MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV İLE SERTLEŞEBİLEN SERT HİBRİT KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

RÜYA SOYSEVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2020

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV İLE SERTLEŞEBİLEN SERT HİBRİT KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

RÜYA SOYSEVER

(526617001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Doç.Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren tez danışmanım sayın Doç.Dr. Mustafa Çakır hocama teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana destek olup her türlü olanağı benim için sağlayan aileme teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmalar sırasında benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Nisan, 2020

Rüya SOYSEVER

İÇİNDEKİLER

ÖZET v

ABSTRACT vii

SEMBOLLER ix

KISALTMALAR viii

ŞEKİLLER ix

TABLO LİSTESİ x

1. GİRİŞ 11

1.1. Literatür 11

1.2. Polimerizasyon Prosesleri 14

1.2.1. Kütle Polimerizasyonu 14

1.2.2. Çözelti Polimerizasyonu 14

1.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu 15

1.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu 15

1.3. Polimetil Metakrilat (PMMA) 16

1.3.1. Polimetil Metakrilat (PMMA) Fiziksel Özellikleri 17

1.3.2. Polimetil Metakrilat (PMMA) Kimyasal Özellikleri 18

1.4. Sol-Jel Yöntemi 21

1.4.1. Sol-Jel Yönteminin Avantajları 23

1.4.2. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları 23

1.5. Silan Kimyası 26

1.6. Hibrit Polimerler 28

1.7. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamalar 29

1.7.1. UV Lambaları 29

1.7.2. UV ile Kürlenme Yönteminin Formülasyon Bileşenleri 30

1.7.3. Polimerizasyona Etki Eden Faktörler 32

1.7.4. UV ile Kürlenme Teknolojisinin Kullanım Alanları 32

1.7.5. UV ile Kürlenme Teknolojisinin Avantajları 33

1.7.6. UV ile Kürlenme Teknolojisinin Dezavantajları 33

2. MATERYAL VE YÖNTEM 34

2.1. Kullanılan Kimyasallar 34

2.2. Kullanılan Malzemeler 35

2.3. Deneysel Çalışmalar 35

2.3.1. Organik Poliüretan Akrilik Oligomeri Sentez ve Karakterizasyonu 35

2.3.2. İnorganik Poliüretan Akrilik Oligomerinin Sentez ve Karakterizasyonu 36

2.3.3. Hibrid Sert Kaplama Reçinesinin Hazırlanması 38

2.4. Hibrit Kaplama Malzemesinin Performans Test ve Analizleri 38

2.5. Fiziksel ve Mekanik Testler 38

2.5.1. Çekme Testi 38

2.5.2. Taber AşınmaTesti 39

2.5.3. Çapraz Kesme Testi 40

2.5.4. Kalem Sertlik Testi 41

2.5.5. Pendulum Sertlik Testi 42

2.5.6. Parlaklık Testi 43

2.5.7. MEK ile Ovma Testi 44

2.5.8. Temas Açısı Testi 45

2.5.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 46

2.5.10. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 47

2.5.11. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 48

3. SONUÇLAR 49

3.1. Çekme Testi 49

3.2. Taber Aşınma Testi 50

3.3. Çapraz Kesme Testi 51

3.4. Kalem Sertlik Testi 51

3.5. Pendulum Sertlik Testi 52

3.6. Parlaklık Testi 53

3.7. MEK ile Ovma Testi 53
3.8. Temas Açısı Testi 54
3.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC) 55
3.10. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)..... 56
3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri..... 57
4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME 59
5. TEŞEKKÜR.....60
6. KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 65

ÖZET

UV İLE ŞERTLEŞEBİLEN SERT HİBRİT KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON

Ultraviyole (UV) ile kürlenebilen polimerler, çevre dostu, yüksek işlem hızı, mükemmel film özellikleri, düşük sıcaklık kürü ve enerji verimliliği konusundaki yararları nedeniyle son on yılda büyük ilgi uyandırmıştır. Ayrıca bu polimerler genellikle yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarından dolayı üstün mekanik, kimyasal ve ısı direnci sergilemektedirler. Tüm bu sayılan avantajlar nedeniyle cilaların, boyaların, baskı mürekkeplerinin ve yapışkanların hızlı kurutulması gibi uygulamaların yanı sıra gıda ambalajı baskı plakalarının üretiminde de kullanılır. En yaygın kullanılan UV-kürlenebilen reçineler, yüksek reaktivite sergileyen fonksiyonel uç gruplara sahip çok sayıda akrilat bazlı monomer ve oligomerlerdir. Akrilat bazlı reçine sistemleri tipik olarak üç temel bileşenden, yani polimer ağının bel kemiğini oluşturan akrilat işlevselleştirilmiş oligomer, akrilat monomerleri (bir veya daha fazla vinil grubu içeren küçük moleküller) ve UV'ye maruz kalma konusunda serbest radikalleri üreten foto başlatıcıdan oluşur. Üretan akrilatlar, tokluk, esneklik, kimyasal direnç ve hava geçirgenliği gibi olağanüstü fiziksel ve mekanik özellikler sergileyen en önemli UV iyileştirilebilir oligomerler arasındadır.

Hibrit kaplamaların hazırlanmasında ise en yaygın yöntem sol-jel yöntemidir. Bu yöntemle hazırlanan kaplamalar organik ve inorganik polimerlerin özelliklerini tek bir yapı altında bulundurur. Yapı içinde organik kısım, darbe direnci ve yapışma özellikleri, inorganik kısım ise yapışmanın yanında yüksek sertlik ve aşınma direncini sağlamaktadır.

Bu çalışmada organik-inorganik hibrit üretan akrilat reçinesi; organik üretan akrilik oligomerinin sentezi ve bu organik reçine içerisine farklı yüzdelerde viniltrimetoksi silan (Si-MEt) eklenmesiyle hazırlanmıştır. Üretan akrilik oligomerinin yanı sıra yüksek derecede çapraz bağlanma ile daha yoğun organik ağ yapısı elde etmek için fonksiyonel reaktif akrilikler (TMPTA, HDDA) kullanılmıştır. UV ile kürlenebilen, sert ve şeffaf hibrit kaplaması PMMA (polimetilmetakrilat) yüzeylerine uygulanarak kalem sertlik, pendulum sertlik, parlaklık (60^o), çapraz-kesme, MEK ile ovma, taber aşınma, çekme,

temas açısı testi gibi farklı fiziksel testler ve FT-IR, DSC, SEM karakterizasyon testleri yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda PMMA (polimetilmetakrilat) yüzeyinin çizilmeye ve aşınmaya karşı direnci arttırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Sert kaplama, UV teknolojisi, Hibrit kaplama, Karakterizasyon, Uv ile kürlenebilen

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV CURABLE HARD HYBRID COATINGS

Ultraviolet (UV) curable polymers have attracted great interest in the last decade due to their environmentally friendly, high processing speed, excellent film properties, low temperature curing and energy efficiency benefits. Furthermore, these polymers generally exhibit superior mechanical, chemical and heat resistance due to their high crosslinking densities. Because of all these advantages, it is used in the production of food packaging printing plates as well as applications such as fast drying of varnishes, paints, printing inks and adhesives. The most commonly used UV-curable resins are a large number of acrylate-based monomers and oligomers with functional end groups that exhibit high reactivity. Acrylate-based resin systems typically consist of three basic components, ie the acrylate functionalized oligomer, acrylate monomers (small molecules containing one or more vinyl groups) that form the backbone of the polymer network, and a photoinitiator that produces free radicals for UV exposure. Urethane acrylates are among the most important UV curable oligomers that exhibit outstanding physical and mechanical properties such as toughness, flexibility, chemical resistance and air permeability.

The most common method for the preparation of hybrid coatings is sol-gel. The coatings prepared by this method have the properties of organic and inorganic polymers under a single structure. In the structure, organic part provides impact resistance and adhesion properties while inorganic part provides high hardness and abrasion resistance besides adhesion.

In this study, organic-inorganic hybrid urethane acrylate resin was prepared by synthesizing the organic urethane acrylic oligomer and adding different percentages of vinyltrimethoxy silane (Si-MEt) into this organic resin. In addition to the urethane acrylic oligomer, functional reactive acrylics (TMPTA, HDDA) were used to obtain a dense organic network structure with high crosslinking. The UV-curable, hard and transparent hybrid coating was applied to the surface of PMMA (polymethylmethacrylate) and subjected to different physical tests such as pencil

hardness, pendulum hardness, gloss (60^{o}), cross-cut, MEK rubbing, taber abrasion, tensile and contact angle test and FT-IR, DSC, SEM characterization tests. As a result of these studies, the resistance of PMMA (polymethylmethacrylate) to scratch and abrasion was increased.

Keywords: Hard coating, UV technology, Hybrid coating, Characterization, Uv curable

SEMBOLLER

Sn **:** Saniye

Tg **:** Camsı geçiş sıcaklığı

µm **:** Mikrometre

KISALTMALAR

PS **:** Polistiren

PMMA **:** Polimetil Metakrilat

PVC **:** Polivinil Klorür

PVA_C **:** Polivinil Asetat

PAA **:** Poliakrilik Asit

PAN **:** Poliakrilonitril

M **:** Monomer

R : Radikal

I **:** Başlatıcı

HDDA **:** 1,6 Hekzandiol Diakrilat

TMPTA **:** Trimethylolpropane Triacrylate

MEK **:** Metil Etil Keton

FT-IR **:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

DSC **:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

DBTL **:** Di Butiltin Dilaurat

SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskopu

ŞEKİLLER

Şekil 1.1 MMA monomeri ve PMMA polimerinin yapısı 16
Şekil 1.2. PMMA ya ait farklı taksisitelerin gösterimi 18
Şekil 1.3. TEOS (Tetraetoksisilan) Yapısı 21
Şekil 1.4. Sol-Jel Prosesi 22
Şekil 1.5. Sol-Jel Prosesiyle Sentezlenen Çeşitli Materyaller 24
Şekil 1.6. Hidrofilik Araç Aynası 25
Şekil 1.7. Suyu İten Cam 25
Şekil 1.8. UV Işınlarının Diğer Işınlara Göre Yeri 30
Şekil 2.1. Desmodur® N3200 ve HEMA'nın Sentezi Sonucu Elde Edilen Organik Reçine 36
Şekil 2.2. Organik Reçine ve VTMS'nin Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İnorganik Reçine 37
Şekil 2.3. Çekme Testi Cihazı 39
Şekil 2.4. Taber Aşınma Test Cihazı 40
Şekil 2.5. Çapraz Kesilme Sonrası Yapışma Dereceleri 41
Şekil 3.1. Çekme Mukavemeti Değişim Grafiği 49
Şekil 3.2. 250 Turda Taber Aşınma Değerleri 50
Şekil 3.3. 500 Turda Taber Aşınma Değerleri 50
Şekil 3.4. Parlaklık Derecesi Değişim Grafiği 53
Şekil 3.5. PMMA Yüzeyi Temas Açıları a) kaplamasız pmma yüzeyi, b) %5 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, c) %10 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, d) %15 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, e) %20 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, f) %25 inorganikçe zengin pmma yüzeyi 54
Şekil 3.6. DSC Termogram Görüntüsü 55
Şekil 3.7. Organik Reçine ve %10 oranında İnorganikçe Zengin Reçinenin FT-IR Spektrumu 57
Şekil 3.8. 20 µm %10 İnorganikçe Zengin Serbest Filmin Sem Görüntüsü 57
Şekil 3.9. 2 µm %10 İnorganikçe Zengin Serbest Filmin Sem Görüntüsü 58
Şekil 3.10. 20 µm %10 İnorganikçe Zengin Serbest Filmin Sem Görüntüsü 58

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Fiziksel ve Mekaniksel Özellikler 19

Tablo 1.2. Kimyasal Solventlere Karşı Göstediği Direnç 20

Tablo 1.3. Oligomerlerin Özelliklerinin Karşılaştırılması.....31

Tablo 1.4. Deney Esnasında Kullanılan Kimyasallar 34

Tablo 3.1. Çapraz Kesme Test Sonuçları 51

Tablo 3.2. Kalem Sertlik Test Sonuçları.....52

Tablo 3.3. Pendulum Sertlik Test Sonuçları 52

Tablo 3.4. Mek ile Ovma Testi Sonuçları.....53

Tablo 3.5. Temas Açısı Testi Sonuçları.....55

1. GİRİŞ

Polikarbonat, polietilen-tereftalat ve poli (metil metakrilat) gibi saydam plastik malzemeler şeffaf olmaları ve camın birkaç yüz katı yüksek darbe direncine sahip olmaları nedeniyle cama alternatif olarak kullanılmaktadır [1,2,3,4]. Üstelik organik oldukları için bu malzemeler çok hafiftir ve düşük sıcaklıklarda işlenebilmektedirler. Son zamanlarda, bu avantajları sebebiyle inşaat, otomotiv, mobil cihazlar ve diğer endüstrilerdeki çeşitli uygulamalarda yoğun olarak kullanılmaktadır [1,2]. Bununla birlikte, bu uygulamalar nispeten düşük aşınma direnci ve ultraviyole ışınlarının etkilerine karşı düşük direnç ile sınırladırılmaktadır. Bu malzemelerin uzun süreli dayanıklılığı, düşük çizilme direncine ve azalan geçirgenliğe sahip olmalarından olumsuz etkilenmektedir [1,3]. Bundan dolayı, bu plastik malzemeler genellikle ultraviyole (UV) sertleşen bir polimerin bir yüzey kaplamasıyla korunma yoluna gidilmektedir.

Yapılan çalışmalarda organik kaplama malzemelerinin inorganik malzemelerle hibritlenmesiyle organik substratın mekanik özelliklerinin güçlendirildiği görülmüştür [5,6]. Sol-jel reaksiyonunda, inorganik bileşenler organik maddelerle etkileşime girer ve organik ağ üzerinden dağıtılır [2,6,7]. İnorganik nanopartiküllerin, örneğin; Si-O-Si veya Ti-O-Ti eklenmesi, inorganik malzemeler de bağlanma mukavemetini, dayanıklılığını, mekanik özelliklerini ve organik ağların yapışma mukavemetini arttırarak organik katmanın işlevselliğini arttırmaktadır [3,8].

Uv ile kürleme işleminin termal kaynaklı kür sürecine göre oda sıcaklığında kısa işlem süresi, düşük enerji maliyeti, çevre dostu prosese izin veren solventsiz polimerizasyon ve sıcaklığa duyarlı substratın uygulanabilir uygulaması gibi birçok yönden avantajı vardır [9]. Bu nedenle çeşitli organik ağ reçineleri arasında, UV ile kürlenebilen oligomerler, çizilmeye ve aşınmaya dayanıklı hibrit kaplama malzemelerinin üretiminde kaplama endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır.

1.1. Literatür

Yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimer bileşikleri; monomer adını verdiğimiz

küçük moleküllerin birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşurlar. Monomerlerin kimyasal bağlarla yan yana gelmesiyle oluşmaya başlayan polimer moleküllerinin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir.

Sentez yöntemlerine göre polimerler kondenzasyon (adım) polimerleri ve katılma (zincir) polimerleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilmektedir.

Kondenzasyon (Adım) Polimerleri

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen bu polimerler, monomerler ile birleşerek dimerleri oluşturur. Daha sonra her boydaki moleküllerin reaksiyonu ile adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik, kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Polimer zincirleri son boylarına ancak polimerizasyonun sonunda ulaşır.[10] Bu polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan monomerler en az iki fonksiyonlu olmalıdır. –COOH, -OH, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplara sahip ve bunlardan en az olarak iki tanesini taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme gibi reaksiyonlarla genellikle H_2O, NH_3, CO_2, N_2 gibi molekülleri çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Katılma (Zincir) Polimerleri

Katılma polimerleri ise zincir reaksiyonları ile monomerlerin her seferinde bir tane olmak üzere doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşurlar. Burada, bir iyon olabildiği gibi serbest radikal olarak adlandırılan çiftleşmemiş bir elektronu bulunan etkin bir madde de zincir taşıyıcı olabilmektedir. Katalizör ya da başlatıcı denilen kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller, bir vinil monomerinin çifte bağıyla reaksiyona girerek monomerlere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Böylece, birkaç saniye içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır ve iki serbest radikalin birbiri ile reaksiyonundan polimer molekülü oluşur.

