir.	Çapraz bağlanma hızı sıcaklığa bağlıdır, saatlerce de sürebilir.
Çapraz bağlanma yoğunluğu yüksek	Çapraz bağlanma yoğunluğu düşük
Düşük yapışma özelliği	Yüksek yapışma özelliği
Çekme oranı yüksek	Çekme oranı düşük
Kimyasal dayanıklılık orta derecede	Kimyasal dayanıklılık yüksek derecede
UV kaynağı kapatıldıktan sonra polimerizasyon durur	UV kaynağı kapatıldıktan sonra da polimerizasyon devam eder

II.4.4. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemin Bileşenleri

UV ışınlarıyla hazırlanan koruyucu kaplama formülasyonlarında temel olarak reaktif oligomerler, reaktif çözücü ve çapraz bağlayıcılar, foto başlatıcılar olmak üzere üç öge vardır. Bunlarla beraber farklı amaçlar için kullanılan katkı maddeleri olarak; reaktif dolgu pigmentleri, yapışmayı artırıcı yapılar, yumuşatıcılar, akışkanlığı düzenleyici yapılar, boyalar, yüzey kayganlığı veren yapılar gibi çok çeşitli kimyasal yapılar kullanılmaktadır [90].

Tablo II.8’de UV ışınlarıyla sertleşebilen sistemlerin temel bileşenleriyle ilgili genel bir bilgi verilmiştir.

Tablo II.7. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri [80]

Bileşen	Yüzde Oranı	İşlevi
Foto başlatıcı	2-15	Serbest radikal ya da katyonik başlatıcı
Reaktif seyreltici	5-50	Film oluşumu ve viskozite kontrolü
Reçine (oligomer)	30-60	Film oluşumu ve temel özellikler
Katkı ve dolgu malzemeleri	1-50	Surfaktanlar, pigmentler, stabilizatörler
Işık kaynağı		Sertleşebilmesi için enerji gereksinimi

II.4.4.1. Reaktif Oligomerler

Polimerizasyon esnasında reaksiyon tam tamamlanmamış, molekül ağırlıkları düşük ürünlere oligomer denir [91]. Oligomer kaplamanın fiziksel özelliklerini ve viskozitesini belirleyen en önemli bileşendir. Endüstride dört farklı oligomer türü kullanılmaktadır.

II.4.4.1.1. Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler katyonik mekanizma ile sertleşirler. UV kaynağı kesildikten sonra karanlıkta tepkime devam eder. Oksijenden etkilenmezler fakat sıcaklık, nem ve pH hassaslığı vardır.

Metal yüzeylere iyi yapışabilen, kimyasallara, korozyona ve yüksek ısıya karşı dayanımı iyidir, fakat kırılgan bir yapıya sahiptir. Yapıştırıcı sektöründe, boya sanayisinde, matbaa sektöründe, koruyucu ve dekoratif amaçlı kaplamalarda, kompozit malzemelerde bağlayıcı reçine gibi kullanım alanları mevcuttur. Epoksi oligomerler tek başlarına kullanıldıkları gibi, hidroksil fonksiyonlu oligomerler katılarak elastikiyet, sertleşme süresinin hızlandırılması ve sertlik gibi özellikleri değiştirilebilir [92].

II.4.4.1.2. Tiyol-dien Oligomerler

Serbest tiyol radikalleri ile olefinlerin tepkimeleri sonucunda elde edilirler. Birçok tiyol bazı doymamış reçine veya oligomerlerle kolaylıkla tepkime vermektedir. Bununla beraber ağır bir kokuya sahip olması kullanımını sınırlamaktadır. Üstün mekanik özelliklere sahip ve yapışma problemi en aza indirilmiş kaplamalar için kullanılır. Baskı devrelerinin hazırlanmasında, PVC yer karolarının kaplamalarında, elektronik endüstrisinde ve gazete basımında kullanılmaktadır.

II.4.4.1.3. Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler

Doymamış polyester içeren UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar genellikle stiren ile seyreltilirler. Kolay temin edilmeleri ve çok ucuz olmaları avantajdır. Sertleşme zamanının uzun olması, sararma, oksijen duyarlılığı, yüzey dayanıklılığının zayıf olması, yüksek oranda uçuculuk gibi dezavantajları sebebiyle kullanımı yaygın değildir. UV kaplamalarda ilk çalışmalar bu oligomer türü ile Almanya'da mobilya endüstrisinde dolgu verniği uygulamalarıyla başlamıştır.

II.4.4.1. 4. Akrilat Oligomerler

Zincir yapışına göre akrilat esaslı beş farklı oligomer türü vardır. Akrillenmiş polyesterler, düşük viskoziteleri ve atmosferik koşullarda üstün özellikler gösterdikleri için kaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fiziksel özellikleri akrillenmiş epoksi ve akrillenmiş poliüretanlar arasındadır.

Polyesterler epoksilere göre daha iyi sararmayan özelliklere sahiptir. Sertleşme hızı üretanlardan hızlı, epoksilerden yavaştır. Düşük viskoziteye sahip olup atmosferik şartlara karşı dayanıklıdır.

Akrillenmiş epoksitler üstün fiziksel özellikler göstermesi, düşük maliyet, yüksek sertleşme hızı ve yüksek kimyasal dirençleri gibi özelliklerden dolayı uygulama alanı geniştir. Amin veya etoksilasyon ile yapısal modifikasyon seçenekleri artırılabilir. Sararmaya meyilli olup uygun foto başlatıcı ile giderilebilir.

Yüksek çekme dayanımı, düşük uzama, üstün yapışma gibi özelliklere sahiptir. Kâğıt kaplama, mobilya kaplamaları, polimer-ahşap uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Akrillenmiş poliüretanlar üstün fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir, düşük sıcaklıkta ve atmosferik şartlarda üstün özellikler, en az sararma ve iyi aşınma direnci gösterirler. Diğer akrilatlar göre pahalı olup sertleşme hızı daha yavaştır. Esnek olmaları sebebiyle tekstil, kauçuk, kâğıt ve yer fayansları kaplamalarında sıklıkla kullanılır. Akrillenmiş polieterler aşınma dayanımı ve esneyebilme özelliği iyi olduğundan özellikle matbaa endüstrisinde kâğıt, plastik, kauçuk gibi yüzey kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Akrillenmiş akrilikler ise düşük maliyetli ve düşük viskoziteye sahip olup optik özellikli yapılarda geniş uygulama alanına sahiptir [93, 94]. Tablo II.9’da ise reaktif oligomerlerin bazı özelliklerin karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo II.8. Reaktif Oligomerlerin Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması [94]

Sertleşme Hızı	epoksi > polyester > üretan > doymamış polyester
Sertlik	epoksi ≥ doymamış polyester > polyester > üretan
Sararma	epoksi > polyester ≥ doymamış polyester > üretan
Fiyat	üretan > polyester > epoksi > doymamış polyester

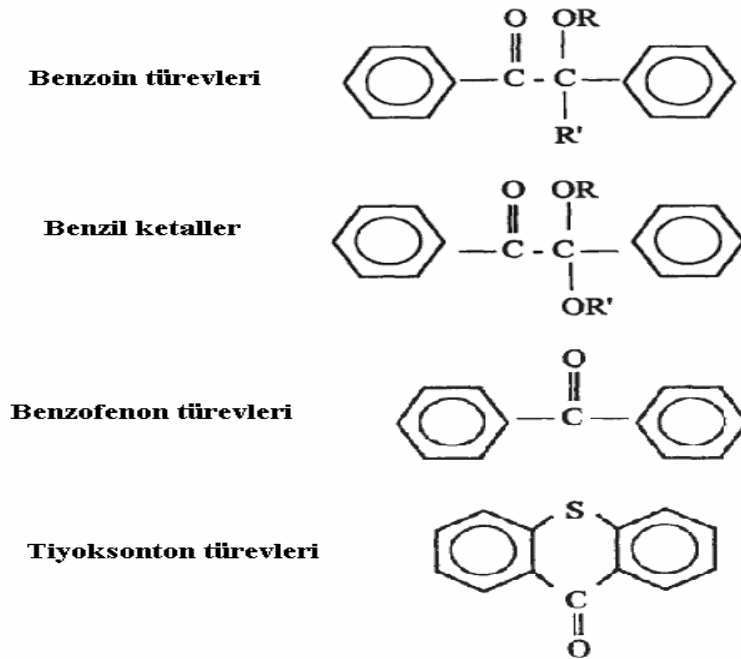
II.4.4.2. Reaktif Çözücüler

Reaksiyon sırasında polimer matriks içinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini de etkileyen çözücülere reaktif çözücü adı verilir. Tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır.

Tek fonksiyonel reaktif seyrelticiler, sertleşme süresini değiştirmeden oligomerin viskozitesini düşüren düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir. Bu monomerler elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkiler, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığını arttırıcı etki yapar. 2-fenoksietil akrilat, 2-etoksietilakrilat, vinil pirolidon tek fonksiyonel gruplu seyrelticilerden bazılarıdır. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırır, filmin sertlik, sağlamlık, ısı dayanımı, kimyasal dayanım gibi özelliklerini modifiye eder. 1,6-hekzandiol diakrilat, tripropilen glikol diakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat çok fonksiyonel gruplu seyrelticilerden bazılarıdır [95].

II.4.4.3. Fotobaşlatıcılar

Polimerizasyon türlerini açıklarken foto başlatıcı türleri hakkında da kısa bilgi verilmiştir. Tipik ticari serbest radikal tipi fotobaşlatıcılara 2,2-dietoksi-asetofenon, 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon, hidroksisikloheksilfenil keton, benzofenontriethylamin, 2-metil-1-4-(metiltio)-2-morfolino-propan-1, benzoin metil, izopropil, izobutil ve diğer alkil eterler örnek verilebilir. Katyonik esaslı fotobaşlatıcılara arildiazanyum tuzları, arildiodonyum tuzları, demir-aren karmaşık yapıları, alüminyum karmaşık silanolleri ve arilsülfonyum tuzları örnek olarak verilebilir. Şekil II.27’de serbest radikalik fotobaşlatıcı türleri ve şekil II.28’de katyonik esaslı fotobaşlatıcı türleri verilmiştir.



Şekil II.27. Serbest Radikal Tipi Bazı Fotobaşlatıcı Türleri [67]

Etkili bir foto başlatıcı, emisyon aralığı ($248 < \lambda < 578$) geniş olan ışık kaynaklarında absorbsiyon yapabilmelidir. Yüksek verimli başlatıcı parçacıklarına dönüşüm, fotobaşlatıcıların uyarılmış halde birkaç nano saniye kalmalarıyla sağlanır. Böylece oksijen veya monomerle tepkime engellenir.



UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplama uygulamalarında köpük kesiciler silikonlar, ıslatıcılar silikon yağları, yapışmayı arttırıcılar florlanmış alkoller, modifiye ediciler silika, kil, kaydırıcılar vaks, reaktif olmayan reçineler, stabilizatörler ve boyar maddeler gibi farklı katkı ve dolgular da kullanılmaktadır.

UV ışınlarıyla sertleşebilen yapılar otomotiv sektörü, inşaat sektörü, matbaa ve tıp gibi birçok alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıların;

Optik polimerler (polikarbonat gibi şeffaf ve sert kaplamalar), kristal camların bulaşık makinelerinde çizilmelerine karşı dayanıklı ve dekoratif kaplamalar, paketlenme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer özelliklerdeki şeffaf kaplamalar, UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcılar, korozyon önleyici kaplamalar, yapısında iyonik iletken fonksiyonel gruplar içeren ince film membranlar, UV ile kuruyan mürekkepler, UV ile sertleşebilen dış dolgu malzemeleri, CD, DVD, golf topları, tenis racketleri, kar malzemeleri ve araçları gibi pek çok kullanım alanları vardır.

UV ile sertleşebilen vernikler, yüzeyi ve yüzeye yapılan baskıyı korumak ve parlaklık vermek amacıyla kullanılmaktadır. İlk UV uygulamalar ahşap mobilya sektöründe başlamış olup günümüzde de kullanımı devam etmektedir. UV ışınlarıyla sertleşebilen mat veya yüksek parlaklığa sahip verniklerin kullanımı yaygındır [80].

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. Bu tür malzemelerin yüzeyi UV ışınlarıyla sertleşebilen sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak dış etkenlerden en az etkilenmeleri sağlanır. Bununla beraber golf topu, tenis racketi, cd ambalajı, otomotiv farları, lensler, kasklar, vinil kaplamalar gibi farklı plastik malzemeler için uygulamaları vardır [80].

UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcı türleri havanın oksijeninden etkilenmezler. -60 ile +180 C° sıcaklık aralığında kullanılabilen yapıştırıcı çeşitleri vardır. Aynı zamanda yapıştırıcılar, titreşim ve darbelere karşı üstün özellikler sergilerler. Farklı yapıları (metal-polimer gibi) laminer (çok katlı) halde birleştirmek mümkündür. Emniyet camları bu yöntemle yapılmakta olup darbelere karşı oldukça dayanıklıdır [96,97]. Ayrıca farklı medikal uygulamalar için UV ışınlarıyla sertleşebilen biyoyapıştırıcılar tıp alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [98].

Otomotiv endüstrisinde UV teknolojisi ile yapılan kaplamalar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplamanın üstün fiziksel özellikler göstermesi, tüm karmaşık şekilli parçalar için uygulanabilirliği, en az enerji ile kaplamanın yapılması otomotiv sektöründe tercih edilmesine sebep olmuştur. Bugün otomotiv sektöründe robotik UV kaplama uygulamaları ile kompleks ve büyük parçalara UV robotik kaplama yapılması oldukça yaygındır [99, 100]. Şekil II.29'da otomotiv endüstrisinde UV ışınlarıyla sertleşebilen robotik uygulama gösterilmiştir.



Şekil II.29. Otomotiv Endüstrisinde UV Işınlarıyla Sertleşebilen Robotik Kaplama Uygulaması [67]

UV teknolojisi baskı işlemlerinde büyük bir esneklik ve kolaylık sağlayarak, baskı yüzeyine mükemmel tutunma sağlayarak en üst seviyede baskı kalitesinin alınmasını sağlamaktadır [101]. Kâğıt, vinil, kumaş ve ince plastik gibi esnek yüzeylere; köpük panolar, sert plastikler gibi genelden metal, cam, tahta ve diğer malzemeler gibi özele yayılan sert materyaller üzerine doğrudan baskı yapmak için uygundur [102].

Yüzeydeki lak, hem baskı tabakasını korur hem de parlaklık verir. UV sertleşmeli tabakalarla çok yüksek bir parlaklık sağlanır, öyle ki bir kaplamadan söz edilebilir. Bilinen diğer laklara karşın UV sertleşmeli laklarla aşınmaya karşı dayanımı iyi, sert, yüksek parlaklıkta bir yüzey elde edilir. Maliyeti diğer laklarla hemen hemen aynı olup bazı durumlarda UV sertleşmeli laklar astarlama yerine kullanılmayabilir. UV sertleşmeli laklar, baskı ve lak tekniğinin hemen hemen her alanında kullanılabilir. Parlaklık oluşumu tabaka kalınlığına bağlı olup en uygun parlaklık 3–4 g/m² lak miktarı ile ulaşılır. Düşük viskoziteli lakların parlaklıkları daha yüksektir [103]. UV mürekkepler optimal dayanım özelliklerini kısa süre içerisinde kazanabilmektedir. Su ve kimyasal maddelere karşı mükemmel derecede dayanım özelliğine sahiptir; mürekkep, buhar sterilizasyonundan etkilenmez ve alkali asitler, yağ, gres ve solventlere karşı dayanımı oldukça iyidir. Isı dayanımı, baskıda kullanılan mürekkebin miktarına ve sertleşme mekanizmasına bağlı olarak 2 bar basınç altında 1 saniye süreyle 200–400 °C sıcaklığa dayanabilmektedir [104].

Esnek iç kaplama polyester ve akrilik esaslı olup fiberleri kırılmaktan korur. Üretan oligomerler ve triakrilatlar fiberin sert dış kaplaması olup sürtünme ve atmosferik şartlara karşı dayanımını arttıırırlar [95]. UV ile sertleşebilen polimerler, diş dolgu malzemesi olarak da sıklıkla kullanılmaktadır. Dolgu olarak hazırlanan fotopolimerin uygun bir bioyapıştırıcı kullanılarak dişe yapıştırılmasıyla (yapıştırıcının çapraz bağlanmasıyla) tatbik edilir. Kompozit reçinenin çekme oranını azaltmak için içerisine silika dolgular ilave edilir [105]. Günümüzün restoratif diş hekimliğinde, UV polimerize edilen çeşitli restoratif materyaller üretilmiştir. Işıkla sertleşen materyallerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve daha iyi polimerize edilmeleri açısından bazı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte çeşitli ışık cihazlarının, kullanılan ışık tipine veya cihazların hatalı kullanımına bağlı olarak cilt kanseri, lensin hasar görmesi gibi zararlı etkileri de bulunabilmektedir.

Nano teknolojik bariyer kaplamalar ya da akıllı ambalajlar olarak da adlandırılan bu sistemde, film içinde disperse edilen nano parçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer tabakası oluştururlar. Bununla beraber bu nano yapılar malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar [106].

TabloII.10’da 25,4 mikron kuru film kalınlığına sahip, 2300 m²/saat ve yılda 4000 saat çalışma şartlarındaki baskı üstü şeffaf vernik üretim sisteminin yatırım maliyeti verilmiştir.

Tablo II.9. Baskı Üstü Şeffaf Vernik Üretim Sisteminin Yatırım Maliyeti [107]

	UV	Termal	EB
Ekipman maliyeti	52	70	300
Sistemin kurulması için gerekli maliyet (ekipmanın % 25’i)	13	17.5	75
Ek bina için arazi maliyeti	--	8.64	--
Toplam yatırım maliyeti - USD(*1000)	65	96	375

II.4.5. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları

- Yapışında uçucu organik solvent içermemesinden ve düşük enerji gereksiniminden dolayı kaplama, mürekkep ve yapıştırıcı üretiminde çevresel ekonomik avantajlar sağlamaktadır [109].
- UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalarda, sertleşme radikal mekanizma üzerinden ilerlediğinden polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlara ulaşırlar. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitededir (proses oranı yaklaşık 2m/sn) [110].
- Kâğıt, plastik ve ahşap gibi birçok malzemeler ısıya karşı aşırı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmaktadır. Klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV tekniği ise ısıya duyarlı yapılarda rahatlıkla kullanılmaktadır [111].
- Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde ise oluşan film, 170–180 °C gibi sıcaklıkta 20–30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla olan dayanıklı kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte harcanan enerjinin büyük bir kısmı çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçalara ve havaya gereksiz ısı verilmektedir. Oysaki UV sisteminde böyle bir sorun olmayıp enerji tüketimi düşük seviyelerdedir [107].

II.4.6. UV Kaplamaların Geleceği

Çevreye ve insan sağlığına dayalı teknoloji alanlarından biri de UV ışınları ile sertleşebilen kaplama teknolojisi. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplama yöntemleri toz kaplama tekniğinde de kullanılmaktadır. Bu yöntem ile uçucu organik bileşikler (VOC) emisyonu ortadan kalkarken çözücü kullanımı da ortadan kalkmakta, ayrıca çok kısa sürede ve çok küçük alanlarda yüksek kapasite ile üretim yapmak mümkün olmaktadır. Diğer yandan VOC emisyonunun olmadığı “dual curing” adı verilen ve aynı reaksiyon mekanizması ile yürüyen reaksiyon, iki farklı enerjinin kullanıldığı (UV ve IR) yöntemlerde kullanılmaktadır. Toz haldeki malzemenin yüzeye yayılması için infrared enerji kaynağı kullanılırken, polimerizasyonu gerçekleştirmek için de UV enerji kaynağı kullanılmaktadır.