Zincir polimerizasyonu başlıca üç basamakta gerçekleşir.

Başlama: Burada, kimyasal veya fiziksel yollarla aktifleştirilen monomer molekülleri radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem sisteme dışarıdan başlatıcıların (I) ilave edilmesidir.[11]

$$I \xrightarrow{kd} 2R^{*}$$

$$R^{*} + M \xrightarrow{ki} RM^{*}$$

İlerleme- Büyüme: Büyümekte olan zincirin ucuna daha fazla monomerin (M) katıldığı basamaktır.

$$RM^{*} + M \xrightarrow{kp} RM_2^{*}$$

$$RM_2^{*} + M \xrightarrow{kp} RM_3^{*}$$

$$RM_n^{*} + M \xrightarrow{kp} RM_{n+1}^{*}$$

Sonlanma: Büyümüş olan polimer zinciri etkinliğini kaybederek ölü polimer haline geçer. Sonlanma birleşme veya orantısız olabilir.

$$RM_n^{*} + RM_m^{*} \xrightarrow{kt_1} R_2M_{n+m}$$

$$RM_n^{*} + RM_m^{*} \xrightarrow{kt_2} RM_n + RM_m$$

Yukarıdaki reaksiyonlar sırası ile birleşmeyle sonlanmayı ve orantısız sonlanmayı göstermektedir.

1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Polimerizasyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir; ortaya çıkan bu ısı özellikle, çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çıkılan zincir polimerizasyonunda ortam viskozitesinin hızlı bir şekilde artmasına sebep olur. Polimerlerin ısıl iletkenliklerinin zayıf olması sebebiyle bu noktada ısı transferi ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Isı kontrolünde yaşanan sorunlar endüstriyel boyutta üretim de önemli problemlere yol açar. Bu nedenle polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Polimerizasyon reaksiyonları dört grupta incelenebilmektedir.

1.2.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda; monomer ve monomer için uygun bir başlatıcı kullanılarak belirli sıcaklık ve basınç altında polimerleşme sağlanır. Polimerleşme sonrasında fazlasıyla saf ürün elde edildiğinden saflaştırma, ayırma gibi işlemleri yapmaya gerek yoktur. Diğer proseslerle karşılaştırıldığında kullanılan ekipman ve makine açısından ucuz olması sebebiyle ekonomikken, sıcaklık kontrolünü sağlamak güçtür.[10]

1.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu uygun bir inert çözücü veya seyreltici bir faz içinde gerçekleştirilir. Çözücünün varlığı ile viskozite düşer buna bağlı olarak karıştırma kolaylaşır ve kontrollü ısı transferi yapılabilir.[12] Fakat çözücünün olması aynı zamanda polimerizasyon hızında ve zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşmelere sebep olabilmektedir. Ek olarak, çözücünün varlığı polimerizasyon sonrasında ürünlerden ayırabilmek için ayırma yöntemlerinin uygulanmasını buna bağlı olarak yapılan maliyetlerin artmasına neden olmaktadır. Polivinil asetat (PVAc), Poliakrilik asit (PAA), Poliakrilonitril (PAN) polimerizasyon ürünleri çözelti polimerizasyonu ile elde edilen polimer örneklerindendir. [10]

1.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda; yaygın olarak su emülsiyon ortamı olarak kullanılır. Monomer ise emülsiyon yapıcı madde yardımı ile bu ortamda dağılmış haldedir ve polimerizasyon başlatıcısı suda çözünür yapıda olmalıdır. Kullanılan başlatıcı türü ve konsantrasyonu ile polimerleşme hızını ve derecesini etkilemektedir. Genel olarak, konsantrasyonun artması ile polimerleşme hızı artarken ortalama molekül ağırlığı düşer. Bir emülsiyon polimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken temel unsur emülsiyon yapıcı (emülsifiyan) maddenin seçimidir. İyi bir emülsifiyan madde, monomer-polimer emülsiyonlarının kararlı olmasını sağlamalı ve polimerizasyon sırasında başlama ve ilerleme adımlarını ters yönde etkilememelidir. Emülsifiyan madde elde edilen sentetik madde içerisinde kalacağından ürün özelliklerini bozmamalıdır.[10]

1.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Önemli birçok polimerin yüksek kapasitelerde üretimi süspansiyon polimerizasyonu ile sağlanmaktadır.[10] Polistiren (PS), polimetil metakrilat (PMMA), polivinilklorür (PVC), polivinil asetat (PVAc) bu yöntem ile üretilmektedir. Elde edilen son ürüne göre bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denmektedir.[12]

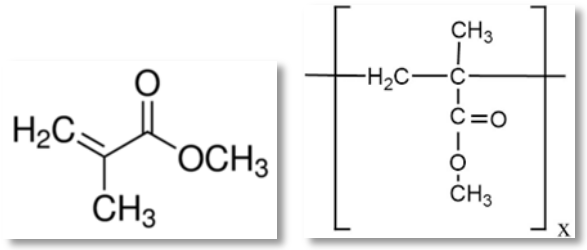
Bu polimerleşme prosesinde kullanılan monomer uygun dağıtma ortamında, genellikle su kullanılır, süspansiyon haline getirilir. Su ortamda ısı transfer ortamı haline gelir. Su fazı sürekli bir faz olduğundan oluşan dönüşümle viskozite değişikliği çok görülmez. [12] Bu polimerizasyon çeşidinde başlatıcı monomer damlacıklarında çözünür. Damlacıkların içerisinde meydana gelen olaylar kütle polimerizasyonuna benzemekle beraber, damlacıklar sıvı halden katı hale geçerken yapışkan bir hal alırlar. Birbirlerine yapışmamaları için bu aşamada stabilizör kullanılmalı ve karışımın iyi yapıldığından emin olunmalıdır. PVA sulu fazda çözünmesi sebebiyle yaygın kullanılan bir stabilizördür. Ortamda asılı halde bulunan polimer-monomer parçacıklarının üzerinde elektrostatik yüklenmeler oluşturarak bunların birbirine yapışmasını önler.[11] Stabilizörler ile karıştırma hızı ve düzeni yalnızca yapışma ve yığılmayı önlemekle kalmayıp ürününün tanecik boyu ve boy dağılımınıda etkilemektedir. Dahası, iyi bir

karıştırma ile sıcaklık kontrolüde iyi bir şekilde sağlanarak ürünün molekül ağırlıda iyi bir şekilde ayarlanabilir. Bir diğer dikkat edilmesi gereken husus ise ortam viskozitesinin artmasıyla karıştırma düzeninin değişmesi ve sıcaklık kontrolünün kaybedilmemesi için monomer/su oranının 1/1'i geçmemesine dikkat etmektir. Süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen ürünün boyutu 10 mikron ile 10 milimetre aralığındadır. [10]

1.3. Polimetil Metakrilat (PMMA)

Hidrokarbon açısından poli [1- metoksi karbonil -1-metil etilen] ve ester açısından poli (metil 2-metilpropenoat) IUPAC adına sahip polimetil metaakrilat (PMMA) sentetik bir polimerdir. Şekil 1.1' de gösterildiği gibi metil metaakrilat monomerinden elde edilen PMMA, 1930'ların başında İngiliz kimyagerler Rowland Hill ve John Crawford tarafından keşfedilmiş, ardından ilk kez 1934'te bir Alman kimyager Otto Rohm tarafından uygulanmıştır.

PMMA optik olarak şeffaf bir termoplastiktir ve inorganik camın yerine kullanılır, çünkü yüksek darbe mukavemeti gösterir, hafif ve dirençlidir, uygun işleme koşulları sergiler. Bitişik metil grubunun (CH_3) polimer yapısında bulunması, kristalin bir tarzda yakından paketlenmesini ve C-C bağları çevresinde serbestçe dönmesini önler. Bu nedenle PMMA'nın amorf bir termoplastik olduğu bulunmuştur. Polimerin ilk büyük uygulaması, PMMA'nın uçak pencereleri olarak kullanıldığı İkinci Dünya Savaşı sırasında gerçekleşmiştir.



a) b)

Şekil 1.1 MMA monomeri (a) ve PMMA polimerinin yapısı (b) [15]

1.3.1. Polimetil Metakrilat (PMMA) Fiziksel Özellikleri

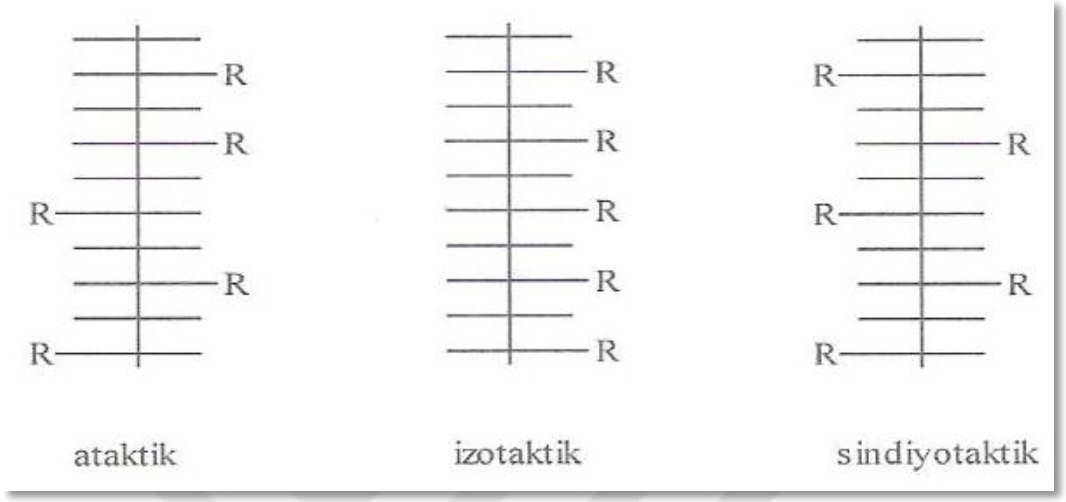
PMMA, akrilat ailesine ait amorf polimerlerden biridir. 100 ^{o}C ila 130 ^{o}C cam geçiş sıcaklığı aralığına ve oda sıcaklığında 1.20 g / cm^{3} yoğunluğa sahip berrak, renksiz bir polimerdir. PMMA; yığın, çözelti, süspansiyon, emülsiyon gibi farklı polimerizasyon teknikleriyle ve ortak serbest radikal ya da anyonik başlatma yöntemleri kullanılarak polimerizasyona tabi tutulabilmektedir.

PMMA, güneş ışığına maruz kalmaya karşı yüksek direnç gösteren polimerler arasındadır, çünkü UV radyasyonunun etkisi altında küçük bir varyasyona sahiptir. Çok iyi termal stabiliteye sahiptir ve 100 ^{o}C kadar yüksek ve -70 ^{o}C kadar düşük sıcaklıklara dayanabileceği bilinmektedir. Aynı zamanda kırılma indisi 1.490 ve insan dokusuyla iyi derecede uyumluluk ile çok iyi optik özelliklere sahiptir. [13,14]

Mekanik mukavemet alanında, PMMA yüksek bir Young's Modülüne ve kırılmada düşük bir uzamaya sahiptir. Bu nedenle, yırtılma üzerine parçalanmaz ve çizilmeye karşı yüksek dirençli en sert termoplastiklerden biri olur. Bu polimer, çoğu laboratuvar kimyasalının sulu çözeltisinden etkilenmeyen kimyasallara karşı makul bir dirence sahiptir. Bununla birlikte, klorlu ve aromatik hidrokarbonlara, esterlere veya ketonlara karşı düşük bir dirence sahiptir. [13,14].

Polimer taktikliği, bir polimer, özellikle vinil polimerler içindeki bitişik kiral merkezlerin göreceli stereokimyasıdır. Bir polimerin, cam geçiş sıcaklığı (Tg), çözünürlük, kristallik ve hidroliz gibi fiziksel özellikleri, sadece onu içeren monomerin tipine değil, aynı zamanda ikincil ve üçüncül yapılara da bağlıdır [15-20]. Bu temel kimyaya dayanarak, PMMA izotaktik, sindiyotaktik veya ataktik olabilir. İzotaktik, bitişik monomer gruplarının mezo diad modunda eklendiği ve birbirini takip eden asimetrik karbonlar üzerindeki ester gruplarının polimer zincirinin aynı tarafına yansıtıldığı zamandır. Sindiyotaktik, monomer gruplarının rasemik diad modunda eklendiği ve birbirini takip eden asimetrik karbonlar üzerindeki ester gruplarının, polimer zincirindeki düzlemin her iki tarafına düzenli bir şekilde yansıtılmasıdır. Ataktik, başka bir rasemik diad modudur, ancak birbirini takip eden asimetrik karbonlar üzerindeki ester grupları, polimer zincirindeki düzlemin her iki tarafına rastgele yansıtılır. Görseller şekilde 2'de gösterilmiştir. [16,19]

R: Pmma’nın ester grupları



Şekil 1.2. PMMA ya ait farklı taksisitelerin gösterimi [17]

PMMA'nın amorf doğası, taktikliğinden şu sırada yönetilir: sindiyotaktik> ataktik> izotaktik. Tg değerleri azalarak sırasıyla 130 ^{o}C> 120 ^{o}C> 55 ^{o} C gider.[15]

1.3.2. Polimetil Metakrilat (PMMA) Kimyasal Özellikleri

Genel olarak çözünürlük, bir çözünen maddenin (katı, sıvı veya gaz) bir çözücü (sıvı veya gaz) içinde çözünerek çözünen ve çözücünün homojen bir çözeltisini (karışımını) oluşturma yeteneğidir. Temel olarak, bir maddenin çözünürlüğü hem çözünen maddenin hem de çözücünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve sıcaklığa bağlıdır. Tuzlar gibi basit inorganik moleküller düşünüldüğünde, inorganik moleküllerin çözünürlüğü, çözücünün iyonları üzerindeki solvolizinden dolayı hızlıdır, buna sebep olan çoğunlukla doğada iyonik olarak bulunmalarıdır. Öte yandan, organik bileşiklerin çözünürlükleri, “benzer benzeri çözer” popüler bir aforizma ile yönetilir. Bu, bir çözünmüş maddenin kendisiyle benzer kimyasal yapıya sahip bir çözücü içinde en iyi çözüneceği anlamına gelir. Bu durumda, çözücünün çözülme kapasitesi esas olarak polaritesine bağlıdır.

PMMA organik bir polimerdir ve çözünürlüğünün "benzer benzeri çözer" ile yönetilmesi beklenir ve kutupluluk önemli bir rol oynar. Kimyasallar polimerik malzemelerin mukavemetini, esnekliğini ve yüzey görünümünü etkileyebilir ve bu polimer zincirine saldırı ve emilim, şişme ve çözünme ile sonuçlanabilir. Bu saldırılar sıcaklık, basınç, zaman ve stres gibi faktörlere bağlıdır. Aşağıda yer alan tablolarda sırasıyla PMMA'ya ait mekaniksel ve fiziksel özellikler ile organik çözücülere karşı göstermiş olduğu dayanklılık değerleri gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Fiziksel ve Mekaniksel Özellikler

Özellikler	**PMMA**
Renk	Renksiz
Yoğunluk	1,18
Erime Sıcaklığı (^{O}C)	220-240
Camsı Geçiş Sıcaklığı ($T_{g)}$	110-120
Gerilme Direnci (MPa)	72
Gerilme Modülü (GPa)	3,10
Kopma Uzaması (%)	5

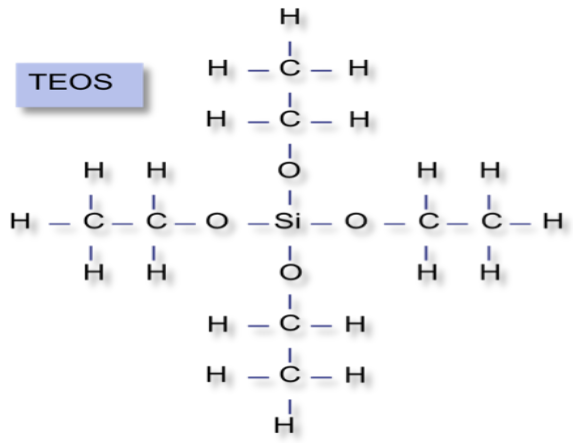
Tablo 1.2. Kimyasal Solventlere Karşı Göstediği Direnç

Kimyasallar	**20 ^{O}C, 30 gün**	**50 ^{O}C, 30 gün**
Aseton	Dirençsiz	Dirençsiz
Benzen	Dirençsiz	Dirençsiz
Toluen	Az Dirençli	Az Dirençli
Tetrahidrofuran	Az Dirençli	Az Dirençli
Etil Asetat	Az Dirençli	Az Dirençli

1.4. Sol-Jel Yöntemi

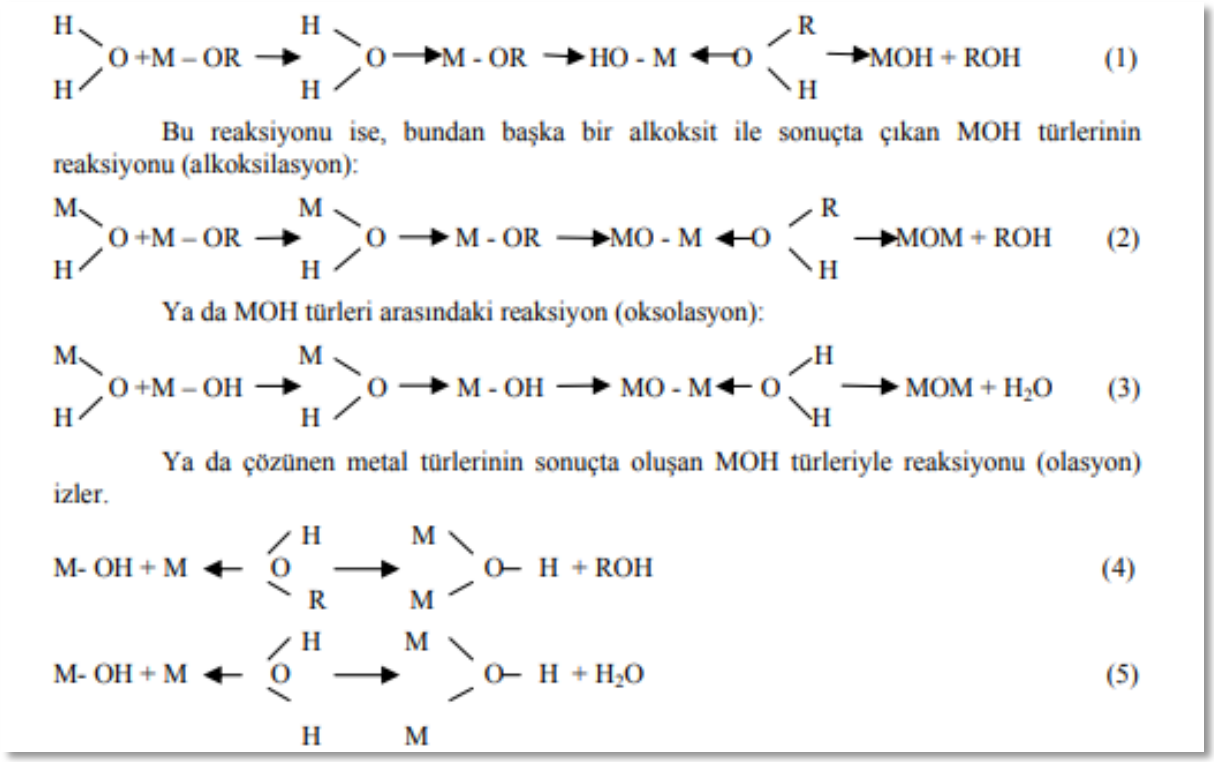
Sol-jel işlemesine ilgi, 1900'lü yılların başlarında Ebelmanl ve Graham'ın silika jelleri üzerinde çalışmasıyla başlamıştır. [21]. Bununla birlikte, çalışma 1981'e kadar devam etmiştir.[22] Sol-jel kimyası iki yönteme dayanır; kolloidal tozlar çözeltisinin jelleşmesi (kolloidal sol) ile hidroliz ve alkoksit öncüllerinin polikondensasyonu (alkoksit yolu) [21]. Koloidal şekilde öncü olarak metalik tuz çözeltileri (klorürler, nitratlar, sülfatlar, vb.) ve oksit veya hidroksit çözeltileri kullanılır [23]. Sol sıvıdaki kolloidal katılar, parçacıkların veya polimerlerin dengeli bir süspansiyonudur ve kolloidler (1-1000 nm) yerçekimi kuvvetleridir ve etkileşimler van der waals çekimi ve yüzey yükleri gibi kısa menzilli kuvvetler tarafından bastırılır [24]. Kolloidal yöntem alkoksit yönteminden çok daha ucuz ve kolaydır, ancak kolloidal yöntemin reaksiyonlarının kontrol edilmesi daha zordur [25].

Metal alkoksitler su ile kolayca reaksiyona girmeleri sebebiyle çoğunlukla başlatıcı olarak kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan metal alkoksitler, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlardır [26]. Bununla birlikte, alüminatlar, titanatlar gibi diğer alkoksitler, TEOS ile karıştırılan sol-jel işleminde sıklıkla kullanılmaktadır. Sol-gel işleminin üç ana reaksiyonu vardır; Hidroliz, alkol yoğunlaşması ve su yoğunlaşması [27]. Metal alkoksitlerin genel formülü M (OR) n'dir, M, metal veya alkil grubudur; CH_3, C_2H_5, C_3H_7



Şekil 1.3. TEOS (Tetraetoksisilan) Yapısı [24]

Hidroliz reaksiyonunda, alkoksisilan öncüsü su ilavesiyle hidrolize edilir ve alkoksit grupları (OR), silano bağı ve yan ürün alkolü üreten hidroksil grupları (OH) ile değiştirilir. Yan ürünler su veya alkol ile siloksan bağları hem su hem de alkol yoğunlaşma reaksiyonları ile üretilir.



Şekil 1.4. Sol-Jel Prosesi [28]

Sol-jel prosesinin sergilediği özellikler;

- Ön başlatıcının doğası ve konsantrasyonu
- Çözücünün türü ve ortamın asiditesi
- Çözücüdeki her türün konsantrasyonu
- Katkıların türü ve konsantrasyonu
- Karışımın yaşlanma zamanı
- Sıcaklık
- Uygulanan ısıl işlemler gibi koşullardan önemli ölçüde etkilenir.

1.4.1. Sol-Jel Yönteminin Avantajları

1953 yılında sol-gel işleminin yeniden yaygınlaştırılması ve 1959'da işlemin ilk hacimli üretimi (otomotiv endüstrisi için kaplamalı dikiz aynaları) [15] ile sol-gel süreci alanındaki çalışmaların sayısı artmıştır. Yayınlara bakıldığında, yetmişli yılların sonunda kayda değer bir artış yaşandığı [16] ve bugün biyoteknoloji, elektronik, malzeme bilimi gibi birçok farklı alanda birçok ticari sol-jel ürününden bahsetmek mümkündür. [17]. Sol-gel yöntemine artan ilginin nedeni, geleneksel yöntemlere kıyasla birçok önemli avantaja sahip olmasıdır**.** Bunlar;

- Sol-jel yöntemi ile çok bileşenli bileşikler, farklı bileşiklerin sollarının karıştırılmasıyla kontrollü bir stokiyometri ile hazırlanabilir.
- Sol-gel yöntemi, birlikte çökelme ile ilgili sorunları önler
- Sol-gel yöntemi pahalı ekipmanlara ihtiyaç duymaz.
- Sol-gel yöntemi atom düzeyinde karıştırmayı sağlar.
- Sol-gel yöntemi kolayca geçirilebilen küçük parçacıklar ile sonuçlanır [18]

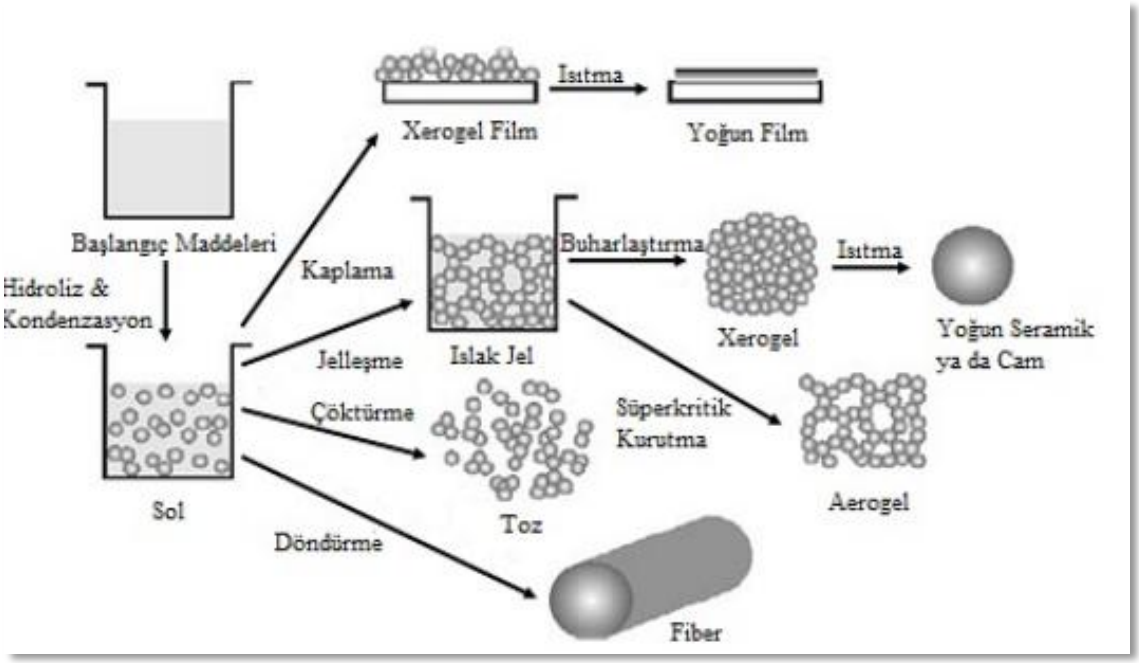
Sol-gel sürecinde şimdiye kadar kayda değer ilerleme kaydedilmiş olsa da hala dikkate alınması gereken bazı engeller vardır:

- Jelleşme süreci ve jellerin kurutulması ile ilişkili çok büyük büzülme
- Büyük gözenek konsantrasyonlarının varlığı
- Hidroksiller ve organikler gibi istenmeyen artıkların uzaklaştırılması
- Yüksek hammadde maliyeti
- Uzun işlem süreleri [19]

1.4.2. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel yöntemine ilgi günümüzde camların ve seramiklerin tozsuz işlenmesiyle başlamış olmasına rağmen, sol-jel yöntemi gözenekli yapılar, ince lifler, yoğun tozlar ve ince filmler gibi çeşitli şekillere sahip malzemeler hazırlamak için kullanılmaktadır. [7].

Çözeltiyi yoğunlaştırma ile elde ettikten sonra çözelti, alt tabaka üzerine püskürtülebilir veya çözelti, ince film oluşturmak için bir çözelti içine daldırılabilir. Sol, çekme ve kurutma ile sırasıyla elyaf veya toz olarak şekillendirilebilir. Jelasyondan sonra solüsyondan jel elde edilecektir. Jel buharlaştırma ile kurutulursa, kılcal kuvvetler büzülmeye neden olacak, jel ağı çökecek ve bir kserojel oluşacaktır. Kurutma süperkritik koşullar altında gerçekleştirilirse, ağ yapısı korunabilir ve büyük gözeneklere sahip bir jel oluşturulabilir. Buna aerojel denir, yoğunluk çok düşük olacaktır (<0.005 g / cm^3.) Toz, kserojelin öğütülmesi ile elde edilecek ve hem aerojelin hem de kserojelin sinterlenmesi ile yoğun seramiklerin sentezlenmesi mümkündür.



Şekil 1.5. Sol-Jel Prosesiyle Sentezlenen Çeşitli Materyaller [32]

Sol-gel yönteminin bazı endüstriyel uygulamaları aşağıda listelenmiştir [29]

- **İnce filmler ve kaplamalar**

Filmler ve kaplamalar, sol-jel işleminin en erken ticari uygulamasını temsil eder ve günümüzde yüzeylerde biriken ince filmlerin büyük miktarlarda üretilebilen ürünler ve çözücülerin dezavantajları olması nedeniyle hala büyük önem taşımaktadır. Sol jelin avantajları filmler ile kolayca elde edilebilir [33].

Sol-gel filmler için ilk uygulamalar optik kaplamalardaydı. O zamandan beri sol-jel

filmlerin birçok yeni uygulaması incelendi; optik kaplamalar (yansıma önleyici kaplamalar, renkli kaplamalar, optoelektronik, optik bellek), elektronik kaplamalar (fotoğraf anotları, yüksek sıcaklık süper iletkenleri, iletken kaplamalar), koruyucu kaplamalar (korozyon direnci, çizilme ve aşınma direnci, lazer hasar direnci, nem koruması, antibakteriyel, kendi kendini temizleyen, hidrofobik kaplamalar ve hidrofilik kaplamalar) [24] İnce film kaplamalar günlük hayatımızda bir çok alanda kullanılmakta ve bu sayede bizlere kolaylıklar sağlamaktadır. Örneğin; Şekil 1.6 ve Şekil 1.7 'de ince film kaplama yapılmadan ve yapılması sonrası cam yüzeylerinin sol-jel teknolojisi ile kazandığı yüzey özelliği gösterilmiştir. Şekillerde araç ön camı ile yan aynalarında sol-jel ince film kaplama teknolojisi sayesinde yüzeylerde su tutuculuğu azaltılarak hidrofibik özellikten hidrofil özelliğe geçiş yapması sağlanmış ve bu sayede yağmurlu hava koşullarında araç kullanılmasını kullanıcı açısından kolaylaştırmıştır.



Şekil 1.6. Hidrofilik Araç Aynası (sağ) [22]



Şekil 1.7. Suyu İten Cam [2,3]

Yüzeyler spin kaplama, sprey kaplama veya daldırma kaplama ile kaplanabilir. Her kaplama yönteminin kendine özgü avantajları vardır. Daldırma ile mükemmel homojenlik ve homojenlik elde edilebilir. Spin kaplamada kalınlık kontrolü diğer iki yöntemden biraz daha kolaydır ve püskürtme yöntemi sert bir şekle sahip olmayan yüzeyler için en uygun yöntemdir. Bu yöntemler arasında daldırma kaplama yöntemi, ticari yöntemlerin işlenmesi için en çok tercih edilen yöntemdir çünkü bu yöntemle herhangi bir boyutta substratın kaplanması mümkündür.

- **Seramikler**

Sol jel işleme, moleküler homojenliğe sahip seramik tozu öncüleri üretiminde önemlidir ve geleneksel işlem için gereken sıcaklıkların altındaki sıcaklıklara konsantre olmaya ve yoğunlaşmaya yardımcı olmak için doğru parçacık boyutu dağılımına sahiptir. Alümina, sol-jel ile üretilen mühendislik seramiklerine örnek olarak verilebilir.