Bu yöntemde özellikle toz teknolojisinde uygulanmakta olan fırınlama sistemi yerine UV kullanılacağı için enerji tüketimi de en aza inecektir. Bu yöntemle % 20-25'lik bir termal enerji kazancının olduğu bilinmektedir.

Ayrıca corona ve tribo-gun uygulamalarıyla özellikle plastik ve kâğıt gibi hassas yüzeylerde uygulama avantajları yanında köşeli ve şekilli yüzeylerde uygulama kolaylıkları sağladığı için bu teknoloji büyük önem kazanmıştır. Son yıllarda toz UV kaplama tekniğinin ticari olarak uygulama alanlarının artışı ve hızla yayıldığı görülmektedir [80,107,112].

İki ayrı mekanizmayı kullanan ve literatürde hibrid kür (hybrid cure / dualcure) olarak isimlendirilen iki farklı foto başlatıcı (katyonik-radikal gibi) veya fotobaşlatıcılı sistemle beraber termal mekanizmanın beraber kullanılması yoluyla değişik uygulamalar yapılmaktadır. UV ile sertleşebilir su bazlı malzemelerin kullanımı artmış, bu arada katyonik mekanizmalar geliştirilmiştir [113,107].

Kaplama formülasyonlarında bariyer özellikleri, korozyon ve atmosfer direnci geliştirilmiş ve yapılarında izosiyanat içermeyen epoksi silan hibrid uygulamaları önem kazanmıştır [114].

UV makinede baskıya bir hafta ara verildikten sonra bile herhangi bir zorluk olmadan yeniden baskıya geçilebilmektedir [104].

Yapılan araştırmalar 2005 yılındaki UV teknoloji ile solvent bazlı kaplama teknolojisinin pazar payları birbirine neredeyse eşit olduğunu göstermiştir [115].

Nano teknoloji ile hazırlanan ambalaj filmler 2004 yılında 7,1 milyar dolar olan satış cirosunun 2009 yılında 13,5 milyar dolara ulaşması beklenmektedir. Bu yeni teknoloji koku ve hava geçirmeyen ve uzun süre tazeliğin korunduğu gıda ambalajlarının gelişimini sağlamıştır. Daha hafif, güçlü ve tekrar kullanılabilen akıllı ambalajların önümüzdeki 20 yıl içerisinde şişe ve metal ambalaj sektörünün yerini alması beklenmektedir [106].

II.5. FLOR İÇEREN KAPLAMALAR

Floropolimer reçine ile ilgili ilk buluş 1938 yılında yapılmış olup endüstriyel adı teflon® olarak belirlenmiştir. Floropolimerler, polimer sektörünün hızlı gelişimi ile vazgeçilmez bir kaplama malzemesinin üretilmesine yol açmıştır. Yüksek sıcaklık direnci, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek korozyon direnci gibi üstün özelliklere sahip olan floropolimerler kaplama sektöründe son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Florokarbonlu yapılar genel olarak iki kategoridedir: Ana zincir yapsında sadece C-F bağına sahip olan PTFE, FEP gibi floropolimerler ile yapısında flor ve klor veya hidrojen gibi diğer atomlar bulunduran PVF gibi floro kimyasallar olup daha az C-F bağı içerirler [116].

Polimer içerisine flor gruplarının bağlanması; polimer yan zincirlerine flor bağlanması, polimer son gruplarının florlanmış türevleri ile modifikasyonu ve ana zincir içerisinde florlanmış birimlerin birleştirilmesi gibi değişik metotlar kullanılarak yapılır [117].

Kaplama uygulamalarında flor içeren monomer ve oligomerlerin kullanımı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Florun yapıya sağladığı hidrofobluk, atmosfer direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüzeyde kir-su tutmama, çok iyi derecede kimyasal ve termal kararlılık, düşük refraktif indeksi, düşük dielektrik sabiti gibi karakteristik özelliklerden dolayı kaplamalar oldukça caziptir [118].

Kaplama sektöründe florlu yapıların kullanılmasındaki amaç kaplamanın aşınma direncini arttırmak, mekanik özellikleri iyileştirmek, teflon etkisi yaparak yapışmayı önlemek, yüzeyin kolayca temizlenebilmesini sağlamak gibi özellikler kazandırmaktır. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda formülasyondaki florlu monomer içeriği (w/w) ağırlıkça % 1'den daha azdır [119].

Yüzeyler florlu yapılarla kaplandığında hidrofobik olmakta ve ıslanmaya direnç göstermektedir. Kolay ve mükemmel şekilde temizlenebilmekte hatta birçok uygulamada yüzeyler kendi kendini temizlemektedir. Floropolimer kaplamalar cam fiber kompozitler, bazı kauçuklar, plastikler, ahşap ve kâğıt gibi metalik olmayan yüzeylere uygulanabildiği gibi çelik, alüminyum, paslanmaz alaşımlar, pirinç ve magnezyum üzerine de uygulanabilmektedir. Mürekkep ve film gibi uygulamalar da yaygın olarak kullanılmaktadır. Optimum yapışma, kaplamanın uygulandığı malzeme yüzeyinin pürüzlülüğüne bağlı olmaktadır [120].

II.5.1. Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları

Florlu kaplamaların başlıca kullanım alanları; rulmanlar, yalıtım bantları, contalar, pompalar, pişirmede yapışmayan yüzey kaplamaları (tepsi, tava, tencere gibi mutfak esyası yapımında), jeneratör ve transformatörlerde, yalıtım amacıyla elektrik malzemelerinde ve bazı parçaların dökümünde, özellikle havacılık, otomotiv endüstrisi ve medikal sektördeki özel uygulamalarda, basınç ve buhara maruz kalan metal yüzeylerin korozyona karşı uygulamalarında, kablo ve tel kaplamalarında, yapışmayan yüzey uygulamalarında, korozyon direncinin istendiği ekipmanlarda, yüksek aşınma ve darbe direnci gerektiren ekipmanlarda, fast-food restoranlar, büsküvi fabrikaları gibi yoğun sirkülasyonun olduğu sektörlerde, hızlı pişirme önemli olduğu kadar, yapışmayan ve kolay temizlenebilen kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber optik fiberlerin kaplanması, baskı devre elemanları gibi yüksek teknolojik alanlarda çeşitli uygulamaları da vardır [121,122].

II.6 SOL-JEL YÖNTEMİ

Malzemenin kendisinin gerekli koşulları sağlayamadığı durumlarda yüzeyleri modifiye edilerek uygun özellikler kazandırılır. Bunlar; kaplama, fiziksel işlemler uygulama, yüzeye atom, iyon ya da moleküllerin implantasyonu gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Uygulanan yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir [123].

Farklı kompozisyonlarla olabilen, istenen şekil ve özelliklerde kaplamaların yapılmasını sağlayan bu yöntem; korozyona karşı metal yüzeylerin korunmasına, seramik, cam ve polimer yüzeylerin kaplanmasına ve böylelikle bu malzemeler için yeni kullanım alanlarının doğmasına neden olmaktadır [124].

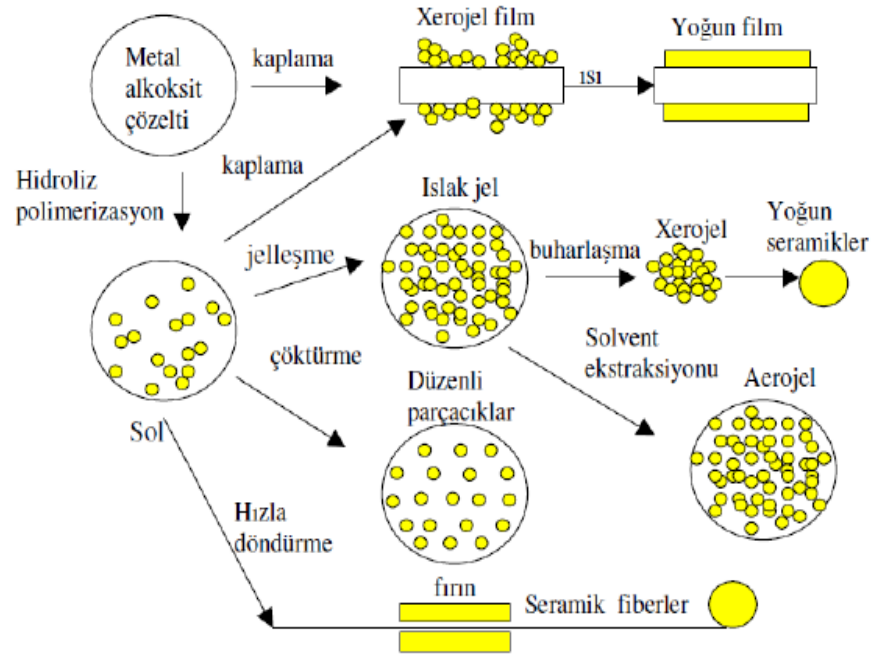
Sol-jel, ince film hazırlamada uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan ve ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yönetime gösterilen ilginin sebeplerindendir. Bu alanda uzun yıllardır birçok çalışma yapılmıştır [125, 126].

Sol, katı maddelerin sıvı süspansiyonu içindeki dağılmış olan haline verilen isimdir. Moleküler arası Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine oranla daha fazladır. Bu nedenle solü oluşturan malzemeler dibe çökmez. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir.

Sol-jel prosesi sıvı fazdan koloidal sol katı faza jel geçiş sistemini içerir. Bu proses ile ultra ince tozlar, tekil seramik ve camlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar, aerogel gibi oldukça farklı özelliklere sahip malzemeler üretilir. günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır.

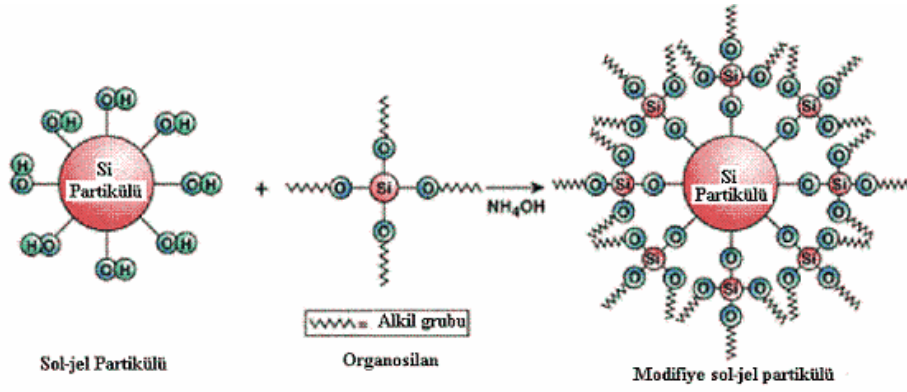
II.6.2. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri

Cam ve seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle (eritme ve 1600 °C'ye kadar olan ısı işlem) oluşturulurlar. Bu tür malzemelerin oluşturulmasında birçok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi de sol-jel yöntemidir. Şekil II.30'da sol-jel türevli ürünlerin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil II.30. Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü [67]

Sol bir kalıba döküldüğü zaman ıslak bir jel oluşur. Kurutma ve ısı işlemi ile diğer bir üretim yöntemiyle elde edilemeyecek üstün özelliklere sahip yoğun seramik veya cam parçaları elde edilir. Islak jel içindeki sıvı faz kritik koşullar altında giderilirse yüksek gözenekliliğe ve oldukça düşük yoğunluğa sahip bir malzeme olan aerogel elde edilir. Jelin düşük sıcaklıklarda kurutulması (25–100°C) sonucu gözenekli katı matrise sahip kuru jeller elde edilir. Şekil II.31'de modifiye sol - jel partikülünün şematik görünümü verilmiştir.



Şekil II.31. Modifiye Sol-Jel Partikülünün Şematik Görüntüsü [126]

Sol-jel kaplamalar polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımının artmasına önemli katkılar sağlamaktadır [127]. Sol-jel yönteminde metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn, ...) asidik ya da bazik ortamda hidrolizini takiben kondenzasyonundan çeşitli inorganik ağ yapılar oluşturulmaktadır. Şekil II.40'da sol-jel partükülü oluşumu ve şekil II.32'de sol-jel oluşum basamakları şematik olarak gösterilmiştir [128].



Şekil II.32. Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü

Bu yapılar; jellerin kurutulmasıyla meydana gelen katı haldeki xero jellerden elde edilen yoğun filmler ve seramikler, solların çöktürülmesiyle oluşan çeşitli düzenli parçacıklar, hızlı döndürme ve fırınlama işlemlerinden sonra elde edilen seramik fiberler, ıslak jelin sıvı bileşeninin gazla yer değiştirmesiyle oluşan jele benzeyen yalıtkan, düşük yoğunluklu ve gözenekli bir katı olan aerojellerdir [126].

II.6.2.1. Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler

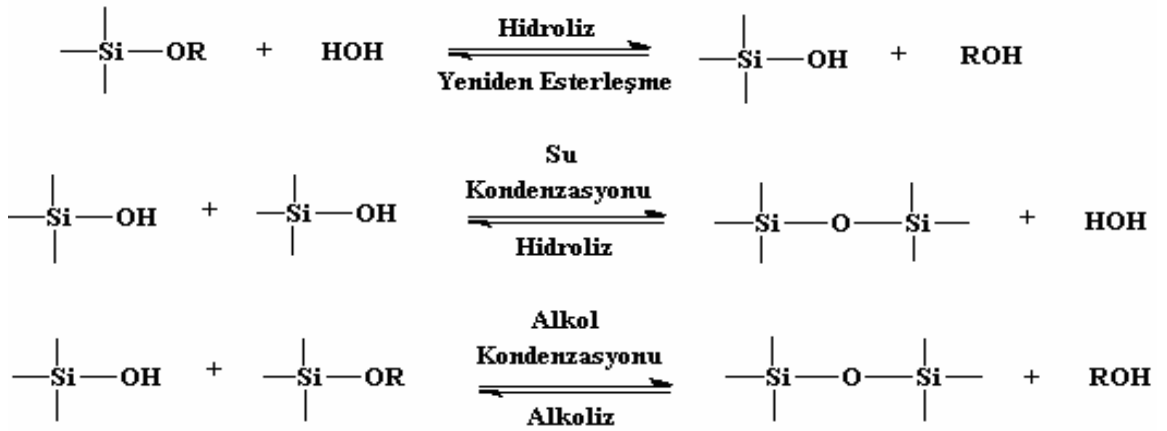
Bu yöntem kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahiptir. Bu partiküllerin maksimum boyutları, ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler. Bu sistemde amaç, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini kolloidal olarak disperse etmektir. Disperse edilmiş bu kısma “sol”denir [129].

II.6.2.2. Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler

Polimerik jeller, metal alkoksitlerden elde edilir. Metal alkoksitler su ile kolayca reaksiyona girmektedir. Alkoksitlerin genel formülleri M(OR)'dir [130].

Metal; (Al, Zr, Ti ya da Si, P ...) Alkil grup; (CH₃, C₂H₅, C₃H₇ ...)

En çok kullanılan alkoksitler tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilandır (TEOS). Ayrıca ikili alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı da vardır. Bunlar aynı yapı içerisinde iki farklı metal içerirler (alüminatlar, titanatlar, boratlar vb, alkoksisilanların TEOS ile karıştırılması gibi). Genellikle sol-jel işlemini tanımlamada kullanılan üç reaksiyon vardır. Bunlar; hidroliz, alkol ve su kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Bu genel reaksiyonlar şekil II.33'de verilmiştir.



Şekil II.33. Sol-Jel Sisteminde Gerçekleşen Hidrolitik Polikondenzasyon Reaksiyonları [131]

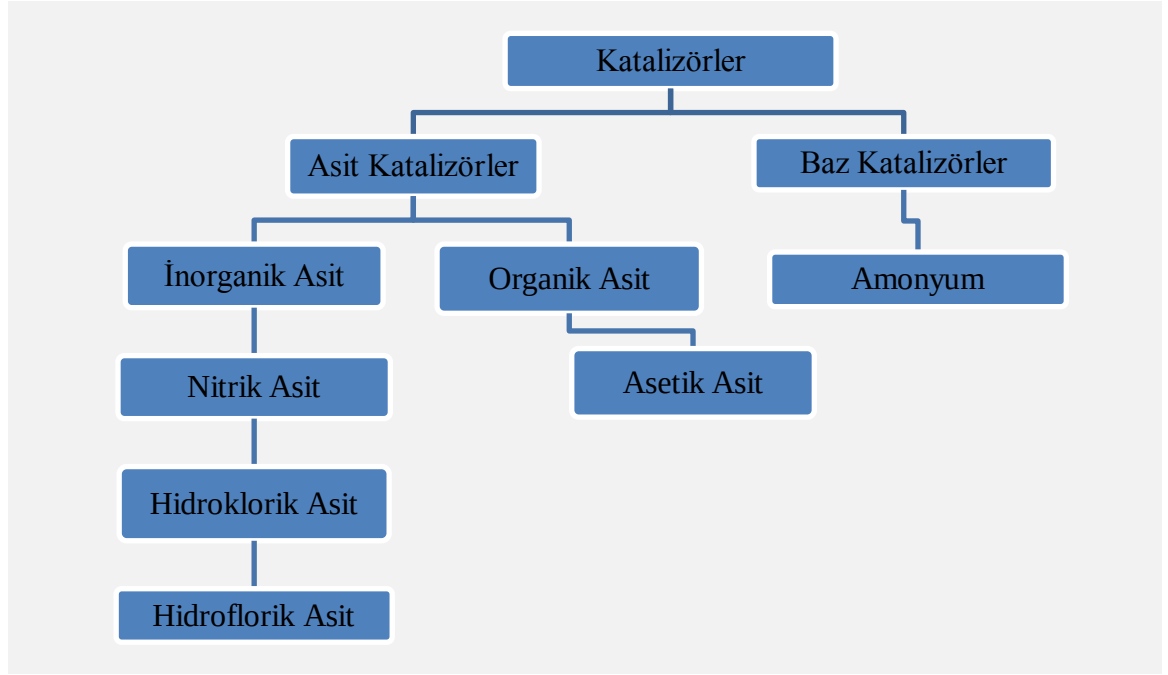
II.6.3. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Metal Alkoksitler: Metal alkoksitler metal organik bileşikler olup metal oksijen-karbon bağı içerirler. Metal alkoksitler M(OR)_x formülüyle ifade edilir. Bu bileşende O oksijeni, M metalik kısım, R herhangi bir alkil grubunu (CH₃-metil, C₂H₅-etil gibi), x metal değerine göre değişen valans durumunu temsil etmektedir. Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksitler kolaylıkla su ile reaksiyona girmeleri sebebiyle en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir.

Alkoller: Bir alkil veya başka bir molekülle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir. C_nH_{2n+1}OH genel yapıları olup n sayısının değişmesiyle farklı alkoller oluşur.

n;1 değeri aldığında CH₃OH metanol (metil alkol), 2 değeri aldığında C₂H₅OH etanol (etil alkol) ve 3 değeri aldığında C₃H₇OH propanol (propil alkol) adını alır. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler.

Katalizörler: Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran yapılar olup asitler veya bazlar sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar. Şekil.II. 34’de sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler gösterilmiştir.



Şekil II.34. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Katalizörler [131]

II.6.4. Sol-Jel Oluşumu

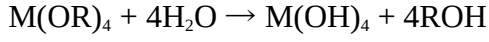
Sol’ün hazırlanmasında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları jel oluşumunda kimyasal temeli oluşturur. Hidroliz ve kondenzasyon hızlarındaki farklar jelleşme aşamasında farklı polimerik yapılara neden olurlar. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızlarını etkileyen en önemli faktörler pH, su oranı, sıcaklık, katalizör cinsi ve konsantrasyonudur [132].

II.6.4.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

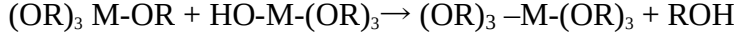
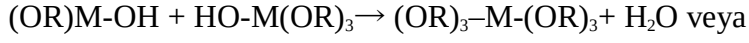
Hidroliz reaksiyonu ile hidroksil iyonu metal atomuna bağlanır:



Burada ROH alkol grubu bileşiğidir. Su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanarak bütün OR grupları OH gruplarına dönüşür;

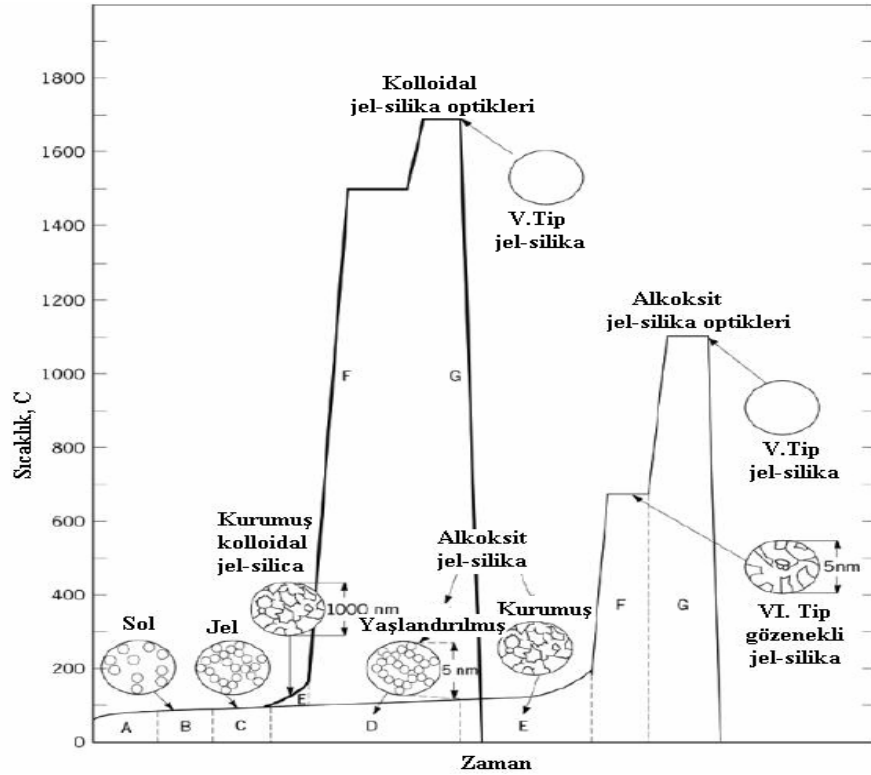


Kondenzasyon reaksiyonu ile kısmen hidrolize olmuş iki molekül oksijen köprüsü ile bağlanırlar. Kondenzasyon reaksiyonunda su veya alkol gibi küçük molekül açığa çıkar.



II.6.4.2. Jelleşme

Koloidal partiküller ve yoğunlaşan metal esashılar büyüyerek makro partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirine bağlanırlar. Bu durum, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir. Şekil II.35’de jel-silika cam prosesi aşamaları verilmiştir.



Şekil II.35. Jel-Silika Cam Prosesi Aşamaları: A, Karışım; B, Döküm; C, Jelleşme; D, Yaşlandırma; E, Kurutma; F, Dehidrasyon (Kararlılık); G, Yoğunlaşma [131]

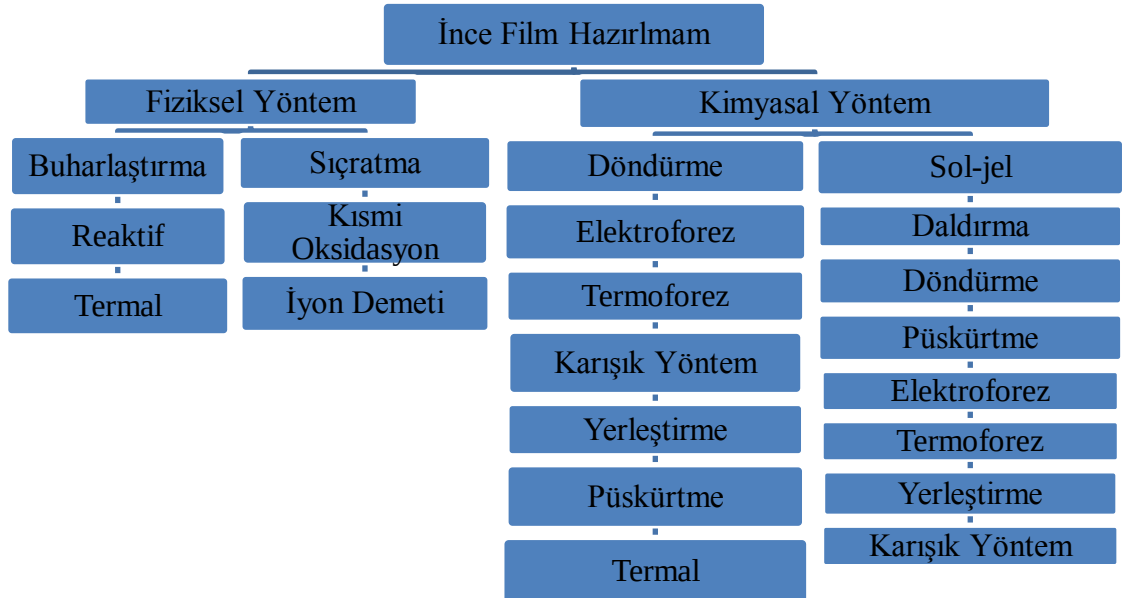
Jelleşme hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile oluşur. Sol fazından jel faza geçişte polimerik moleküller büyür ve üç boyutlu çapraz yapı oluştururlar veya birbirinden ayrı partiküller genişleyerek beraber büyürler.

Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Reaksiyon hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir.

II.6.5. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

Film özellikleri film kalınlığına, kimyasal yapısına, elde ediliş şekli ve şartlarına göre farklılık gösterir. Film kalınlaştıkça özelliklerinin kütle özelliklerine yaklaşacağı beklenirse de bu her zaman doğru değildir. Film hazırlanışı sırasında oluşabilecek iç gerilmeler filmin başta yoğunluğu olmak üzere diğer özelliklerini de etkiler. Ayrıca film özellikleri yalnızca film kalınlığı değil film malzemesinin, seçilen kaplama yönteminin ve film oluşumu sırasındaki yöntem şartlarının da fonksiyonudur. İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması şekil II.36'da verilmiştir.

Fiziksel yöntemler malzemenin buharlaştırılması esasına dayanır. Kimyasal yöntemler ise kimyasal reaksiyonlar, elektrik akımı veya termal etki ile yapılırlar. Sol-jel yöntemi kimyasal bir proses olup daldırma, döndürme ve püskürtme yöntemleri yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem ile oluşturulan film kalınlıkları 500–1000 Å⁰ kadardır. Daha kalın filmler sıvı viskozitesi ve kaplama parametreleri değiştirilerek elde edilebilir.



Şekil II.36. Sol-jel Yönteminin İnce Film Hazırlama Yöntemleri Arasındaki Yeri

II.6.7. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları

Jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler elyaflar, yekpare sütun, ince-kalın film tabakaları ve toz gibi çeşitli formlarda oluşturularak koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısıli süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf, yoğun kompozitler elde edilebilir. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahip olup optik data bankaların, renkli lazerlerin yapımında, foto iletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar [133].

Sol-jel prosesinin kullanıldığı alanlardan birisi de kaplamacılıktır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarf edildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli kaplamalarla kaplanmaktadır. Bununla beraber geçirgenliği veya sertliği arttırıcı, kırılğanlığı önleyici gibi kaplamalar da geliştirilmiştir [131].

Son yıllarda sol-gel teknolojisi ile seramik pigment üretiminde çok büyük gelişmeler olmuştur. Sol-jel yöntemiyle daha düşük sıcaklıkta termal olarak kararlı, renk şiddeti yüksek pigmentler elde edilmektedir [134].

Günümüzde sol-jel yöntemi seramik tozları, cam, katalizör ve membran yapımı, kaplamalar ve fiberler için de oldukça sık kullanılmaktadır. Bu tip kaplamalar metal, seramik ve cam gibi yüzeylerden başka polimer yüzeylerinde kaplanmasına ve bu yöntemle modifiye edilmiş polimerlere yeni kullanım alanlarının doğmasına imkân sağlamaktadır [134].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1 KULLANILAN KİMYASALLAR

3-İzosiyonatopropil Trimetoksi Silan

Üretici Firma: ABCR

Molekül Formülü : $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$

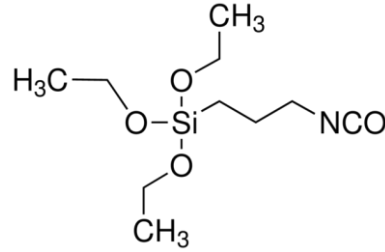
Moleküler Ağırlığı: 205,29

Saflık Değeri : % 95

Yoğunluk: 0.999 g/mL at 25 °C(lit.)

Kırılma İndeksi: $n_{20/D}$ 1.42(lit.)

Yapı Formülü:



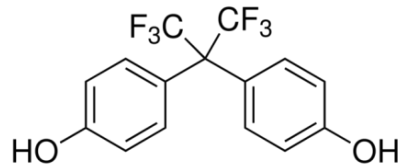
4, 4'-(Hekzafuloroizopropiliden) Difenol

Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü : $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$

Moleküler Ağırlığı: 336,23

Yapı Formülü:



Tetraetil Ortosilikat (TEOS)

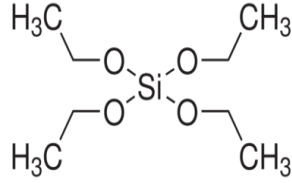
Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Moleküler Ağırlığı: 208,33

Saflık Değeri : %99

Yapı Formülü:



1H,1H,2H,2H-Perfulorooktil Trietoksi Silan

Üretici Firma: ABCR

Molekül Formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Si}$

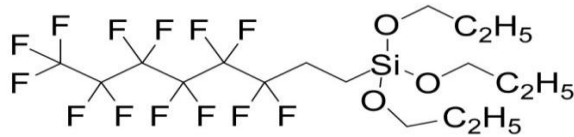
Moleküler Ağırlığı: 510,36

Saflık Değeri : % 98

Yoğunluk: 1,3299 g/mL at 25 °C

Kırılma İndeksi: n_{20/D} 1.344

Yapı Formülü:



Tri-Metoksisililpropil Metakrilat

Üretici Firma: ABCR

Molekül Formülü: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

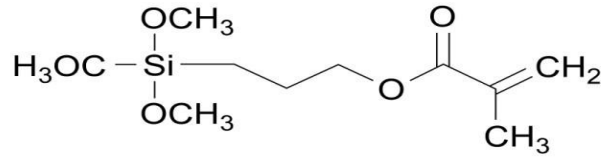
Moleküler Ağırlığı: 248,35

Saflık Değeri : % 98

Yoğunluk: 1.045 g/mL at 25 °C (lit.)

Kırılma İndeksi: n_{20/D} 1.431(lit.)

Yapı Formülü:



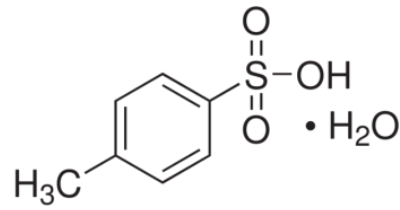
p-Toluen Sülfonik Asid

Üretici Firma: ABCR

Molekül Formülü: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Moleküler Ağırlığı: 190,22

Yapı Formülü:



Etanol

Üretici Firma: Riedel-de Haën

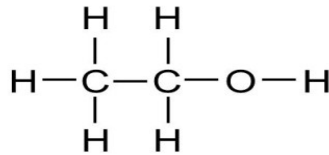
Molekül Formülü: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Moleküler Ağırlığı: 46,07 g /mol

Saflık Değeri: min. %99,8

Yoğunluk: 0,789 g / mL - 25OC (lit.)

Yapı Formülü:



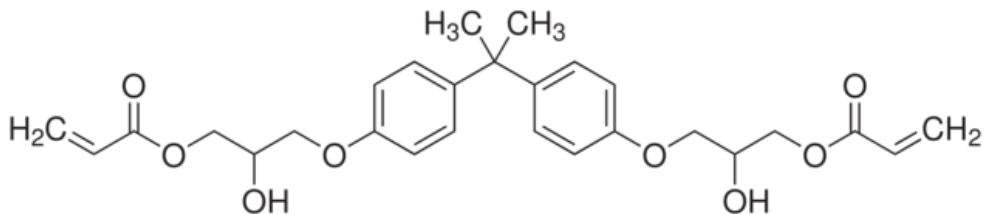
Bisfenol-A Glycerolate (1 Glycerol/fenol) Diakrilat

Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_8$

Moleküler Ağırlığı: 484,54

Yapı Formülü:



1,6 Hekzandiol Diakrilat

Üretici Firma: Sigma Aldrich

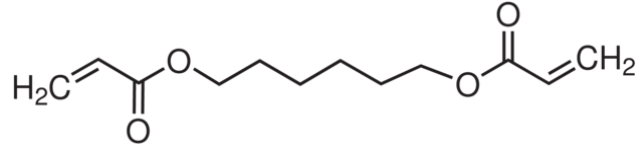
Molekül Formülü: $[H_2C=CHCO_2(CH_2)_3-]_2$

Moleküler Ağırlığı: 226,27 g /mol

Saflık Değeri : % 80

Yoğunluk: 1,01g /mL-25oC (lit.)

Yapı Formülü:



Dibutyltin Dilaurate (T12) Katalizör

Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü : $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$

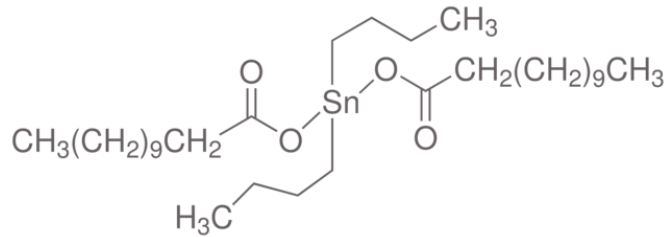
Moleküler Ağırlığı: 631,56

Saflık Değeri : % 95

Yoğunluk: 1.066 g/mL at 25 °C(lit.)

Adlandırma: T12 katalizi

Yapı Formülü:



1-Hidroksisikloheksil Fenil Keton

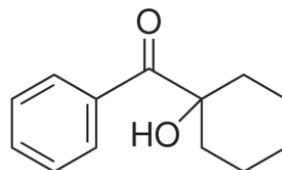
Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: $HOC_6H_{10}COC_6H_5$

Moleküler Ağırlığı: 204,26

Saflık Değeri : % 99

Yapı Formülü:



Destile Su

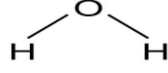
Molekül Formülü: H₂O

Moleküler Ağırlığı: 18,02

Safılık Değeri : % 99

Yoğunluk: 1

Yapı Formülü:



III.2 KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER

FT-IR Spektroskopisi:

Schimadzu 8300 marka FT-IR spektroskopisi cihazı kullanıldı.

Laboratuvar Tipi UV Kurutma Makinası:

Paslanmaz çelik plaka üzerine kaplanmış polimerik filmlerin sertleşmesini sağlamak amacıyla Raykon Makine San. ve Tic. Ltd. Şti'den alınan laboratuvar tipi UV kurutma makinası kullanıldı.

Makinanın özellikleri:

UV lamba: Orta basınçlı Civa-ark lambası, 120W/cm güç.

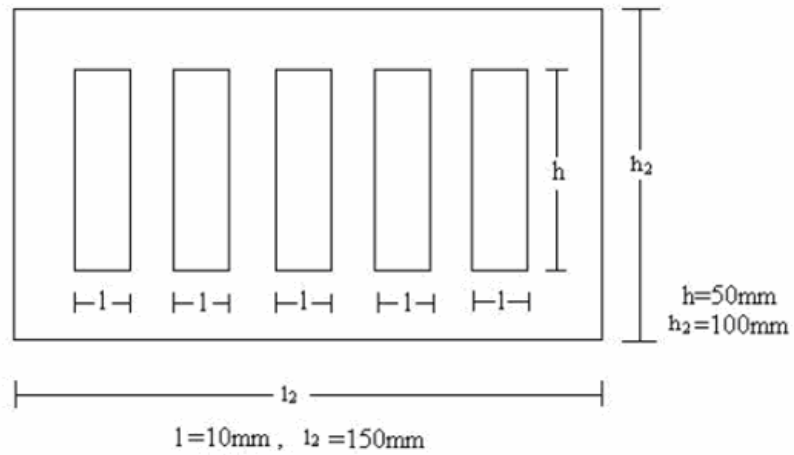
Reflektör: Özel dizayn edilmiş Parabolik alüminyum reflektör.

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

Lamba gücü: 3,3 KW Giriş Voltajı: 3 faz, 380volt, 50 Hz Soğutma: Hava

Teflon Kalıp:

Şekil III.1'de görülen 150 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki teflon kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm boyutlarında 1 mm derinliğinde bölmeler yapılmıştır. Hazırlanan kaplama formülasyonlarından bu kalıp yardımı ile testlerde kullanılacak serbest film numuneler hazırlanmıştır.



Şekil III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp [67]

Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter):

BYK- Gardner parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak 60°'lik geometrilerdeki parlaklıklar ölçülmüştür.



Şekil III.2. Glossmeter Tester

Taber Aşınma Cihazı

Taber 5135 Rotary Platform Abraser model aşınma cihazı kullanıldı.



Şekil III.3. Taber Aşınma Cihazı

Çapraz-Kesme Yapışma Testi (Cross-Cut Adhesion Test)

Parelel çizgili yapışma test cihazı ile ASTM D3359 standardına göre çapraz-kesme yapışma testi yapıldı.



Şekil III.4. Çapraz –Kesme Test Aleti

Elektron Tarama Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)

Hazırlanan organik-inorganik hibrit kaplama malzemelerinin morfolojisini incelemek için SEM JOEL JSM-5910 LV. markalı elektron tarama mikroskobu kullanılmıştır. Hazırlanan kaplamaların kırık yüzeyinden elektron tarama mikroskobuna bağlı INCA X-sight 7274 model analizler ile kimyasal analiz yapıldı.

Germe- Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Üniversal Çekme Cihazı:

Hibrit kaplama malzemelerinin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Z010 markalı Üniversal Tensile Tester, çekme cihazı kullanıldı. Çekme hızı 5 mm/dak olarak ayarlandı. Bu işlem için teflon kalıpta hazırlanan serbest filmler kullanılmıştır.

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.