- **Kompozit Malzemeler**

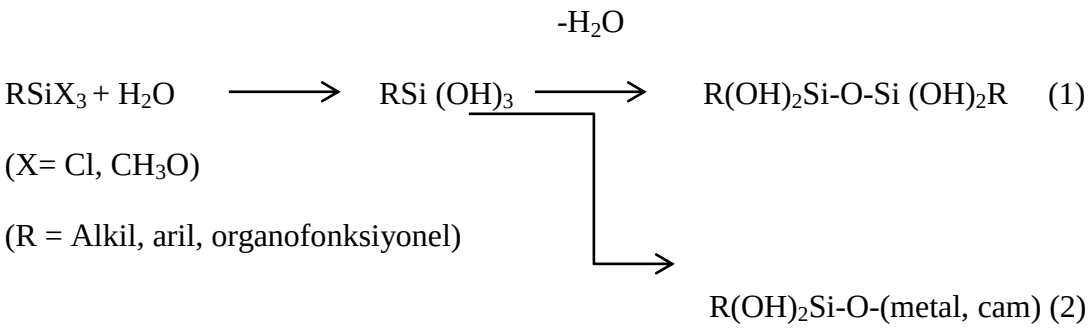
Kompozit malzemeler, tek bir malzeme ile elde edilemeyen benzersiz özellik kombinasyonu sağlar. Sol-jel prosesinde işlem sıcaklıkları için alt kısım için birçok farklı kombinasyon yapılabilir; ORMOSİLS (organik olarak tadil edilmiş silikatlar), ORMOCERS (organik olarak tadil edilmiş seramikler), CERAMERS (seramik polimerler), POLYCERAM (polimerik seramikler). Çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler; güneş pilleri, UV koruma tabakaları, sensörler, dental materyaller, elektronik, optik, fotonik, inşaat [24].

1.5. Silan Kimyası

Silikon, periyodik tablodaki karbonla aynı element ailesindedir, ancak silikon bileşikleri, benzer karbon bileşiklerine kıyasla kimyasal reaktivitede önemli farklılıklar gösterir. Karbona benzer şekilde, silikon uygun bir şekilde en kararlı durumunda dört sübstitüente bağlanır. Ancak silikon karbondan daha elektropozitiftir, kararlı çift bağ oluşturmaz ve bir yapışma arttırıcı bileşen olarak etkinliğini arttıran çok özel ve faydalı

kimyasal reaksiyonlar yapabilir. Çift reaktiviteye sahip silikon molekülü sentezlenebilir; yani hem organik hem de inorganik reaktiviteler tek bir moleküle sentezlenebilir. Silan kimyanın özel doğası ile birlikte tek bir moleküler yapıda hem inorganik hem de organik reaktivitelere sahip olması, silan kimyasallarının birleştirme ajanları ve yapışma arttırıcılar olarak kullanılmasına yol açar. Monomerik silikon kimyasalları silan olarak bilinir. Bir silan, R_1, R_2, R_3 ve R_4'ün aynı ikame edici veya dört farklı ikame edici olabileceği kimyasal formüle sahip olabilir.

Silikon atomunun elektropozitif doğası, doğrudan silikona bağlı bazı atomların veya grupların çok reaktif olmasına ve organik reaktivite yerine inorganik olmasına neden olur. Klor, amin, metoksi, asetoksi veya hidroksil gibi silan ikame edicileri, cam, mineraller, metaller ve hatta su içinde -Si, -OH, -Al, -OH veya metal -OH gibi hidroksil grupları içeren inorganik malzemelerle reaktiftir. Bir silanol, -Si -OH veya bir sililamin, -Si-NH2 genellikle stabil değildir ve hızlı bir şekilde siloksan, -Si-O- Si veya silazan, Si-NH- Si'ye yoğunlaşacaktır. Bir klorosilan veya bir etoksisilan, $RSiX_3$, X=Cl veya CH_3O kararsız silanetriol, Si $(OH)_3$ verecek şekilde suyla (hidrolizler) reaksiyona girerek siloksan, -Si-O-Si, yapı oluşturmak üzere ikinci bir silanetriol ile yoğunlaşır, Reaksiyon (1) veya anorganik substrat ile silikon oksijen metal bağı oluşturmak için metal veya cam bir yüzey üzerinde mevcut metal hidroksiller ile reaksiyona girer, reaksiyon (2).



Bir organosilan olarak sınıflandırılmak için silan ikame edicilerinden biri, bir Si-C bağı yoluyla doğrudan silisyuma bağlanan organik bir grup olmalıdır. Silisyuma bağlı organik sübstitüentler, metil, etil, butil, oktil, fenil ve diğerleri gibi reaktif değildir veya organofonksiyoneldir; yani, amino, epoksi, metakrilat, sülfido, izosiyanato ve benzeri

gibi organik bir reaktif grup içerirler. Organik bir aralayıcı grup genellikle organofonksiyonel grubu silikon atomundan ayırır. Aralayıcı grup en az üç karbon uzunluğunda, örneğin-$CH_2CH_2CH_2$- ise, silandaki organik grubun organik reaktivitesi karbondaki organik reaktiviteye benzer. Ara parçası grubu bir veya iki karbon uzunluğundaysa, silikon atomu reaktiviteyi etkileyebilir ve organik grubun kimyasını değiştirebilir. Diğer reaktif silanlar, özellikle vinil silanlar, Si-CH_5-CH_2 ve silikon hidritler, -Si-H, silikon kimyasında faydalı reaktif gruplardır.[34]

1.6. Hibrit Polimerler

Hibrit malzemeler nanometre veya moleküler seviyede iki bileşenden oluşan kompozitlerdir. Genellikle bu bileşiklerden biri inorganik, diğeri organik yapıdadır. Böylece, bileşenlerin makroskopik seviyesinde olduğu geleneksel kompozitlerden farklıdırlar. Mikroskopik ölçekte karıştırma, iki orijinal faz arasındaki karakteristikleri veya hatta yeni özellikleri gösteren daha homojen bir malzemeye yol açar. Melez malzemeler inorganik ve organik türleri birleştiren olası etkileşimlere göre sınıflandırılabilir. Sınıf I hibrid malzemeler, van der Waals, hidrojen bağı veya zayıf elektrostatik etkileşimler gibi iki faz arasında zayıf etkileşimler gösterenlerdir. Sınıf II hibrid malzemeler, kovalent bağlar gibi bileşenler arasında güçlü kimyasal etkileşimler gösterenlerdir. Hibrit malzemeler kimyasal kompozisyonlarına göre organik-inorganik polimerler ve inorganik-organik polimerler olarak iki çeşittir.

- **Organik-inorganik Polimerler**

  Ana zincir karbon atomlarından oluşurken organik ağ yapısına bağlı yan zincirlerde inorganik elementler bulunur. Seramer adı verilen bu polimerik malzeme seramik ve polimer özellikleri gösterir. Molekül ağırlığı beş bin ile on üç bin arasında olan bu malzemeler yüksek sıcaklıklardaki uygulamalara dayanabilen yüksek performanslı malzemelerdir.

- **İnorganik-Organik Polimerler**

  Bu polimerler ana zincir üzerinde inorganik elementler ve organik yan gruplar bulunması ile oluşurlar ve yüzde doksan oranında inorganik , yüzde beş oranında organik içeriğe sahiptirler. Sol-jel prosesinini organik polimerizasyon ya da çapraz

bağlanma takip ediyorsa meydana gelen malzemelere ORMOSER yani organik modifiye seramikler adı verilir. İlk olarak, inorganik ağ organik modifiye silan alkoksitlerin hidroliz ve yoğınlaştırılması ile oluşturulur ve sonrasında UV kürlenme teknolojisiyle reaksiyon balşatılarak inorganik ağa çapraz bağlanma sağlanır. Polikondenzasyon sonucu oluşan inorganik ve organik ağ matrisine sahip olan ormoserler geleneksel kompozitlerden bu yolla ayrılırlar. Geleneksel kompozitler saf bir organik ağa sahiptirler.

1.7. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamalar

Solventli sistemlerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlardan dolayı organik olmayan ya da içerisinde çok az organik yapı olan kaplama ürünlerinin geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde UV ışınları ile sertleşebilen kaplama türleri tercih edilen kaplama ürünlerinin başında gelmektedir. Bu teknik, koruyucu ve dekoratif amaçlı kaplamalar için oldukça sık kullanılmaktadır. Ayrıca, düşük enerji maliyeti, solvent içermemesi buna bağlı olarak çevre ve sağlık açısından olumsuz bir etkisinin olmaması ve geniş bir uygulama alanına sahip olması gibi yönleriyle kullanım için oldukça cazip bir hale gelmiştir. Bu yöntemin kaplama formülasyonunda oligomerler, fotobaşlatıcılar ve reaktif seyrelticiler kullanılmaktadır. Kaplama formülasyonu kaplaması yapılacak yüzeye uygulanır ve dalga boyu yeterli olan UV ışınlarına maruz bırakılır. Böylece sertleşme radikalik veya katyonik mekanizma ile sağlanır. Kaplamanın tamamı sertleşerek yüzeyde herhangi bir kalıntı bırakmaz ve hiçbir şekilde uçucu bileşen ortaya çıkmaz. Bu nedenle bu kaplama yöntemi çevre dostu olarak da bilinir. [35]

1.7.1. UV Lambaları

Kuvars bir tüpden oluşan bu lambalar soygaz ve civa ile doldurulmuşlardır. Lambanın ucunda yer alan elektrotlar ile yüksek gerilim uygulanarak civa buharlaştırılır. Bu durumda civa uyarılarak UV ışınının üretilmesi sağlanır.[36]

UV spektrumlarının üç ana çeşidi vardır ve bu spektrumların görünür ışık ile kızılötesi

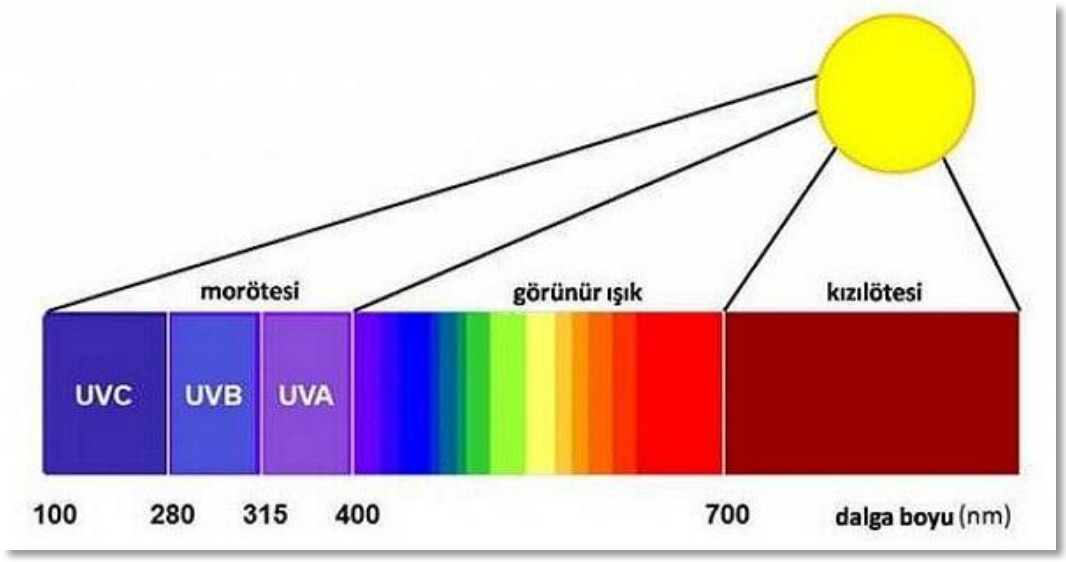
ışınlarına göre sahip olduğu nanometre aralığı 100-400 nm arasında olup Şekil 1.8 ‘de gösterilmiştir.

UV spekturumları;

UV-A uzun dalga: 315-440 nm

UV-B orta dalga: 280-315 nm

UV-C kısa dalga: 100-280 nm



Şekil 1.8. UV Işınlarının Diğer Işınlara Göre Yeri [36]

1.7.2. UV ile Kürlenme Yönteminin Formülasyon Bileşenleri

UV yöntemi ile yapılan kaplama formülasyonlarını oluşturan unsurlar reaktif oligomerler, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılardır. Bunların yanı sıra farklı amaçlar doğrultusunda katkı maddeleri, yapışmayı arttırıcı yapılar, yumuşatıcılar, yüzey kayganlığı veren yapılar gibi çeşitli kimyasal bileşenlerde kullanılabilmektedir. [37]

1.7.2.1. Reaktif Oligomerler

Molekül ağırlığı düşük, polimerizasyon esnasında reaksiyonu tam tamamlanmamış

ürünlere oligomer denir. [38] Yapılan kaplamanın fiziksel özellikleri ile viskozitesini belirleyen önemli bir unsurdur. Genel olarak endüstri de dört farklı oligomer türü kullanılmaktadır. Bunlar; epoksi oligomerler, tiyol-dien oligomerler, doymamış poliester/stiren oligomerler ve akrilat oligomerlerdir. Tablo 1.3 de bu oligomerlere ait karşılaştırma verilmiştir.

Tablo 1.3. Oligomerlerin Özelliklerinin Karşılaştırılması [39]

Sertleşme Hızı	Doymamış polyester < üretan < polyester < epoksi
Sertlik	Üretan<polyester <doymamış polyester <epoksi
Sararma	Üretan<doymamış polyester <polyester <epoksi

1.7.2.2. Reaktif Çözücüler

Polimer matris içerisinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini etkileyen çözücülere reaktif çözücü denmektedir. Tek ve çok fonksiyonelli monomerler olmak üzere iki çeşitlerdir. Tek fonksiyonelli olanları sertleşme süresini değiştirmeden oligomerin akışkanlığa karşı direncini düşürürken oluşturduğu filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkileyerek parlaklığını arttırıcı etki yapmaktadır.2 -etoksietil akrilat vinil prolidon tek fonksiyonelli olan reaktif çözücülerdendir. Çok fonksiyonlu olanlar ise elde edilen filmin kuruma hızını ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırırken filmin sertlik, sağlamlılık ısı dayanımı ve kimyasal dayanım gibi özelliklerini etkiler. 1,6 hekzandiol diakilat, trimetilolpropan trimetakrilat çok fonksiyonelli reaktif çözücü örneklerindendir. [40]

1.7.2.3. Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcı seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Fotobaşlatıcının ve parçalanma sonrası oluşan ürünlerin zehirli olmaması, sararma ve koku gibi sebebiyetleri yaratmamaları gerekir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yoğun olarak kullanılması UV ışınlarının film yüzeyine yakın yerde tutulmaları sebebiyle filmin derinliklerinde polimerizasyonun tam olarak gerçekleşmemesi ile sonuçlanır. Bu duruma bağlı olarak filmin fiziksel özellikleri de etkilenmektedir. 2,2-dietoksi-asetofenon, 2,2-dimetoksi-2-fenil, izopropil, benzoin metil ticari serbest radikal tipi fotobaşlatıcılara örnek olarak verilebilir.

1.7.3. Polimerizasyona Etki Eden Faktörler

Monomerlerin kimyasal yapılarla bir araya gelerek oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı yapılara dönüşmesi işlemine polimerizasyon denir. Polimerizasyon reksiyonları sırasında arzu edilen tüm monomerlerin polimerleşmesidir. UV ışınlarıyla kürlenen yapıların tipi, rengi, sahip olduğu kimyasal yapısı, ışık tipi, yoğunluğu, süresi, kaplanacak yüzey ile ışık ucu arasındaki mesafe, ışık tüpünün çapı gibi birçok faktör etkilemektedir. Polimerizasyon ışık kaynağına en yakın yerden başlayarak saniyeler içerisinde polimerizasyon büzülmesi ile sonuçlanır ve reçinenin ışık kaynağına bakan yüzüne doğru bir yönlenme gözlenir. Oluşan büzülmeleri azaltmak için değişik kavite ve yerleştirme şekilleri ile teknikleri, ışık ucunu yüzeye mümkün oldukça en yakın mesafede tutma ve ikili kürlenme yöntemleri yapılabilir.[41] İkili kürlenme denilen sistemler UV serbest radikalik yapılar ile katyonik ya da termal yollarla sertleşebilen yapıların bir arada kullanılmasıdır. [42,43]

1.7.4. UV ile Kürlenme Teknolojisinin Kullanım Alanları

UV kürlenme teknolojisi otomotiv, inşaat, matbaa, tıp gibi birçok sektöre hizmet etmektedir. Farklı sektörlerde uygulamalarının olmasının yanı sıra hibrit malzemelerin sertleştirme yöntemi olarak da karşımıza çıkmaktadır. PMMA, PC gibi polimerik

yüzeylerde uzun süreli kullanıma bağlı olarak karşılaşılan çizilme ve aşınma direnci ile kimyasal dayanım özelliklerindeki zayıflık UV ile kürlenebilen sol-jel kaplama yöntemi sayesinde yüzeylerin sahip olduğu özelliklerde iyileştirme sağlanmaktadır.