Paslanmaz Çelik Levhalar

Levhalar paslanmaz çeliğin 400 serisinden kullanıldı. 0,8 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik levhadan taber aşınma testi için 10 cm çapında dairesel numuneler hazırlandı. Sertlik, aşınma, lekelenme, cross-cut, ovma testi, temas açısı ölçümleri için ise 50X50X0,8 mm ölçülerinde numuneler hazırlandı.

Profilometre

Aşındırılan yüzey alanının hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil. III.5. MarSurf PS1 model profilometre

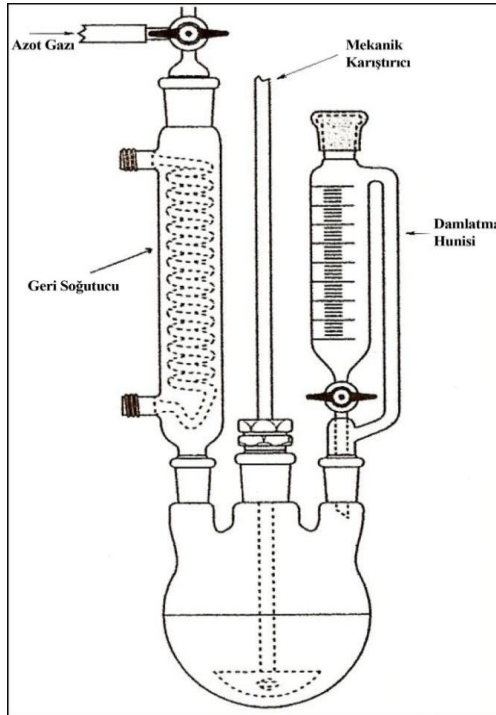
III.3 SİLAN İLE SONLANMIŞ ÜRETANIN SENTEZİ

100 ml'lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı, kontak termometre ve azot atmosferinden oluşan reaksiyon düzeneği Şekil III.6'da görüldüğü gibi kurulmuştur.

Reaksiyon ortamında bulunan cam yüzeylere kondense olmuş nemi uzaklaştırmak için tüm reaksiyon düzeneği bek aleviyle flash işlemine tabi tutulmuştur. Tüm cam sistemi azot gazı akımı altında nemden iyice arındırılmıştır.

Balon içerisine 4 gr (0,0118966 mol) 4,4'-(Hekzafloroizopropil) difenol (6F-BFA) ile 4,8845 gr (0,02379323 mol) 3-İzosiyanatopropil trimetoksilan (ICPTMS) 60°C sıcaklıkta N₂ ortamında ilave edildi. %0,5 Dibutiltin (T12) katalizörü katılarak 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

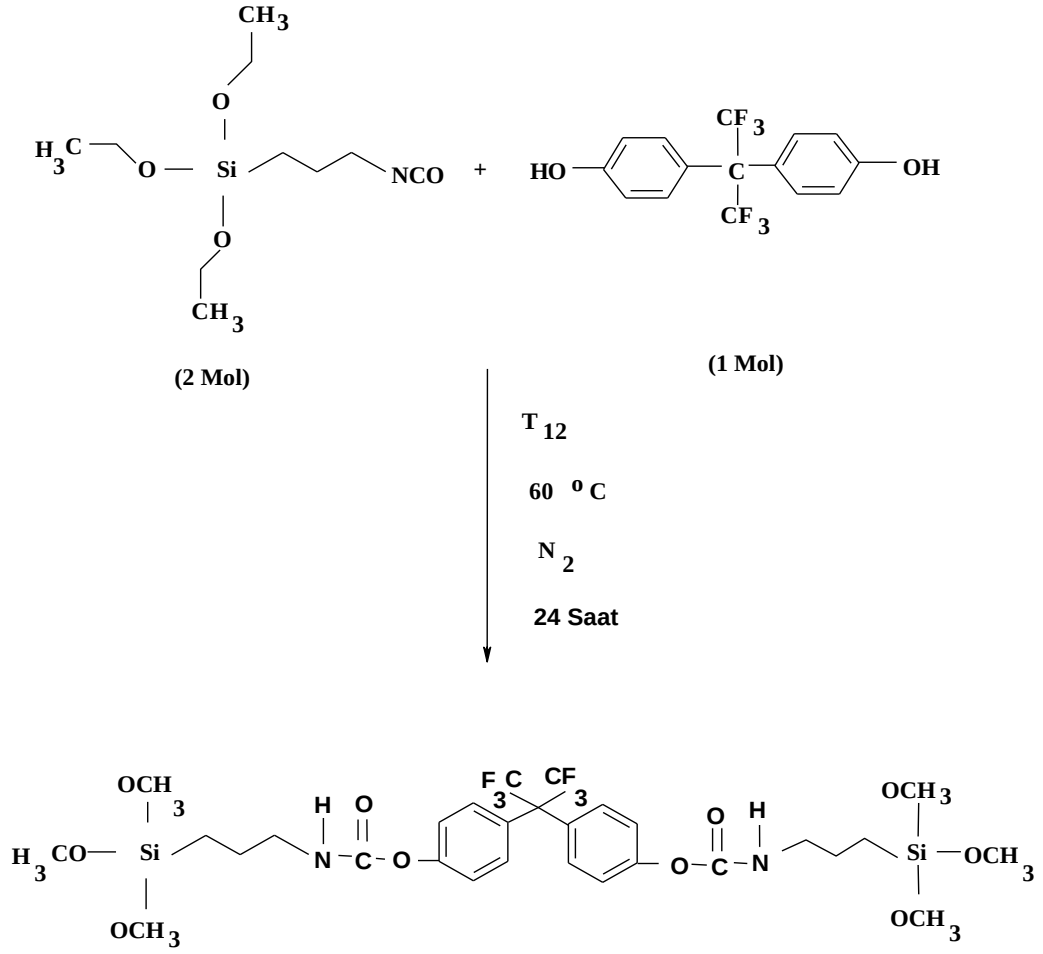
Reaksiyon şeması şekil III.7'de verilmiştir. Reaksiyon FT-IR spektrumunda 2275 cm⁻¹'de -NCO pikinin değişimiyle takip edildi. Elde edilen ürün kullanılabilecek kadar buzdolabında +4 °C'de saklandı.



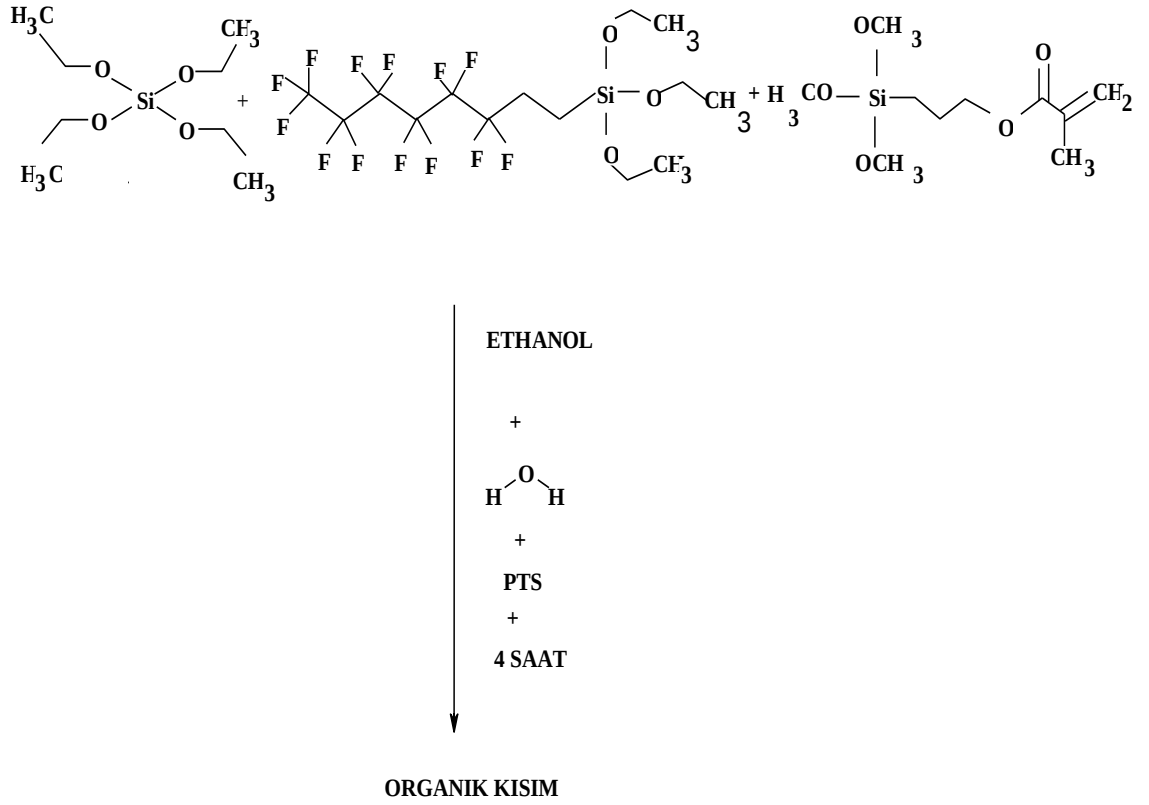
Şekil III.6. Oligomer Sentez Düzeneği [66]

3- İzosiyanatopropil trimetoksi silan

4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphenol



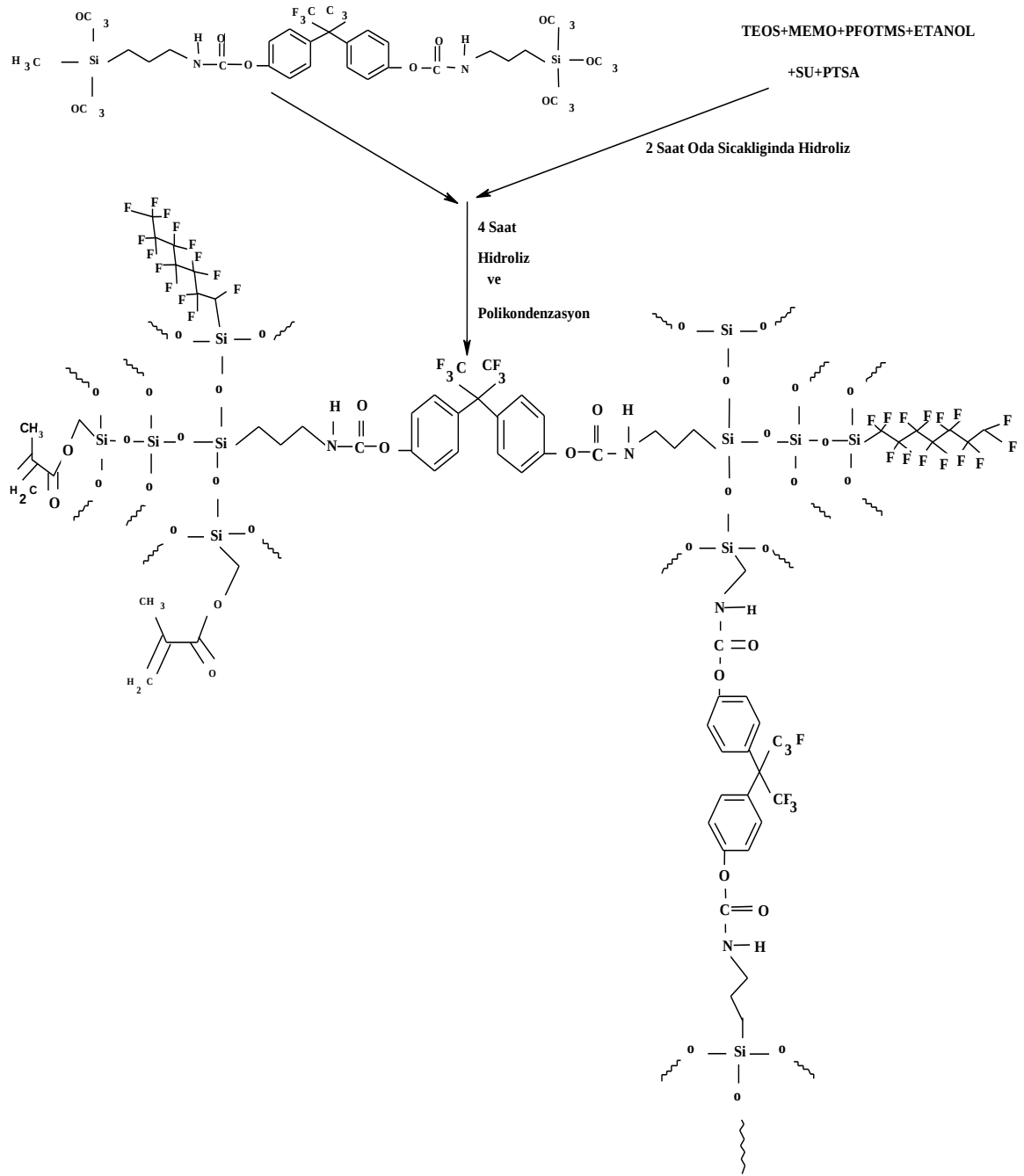
Şekil III.7. Silan ile Sonlanmış Üretanın Sentez Aşaması



Şekil III.8. İnorganik Kısımın Hazırlanışı

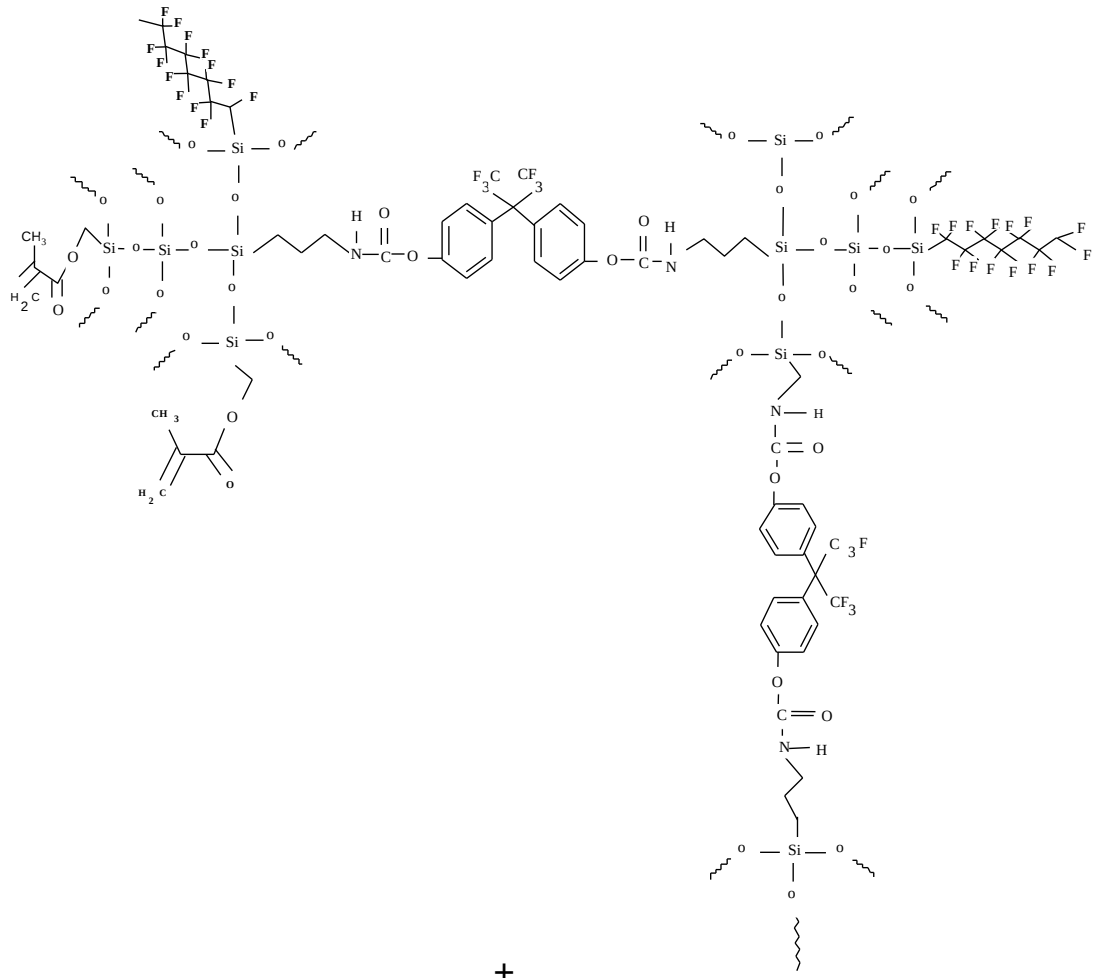
III.3.1 Hidroliz ve Polikondenzasyon Reaksiyonları

Şekil III.8’de şematik olarak gösterilen işlem için; 6F-BFA + ICPTMES esaslı silanla sonlanmış üretan yapı ,4,956845gr TEOS, 11,722927gr MEMO, 12,143116gr PFOTMS, 9,2256gr Etanol, 3,4262 Su ve 0,576gr PTSA ile 4 saat karıştırılarak, hidroliz ve polikondenzasyon işlemleri gerçekleştirildi. Hazırlanan hibrid polimerizasyon şeması şekil III.9’de verilmiştir.



Şekil III.9. Hazırlanan Hibrid Polimerizasyonu

Elde edilen karışım epoksi akrilat reçinesi UV başlatıcı ve 1,6 Hekzandioldiakrilat içerisine %2,5, %5, %7,5, %10, %15, %20 oranlarında karıştırılarak UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonlar hazırlandı. Şekil III.10'da hazırlanan organik-inorganik hibrit film formülasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Epoksi Akrilat
+
1,6 Hekzandiol Diakrilat
+
Uv Baslatıcı

Şekil III.10. Hazırlanan Organik-İnorganik Hibrit Film Formülasyonu

Farklı yüzdelere ait formülasyonlar 25 ml'lik beher içerisinde homojen bir karışım elde edilene kadar uygun karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek için beher 5 dakika vakum altında tutulduktan sonra akışkanlığı sağlamak üzere 35⁰C'ye kadar ısıtıldı. Tablo III .1'de hazırlanan hibrit kaplama formülasyonların içeriği gr olarak verilmiştir.

Tablo III.1. Hibrit Kaplama Formülasyonların İçeriği

İnorganik kısım oranı	Epoksi	HDDA	UV	6F-BFA
%0	10,5 gr	4,5 gr	0,5 gr	-----
%2,5	10,23 gr	4,39 gr	0,5 gr	0,375 gr
%5	10,325 gr	3,925 gr	0,5 gr	0,75 gr
%7,5	9,712 gr	4,162 gr	0,5 gr	1,125 gr
%10	9,45 gr	4,05 gr	0,5 gr	1,5 gr
%15	8,925 gr	3,825 gr	0,5 gr	2,25 gr
%20	8,4 gr	3,6 gr	0,5 gr	3 gr

III.4 YAPILAN TESTLER

III.4.1. Parlaklık Testi

Parlaklık ölçümü glossmetre ile yapılır. Modern glossmetrelerde (örneğin, BYK Gardner glossmeter) tungsten bir halojen kaynağı kullanılır. Genel bir prensip kâğıt yüzeyini aydınlatmak için foto elektrik ölçüm hücresine sahip bir ışık kaynağı kullanımıdır. Farklı kâğıt tipleri tarafından gösterilen düzgün ve dağınık yansımalar ve insan gözü ile farklı algılamalardan dolayı geometrilerin bir seçimi vardır. Çok parlak bir yüzeye bakıldığında, gözlemci otomatik olarak yüzeye normale doğru görüş açısını ayarlar (Yani parlaklığı düşürmek için yansıtılan açıdan uzağa).