1.7.5. UV ile Kürlenme Teknolojisinin Avantajları

- Solventsiz sistem olması ve düşük enerji gerektirmesinden dolayı çevreci ve ekonomik bir kaplama türüdür. [44]
- Üretim hızı yüksek ve kapasite gücü fazladır. [45]
- Elde edilen ürünler çapraz bağlanmalar sebebiyle fiziksel ve kimyasal açıdan dayanıklıdır.
- Kısa süreli bir işlem olması sebebiyle uygulanan kaplama kalınlığı değişmez.
- Düşük sıcaklıklarda örneğin: oda sıcaklıklarında çalışılabilir.
- Uzun süreli raf ömrü sunar.
- Kaplama sonrası ek bir işlem gerektirmediğinden üretim maliyeti düşüktür.

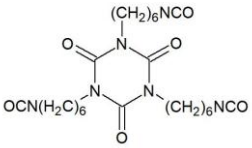
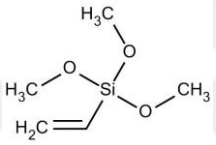
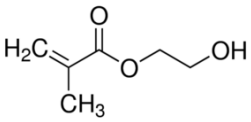
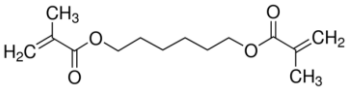
1.7.6. UV ile Kürlenme Teknolojisinin Dezavantajları

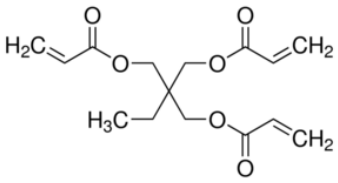
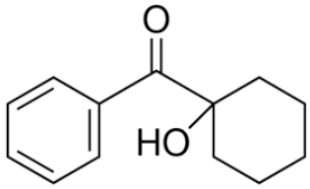
- Film yüzeylerinin kurumasına karşılık UV ışınlarının yeterli derine inememesi nedeniyle verimli bir kuruma elde edilemeyebilir.[46]
- Akrilat esaslı monomerler zehirleyici etkiye sahiptir. [47]
- İstenilen viskoziteyi ayarlamak sorunlara yol açabilir buna bağlı olarak kaplamanın özelliği etkilenir.[48]
- Metalik yüzeylerde yayılma ve ıslatma özelliği zayıftır. [49]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 1.1. Deney Esnasında Kullanılan Kimyasallar

Kimyasallar	Kimyasal Yapısı	Tedarikçi Firma
Alifatik poliizosiyanat HDI trimer (Desmodur® N3200)		Covestro firmasından tedarik edilmiştir.
Tri metoksi vinil silan (VTMS)		Sigma-Aldrich'den tedarik edilmiştir.
2-Hidroksietil metaakrilat (HEMA)		Sigma-Aldrich'den tedarik edilmiştir.
1,6 hekzandiol diakrilat (HDDA)		Sigma-Aldrich'den tedarik edilmiştir.

Trifonksiyonel trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)		Sigma-Aldrich'den tedarik edilmiştir.
1-hidroksi siklo hekzil fenil keton (Irgacure® 184)		Sigma-Aldrich'den tedarik edilmiştir.

2.2. Kullanılan Malzemeler

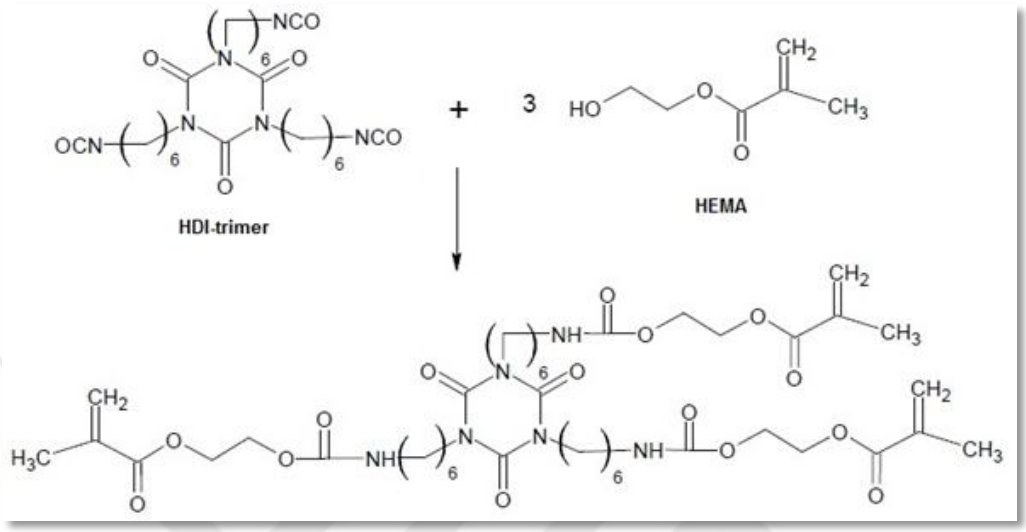
- 500 ml'lik üç boyunlu cam balon
- Mekanik Karıştırıcı
- Termometre
- Damlatma Hunisi
- Geri soğutucu

2.3. Deneysel Çalışmalar

2.3.1. Organik Poliüretan Akrilik Oligomeri Sentez ve Karakterizasyonu

UV ile kürlenebilen organik kısmı oluşturan üretan akrilik oligomeri, akrilik monomer (HEMA) ve Desmodur® N3200 tri fonksiyonel izosiyanatın equvalent değerlerinin belirli oranlarda ilavesiyle cam bir balon, termometre ve geri soğutucu kullanılarak azot atmosferi altında ve katalizör ilavesiyle 60^{o}C'de sentezlenmiştir. Akrilat piklerini gösteren C=C, =CH bağları sırasıyla (1636 cm^{-1}) ve (810 cm^{-1}) FT-IR spektroskopisinde takip edilmiştir. Reaksiyon FT-IR spektroskopisinde -NCO pikinin (2200-2400 cm^{-1})

kaybolmasına kadar devam ettirilmiştir.

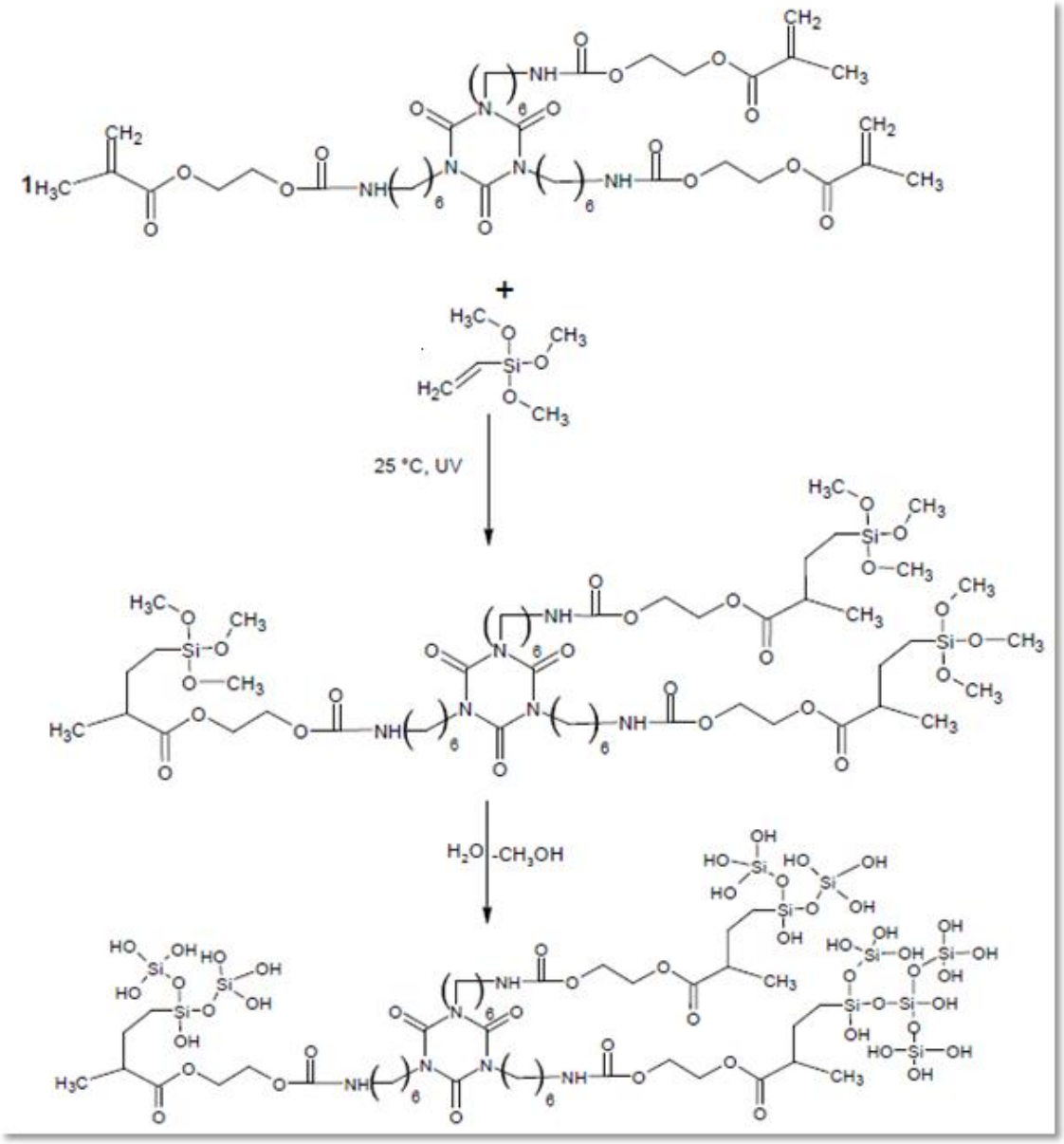


Şekil 2.1. Desmodur® N3200 ve HEMA'nın Sentezi Sonucu Elde Edilen Organik Reçine

2.3.2. İnorganik Poliüretan Akrilik Oligomerinin Sentez ve Karakterizasyonu

UV ile kürlenebilen inorganik kısmı oluşturan üretan akrilik oligomerini elde etmek için; akrilik monomer (HEMA) ve Desmodur® N3200 tri fonksiyonel izosiyanatın equvalent değerlerinin belirli oranlarda reaksiyonu sonucu oluşan organik reçine içerisine farklı yüzdelerde tri metoksi vinil silan eklenmiştir. Reaksiyona ait şematik gösterim Şekil 2.2.de verilmiştir. Oluşan kimyasal yapı UV ışınlarına maruz bırakılarak hibrit sert kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Burada organik kısmın akrilat fonksiyonel olan uçları ile inorganik kısmın vinil uçları UV ışınına maruz bırakılarak akrilat ve vinil uçlardan iki yapının birbiri ile kimyasal reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Alkoksisilan kısım ise kendi arasında ve zaman içerisinde hava neminin katkısı ile de kondanse olarak inorganik bir ağ yapısı oluşturmuştur. Kaplamanın sertliği akrilik etkileşimlerin yanı sıra bu kondanse inorganik yapı sayesinde geliştirilmiştir. Kürlenme sonrası hibrit sert kaplama yüzeylerindeki filmlerin fonksiyonel grupları FT-IR

aracılığıyla gözlemlenmiştir.



Şekil 2.2. Organik Reçine ve VTMS'nin Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen İnorganik Reçine

2.3.3. Hibrid Sert Kaplama Reçinesinin Hazırlanması

UV ile kürlenebilen sert kaplama reçinesi için, organik kısmı oluşturan poliüretan akrilik oligomerinin içerisine ağırlıkça %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında VTMS ilave edilmiştir. Oluşturulan karışımın içerisine çapraz bağ yoğunluğunu artıracak olan HDDA ve TMPTA ağırlıkça %10 oranında, fotobaşlatıcı Irgacure 184 ise ağırlıkça %1 oranında ilave edilerek UV ile kürlenebilir hibrit kaplama reçinesi hazırlanmıştır. Kaplama reçinesi PMMA yüzeyine 30 µm aplikatör yardımıyla uygulanmış ve UV cihazından geçirilmiştir. %5-%25 aralığında beş farklı numune için gerekli denemeler yapılmıştır.

2.4. Hibrit Kaplama Malzemesinin Performans Test ve Analizleri

Farklı yüzdelerde inorganikçe yapı içeren (%5-%25) hibrit kaplama reçineleri 30 µm kalınlığında bir aplikatör yardımıyla PMMA yüzeyine uygulanıp konveyör hızı 2m/dak iken Hg (civa) lambası kullanılarak UV ışınına maruz bırakılmıştır. UV ışığı ile sağlanan kürlenme sonrası elde edilen sert yüzeyler için çekme testi, taber aşınma testi, çapraz kesme testi, kalem sertlik testi, pendulum sertlik testi, parlaklık testi, MEK ile ovma testi, temas açısı testi yapılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile de elde edilen organik reçine ve hibrit reçinelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ile taramalı elektron mikroskopu kullanılarak yüzeylerin mikro yapıları gözlemlenmiştir. Ayrıca, sentez işlemi boyunca ve sonrasında fonksiyonel gruplar fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi ile takip edilmiştir.

2.5. Fiziksel ve Mekanik Testler

2.5.1. Çekme Testi

Bu test malzemenin elastik modülü, çekme mukavemeti ve yüzde boyut değişimi gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılır.

Malzemenin cinsine göre enjeksiyon kalıplama, düz bir levhadan kalıplarla kesme veya teflon kalıba reçineler dökülerek kür edilerek serbest film numuneler hazırlanır. Genel olarak oda sıcaklığında yapılan bir testtir. Numune test cihazının çenelerine bağlanır ve numune cinsine göre çekme hızı ayarlanır. Çeneler numunuye gerilim uygularken cihaz numunenin gerilim-boyut değiştirme grafiğini çizer. Çizilen grafiğe ve numunenin kendisi üzerinde yapılan ölçümlere göre numunenin mekanik özellikleri hakkında yargıya varılır.

Yapılmış olan deneysel çalışmalarda Zwick Z010 marka test cihazı ile çekme hızı 5 mm/dak ayarlanarak numuneler test cihazının çenelerine simetrik olarak bağlanmıştır. Simetrik olmasınına önem verilmesinin sebebi doğru ölçümlerin yapılabilmesini sağlamaktır. Test sonucunda çekme ile oluşan gerilim-boyut grafiği elde edilmiştir. Bu grafik sayesinde ise malzemenin kopma mukavemeti, çekme mukavemeti, elastiklik modülü ve yüzde boyut değişimi değerleri hakkında bilgi edilmiştir.



Şekil 2.3. Çekme Testi Cihazı

2.5.2. Taber AşınmaTesti

Taber aşınma testi malzemenin mekanik sürtünme ile yüzeyinden kopan parçaların

miktarını belirlemek amacıyla yapılır. Kopan parçalar mekanik zorlamalar dışında kimyasal etkilerle de olabilmektedir. Yüzeyden parça kopması sonucunda malzemenin görünüm ve özelliklerinde değişimler meydana gelir. Bu olaym aşınma olarak tanımlanmaktadır. Aşınmanın olabilmesi yüzeylerde sürtünme ve mekanik etkinin bulunması, hareketin devamlı ve yavaş bir şekilde olması, malzeme yüzeylerinde değişiklik meydana gelmesi gibi unsurların olması gerekir.

Yapılmış olan deneysel çalışmalarda Devotrans marka taber aşınma cihazı CS-10 aşındırıcısı ile 72 rpm de 250 gram yük altında 250 ve 500 turda hibrit kaplı PMMA yüzeylerine ve saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyine uygulanmıştır. Yüzeylerdeki kütle kaybının ölçülmesi ile aşınma dayanımı gözlemlenmiştir.

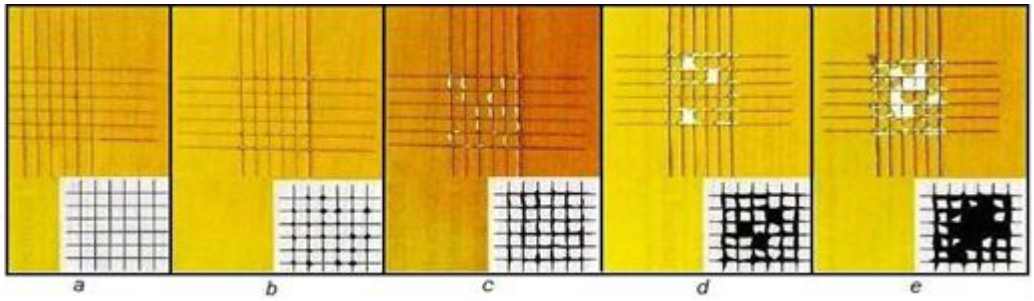


Şekil 2.4. Taber Aşınma Test Cihazı

2.5.3. Çapraz Kesme Testi

Bu test, uygulandığı yüzey üzerindeki kuru boya filmlerinin üzerinde bir seri kesik oluşturarak adhezyon gücünün test edilmesinde kullanılır. Birbirine dik açıyla çizilen 2 seri paralel çizikle 25 ya da 100 kareden oluşan bir desen oluşturulur. Çizilen alan, bir fırça ya da sert yüzeyler için yapışkan bant ile işleme tabi tutulduktan sonra değerlendirme tablosuyla karşılaştırılarak sınıflandırılır. Değerlendirme tablosu yüzeye yapışma seviyeleri olarak 1B-2B-3B-4B-5B olarak sıralanmaktadır. 5B'den 1B'ye gittikçe yüzeylerde gözlemlenen adhezyon kuvveti düşmektedir.

BYK Gardner çapraz-kesme aletiyle yapılmış olan deneysel çalışmalarda her bir hibrit kaplı PMMA yüzeyleri ve saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyi çapraz kesme bıçağı ve özel bandı ile işleme tabi tutularak adhezyon kuvvetleri gözlemlenmiştir. Çapraz kesme dereceleri ISO 0 /ASTM 5 B,ISO 1 /ASTM 4B,ISO 2 /ASTM 3B, ISO 3 /ASTM 2B , ISO 4 /ASTM 1B standartlarına sahip olup Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Çapraz Kesilme Sonrası Yapışma Dereceleri



Şekil 2.6. Çapraz Kesme Test Ekipmanları

2.5.4. Kalem Sertlik Testi

Standard sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak sertleşmiş kaplama filminin yüzey sertliğini belirlemeye yarayan bir testtir. Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan serte

doğru aşağıdaki standard sertlikteki kalemler kullanılır: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H. Zımpara kâğıdı kullanılarak ucu kare kesiti verecek biçimde şekillendirilen kalemlerle kaplama yüzeyi çizilir. Kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakan en yumuşak kalemden bir kademe yumuşak olan sertlik derecesi, filmin kalem sertliği olarak belirlenir.

Hibrit kaplı PMMA yüzeyleri ve saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyi için kalem sertliği testi uygulanmış ve sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 2.7. Kalem Sertlik Test Cihazı

2.5.5. Pendulum Sertlik Testi

Pendulum Sarkaç Sertliği Test, König ya da Persoz metoduna göre yapılan sertlik testidir. Bir kaplama yüzeyine dayanan bir sarkaç osilasyona ayarlanır ve salınım amplitüdünün bu Uluslararası Standartta belirtilen miktarda düşmesi için gereken süre ölçülür. Sönümleme süresi ne kadar kısa olursa sertlik de o kadar düşük olur. Persoz ve König yöntemleri osilasyonun periyodu ve genliği ile farklılık gösterir. Persoz testi, salınım genliğinin 12 ° 'den 4 °' ye düşürülmesi için geçen zamanı ölçerken König 6 ° ila 3 ° arasındaki zamanı ölçer. Kullanımı basit bir alettir.

Yapılan çalışmalarda Bevs marka pendulum sertlik cihazı ile hibrit kaplı yüzeylerin ve saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyinin sertlik değerlerine bakılmıştır. Test analizleri Persöz metoduna göre yapılarak osilasyon ve salınım süreleri dikkate alınmış böylece hibrit kaplı PMMA yüzeylerinin pendulum sarkaç sertliği hakkında bilgi

edinilmiştir.



Şekil 2.8. Pendulum Sertlik Test Cihazı

2.5.6. Parlaklık Testi

Parlaklık, nesnelerin görsel algısının önemli bir yönüdür. Parlaklık algısı, bir ürünün yüzeyi, dokusu ve bir numunenin nasıl aydınlatıldığı ve nasıl görüntülendiğiyle ilgilidir. Yüksek yansımalı yüzeyler parlak, parlak veya parlak olarak algılanırken, daha az yansıtıcı yüzeyler yarı parlak veya mat olarak algılanır. Parlaklık birkaç farklı teknikle ölçülebilir. Bunlardan biri, parlaklık ölçer adı verilen optik bir alet kullanmaktır. Parlaklık ölçer, parlaklık birimleri (GU) olarak ifade edilen ölçülebilir parlaklık ölçümleri sağlar.

Hibrit kaplı PMMA yüzeyleri ve saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyi için $^{o}60$ baz alınarak Bevs marka parlaklık cihazı ile ölçülmüş ve sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 2.9. Parlaklık Test Cihazı

2.5.7. MEK ile Ovma Testi

Bu test kaplanmış paneller üzerinde, boya vernik ya da benzeri ürünlerin, kuru ya da yaş ovalamaya bağlı olarak çizilmeye, aşınmaya direncini, renk değişimi ya da parlaklık kaybı belirlemek için kullanılmaktadır. Genel kullanıma ya da temizleme işlemlerine bağlı gündelik aşınmaları simüle eder. Testler, ya belirli bir devir ovalamanın akabinde "geçer/kalır" testi olarak ya da belirli aralıklarla yapılacak kontroller vasıtasıyla, kaplamanın hasar gördüğü minimum devir sayısının belirlenmesi şeklinde yapılabilir.

Analiz yöntemi aşamasında saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyi ve hibrit kaplı PMMA yüzeyleri Bevs marka aşındırma cihazı kullanılarak MEK solventi ile temas ettirilmiş ve kaçıncı devirde ovalamanın aşınmaya sebebiyet verdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.10. MEK Aşındırma Testi

2.5.8. Temas Açısı Testi

Temas açısı, katı ile tamamen ıslanmadığında ortaya çıkan sıvı ile katı arasındaki açıdır. Düşük temas açısı iyi ıslanabilirliği, dolayısıyla hidrofilik bir yüzeyi gösterir. Statik bir temas açısı, bir temas açısı gonyometresi kullanılarak kolayca bulunabilir. Bununla birlikte, bir yüzeyin hidrofobikliğini tarif ederken, tek başına statik temas açısı yeterli değildir Aslında, yüksek sabit temas açısı her zaman zayıf bir su yüzey yapışmasını garanti etmediği için, hem ilerleyen (düşme hacmini arttırma) hem de geri çekilme (düşme hacmini azaltma) dikkate alınmalıdır. Bu yüzey yapışması, kayma temas açısı incelenerek değerlendirilebilir. Kayma açısı, eğimli bir yüzeyden aşağı kaymaya başlamak için belirli bir boyuttaki damlacık için gerekli açıdır.

Temas açısı gonyometresi kullanılarak saf organik reçine kaplı PMMA yüzeyinin ve hibrit kaplı PMMA yüzeylerinin sergileyeceği yüzey özellikleri (hidrofilik ya da hidrofobik) hakkında bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 2.11. Gonyometre

2.5.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Plastik bir malzemenin camsı geçiş, kristallenme ve ergime sıcaklıkları gibi değerlerinin belirlenmesi için kullanılır. Plastik malzemeden alınan küçük miktarlardaki bir numune DSC cihazı içinde inert ortamlarda ısıtılır. Numunenin özgül hacimindeki değişim ve sıcaklıktaki artışa göre numunenin grafiği çizilir. Değerlendirme çizilen bu grafiğe göre yapılır. Eğer malzeme amorf bir yapıda ise zincirlerin gelişigüzel olması sebebiyle segmentsel hareketler sınırlı olur ve sadece camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenir. Malzeme kristalin ise hem amorf hem kristal faz bulundurmasından dolayı hem camsı geçiş sıcaklığı hem ergime sıcalığı görülür.

Organik ve yüzde inorganikçe zengin hibrit serbest filmlerinden 5-10 mg arasında miktarlar alınarak 20^{o}C ile +160^{o}C dereceler arasında 10^{o}C/dak da azot atmosferi altında TA marka DSC cihazı kullanılarak camsı geçiş sıca klıkları (Tg) analiz edilmiştir.



Şekil 2.12 DSC Cihazı

2.5.10. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Bu teknikde moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme ve sallanma gibi tüm hareketleri için gereki olan enerji ınfrared ışınlarının elektromanyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen (IR) spekturumları moleküler içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Ölçülen absorbanslar pikler ile ifade edilir. IR spekturumları piklerin bulunduğu yere göre malzemenin kimyasal yapısı tayin edilir.

Reaksiyon takibi esnasında ve sonrasında organik ve yüzde inorganik yapı içeren hibrit reçinenin karakterizasyon testi FT-IR cihazı ile takip edilmiştir.

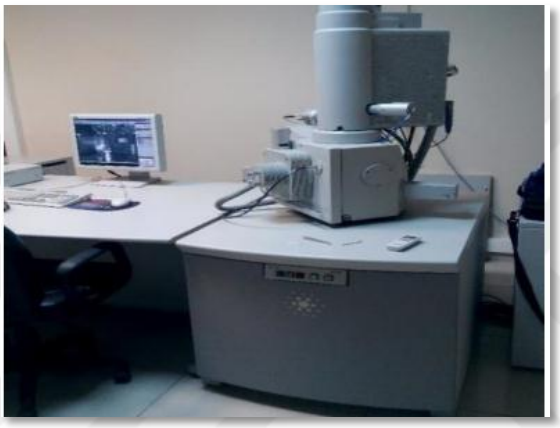


Şekil 2.13. FT-IR Cihazı

2.5.11. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Polimerlerin mikro yapılarının incelenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Polimer morfolojileri çekilen fotoğraflarla tanımlanmaya çalışılır. Numune hazırlanırken polimerik malzemeden alınan parçalar karbon veya altın ile kaplama yapılır.

Analiz aşamasında hibrit serbest filmlerinin mikro yapıları Polaron SC markalı cihazı ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.14. SEM Cihazı

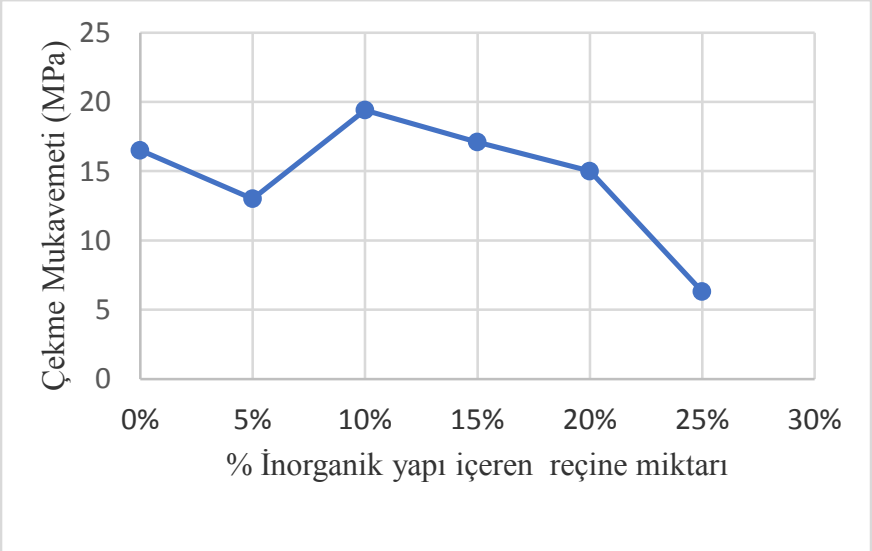


Şekil 2.15. SEM Numunesi Kaplama Cihazı

3. SONUÇLAR

3.1. Çekme Testi

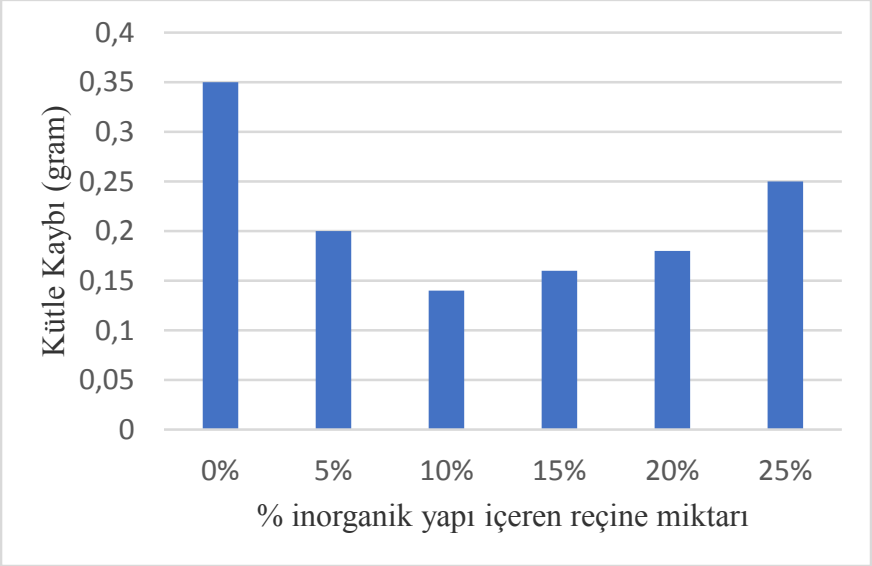
Serbest filmlere uygulanan çekme testi sonuçlarına göre; hibrit reçinelerin çekme değerleri saf organik reçinenin çekme değerlerinden genel olarak daha yüksektir. İnorganik yapı içeren reçine ilavesi ile önce çekme mukavemetinde düşme meydana gelmiş sonra saf reçineye kıyasla mukavemet değeri %10 oranına kadar artmıştır. Ardından inorganik yapı oranının daha da artmasıyla çekme mukavemeti değeri yeniden düşmeye başlamıştır. Yani, %10'luk numunede optimum çekme mukavemeti değeri gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin %10 inorganik içeriginden sonra inorganik fazın topaklaşarak kendi bölgelerinin oluşturması ve yapıda oluşan nano partiküllerin mikro partiküllere dönüşmesi olarak düşünülmektedir.