III.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope) çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (tomografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

Taramalı Elektron Mikroskopunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitorüne verilmektedir [135].

III.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, maddeleri sabit basınçta kontrollü ısı/zaman programına maruz bırakarak sıcaklıklarını ve ısı akışlarını ölçer. Faz değişikliği, erime, oksidasyon ve diğer sıcaklıkla ilgili değişikliklerin sebep olduğu fiziksel geçişler süresince maddelerin endotermik ve ekzotermik işlemlerinde kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar. DSC ile polimerik malzemelerin geçiş sıcaklığı, reaksiyon ısısı, geçiş ısısı ve ısı kapasitesi belirlenir.

DSC kullanımının en önemli avantajlarından biri hızıdır. Ayrıca çok küçük numunelerin dikkatli ölçümleri için uygundur. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termo analitik bir tekniktir. Hem numune hem de referans deney süresince hemen hemen aynı sıcaklıklarda muhafaza edilirler. Genelde bir DSC analizi için sıcaklık programı, bir zaman fonksiyonu olarak düzenli bir şekilde artan sıcaklığı tutan numune ile düzenlenir. Referans örneğinin tetkik edilmesi için sıcaklık değerinin üstünde bulunan sınırları iyi belirlenmiş bir sıcaklık kapasitesine sahip olması gerekir. Bu tekniğin temelini teşkileden ana prensip, numune, dönem geçişleri gibi fiziksel bir değişime uğradığı zaman numune ve referansı aynı sıcaklıkta muhafaza edebilmek için daha fazla ya da daha az sıcaklığa ihtiyaç olmasıdır. Daha fazla ya da daha az sıcaklığın numunede bir akım sağlaması işlemin endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlıdır. Örneğin; yoğun bir numune eridiğinde bir sıvı olması için referans ile numunenin sıcaklığını aynı oranda arttırmak gerekecektir. Katıdan sıvıya dönebilmesi için numune tarafından sıcaklık absorblanarak endotermik bir geçişe uğrar. Bununla birlikte numune kristalleşme gibi ekzotermik işlemlere uğradığı zaman numunenin ısı derecesini yükseltmek için daha az sıcaklık gerekecektir. Numune ile referans arasındaki sıcaklık akışı gözlemlendiğinde, diferansiyel taramalı kalorimetreler geçişler süresince absorplanan ya da salıverilen enerji miktarını hesaplayabilirler. DSC ile camsı geçişler gibi çok ince değişimler bile gözlemlenebilir.

DSC genellikle endüstriyel alanda bir kalite kontrol aracı olarak polimer kürleşmesini araştırmak ve uygun olabilen saflığını değerlendirmek için kullanılır [135].

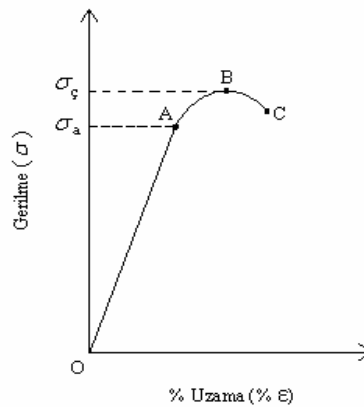
III.4.4. FT-IR Spektroskopisi Yöntemi

FTIR, Matematiksel Fourier Dönüşümü metodu ile bir frekans dizisinden oluşan kırmızı ötesi sinyali frekanslarına ayıran ve her birini şiddeti ile gösteren işlem sonucunda ölçüm yapar. Organik ve inorganik bileşiklerin her ikisinde de karakter tanımlanması için kullanılabilir.

Bu teknik, çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu materyalin yapısı itibarıyla ölçme amaçlı ele alır. Bu kızılötesi absorpsiyon bantları özellikli moleküler bileşikler ve yapılarını tanımlar. Sertleşebilen filmlerin karakterizasyonu için, en çok kullanılan yöntem IR analizidir. Filmlerin IR-spektrumlarında, UV ışınlama süresine bağlı olarak çift bağların azalışları izlenerek polimerizasyon dönüşüm oranı saptanmaktadır [135].

III. 4.5. Çekme Deneyi

Kaplama formülasyonlarından hazırlana serbest filmin mekanik özelliklerini tespit etmek için en çok kullanılan testlerden biri çekme deneyidir ve "gerilme-şekil değiştirme testi" olarak da adlandırılır. Çekme deneyi, kaplamanın dayanım ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir şekil III.8'de gerilme – uzama grafiği verilmiştir. Bu test, standart boyutlarda hazırlanan serbest film örneklerine uygulanmaktadır. Çekme deneyi; standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin aynı ekseninde, belirli bir hızla ve sabit bir sıcaklıkta numuneye dik olarak uygulanan bir kuvvet ile numunenin kopuncaya kadar çekilmesi esasına dayanır. Sıcaklık ve numuneyi çekme hızı, test sonuçlarını etkileyen en önemli faktörlerdir [136].



Şekil. III.11. Gerilme - % Uzama Grafiği

III. 4.6. Taber Aşınma Testi

Aşınma, sürtünen yüzeylerde malzeme kaybı olarak tanımlanır. Aşınma miktarı malzemenin türüne, sürtünen yüzeylerin biçimine, sürtünme koşullarına ve çevrenin kimyasal etkilerine bağlıdır. Büyük ekonomik kayıplara neden olduğundan dolayı üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Genellikle plastiklerde malzeme kaybına neden olan dört tür aşınma vardır:

1. Yapışma (adhezyon) aşınması: Yükün etkisi altında pürüzlü yüzeylerden oluşan temas alanında çok büyük basınçlar meydana gelmekte ve bazı temas alanlarında mikroskobik seviyede kaynak bağları oluşmaktadır. İzafi hareket sırasında bu bağlar kopar. Bağların kopması için gereken kuvvet, sürtünme kuvvetini temsil eder; bağların kopmasında meydana gelen malzeme kaybı ise yapışma aşınmasını oluşturur. Adhezyon aşınma en yaygın aşınma çeşididir.
2. Aşındırıcı ile aşınma (abrazyon aşınması): Yüzeyler arasına dışarıdan giren toz, talaş vb. gibi sert parçacıkların etkisi altında meydana gelen aşınma çeşididir.
3. Korozyon aşınması: Çevrede bulunan bazı maddelerle kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelen aşınma çeşididir.
4. Yorulma aşınması: Temas yüzeylerinin yorulması sonucu oluşan aşınmadır [137]. Ahsap, kauçuk, kâğıt, tekstil ürünleri ve kaplama malzemeleri için özel aşındırıcı diskler kullanılır. Bu amaçla geliştirilen Taber aşınma makinesinde yatay bir tabla üzerinde deney numunesi sabitlenir. Malzeme türüne göre seçilen bir çift aşındırıcı disk, numune üzerine belirli bir yükü bastırılır. Bir çift diskin bir düşey eksen etrafından yatay tabla üzerinde döndürülmesiyle numunelerde belirli bir süre sonunda meydana gelen ağırlık azalması ölçülür.

III. 4.7. Lekelenme Testi

Kaplanmış levhaların üzerine pipetle çay ve kahve damlatılarak 24 saat temas ettirilir. Bu süre sonunda yüzeyler su ile temizlenir ve yüzeydeki renk bozuklukları veya görünüşlerindeki değişimler izlenir [138].

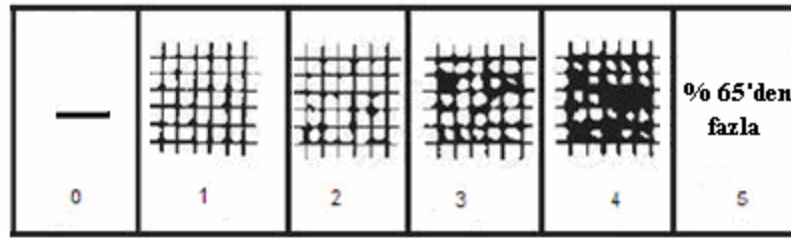
Lekelenme testi için kaplamanın etkilenme dereceleri aşağıda verilmiştir.

- 1 = Koyu kahve renkli lekelenme var.
- 2 = Açık kahve renkli lekelenme var.
- 3 = Yüzeyde absorbe edilmiş, sarı renkli lekelenme var.
- 4 = Beyazlaşmış çerçeve oluşmuş.
- 5 = Silik çerçeve oluşmuş.
- 6 = Kaplama hiç etkilenmemiş.

III. 4.8. Cross Cut (Çapraz Kesme)

Kaplamanın yüzeye yapışma özelliği, yüzeyde oluşan filmin yüzeyden koparılması için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Yapışmadaki bozukluklar malzeme yüzeyinde, film yüzeyinde veya filmin içinde meydana gelebilir.

Yapışma özelliğini bozan etkenler; kalın film tabakası, kaplanacak malzemenin yüzeyindeki lekelenmeler, polimerizasyon esnasındaki fazla büzölmeler ve kaplamanın içerisinde yer alan gözenekler olarak sıralanabilir. Bant yapışma testi, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine (çapraz kesme cihazı) cross-cut aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak bantın belirli açıda ve hızda çekilmesi ile yapılır ve yapışma özelliği, yüzeyden kopan film karecikleri sayısı ile belirlenir. Şekil III.12’de ISO standartlarına göre yapışma dereceleri verilmiştir.



Şekil III.12. Çapraz Kesilmiş Kaplamalarda (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri [67]

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.

III. 4.9. Metil Etil Keton Ovma Testi (MEK Rubbing)

MEK testi, kaplamanın kuruma derecesini (curing degree) ve solvante karşı dayanımını belirlemek için kullanılır. Test, ASTM D-4752 standardına göre yapılır. Test, kaplanmış yüzeyin MEK ile nemlendirilmiş standart bir bez parçası ile kaplamada aşınmanın başladığı yere kadar ovulması esasına dayanır [139].

III. 4.10. Kalem Sertlik Testi

Bu test ASTM D–3363 standartlarına göre yapılmıştır.

III.4.11. Aşınma Testi

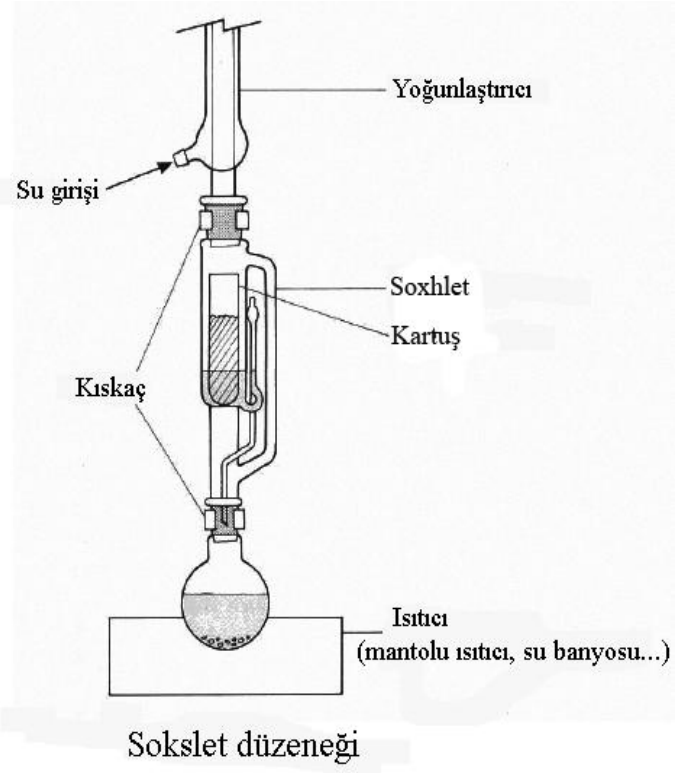
Numunelerin aşınma davranışları ileri-geri aşınma test cihazında incelenmiştir. İleri-geri aşınma testi (linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear), levha üzerinde bilye temas geometrisine sahip, ASTM G133 standardında (ASTM G133-05, 2005) tanımlanan ileri-geri aşınma test cihazında normal atmosferik şartlarda (17 ± 2 °C, % 22 ± 5 nem) gerçekleştirilmiştir.

Aşınma testleri numune yüzeyine 0.026 m/s kayma hızına ve 10 mm kayma mesafesine sahip 10 mm çapında çelik bilyelerin 2,0 N normal yük altında, toplam kayma mesafesi 40 m olacak şekilde çelik bilyelerin sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir. Testler süresince sürtünme kuvveti ve dolayısı ile sürtünme katsayısı sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma testi sonrasında numune yüzeyleri üzerinde gelişen aşınma izleri yüzey profilometresi (Mahr-PS1) ile analiz edilmiştir ve yüzey profilleri vasıtasıyla aşınma iz alanları hesaplanmıştır.

III.4.12. Soxhlet Testi

En basit haliyle düzenek dibi yuvarlak şilifli cam balon (250 ml), soxhlet ekstraktörü (250ml), yoğunlaştırıcı ve bir ısıtıcıdan oluşmaktadır. Uygun miktarda tartımı bilinen örnek ekstraktöre yerleştirilir. Uygun çözelti seçilerek 200 ml alınır ve cam balona koyularak kaynama noktasına kadar ısıtılır.

Çözücü buharları yoğunlaştırıcıya ulaştığında damlalar halinde kartuşun üzerine dökülmeye başlar. Soxhlet ekstaktörü çözücü ile dolduğunda sifon yaparak tekrar balona boşalır. Gereken sayıda sifon yapılması beklendikten sonra çözücü cam balondan alınır. Döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında çözücü buharlaştırılır katıdan ekstrakte edilen madde balonda kalır. Şekil III. 13’de soxhlet düzeneği verilmiştir.



Şekil III. 13. Shoxlet Düzeneği

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1 PARLAKLIK

Parlaklık ölçümleri; BYK Gradner Gloss, glossmetre cihazı ile yapılmıştır. Kaplanmamış çelik levhaların parlaklığı 93 dür. Tablo IV.1'deki ölçüm sonuçlarına bakıldığında, yapılan modifikasyonda %7,5 ilaveye kadar parlaklık değeri artarken, %10, %15 ve %20 ilavelerde parlaklığın düştüğü görülmektedir.

Tablo IV.1. Parlaklık Ölçüm Sonuçları

Çelik Levha	%0 (Orijinal)	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
93	114	106	108	111	102	98	97

IV.2. CROSS-CUT TAPE ADEZYON

Yapışma testi ASTM D-3359 standartlarına göre yapılmıştır. Yapışma testi yapılmadan önce levha yüzeyine uygulanan çapraz-kesme işlemi ise DIN 53151 standartlarına göre yapılmıştır.

Tablo IV.2: Cross-cut Ölçüm Sonuçları

%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B

IV.3. KALEM SERTLİK TESTİ

Kalem sertlik testi neticesinde bütün kaplamaların sertliğinin 6H değerinde olduğu görüldü. Yapılan test sonucunda kaplamaların tümünde 6H'da herhangi bir çizilme göstermemiştir. Tablo IV.3'de hibrid kaplamaların kalem sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo IV.3. Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri

%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H

IV.4. METİL ETİL KETON (MEK) İLE OVMA TESTİ

Kaplamaların solvent direnci, MEK ile ovma testi uygulanarak tespit edilmiştir. Uygulanan MEK ile ovma testinde çift ovma (bir gidiş-bir geliş) sayısı 1000'in üzerinde çıkmıştır. Hibrid kaplamada silisyum oranı arttıkça solvent direnci artmıştır. Silisyum ve flor içeren kaplamaların solvent direnci mükemmel olduğu bulunmuştur.

IV.5 LEKELENME TESTİ

Çelik levhalara yapılan farklı lekelenme testi sonuçları tablo IV.4'de verilmiştir. 24 saat ve 10 dakıda süre sonunda kaplamaların tümünün çay, kahve, asetik asit, NaOH ve H₂O₂'den etkilenmediği görülmüştür. Silisyum ve flor içeren numuneler diğerlerinden farklı olarak üzerlerindeki lekelenmeden çok kolay ve mükemmel bir şekilde su ile temizlendiği, yüzeylerin çay ve kahve leke tutmadığı görülmüştür.

Tablo IV.4. Çelik Levhaların Lekelenme Test Sonuçları

Kirlilik Test Ajanı	Temas Süresi	Yapıya İlave Edilen İnorganik Kısım Oranları						
		%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
Çay	24 saat	7	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 saat	7	7	7	7	7	7	7
Asit,%30	10 dakika	7	7	7	7	7	7	7
NaOH,%25	10 dakika	7	7	7	7	7	7	7
H ₂ O ₂ ,%20	10 dakika	7	7	7	7	7	7	7

Lekelenme Testi Değerlendirmesi 1: Beyaz tortu 2: Koyu kahverengi leke 3: Açık kahverengi leke 4: Sarı leke 5: Beyaz kenar 6: Uçuk kenar 7: Değişiklik yok

IV.6 TABER AŞINMA TESTİ

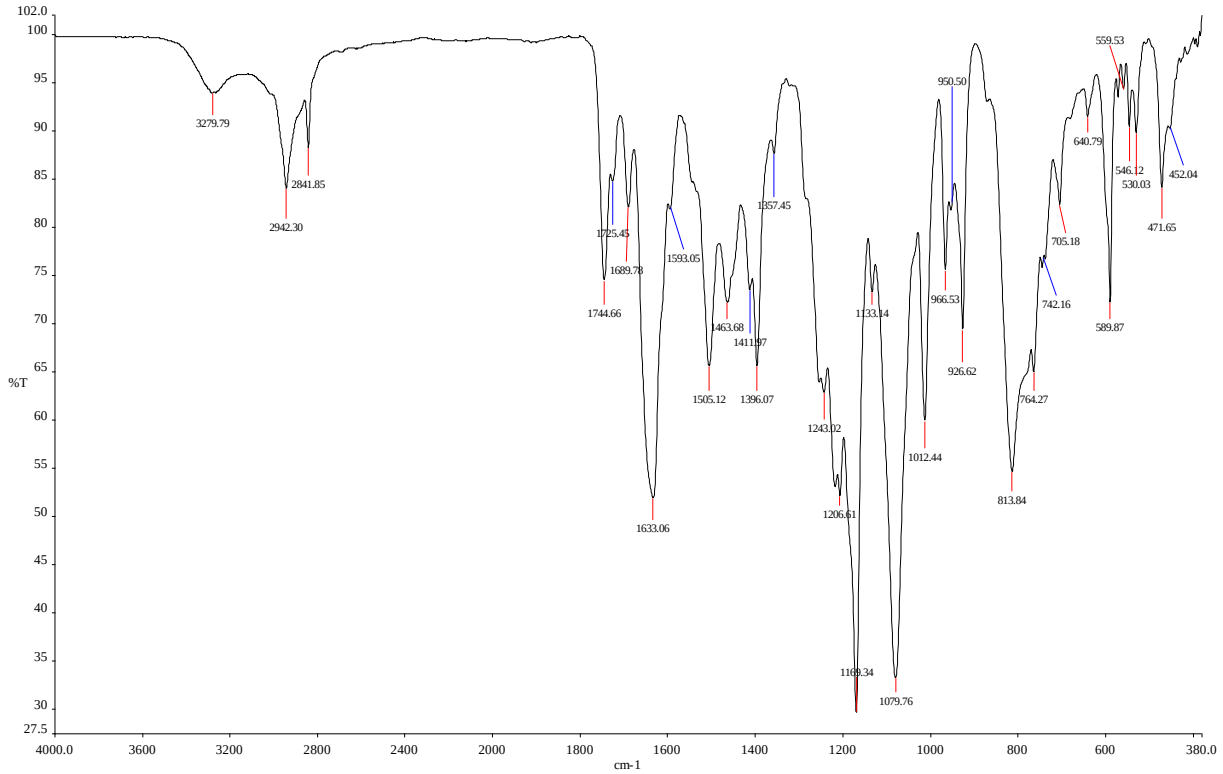
Polimerlerin aşınma dayanımı genellikle aşındırıcı diskler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratılarak kütle azalmasına sebebiyet veren taber aşınma metodu ile karakterize edilir. 2x250 gr cs-10 aşındırıcı disklerin kullanılmasıyla 250, 500, 750 ve 1000 devirden sonraki kütle kaybını göstermektedir. Tablo IV.5’de çelik levha üzerindeki kaplamaların kütle kayıpları verilmiştir. Görüldüğü gibi organik yapı içeren numune ile gerek silisyum gerekse silisyum ve flor içeren numunelerin kütle kaybının olmadığı görülmüştür.