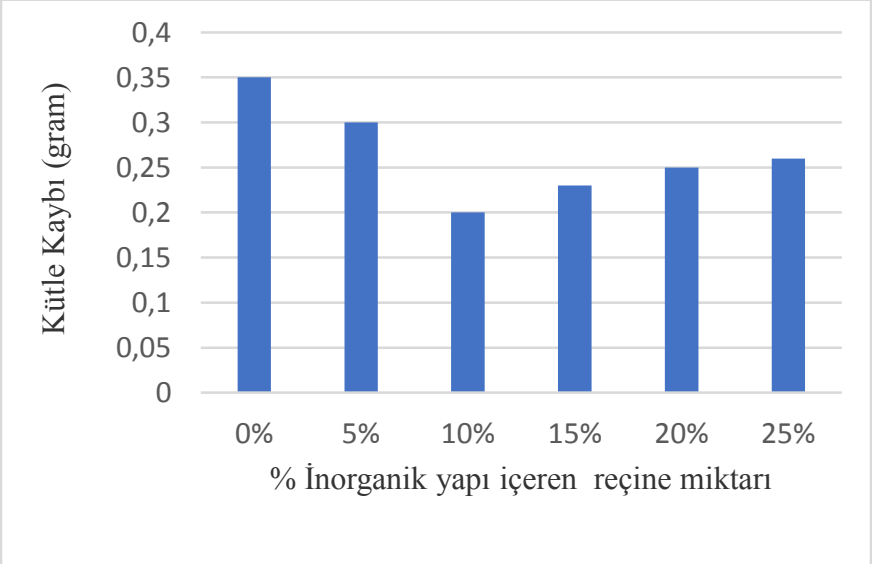
Şekil 3.1. Çekme Mukavemeti Değişim Grafiği

3.2. Taber Aşınma Testi

Taber aşınma testi CS-10 aşındırıcı ile 72 rpm de 250 gram yük altında 250 ve 500 turda saf organik reçine kaplı PMMA ve hibrit kaplı PMMA yüzeylerine uygulanmıştır. Yüzeylerdeki kütle kaybının ölçülmesi ile aşınma dayanımı gözlemlenmiştir. Kayıp olan kütle miktarı hibrit kaplamanın Si oranı arttıkça azalmış fakat belirli bir yüzdeden sonra artış göstermiştir. Sonuçlar şekil 3.2 ve şekil 3.3 'de verilmiştir.



Şekil 3.2. 250 Turda Taber Aşınma Değerleri



Şekil 3.3. 500 Turda Taber Aşınma Değerleri

3.3. Çapraz Kesme Testi

Gardner çapraz-kesme aletiyle yapılan çapraz-kesme testinde yüzeye yapışma seviyeleri 1B-2B-3B-4B-5B olarak sıralanmaktadır. En iyi ve olması beklenen bant ile yapılan yapışma testi sonucunda yüzeyden kaplamanın hiç ayrılmadığını temsil eden 5B seviyesidir. Hibrit kaplamalı PMMA yüzeylerine yapılan çapraz-kesme testi sonucunda 5B seviyesi başarıyla elde edilmiştir. Silan ilavesi olmadan sadece organik kısım ile kaplı olan PMMA yüzeyinde ise hafif kalkmalar gözlemlenmiştir. Sonuçlar tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çapraz Kesme Test Sonuçları

% İnorganikçe Zengin Reçine	%0	%5	%10	%15	%20	%25
Çapraz Kesme Test Sonuçları	4B	5B	5B	5B	5B	5B

3.4. Kalem Sertlik Testi

ASTM D3363 standartlarına uygun olarak PMMA yüzeylerinde kalem sertliği testi yapılmıştır. Kalem sertliği sırasıyla yumuşak uçtan sert uca 4B-3B-2B-1B-HB-1H-2H-2H-4H-5H-6H dır. Yapılan test sonuçlarına göre kaplamasız haldeki PMMA yüzeyinin 2H olan kalem sertliği sadece organik reçine ile kaplı olan yüzeyin ve farklı yüzdelerde inorganikçe yapı içeren yüzeylerin sertliğini 6H ve 5H 'a kadar iyileştirilmiştir. Sonuçlar tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kalem Sertlik Test Sonuçları

% İnorganikçe Zengin Reçine	%0	%5	%10	%15	%20	%25
Kalem Sertlik Testi Sonuçları	5H	6H	6H	6H	6H	6H

3.5. Pendulum Sertlik Testi

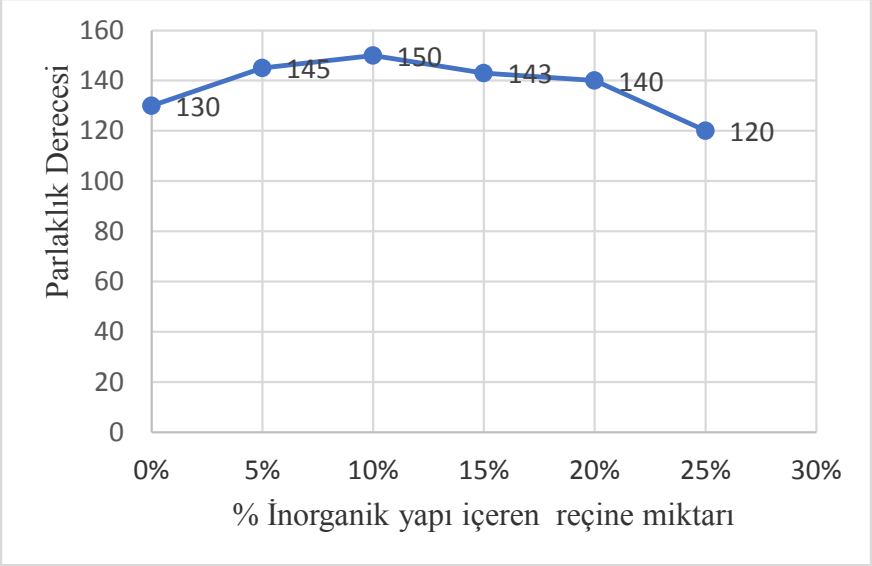
Bevs marka pendulum sertlik cihazı kullanılarak yapılan bu testte farklı yüzdelerde eklenen inorganikçe yapı içeren yüzeylerin ve saf organik yüzeyin osilasyon ve salınım süreleri Persöz metodu ile kayıt edilerek yüzeylerin sertlik değerleri analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ise yüzdece inorganik yapı miktarı artıkça yüzeylerin sertliğinin atmasına bağlı olarak salınım ve osilasyon sürelerinde azalma meydana gelmiştir. Yani inorganikçe zengin yapı içeren yüzeylerin daha kısa süreli salınım yaptığı bulgusuna varılmıştır. Yüzey sertlik değerleri tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Pendulum Sertlik Test Sonuçları

% İnorganikçe Zengin Reçine	%0	%5	%10	%15	%20	%25
Pendulum Sertlik Testi Sonuçları	214 sn	210 sn	200 sn	196 sn	192 sn	190 sn

3.6. Parlaklık Testi

Cama oranla geçirgenliği %92 olan PMMA yüzeyinin 60°de ölçülen parlaklığı 130 iken UV işlemi sonrası yüzde inorganik yapı içeren reçine miktarının artmasıyla giderek artmış belli bir yüzdeden sonra ise azalma göstermiştir. 60° de yapılan parlaklık test sonuçlarına göre 80 GU' nun üstü parlak olarak kabul edildiği için elde edilen sonuçlar var olan PMMA yüzeyinin parlaklığının kaplama reçinesi ile arttırıldığı yönündedir. Parlaklık derecesinin değişim şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Parlaklık Derecesi Değişim Grafiği

3.7. MEK ile Ovma Testi

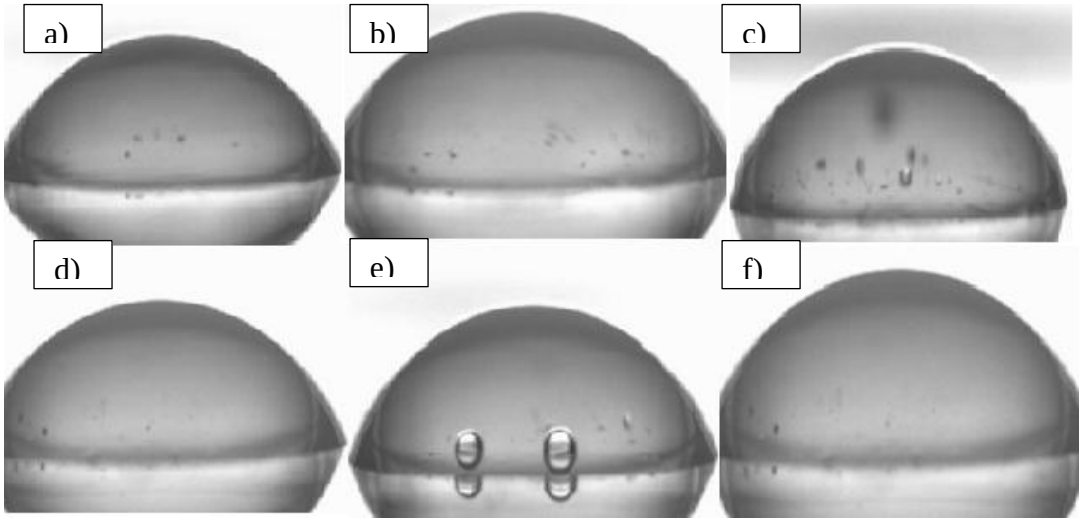
MEK ile ovma testi yapılarak kaplamaların solvent direnci ve kaçıncı devirde ovalamanın aşınmaya sebebiyet verdiği gözlemlenmiştir. Sadece organik kısım ile kaplı olan PMMA yüzeyinin dayanımı 400 çıkarken, hibrit kaplamalı yüzeylerin dayanımı 500 çıkmıştır. Sonuçlar tablo 3.4'de gösterilmiştir

Tablo 3.4. Mek ile Ovma Testi Sonuçları

% İnorganikçe Zengin Reçine	%0	%5	%10	%15	%20	%25
MEK İle Ovma Testi Sonuçları	400 devir	500 devir	500 devir	500 devir	500 devir	500 devir

3.8. Temas Açısı Testi

Temas açısı, katı ile tamamen ıslanmadığında ortaya çıkan sıvı ile katı arasındaki açıdır. Düşük temas açısı iyi ıslanabilirliği, dolayısıyla hidrofilik bir yüzeyi gösterir Elde edilen sonuçlara göre saf PMMA yüzeyinin hidrofil özelliği yüzde inorganikçe zengin reçine miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Temas açılarının değerleri tablo 3.5 ve şekil 3.5'de verilmiştir.



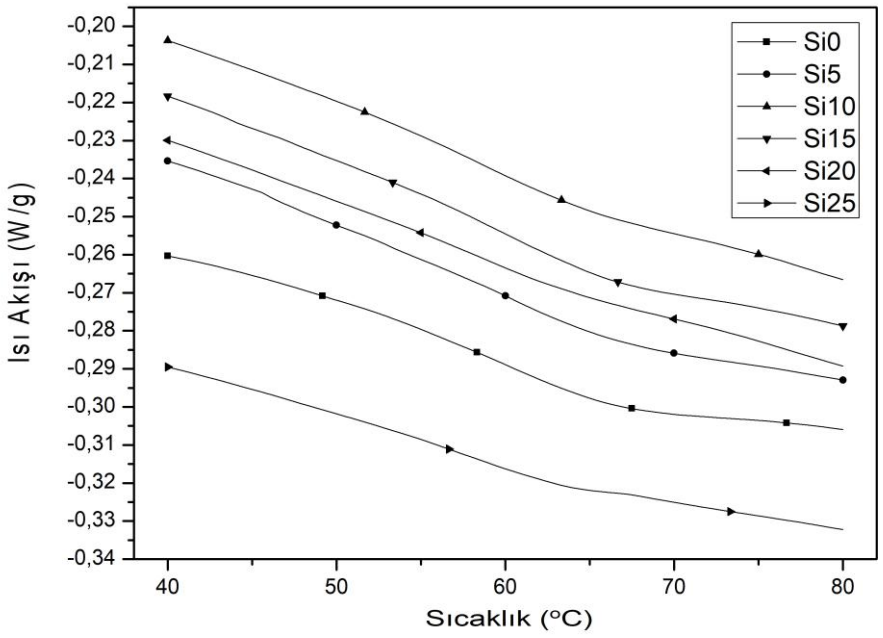
Şekil 3.5. PMMA Yüzeyi Temas Açıları a) kaplamasız pmma yüzeyi, b) %5 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, c) %10 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, d) %15 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, e) %20 inorganikçe zengin pmma yüzeyi, f) %25 inorganikçe zengin pmma yüzeyi

Tablo 3.5. Temas Açısı Testi Sonuçları

% İnorganikçe Zengin Reçine	%0	%5	%10	%15	%20	%25
Temas Testi Sonuçları	68	72	74	72	70	70

3.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC)

DSC termal karakterizasyonu -20^{o}C ile +160^{o}C dereceler arasında 10^{o}C/dak da azot atmosferi altında yapılarak organik ve hibrit serbest filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüzde inorganikçe zengin reçine miktarının artması ile camsı geçiş sıcaklık değerlerinde önce artış sonrasında azalış meydana gelmiştir.



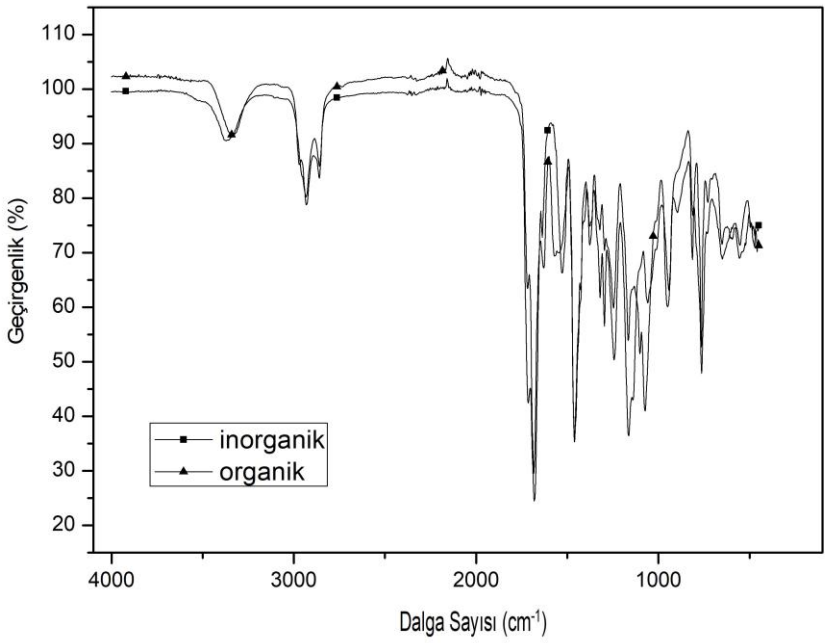
Şekil 3.6. DSC Termogram Görüntüsü

Tablo 3.6. Organik ve Yüzde İnorganikçe Zengin Reçinelerin Camsı Geçiş Değerleri

% İnorganikçe zengin reçine	%0	%5	%10	%15	%20	%25
T_g (^oC)	64.28	65.96	66.80	66.71	63.38	64.86

3.10. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

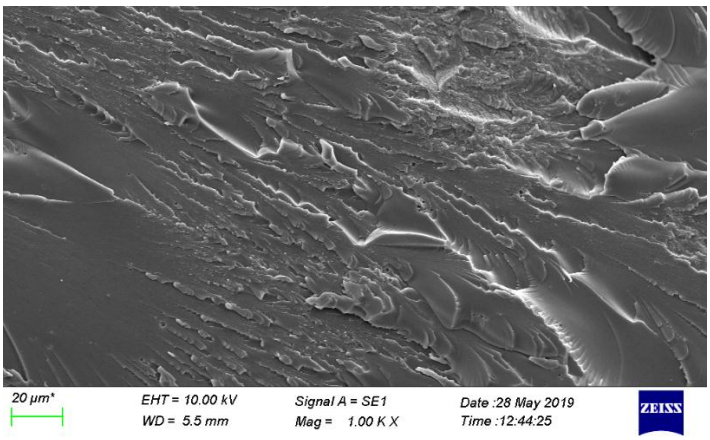
Spektroskopide poliüretan hibrit reçinesinin organik kısım sentezi sonrası 2000-2400 cm^{-1} arasında bulunan -NCO grubuna ait titreşimlerin reaksiyon esnasında gözlemlenebilir haldeyken reaksiyonun sonlanması ile 2000-2400 cm^{-1} arasında absorbans bantlarının olmadığı görülmüştür. Ayrıca 3200-3500 cm^{-1} arasında bulunan -OH grubuna ait titreşimlerin reaksiyon başlangıcında belirgin olduğu, 3300-3400 cm^{-1} arasında bulunan -NH bandının ise reaksiyonun sonlanması ile daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen infrared spektrumuna göre -NCO fonksiyonel grubunun -OH fonksiyonel yapısıyla tam anlamıyla reaksiyona girdiği elde edilmiştir. Ayrıca reaksiyon sonrası akrilat piklerini gösteren C=C, =CH bağlarının varlığı da görülmüştür. Hibrit yüzeylerin spekturumunda ise Si-O-CH_3 pikinin (815 cm^{-1},771-795 cm^{-1}) oluşmuş olduğu, UV ışınları ile kırılmış olan akrilat piklerini gösteren C=C, =CH bağlarının kaybolduğu (1636cm^{-1}, 810cm^{-1}) gözlemlenmiştir. Şekil 3.6'da reaksiyon sonrası organik reçinenin ve %10 oranında inorganikçe zengin reçinenin FT-IR spektroskopu verilmiştir.