Tablo IV.5. Çelik Levha Üzerindeki Kaplamaların Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı

		TUR SAYISI			
Sıra No	Başlangıç ağırlık(gr)	250 tur	500 tur	750 tur	1000 tur
% 0 E	43,61	43,61	43,61	43,61	43,61
% 5 E	44,42	44,42	44,42	44,42	44,42
% 7,5 E	44,43	44,43	44,43	44,43	44,43
% 10 E	45,33	45,33	45,33	45,33	45,33
% 15 E	44,13	44,13	44,13	44,13	44,13
% 20 E	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00
% 25 E	45,78	45,78	45,78	45,78	45,78

IV.7. FT-IR SPEKTRUMU

Şekil IV.1’de gösterilen silan ile sonlanmış ürethanın FT-IR spektrumunu incelediğimizde reaksiyon sonucunda –NCO gruplarının tamamen reaksiyona girdiği 2275 cm^{-1} ’de ve zamanla azalarak kaybolduğu görülmektedir.



Şekil IV.1. Silan ile Sonlanmış Üretanın FT-IR Spektrumu

IV.8 AŞINMA TESTİ

Aşınma testleri numune yüzeyine 0.026 m/s kayma hızına ve 10 mm kayma mesafesine sahip 10 mm çapında çelik bilyelerin 2,0 N normal yük altında, toplam kayma mesafesi 40 m olacak şekilde çelik bilyelerin sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir. Testler süresince sürtünme kuvveti ve dolayısı ile sürtünme katsayısı sürekli olarak kaydedilmiştir.

Aşağıda verilen şekillerde sürtünme katsayısı, aşınma direnci ve tüm numunelerin sürtünme katsayı grafikleri verilmiştir. Sürtünme katsayısını aşağıdaki formül ile hesaplarız.

$$\mu = F_s / F_N$$

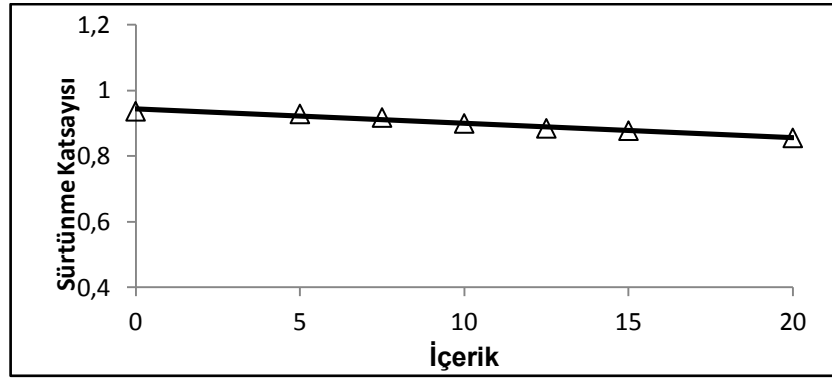
Burada;

μ : Sürtünme katsayısı

F_s : Sürtünme kuvveti

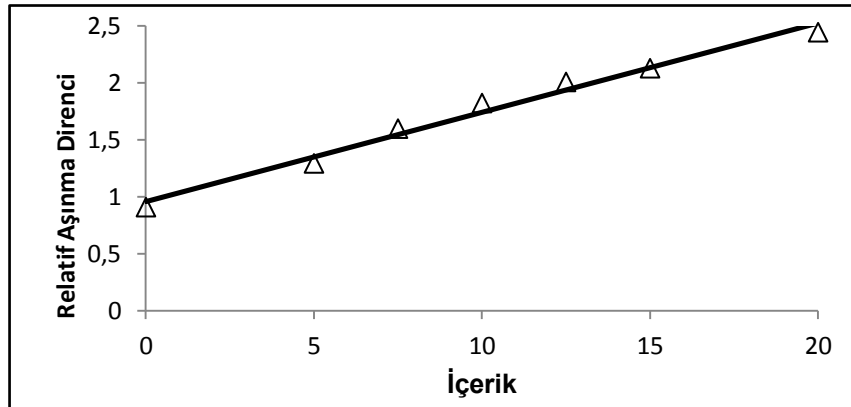
F_N : Normal kuvvet

Ortalama sürtünme katsayımız 0,9 çıkmıştır. Sürtünme katsayımız içerik miktarının artmasıyla düştüğü görülmüştür ve şekil IV.2’de sürtünme katsayısı ve içerik grafiği verilmiştir.

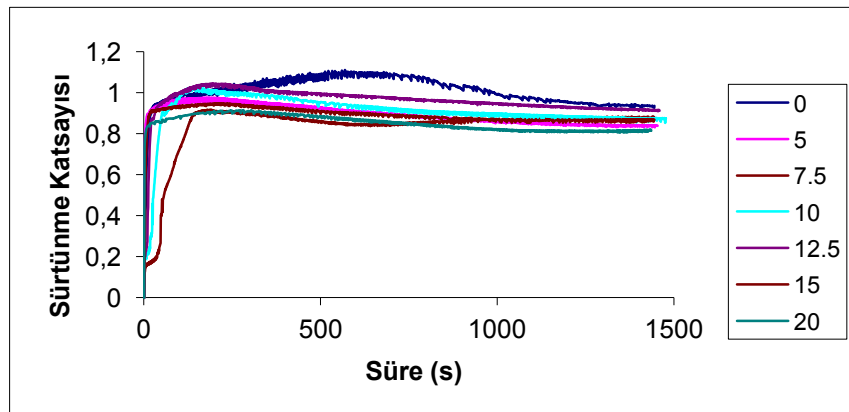


Şekil IV.2. Sürtünme Katsayısı ve İçerik Grafiği

Aşınmanın belirlenmesi için genellikle tartma, mekanik ölçüm, profilometre, optik ve radyoaktif izleyicilerle ölçü yöntemlerinden biri kullanılır. Aşınma direncimizi MAHR PS1 profilometre ile gerçekleştirdik. Aşınma direncimiz numune içindeki silisyum ve flor miktarının artmasıyla artmıştır ve aşağıdaki şekil IV.3’de relatif aşınma direnci ile içerik miktarı arasındaki ilişki verilmiştir ve şekil IV.4’de tüm numunelerin sürtünme katsayısı grafiği verilmiştir.

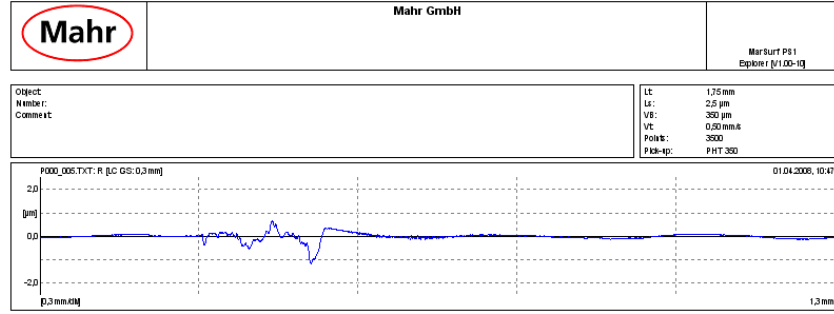


Şekil IV.3. Relatif Aşınma Direnci ve İçerik Grafiği

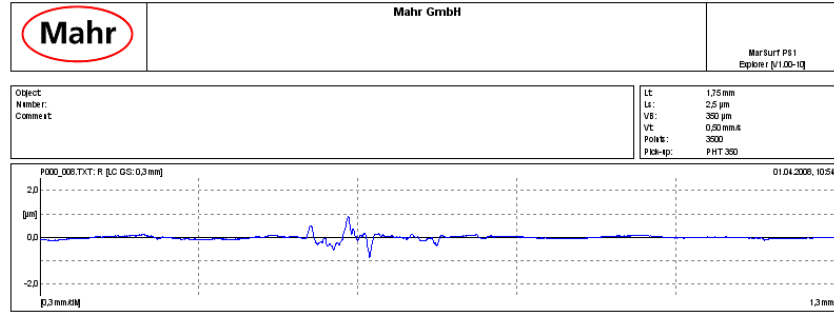


Şekil IV.4. Tüm Numunelerin Sürtünme Katsayısı Grafiği

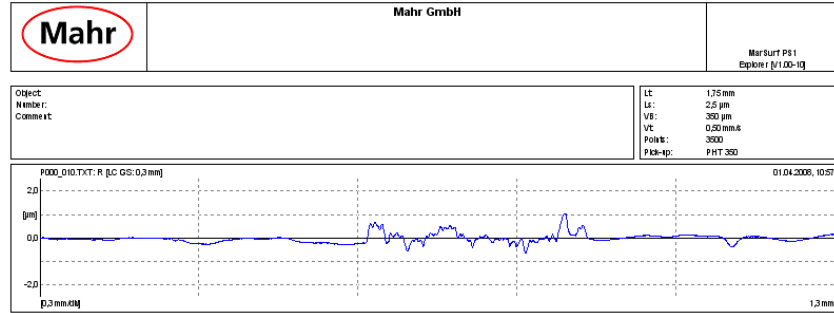
Aşınma testi sonrasında numune yüzeyleri üzerinde gelişen aşınma izleri yüzey profilometresi (Mahr-PS1) ile analiz edilmiştir ve yüzey profilleri vasıtasıyla aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Ayrıca mahr yüzey profilleri numune oranlarımızın miktarlarına göre şekil IV.5 ile şekil IV.11 arasında verilmiştir.



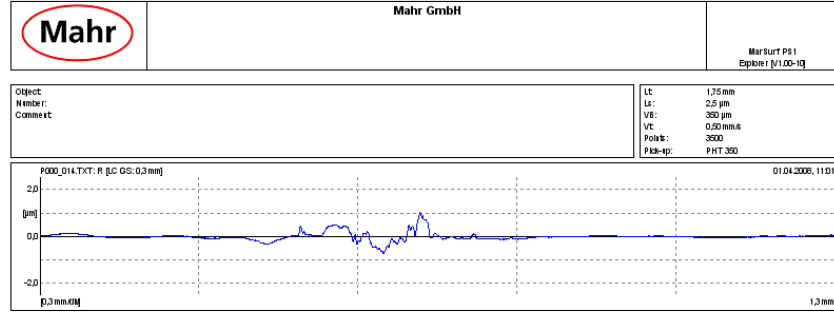
Şekil IV.5. %0 Mahr Yüzey Profili



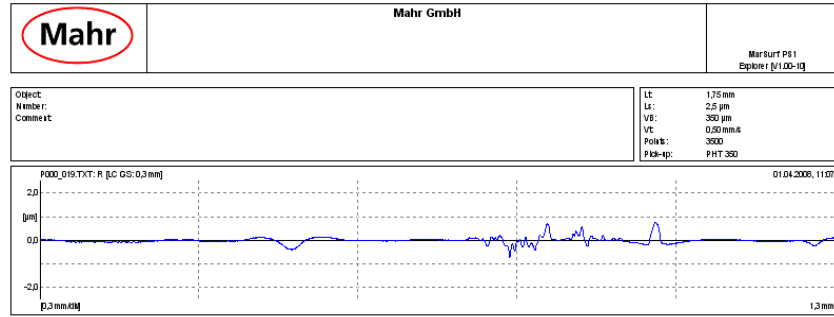
Şekil IV.6. %2,5 Mahr Yüzey Profili



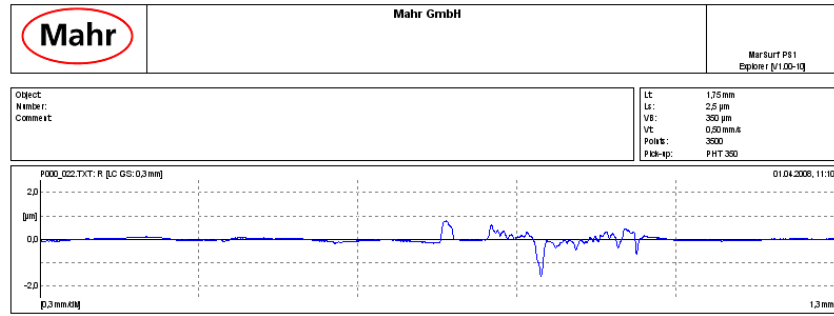
Şekil IV.7. %5 Mahr Yüzey Profili



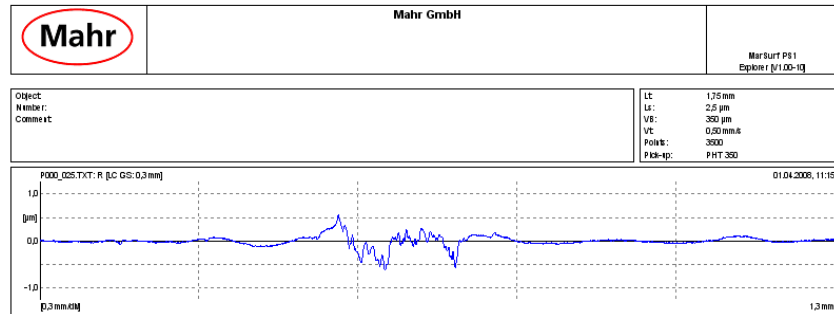
Şekil IV.8.%7,5 Mahr Yüzey Profili



Şekil IV.9.%10 Mahr Yüzey Profili



Şekil IV.10.%15 Mahr Yüzey Profili



Şekil IV.11. %20 Mahr Yüzey Profili

IV.9. SHOXLET TESTİ

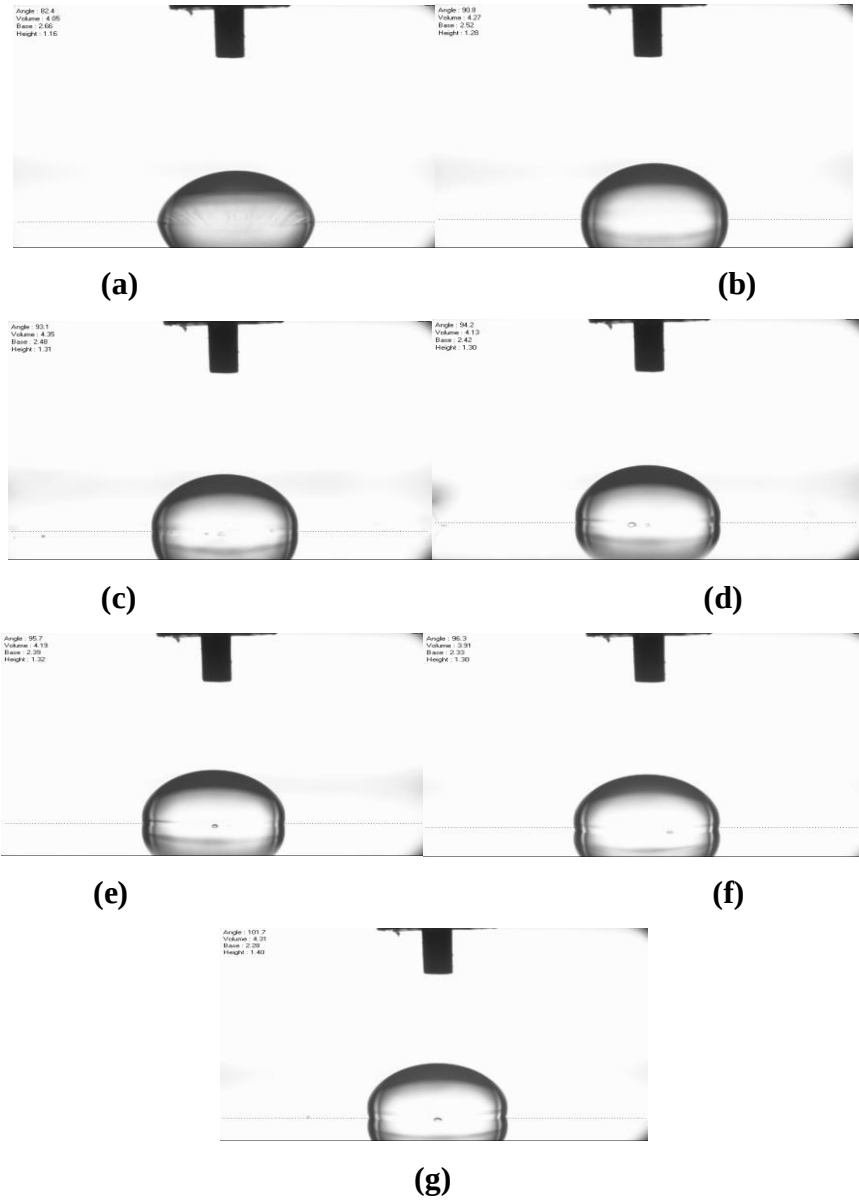
Shoxlet deney sonucunda numunelerin ilk ölçüm ve son ölçümleri arasındaki reaksiyon oranları tablo IV.6'da verilmiştir. Reaksiyon sonuçlarına bakıldığında numunelerde herhangi bir kayıp olmamaktadır.

Tablo IV.6. Shoxlet Reaksiyon Oranları

Yapıya ilave edilen inorganik kısım oranları	%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
Katı kısım oranı	%100	%100	%99,98	%99,81	%100	%99,72	%99,56

IV.10 TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ TESTİ

Kaplama sonrası paslanmaz levha yüzeylerinin temas açısı görüntüleri görüntüleri Şekil IV.12’de verilmiştir. Kaplama formülasyona katılan inorganik kısım oranı arttıkça kaplama üzerindeki suyun tutunma açısı da büyümüştür.



Şekil IV.12. Numune Yüzeylerinde Ölçülen Temas Açısı Görüntüleri ; (a) %0, (b) %2,5, (c) %5, (d) %7,5, (e) %10, (f) %15 ve (g) %20 Oranlarında Formülasyon Uygulanmış Yüzeyler

Tablo IV.7’de görüldüğü gibi kaplama formülasyonu içerisindeki flor oranı arttıkça temas açısı değerlerine artış gözlenmiştir.

Tablo IV.7. Numune Yüzeylerinde Ölçülen Temas Açıları

Yapıya İlave Edilen İnorganik Kısım Oranları	%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
Temas Açıları	82,4	90,8	93,1	94,2	95,7	96,3	101,7

IV.11. ÇEKME DENEYİ

Tablo IV.8’de UV ışınları ile sertleştirilen filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri verilmiştir.

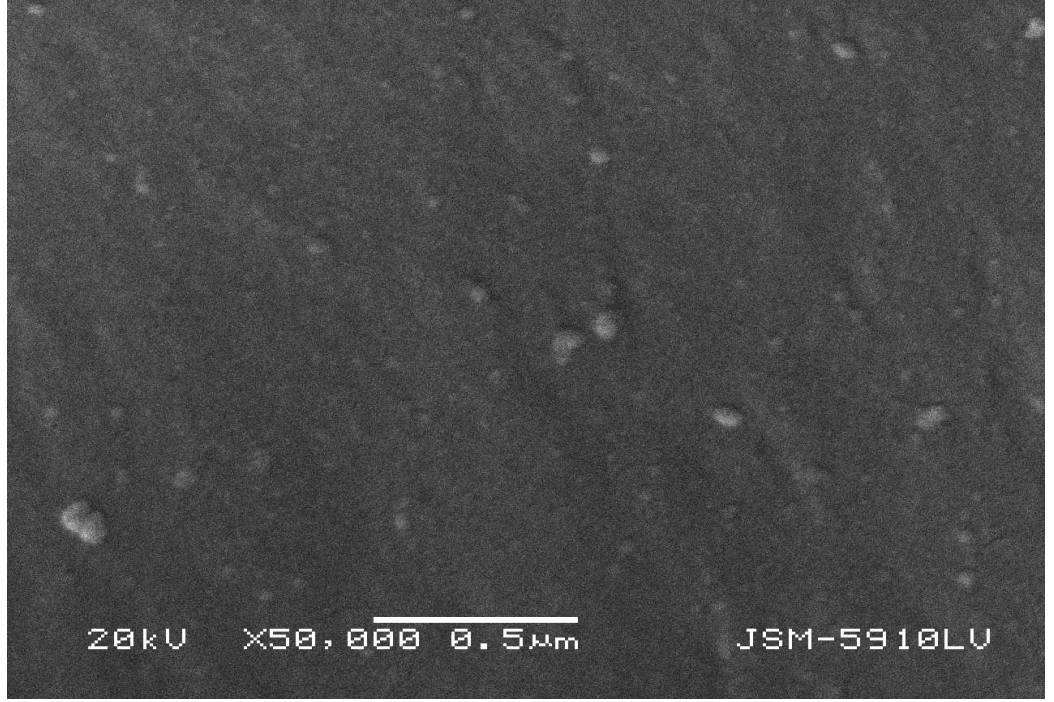
Tablo IV.8. Gerilme-Uzama Analizi

Yapıya İlave Edilen İnorganik Kısım Oranları	Max. Çekme Mukavemeti(σ_{max}) (MPA)	Elastisite Modülü (MPA)	Birim Şekil Değiştirme (%)
%0	17,77	1092,64	1,6
%2,5	14,74	897,42	0,9
%5	12,60	616,74	0,8
%7,5	9,03	749	0,75
%10	8,52	683,11	0,70
%15	7,97	683	0,63
%20	4,53	562,09	0,54

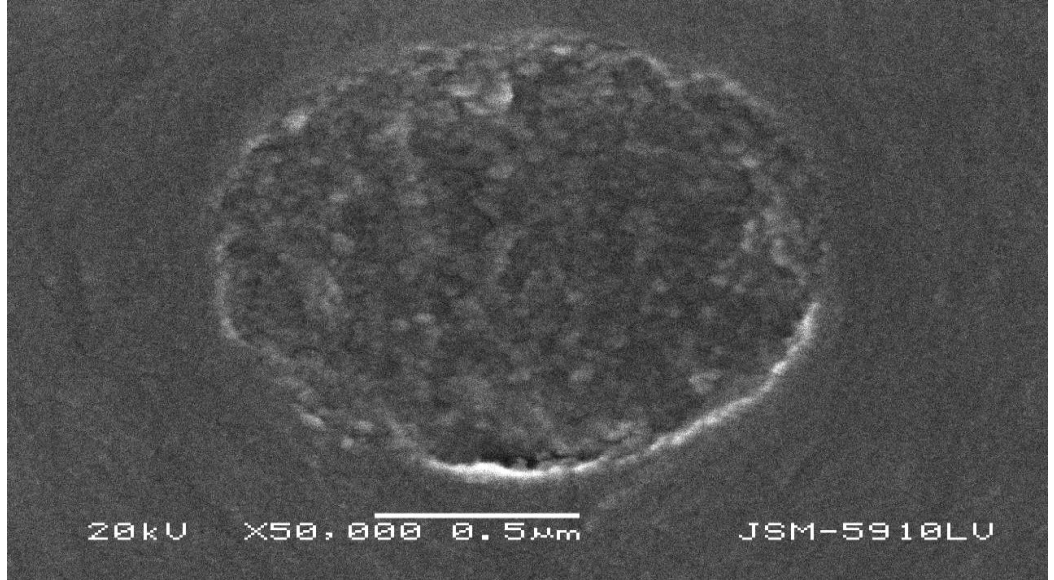
Hibrid kaplama malzememizin mekanik özellikleri temelde organik ve inorganik ağ yoğunlu miktarına bağlı olduğu bilinmektedir. Bilindiği gibi camın çekme mukavemeti düşüktür. Camsı yapı miktarının (inorganik kısım) artmasıyla çekme mukavemeti değerleri gittikçe düşmüştür. Hibrid malzeme içerisindeki silisyum miktarı arttıkça max. çekme mukavemeti oranlarında düşüş görülmüştür.

IV.12. SEM ANALİZİ

%10 ve %20 oranları incelendiğinde silika nano partüküllerin ayrı faz içerisinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Şekil IV.13’de %10 ve %20 oranındaki hibrid kaplamaların morfolojisi görülmektedir.



(a) %10x50000

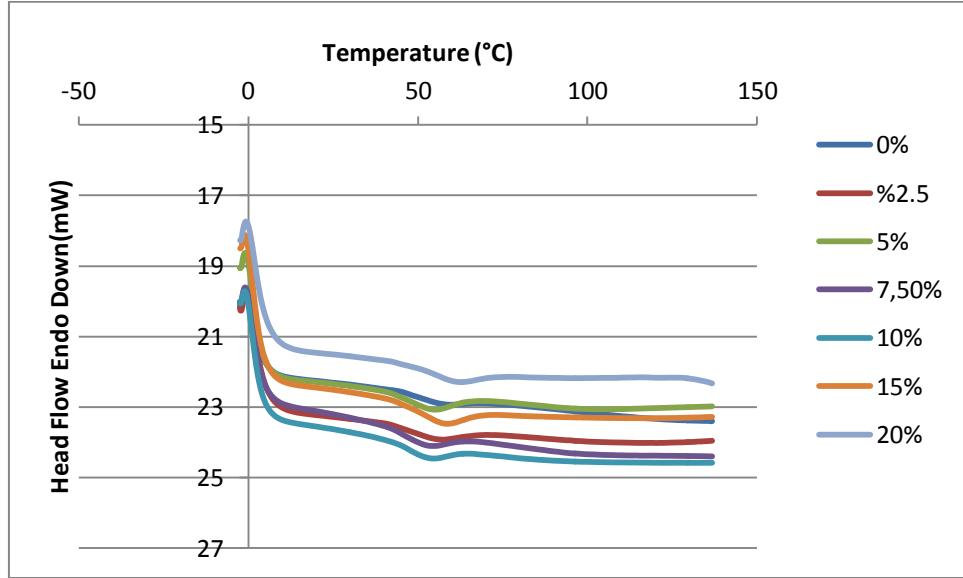


(b) %20x50000

Şekil IV.13. %10 ve %20 Oranlı Hibrid Kaplama Numunelerin SEM Görüntüleri

IV.13. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) ANALİZİ

Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı o polimerin uygulama alanını belirlediğinden dolayı önemlidir. Camsı geçiş sıcaklığını ve kristalin erime geçiş sıcaklığını tanımlamada diferansiyel taramalı kalorimetre önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Kristalin erime geçiş sıcaklığı polimer içerisindeki kristalin yada yarı kristal bölgelerin eridiği sıcaklıktır. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı ise polimerin amorf bölgeleri içerisindeki polimer zincirinin yeterli termal enerji ile hareket edebileceği sıcaklıktır. Camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde, polimer camsı malzemeden kauçuğumsu malzeme halinde geçer. DSC termal karakterizasyonu 23-140°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızında deney yapılarak sonuçlar toplu olarak Şekil IV.14’de verilmiş ayrıca camsı geçiş sıcaklıkları Tablo IV.9’da gösterilmiştir.



Şekil IV.14. Hazırlanan Hibrid Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları

Tablo IV.9. Hazırlanan Hibrid Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Yapıya İlave Edilen İnorganik Kısım Oranları	%0	%2,5	%5	%7,5	%10	%15	%20
Camsı Geçiş Sıcaklığı(Tg)	50,26	47,28	44,80	45,47	45,09	48,79	52,72
	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C

BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ilk aşamasında inorganik yapıyı sentezleme yoluna gidildi. Bu amaçla 4,4'-(Hekzafloroizopropil) difenol (6F-BFA) ve 3-İzosiyanatopropil trimatoksi silan, 60°C sıcaklıkta T12 katalizörü eşliğinde silan ile sonlanmış ürethan monomeri sentez edildi. Bu reaksiyonda –NCO gruplarının reaksiyon takibi FT-IR spektrofotometresi ile yapıldı. 2275 cm⁻¹ de bulunan –NCO pikinin kaybolması ile –NCO gruplarının tamamen reaksiyona girdiği gözlemlendi.

İnorganik yapıyı sentezlemenin ikinci aşamasında silan ile sonlanmış ürethan içerisine, 1H,1H,2H,2H-Perfluoroaktil trietoksisisilan, 3-Metoksisililpropil Metakrilat(MEMO), Tetraetil Ortosilikat (TEOS) ilave edilmiş hidroliz ve polikondenzasyon işleminden sonra organik yapı içerisine ilave edilmiştir.

Kaplama malzemesi ile paslanmaz çelik yüzeyler arasında yapışmanın daha iyi olması için kaplama yapılmadan önce kaplama yapılacak numune yüzeyleri hazırlandı.

Paslanmaz çelik levhaların üzerine uygulanan organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonları UV ışınlarıyla sertleştirilerek fiziksel ve mekaniksel özellikleri incelendi.

Yapılan çalışmada parlaklık değeri %7,5 inorganik faz içeriğine kadar artarken, %10, %15 ve %20 inorganik faz içeriğinde düşmüştür. Cross-Cut tape testi sonucunda kaplamanın yüzeye çok iyi yapıştığı görülmüştür. Kalem sertlik testi sonucunda bütün oranlarda 6H olarak değişmediği tespit edilmiştir. Kaplamaların solvent direnci, MEK ile ovma testi uygulanarak yapılmıştır. MEK ile ovma sonucunda flor ve silisyum içeren kaplamaların solvent direnci mükemmel olduğu görülmüştür. Solvent ve kimyasallara karşı dayanım deneyleri, hibrid malzemelerin tamamının özellikle flor içerenlerin ilgili uygulamalar için iyi bir potansiyel olduğunu göstermiştir. Lekelenme testi sonucunda kaplama yüzeylenin kir tutmadığı gözlemlenmiştir. Taber aşınma testinde bütün devirlerde kütle kaybının olmadığı görülmüştür.

Yapılan kaplamaların aşınma dayanımı aşındırıcı diskler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratarak kütle azalmasına sebebiyet veren taber aşınma metodu ile karakterize edildi. Paslanmaz çelik levhalar üzerindeki tüm kaplamaların belirli devir sayıları sonundaki elde edilen sonuçlardan kaplamanın aşınma dayanımı üzerine etkisinin olmadığı gözlemlendi. Aşınma testleri numune yüzeyine 0.026 m/s kayma hızına ve 10 mm kayma mesafesine sahip 10 mm çapında çelik bilyelerin 2,0 N normal yük altında, toplam kayma mesafesi 40 m olacak şekilde çelik bilyelerin sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir. Testler süresince sürtünme kuvveti ve dolayısı ile sürtünme katsayısı sürekli olarak kaydedilmiştir.

Aşınma testi sonrasında numune yüzeyleri üzerinde gelişen aşınma izleri yüzey profilometresi (Mahr-PS1) ile analiz edilmiştir ve yüzey profilleri vasıtasıyla aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Aşınma testi sonucunda aşınma direnci polimerizasyon içindeki silisyum ve flor miktarının artmasıyla arttığı ve sürtünme katsayısının düştüğü incelenmiştir.

DSC analizi sonucunda flor oranının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının beklenildiği gibi düştüğü görülmüştür. Çekme testi sonucunda silan miktarının artmasıyla çekme mukavemetinin ve elastikiyet modülünün düştüğü incelenmiştir. SEM analizi sonucunda %10 ve %20 oranları incelendiğinde silika nano partüküllerin ayrı faz içerisinde dağıldığı gözlemlenmiştir.

UV ışınlarıyla sertleştirilerek hazırlanan serbest filmler, kaplanan paslanmaz çelik plakalar üzerine yapılan testlerden, bu çalışmada geliştirilen sol-gel/flor içeren kaplamanın sert, mukavemetli, keton esaslı çözücülerden etkilenmeyen, kir tutmayan, hidrofobik ve iyi parlaklık istenen yüzeylerin kaplanması için uygun bir kaplama olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Leterrier, Y.; Singh B.; Bouchet, J.; Manson, J.; Rochat, G. and Fayet, P.: “Supertough UV-Curable Silane/Silica Gas Barrier Coating on Polymers”, *Surface and Coating Technology*, Vol.203 22 **(2009)** 3398-3404
- [2] Sokol, A.A.: “UV-Curable Paints & Coatings: A Pratical Application of Quantum Mechanics” *Metal Finishing, Elsevier Science Inc.* **(1998)** 30
- [3] Fabbri, P.; Messori, M.; Pilati, F.; Tonelli, C. and Toselli, M.: “Hydrophobic and Oleophobic Coatings Based on Perfluoropolyether/Silica Hybrids by the Sol-Gel Method” *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26 No.3 **(2007)** 182–190
- [4] Heather, A.N.: “The Use of Cycloaliphatic Epoxides in Latex and UV Curable Coatings”, *PhD Thesis*, North Dakota State University, North Dakota **(2003)** 20-34
- [5] Oestreich, S.; Struck, S.: "Additives For UV-Curable Coatings And Inks"; *Macromolecular Symposia*; 187 **(2002)** 333-342
- [6] Holman, R.; Oldring, P.: “UV & EB Curing Formulation for Printing Inks, Coating and Painting”, London, **(1998)**
- [7] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Triboloji> **(Haziran 2012)**
- [8] Billmeyer, F. W.: “Textbook of Polymer Science”, John Wiley & Sons Inc., Canada, **(1990)**, 407-413.
- [9] Tekin, E.: “Mühendisler İçin Çelik seçimi” Makine Mühendisleri Odası Yayını Ankara, **(1986)**
- [10] Kaştan, A.: “Grafit Katkılı Nylon 6 (Poliamid 6)’nın Aşınma Davranışlarının DeneySEL İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ; M.Ü. Fen Bil. Enst., Temmuz **(2005)**
- [11] Fındık, F.: “Malzeme Seçimi Ders Notları” Sakarya Üniversitesi Basım Evi, **(1998)**
- [12] Odabaş, D.: "Otektoid altı Çeliklerin Kayma Sürtünmesi Aşınmasında Adhesiv Aşınma Katsayısının Araştırılması " E. Ü.M.F., Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, Temmuz **(1987)**
- [13] Çınar, S.: " Partikül Takviyeli Alüminyum- Silisyum Esaslı Metal Matriks Kompozit Malzemelerin Aşınma Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ., Fen Bil. Enst., Ağustos **(1995)**

- [14] Demirci, H .: "Ötektoid Altı Alaşımsız Çeliklerin Yeni İmal Edilen Bir Sürtünme Aşınma Deney Standında Isıl İşlemlere Bağlı Olarak Aşınma Davranışlarının İncelenmesi ve Optimizasyonu " E. Ü. M. F. Doçentlik Tezi İzmir ,(1982)
- [15] Özaraç, U.: "Endüstriyel Yatak Alaşımlarının Aşınma Davranışlarının Karakterizasyonu", SAÜ., Yüksek Lisans Tezi Sakarya, (1999)
- [16] Kohan, M.I.: "Nylon Plastics Handbook", Hanser Publisher, Newyork, (1995), 515-518.
- [17] Karamış, M. B.: "Toprak İşleme Aletlerinde İş Organının Aşınmasının Etüdü" E. Ü. M.F. Doktora tezi Kayseri ,(1985)
- [18] Tevruz, T .: "Tribological Behaviours Of Bronze Filled Polytetrafluoroethylene Dry Journal Bearings Wear", 230 (1999) 61-69.
- [19] Aran, A .: "Takviyeli Karma Malzemeler", İT Ü Makine Fakültesi, (1990),13.
- [20] Briscoe, B.J.: "Interfacial Friction Of Polymer Composites", General Fundamental Principles. Klaus, F.: Editor, *Friction And Wear Of Polymer Composites*, Elsevier, Amsterdam (1986), pp. 25–59.
- [21] B.J. Briscoe, Friction Of Organic Polymers. In; I.L. Singer and H.M. Pollok, Editors, *Fundamental Of Friction: Macroscopic And Microscopic Processes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992), pp. 167–182.
- [22] Bowden, F.P. and Tabor, D.: "*Friction And Lubrication Of Solids*", Clarendon Press, Oxford (1964) p. 544.
- [23] Kragelskii, I.V.: "*Friction And Wear*", Pergamon Press, Elmsford (1982) p. 458.
- [24] Buckley, D.H.: "*Surface Effects In Adhesion, Friction, Wear And Lubrication*" Elsevier, Amsterdam (1981) p. 631.
- [25] Bely, V.A.; Sviridenok, A.I.; Petrokovets, M.I. and V.G. Savkin.: "*Friction And Wear In Polymer-Based Materials*", Pergamon Press, Oxford (1982) p. 416.
- [26] Godet, M.: "The Body Approach A Mechanical View Of Wear", *Wear* **100** (1984), pp. 437–452. Abstract | PDF (1395 K) | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (200)
- [27] Deryagin, B.V.; Krotova, N.A. and V.P. Smilga.: "*Adhesion of solids*", Consultant Bureau, New York (1978).

- [28] Savaşçı, T.: “Kısa Açıklamalarıyla En Yaygın Kullanılan Fiziksel Nitelikli Standart Plastik Testleri”, TMMOB, Plastik Teknolojisi 1 Seminer Notları, İstanbul, **(1996)** 52-77.
- [29] Lwecinska, B.: “Mineralogy of Natural Graphites”, Polska Akademia Oddzial, Poland, **(1980)**
- [30] Tekin, E.: “Mühendisler İçin Çelik seçimi”, Makine Mühendisleri Odası Yayını Ankara, **(1986)**
- [31] Briscoe, B.J.; Fiori, L. and Pelillo, E.: “Nano-Indentation Of Polymeric Surfaces”, *J Phys D, Appl Phys* 31**(1998)**, pp. 2395–2405. Full Text via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (188)
- [32] Shulga, H.; Kovalev, A.; Myshkin, N. and Tsukruk, V.V.: “Some aspects of AFM nanomechanical probing of surface polymer films”, *Eur Polym J* 40 **(2004)**, p. 949.
- [33] Kovalev, A.; Shulga, H.; Lemieux, M.; Myshkin, N. and Tsukruk, V.V.: “Nanomechanical probing of layered nanoscale polymer films with atomic force microscopy”, *J Mater Res* 19 **(2004)** (3), pp. 716–728. **Full Text** via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (25)
- [34] Moore, D.F.: “*The Friction And Lubrication Of Elastomers*”, Pergamon Press, Oxford **(1972)** p. 256.
- [35] Shooter, K. and Tabor, D.: “The frictional properties of plastics”, *Proc R Soc B* 65 **(1952)**, p. 661. Full Text Via Cross Ref
- [36] Rees, B.L.: “Static Friction Of Bulk Polymers Over A Temperature Range”, *Research* 10 **(1957)**, pp. 331–338.
- [37] Schallamach, A.: “The load dependence of rubber friction”, *Proc Phys Soc* 65B **(1952)** (393), pp. 658–661.
- [38] Bowers, R.C.; Clinton, W.C. and Zisman, W.A.: “Frictional Behavior Of Polyethylene, Polytetrafluorethylene And Halogenated Derivatives”, *Lubrication Eng* 9 **(1953)**, pp. 204–209.
- [39] Shooter, K.; Thomas, R.H.: “Frictional Properties Of Some Plastics”, *Research* 2 **(1952)** pp. 533–539.
- [39] Bartenev, G.M.; Lavrentev, V.V.: “*Friction and wear of polymers*”, Elsevier, Amsterdam **(1981)** p. 212.
- [41] Greenwood, J.A. and Williamson, J.B.P.: “Contact Of Nominally Flat Surfaces”, *Proc R Soc A* 295 **(1966)**, pp. 300–319. Full Text Via Cross Ref

- [42] Milz, W.C. and Sargent, L.E.: “Frictional characteristic of plastics”, *Lubrication Eng* 11 **(1955)**, pp. 313–317.
- [43] Fort, T.: “Adsorption and boundary friction of polymer surfaces”, *J Phys Chem* 66 **(1962)**, pp. 1136–1143. Full Text via CrossRef | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (4)
- [44] White, N.S.: “Small Oil-Free Bearings”, *J Res Nat Bur Stand* 57 **(1956)**, pp. 185–189.
- [45] Flom, D.G. and Porile, N.T.: “Effect Of Temperature And High-Speed Sliding On The Friction Of Teflon On Teflon”, *Nature* 175 **(1955)**, pp. 682–685. View Record in Scopus | Cited By in Scopus (6)
- [46] Flom, D.G. and Porile, N.T.: “Friction Of Teflon Sliding On Teflon”, *J Appl Phys* 26 **(1955)**, pp. 1080–1092.
- [47] Oloffson, B. and Gralben, N.: “Measurement Of Friction Between Single Fibers”, *Text Res J* 17 **(1947)**, pp. 488–496.
- [48] A. Schallamach.: The velocity and temperature dependence of rubber friction, *Proc Phys Soc B* 66 **(1955)**, pp. 1161–1169.
- [49] Tanaka, K.: “Kinetic Friction And Dynamic Elastic Contact Behavior Of Polymers”, *Wear* 100 **(1984)**, pp. 243–262. Abstract | PDF (1667 K) | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (9)
- [50] Vinogradov, G.V.; Bartenev, G.M.; Elkin, A.I. And Mikhailov, V.K.: “Effect Of Temperature On Friction And Adhesion Of Crystalline Polymers”, *Wear* 16 **(1970)**, pp. 358–368.
- [51] Ludema, K.C. and Tabor, D.: “The Friction And Viscoelastic Properties Of Polymeric Solids”, *Wear* 9 **(1966)**, pp. 329–348. Abstract | PDF (1452 K) | View Record in Scopus | Cited By in Scopus (68)
- [52] King, R.T. and Tabor, D.: “The Effect Of Temperature On The Mechanical Properties And The Friction Of Plastics”, *Proc Phys Soc B* 66 **(1953)**, pp. 728–737.
- [53] Petrokovets, M.I.: “Effect Of Temperature On Real Contact Area Of Rough Surfaces”, *J Friction Wear* 20 **(1999)** (2), pp. 1–6. View Record in Scopus | Cited By in Scopus (1)
- [54] Keskin, S.: “Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol”, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul, **(1989)**, 142–145.
- [55] Yalçın, H.; Gürü, M. : “Malzeme Bilgisi” Palme Yayıncılık
- [56] “Mineral Years Book”, Bureau of Mines Yayınları, USA

- [57] Lancaster J.K.: "Relationships Between The Wear Of Polymers And Their Mechanical Properties", *Proc Inst Mech Eng* 183 **(1968–1969)**, pp. 98–106.
- [58] Ratner, S.B.; Farberova, I.I.; Radyukevich, O.V. and E.G. Lure.: "Correlation Between The Wear Resistance Of Plastics And Other Mechanical Properties", *Sov Plast* 7 **(1964)**, pp. 37–40 [in Russian].
- [59] Makinson, K.R. and Tabor, D.: "The friction and transfer of polytetrafluoroethylene", *Proc R Soc A* 281 **(1964)**, pp. 49–61. Full Text via CrossRef
- [60] Sviridenok, A.I.; Bely, V.A.; Smurugov, V.A. and Savkin, V.G.: "A Study Of Transfer In Frictional Interaction Of Polymers", *Wear* 25 **(1973)**, pp. 301–308.
- [61] Tanaka, K.; Uchiyama, Y. and Toyooka, S.: "The Mechanism Of Wear Of PTFE", *Wear* 23 **(1973)**, pp. 153–172. Abstract | PDF (3574 K) | View Record in Scopus Cited By in Scopus (71)
- [62] Haas, K. H.; Walter, H.: "Synthesis, Properties And Applications Of Inorganic-Organic Copolymers (ORMOCER(R)s)", *Current Opinion in SolidState & Materials Science*; 4 **(1999)** 571-580
- [63] Brennan, A. B.; Wikes, G. L.: "Structure-Property Behaviour Of Sol-Gel Derived Hybrid Materials Effect Of A Polymeric Acid Catalyst", *Polymer*, 32**(1991)** 733
- [64] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.: "*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*", Academic Press, New York, USA, **(1990)**
- [65] Sangermano, M.; Amerio, E.; Malucelli, G.; Priola, A. and Voit, B.: "Preparation And Characterization Of Hybrid Nanocomposite Coatings ByPhotopolymerization And Sol–Gel Process", *Polymer*, 46 **(2005)** 11241
- [66] Bayramoğlu, G.: "Plexiglass Türü Malzemelerin UV Işınları İle Sertleşebilen Sol-Gel Tekniği Kullanılarak Yüzey Özelliklerinin Modifiye Edilmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)** 27
- [67] Kartal, İ.: "Uv Işınlarıyla Sertleşebilen Çizilmeye, Aşınmaya Ve Lekelenmeye Dayanıklı Kaplama Malzemeleri Ve Uygulamaları", *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2009)**
- [68] Kızılkaya, C.: "Sol-Jel Tekniğiyle Pleksiglas Üzerine Sikloalifatik Epoksi Akrilat Kaplama", *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2006)** 4

- [69] Rubio, E.; Almaral, J.; Ramirez-Bon, R.; Castano, V. and Rodriguez, V.: "Organic-Inorganic Hybrid Coating (Polymethylmethacrylate) / (MonodisperseSilica)", *Optical Materials*, 27 **(2005)** 1266-1269
- [70] Soloukhin, V.A.; Posthumus, W.; Brokken-Zijp, J.C.M.; Loos, J. and With, G.: "Mechanical Properties Of Silica-(Meth)acrylate Hybrid Coatings OnPolycarbonate Substrate", *Polymer*, 43 **(2002)** 6169-6181
- [71] Nebioğlu, A.; Soucek M.D.: "Reaction Kinetics and Network Charaction of UVCuring Polyester Acrylate Inorganic/Organic Hybrids" *European Polymer Journal, Science Direct*, 43 **(2007)** 3325-3336
- [72] Shinsuke, Y.: "Preperation and Properties of Polyurethane Resin-Silica Glass Hybrid Materials", *J. of NIMC*. 4(1), **(1996)** 41-47
- [73] Yuming, Z.; Juzhing, L.: "Synthesis, Structural and Morphological Characteristics of P(MA-MPTMS) / SiO₂ Hybrid Nanocomposites. Department of Chemistry and Chemical Engineering", Southart Universty, Nanjinga **(2003)**.
- [74] [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) (**2011**)
- [75] Sokol, A.A.: "Ultraviolet (UV) Cured Coatings", *UV Coatings Ltd.*, Cleveland, **(2003)** 246-253
- [76] Arthur, A. Tracton.: "Coating Materials and Surface Coatings'', CRC Press, London, **(2007)** 1,15–1,10
- [77] Sokol, A.A.: "UV-Curable Paints & Coatings: A Pratical Application of Quantum Mechanics", *Metal Finishing, Elsevier Science Inc.* **(1998)** 30–36
- [78] Heather, A. N: "The Use of Cycloaliphatic Epoxides in Latex and UV Curable Coatings", *PhD Thesis*, North Dakota State University, North Dakota**(2003)** 20-34
- [79] Kartal, İ.; Çakır, M. ve Boztoprak, Y.: "UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Teknolojisi", *Plastik Ambalaj Dergisi*, Sayı 123, Mart **2007**
- [80] www.rahngrupp.com/file_uploads/bibliothek/k_51_EnergyCuring/k_52_Documents/1345_9_0_IntroductionUV-basicEN2006.pdf (**2012**)
- [81] Skinner, D.: "UV Curing in the Plastic Components Industry", *Radtech Report* **(2003)** 19–23
- [82] www.ciba.com/ind-paints_and_coatings_technologies_curing-uv curing **(2012)**
- [83] Karabekir, Y.: "İleri Teknoloji İçeren Geniş Kullanım Amaçlı Çağda, ve Çevre Dostu Bir Yöntem UV Teknolojisi", *Kimya Teknolojileri*, **(2005)** 50-51
- [84] www.emagroup.net/tr/sektorler_tr.htm (**Şubat 2011**)

- [85] Joseph, V. And Koleske C.: “Mechanical Properties of Solid Coatings”, *USA Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd
- [86] Crivello, J.V.: “UV and Electron Beam-Induced Cationic Polymerization”, *Beam Interactions with Materials & Atoms*, Elsevier, USA, **(1999)** 5-6
- [87] Taşdelen, M.A.: Yağcı, Y.: “Photoinitiated Cationic Polymerization”, Part 2, *Materials for the Future*, Japanese, **(2004)** 4 (12) 8
- [88] Sacks, M.: “UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives”, Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152, **(1982)**
- [89] Holman, R. and Oldring P.: “UV & EB Curing Formulation for Printing Inks, Coating and Painting”, London, **(1998)**
- [90] Scmidle, C.S.: “Ultraviolet Curable Flexible Coatings”, *Journal of Coated Fabrics*, **(1978)**
- [91] Odian, G.: “*Principles Polymerization*”, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New York **(2004)**
- [92] Bayramoğlu, G.; Kahraman, V.; Apohan, N. ve Güngör, A.: “The Coating Performance of Adipic Acid Modified and Methacrylated Bisphenol- A Based Epoxy Oligomers” *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Interscience, **(2007)**
- [93] Huilei, Z.: “Low VOC, Low Viscosity UV Cationic Radiation Cured Inkjet Ink System and Visible Light Curable System”, *Master Thesis*, Eastern Michigan University, Michigan **(1999)** 14–25
- [94] Modjewski, R.J.: “UV Curing for Wood Applications”, *Radtech Report* **(1999)** 45–48
- [95] İmamoğlu, T.: “Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrilat Oligomerlerin Fotoçapraz Bağlanması”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, **(2001)** 15–38
- [96] www.photonics.com/content/spectra/2006/June/products/83048.aspx **(2012)**
- [97] Mraz, S.J.; Brenner, W.: “UV-Curable Adhesives”, Master Bond, Hackensack, NJ, **(2007)**
- [98] Quintino, L.; Pires, I.: “Overview of The Technology of Adhesive Bonding in Medical Applications”, *Medical Device Manufacturing & Technology*, **(2004)**
- [99] Mills, P.: “Robotic UV Curing Saves Time and Money”, UV Robotics LLC, Cleveland **(2006)** 43-49
- [100] Joesel, K.: “Automotive Applications of UV-Cured Coatings”, Fusion UV Systems, RadTech Automotive Committee, **(2006)**
- [101] www.signgraphic.com.tr/89/19.html **(2012)**

- [102] www.reklamdergisi.com/12-23.html (2012)
- [103] www.pirintas.com.tr/MÜREKKEP%20VE%20LAKLAR.doc (Ocak 2011)
- [104] www.ciba.com/ind-paints_and_coatings_technologies_curing-uv curing (2012)
- [105] Cai, Y.; Jessop, L. P.: “Photopolymerization, Free Radical”, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, USA (2002)
- [106] Çeliker, G.: “Nanotechnology in Packaging Industry and Its Applications”, Yaşar Paint and Chemicals Group, İstanbul, 2005
- [107] Güngör, A.; İnan, T.Y.; Yıldız, E.; Özarslan, Ö.; Kuyulu, A. ve Savasçı Ö.T.: “UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamalar ve Laklar”, *Plastik-Ambalaj Dergisi*, İstanbul (2001)
- [108] Fabbri, P.; Messori, M.; Pilati, F.; Tonelli, C. and Toselli, M.: “Hydrophobic and Oleophobic Coatings Based on Perfluoropolyether/Silica Hybrids by the Sol-Gel Method”, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26 No.3 (2007) 182–190
- [109] Oestreich, S.; Struck, S.: "Additives For UV-Curable Coatings And Inks", *Macromolecular Symposia*, 187 (2002) 333-342
- [110] Decker, C.; Viet, T.N.; Decker, D. and Weber-Koehl, E.: “UV-Radiation Curing of Acrylate/Epoxide Systems”, *Polymer* 42, (2001) 5531-5541
- [111] Güngör, A.: “UV Işınları ile Sertleşebilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları”, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, İstanbul (1987)
- [112] Decker, C.: “Photopolymerization and Ultraviolet Curing of Multifunctional Monomers”, *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH,(1997) 615–657
- [113] El-Ghayoury, A.; Boukaftane, C. and Ruiter, B.: “Dual-Cure Process Towards Deformable Crosslinked Coatings”, *Macromol. Symp.* 187 (2002) 553–561
- [114] Keijman, J.M.: “High Solids Coatings Experience in Europe and USA”, Ameron International, Protective Coatings Group, Netherlands, (2001)1–15
- [115] Klang, J. A.; Balcerski, J.S.: “New Developments in the Commercialization of UV Curable Inkjet Inks” Sartomer Company Inc. Pennsylvania (2002) 1–8
- [116] Hougham, G.; Cassidy, P.E.; Johns, K. and Davidson, T.: “Fluoropolymers 2”, Kluwer Academic Publishers, New York (2002) 63-65
- [117] Imae, T.: “Fluorinated Polymers” *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 307-314

- [118] Bongiovanni, R.; Malucelli, G.; Sangermano, M. and Priola, A.: "Properties of UV curable Coatings Fluorinated Acrylics Structures", *Progress in OrganicCoatings*, 36, **(1999)** 70-78
- [119] Bongiovanni, R.; Montefuscu, F.; Priola, A.; Macchioni, N.; Lazzeri, S.; Sozzi, L. and Ameduri, B.: "High Performance UV-Cured Coatings for Wood Protection", *Progress in Organic Coatings* 45, **(2002)** 359-363
- [120] Drobny, J.G.: "Blends and Composites Based on Fluoropolymers", *Macromol.Symp.* 170 **(2001)** 149-156
- [121] Anton, D.: "Surface Fluorinated Coatings", *Advanced Materials* 10, No.15 **(1998)** 1197-1205
- [122] Akıncı, A.; Akbulut, H. ve Yılmaz, F.: "Floropolimer (Teflon) Kaplamaların Yapı ve Özellikleri", *Metalurji Dergisi*, Sayı 133, Mayıs **(2003)**
- [123] Malzbender, J. and With, G.: "Scratch Testing Of Hybrid Coatings On Float Glass", *Surface and Coatings Technology*; 135 **(2001)** 202-207
- [124] Huang, Y.; Zheng, H.; Ball, I. and Luo, Z.: "Advances in Sol-Gel Technology", *Ceramic Industry*, Dec 2001, 151, 13, **(2001)** 17-20
- [124] Wang, D.; Bierwagen, G.P.: "Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection", *Progress in Organic Coatings*, 64, **(2009)** 327-33
- [126] Hofacker, S.; Mechtel, M.; Mager, M. and Kraus, H.: "Sol-Gel: A New Tool for Coatings Chemistry", *Progress in Organic Coatings*, 45 **(2002)** 159-164
- [127] Woters, M.E.L.; Wolfs, D.P.; Vander Linde, M.C.; Hovens, J.H.P. and Tinnemans, A.H.A.: "Transparent UV Curable Anti-Static Hybrid Coatings OnPolycarbonate Prepared By The Sol-Gel Method", *Progress in OrganicCoatings*, 51 **(2004)** 312
- [128] Matejka, L.; Dukh, O.; "Organic-Inorganic Hybrid Networks", *Macromol. Symp.* 171, **(2001)** 181-188
- [129] Arkles, B.: "Commercial Applications of Sol-Gel-Derivated Hybrid Materials", *MRS Bulletin*, May, **(2001)** 402-407
- [130] Livage, J.: "Sol-Gel Processes", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2 **(1997)** 132-138
- [131] Hench, L.L.: "Sol-Gel Technology", *Kirk-Othmer Encyclopedia of ChemicalTechnology*, John Wiley & Sons **(1996)** 1-28
- [132] Kololuoma, T.: "Preparation of Multifunctional Coating Materials and Their Applications", *VTT Publications* 499, **(2003)** 9-18

- [133] Tripathi, V.S.; Kandimalla, V.B. and Ju, H.: “Preparation of Ormosil and its Applications in the Immobilizing Biomolecules”, *Sensors and Actuators B*,114 **(2006)** 1071-1082
- [134] <http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Kimya/C2-1.pdf> **(2012)**
- [135] Kalabalıkoğlu, Ö.: “Nanoparçacık İçeren UV İle Kürleştirilmiş Kaplamaların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2008)** 8.
- [136] Bhattacharya, R.S.: "Evaluation Of High Energy Ion-Implanted Polycarbonate For 99 Eyewear Applications", *Surface & Coatings Technology*, 103-104 **(1998)** 151-155
- [137] Kayalı, E.S.; Çimenoglu, H.: “*Malzemelerin Mekanik Davranışı*”, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, 2. Baskı; İstanbul, Türkiye, **(1991)** 96–98 **(2006)** 316-323
- [138] Kumar, V.; Bhardwaj ,Y.K. and Sabharwal, S.: “Coating Characteristics of Electron Beam Cured Bisphenol A Diglycidyl Ether Diacrylate Resin Containing 1,6- hexanediol Diacrylate on Wood Surface”, *Progress in Organic Coatings* 55 **(2006)** 316-323
- [139] http://www.trl.com/services/materialstesting/paint_solvent.html **(Temmuz 2012)**

ÖZGEÇMİŞ

Hasan GELMEZ, 1985 yılında Bingöl’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bingöl Solhan’da ve lise öğrenimini Malatya’da tamamladı. 2004 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitim Bölümü Metal Öğretmenliği Programını kazandı. 2006 yılında Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitim Bölümü Metal Öğretmenliği Programına yatay geçiş sonucu eğitime başladı ve 2008 yılında buradan mezun oldu. Yine aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında THY Teknik Uçak Bakım Başkanlığı Yapısal Müdürlüğünde Uçak Bakım Teknisyeni olarak çalıştı. 2012 yılında Gaziantep Şahinbey Belediyesinde Kültür ve Eğitim müdürlüğünde öğretmen olarak işe başladı ve halen devam etmektedir.