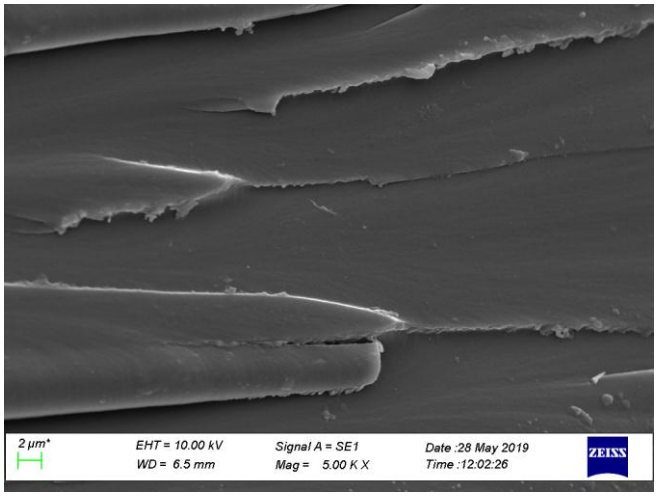
Şekil 3.7. Organik Reçine ve %10 oranında İnorganikçe Zengin Reçinenin FT-IR Spektrumu

3.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

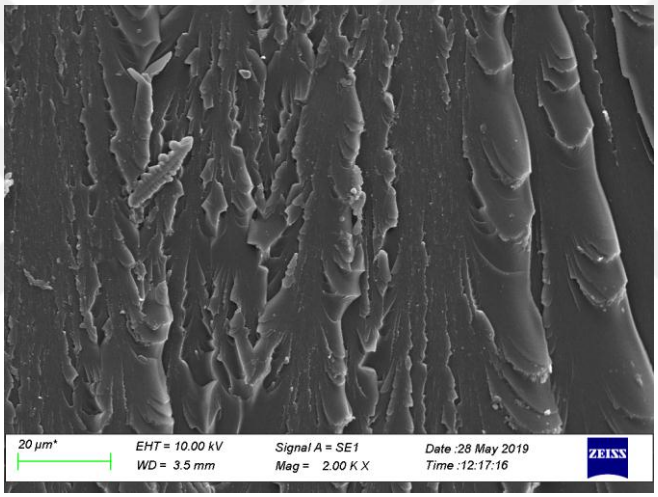
Sem analizi için hibrit serbest filmlerinin mikro yapıları Polaron SC markalı cihazı ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.7. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da çeşitli boyutlardaki serbest filmlerin SEM analiz görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.8. 20 µm %10 İnorganikçe Zengin Serbest Filmin Sem Görüntüsü



Şekil 3.9. 2 µm %10 İnorganikçe Zengin Serbest Filmin Sem Görüntüsü



Şekil 3.10. 20 µm %10 İnorganikçe Zengin Serbest Filmin Sem Görüntüsü

4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada UV ile kürlenebilir inorganik-organik hibrit kaplama reçinesi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hibrit kaplamayı sentezlerken; organik kısmın yapıda darbe direnci ve yapışma özelliklerini, inorganik kısmın ise yapışmanın yanında yüksek sertlik ve aşınma direnci özelliklerini sağlaması amaçlanmıştır. Deney çalışmasında ilk olarak organik oligomer sentezlenmiş ve bu organik kısmın içerisine farklı yüzdelerde tri metoksi vinil silan eklenmiştir. Oluşan kimyasal yapı UV ışınlarına maruz bırakılarak hibrit sert kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Burada organik kısmın akrilat fonksiyonel olan uçları ile inorganik kısmın vinil uçları UV ışınına maruz bırakılarak akrilat ve vinil uçlardan iki yapının birbiri ile kimyasal reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Alkoksisilan kısım ise kendi arasında ve zaman içerisinde hava neminin katkısı ile de kondanse olarak inorganik bir ağ yapısı oluşturmuştur. Kaplamanın sertliği bu kondanse inorganik yapı sayesinde geliştirilmiştir. Ayrıca, üretan akrilik oligomerinin (organik kaplama kısmı) yanı sıra yüksek derecede çapraz bağlanma ile daha yoğun organik ağ yapısı elde etmek için fonksiyonel reaktif akrilikler (TMPTA, HDDA) kullanılmıştır. Kaplama reçinesinin hazırlanmasının ardından organik kısım ile hibrit kaplama reçinesi bir aplikatör yardımıyla PMMA yüzeylerine ve teflon kalıba ayrı ayrı uygulanmıştır. Yüzeylerin UV konveyörden geçirilmesi ile kalem sertlik, pendulum sertlik, parlaklık, çapraz kesme, MEK ile ovma, taber aşınma, çekme, temas açısı testi gibi farklı fiziksel, mekanik ve DSC, SEM gibi karakterizasyon testleri yapılmıştır. FT-IR spektroskopisi ise kaplama reçinelerinin sentez ve sentez sonrası reaksiyon takibi için kullanılmıştır. Yapılan çeşitli testler sonucunda kaplamasız PMMA yüzeyinin sergilediği zayıf özellikleri organik ve hibrit kaplamaların uygulanması ile iyileştirilmiştir. Organik kaplama ile hibrit kaplama reçineleri kıyaslandığında ise; hibrit kaplamanın özelliklerinin daha üstün olduğu gözlemlenmiştir. Hibrit kaplamaların kendi arasında sergilediği yüzey özellikleri (adezyon, çizilme, aşınma, solvent direnci) ve morfolojik sonuçlara göre ise kaplama içerisinde bulunan yüzdece inorganikçe zengin kısım oranı önemli olduğu görülmüştür. Yapılan testlerde inorganikçe zengin kısım yüzdesinin arttıkça istenilen özelliklerden uzaklaşıldığı bu nedenle optimum bir inorganikçe zengin kısım yüzdesinin olması gerektiği sonucu elde edilmiş ve bu optimum değerin burada yapılan çalışmalar sonucunda %10 olduğu gözlemlenmiştir.

5. TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca deneysel çalışmalarım ve hizmet alımlarının sağlanması açısından destek ve yardımlarından dolayı Kempropol Kimyasal ve Polimer Maddeler San. Ve Tic. A.Ş Ar-ge Proje Yöneticisi Sn. Dr.Şebnem Camadanlı ve Kempropol Kimyasal ve Polimer Maddeler San. Ve Tic. A.Ş 'ye teşekkür ederim.

6. KAYNAKLAR

[1] Lee, S.H., Kim, H.G., Kim, S.S., (2010). Organic-inorganic hard coating layer formation onplastic substrate by UV curing process. Macromol. Res, 18, 40–46.

[2] Wouters, M.E.L., Wolfs, D.P., Van der Linde, M.C., Hovens, J.H.P., Tinnemans, A.H.A., (2004). Transparent UV curable antistatic hybrid coatings onpolycarbonate prepared by the so–gel method. Prog. Org. Coat,51, 312–320.

[3] Hayashi, T. (2008). Synthesis of novel UV-curable difunctionalthiourethane methacrylate and studies on organic–inorganic nanocompositehard coatings for high refractive index plastic lenses. Prog. Org. Coat, 62,274–284.

[4] Wen, J., Vasudevan, VJ., Wilkes, GL., (1995) Abrassion resistant inorganic/organic coating materials prepared by the sol-gel method.J. Sol-Gel Sci.Tecnology,5,115-126.

[5] Moon, J.H., Han, H.S., Shul, Y.G., Jang, D.H., Ro, M.D., Yun, D.S., (2007). A study on UV-curable coatings for HD-DVD: primer and top coats. Prog. Org. Coat, 59,106–114.

[6] Amerio, E., Fabbri, P., Malucelli, G., Messori, M., Sangermano, M., Taurino, R., (2008). Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. Prog. Org. Coat,62, 129–133.

[7] Mammeri, F., Bourhis, E.L., Rozesa, L., Sanchez, C., (2005). Mechanical properties ofhybrid organic–inorganic materials. J. Mater. Chem, 15,3787–3811.

[8] Khelifa, F., Druart, M.E., Habibi, Y., Rioboo, R., Olivier, M., Coninck, J.D., (2013). Effect of photo-crosslinking on the performance of silica nanoparticle-filledepoxidized acrylic copolymer coatings. J. Mater. Chem, 10,334–10344.

[9] Amerio, E., Fabbri, P., Malucelli, G., Messori, M., Sangermano, M. and Taurino, R., (2008). Scratch Resistance of Nano-Silica Reinforced Acrylic Coatings. Progress in Organic Coatings, 62, (2), 129-133

[10] Pişkin, E., (1987), Polimer Teknolojisine Giriş,2.baskı, H.Ü Yayınları, İstanbul

[11] Saçak, M., (2015), Polimer Kimyası,7.baskı, Gazi Yayınları, Ankara

[12] Baysal, B., (1981), Polimer Kimyası,1.baskı, ODTÜ Yayınları, Ankara

[13] Charles, A.H., Edward, M.P., (2003). Plastics Materials and Processes. in Concise Encyclopedia Wiley, 42–44.

[14] Van Krevelen, D.W., Nijenhuis, K. T., (2000). Properties of Polymers, Elsevier, 106, 322.

[15] Chang, L., Woo, E.M., (2010). Tacticity effects on glass transition and phase behavior in binary blends of poly (methylmethacrylate)s of three different configurations. Polymer Chemistry, 1(2), 198–202.

[16] Chuanfu, Chen., Xi Fu, R.C., (1995). Stereoregularity of poly (methyl methacrylate) obtained with chiralanionic initiator. Chinese Journal of Polymer Science, 13(1), 91–96.

[17] Ishitake, K., Satoh, K., Kamigaito, M., Okamoto, Y., (2012). From-syndiotactic-to-isotactic stereogradientmethacrylic polymers by RAFT copolymerization of methacrylic acid and its bulky ester. Polymer Chemistry, 3(7), 1750–1757

[18] Li, L., Li, B., Chen, J., Zhou, D., Xue, G., Liu, X., (2004). Glass transition and structural relaxation of nano-particle aggregates of atactic poly (methyl methacrylate) formed in microemulsions. Polymer, 45(8), 2813–2816

[19] Mark, J. (2007). Physical Properties of Polymers Handbook, 2nd ed., Springer, NY.

[20] Semen, J., Lando, J. B., (1969). The acid hydrolysis of isotactic and syndiotactic poly (methyl methacrylate). Macromolecules, 26, 570–575.

[21] Hench, L.L., West, J.K., (1990). The Sol-Gel Process. Chem. Rev, 90, 33-72.

[22] Mackenzıe, J.D., (2003). Sol-Gel Research Achievements Since 1981 and Prospects for the Future. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 23–27.

[23] Zelinski, B.J.J., Uhlmann, D.R., (1984). Gel Technology in Ceramics. J. Phys. Chem. Solids, 45,1069-1090.

[24] Brinker, C.F., Scherer, G.W., (1990). Sol-gel Science the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. Academic Press, 14, 908

[25] Schmıdt, H., Chemıstry Of Materıal Preparatıon By The Sol-Gel Process.Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988), 51-64

[26] Lev, O., (1995). Organically Modified Sol Gel Sensors. Analytical Chemistry,67,

220-300.

[27] Livage, J., (1997). Sol-gel Processes. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2, 132-138

[28] Young, S.K., (2002). Overview of sol-gel science and technology.Army Research Laboratory, ARL-TR-2650

[29] Jones, R. W., Fundamental Principles of Sol-gel Technology, The Institute of Metals,

[30] Dislich, H., (1989). Sol-Gel Science. Journal of Non-Crystalline Solids, 73 ,599-612.

[31] Uhlmann, D.R., (1997). The Future of Sol-Gel Science and Technology. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, 1083-1091.

[32] Mackenzie, J.D., (1988). Applications Of The Sol-Gel Process.Journal of Non-Crystalline Solids, 100, 162-168

[33] Klein, L.C., (1988). Sol-Gel Technology For Thin Films Fibers Preforms Electronics And Speciality Shapes,1st Edition, Noyes Publications, NJ, USA.

[34] Ebnesajja, d S., (2014), Surface Treatment of Materials For Adhesive Bonding, 2nd Edition, Elsevier Inc, Waltham, USA

[35] Sokol, A. A, (1998). UV-Curable Paints & Coatings A Pratical Application of Quantum Mechanics Metal Finishing. Elsevier Science Inc, 30–36

[36] Karabekir, Y., (2005). İleri Teknoloji İçeren Geniş Kullanım Amaçlı Çağdaş ve Çevre Dostu Bir Yöntem: UV Teknolojisi. Kimya Teknolojileri, 50-51

[37] Scmidle, C.S., (1978). Ultraviolet Curabe Flexible Coatings, Journal of Coated Fabrics, 5, 150-160

[38] Odian, G., (2004). Principles Polymerization, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New York

[39] Modjewski, R.J., (1999). UV Curing for Wood Applications, Radtech Report 45–48

[40] D. Imamoğlu T., (2001). Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrilat Oligomerlerin Fotoçapraz Bağlanması, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye,

15–38

[41] Küçükemen, Ç., (2006). Farklı Işık Kaynakları ve Yeni Polimerizasyon Teknikleri, Diyarbakır Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 5(1),40-45

[42] El-Ghayoury, A., Boukaftane, C., Ruiter, B., (2002). Dual-Cure Process: Towards Deformable Crosslinked Coatings. Macromol. Symp, 187 ,553–561

[43] Ruiter, B., El-Ghayoury, A., Hofmeimer, H., Schubert, U.S., Manea, M., (2006) Two Step Curing Process for Coating Application, Progress in Organic Coatings,55,154-159

[44] http://www.sensadyne.com/importance-of-surface-tension (2012).

[45] Lawrence, C., (2011). Coating Plastics Some Important Concepts from a Formulators Perspective.Van Technologies Inc.

[46] Lahri, J., Tuominen, M., (2007). The Effects of Corona and Flame Treatment: Part Coated Packaging Board, European Place Conferance, 14-16 May, Athens, Greece

[47] Güngör, A., (1987). UV Işınları ile Sertleşebilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması

Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[48] Karahan, A., Demir, A., Özdogan, E., Öktem, T., Seventekin, N., (2009). Tekstil Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler.Tekstil ve Dergisi, 6, 250.

ÖZGEÇMİŞ

RÜYA SOYSEVER

Feneryolu Mah. No:3/7 Kadıköy/İSTANBUL

soyseveruya@gmail.com



KİŞİSEL BİLGİLER:

Uyruğum : T.C.

Doğum Yerim: İzmir

Doğum Tarihim: 18/07/1992

Medeni Durumum: Bekar

EĞİTİM:

- 2017-2020 Marmara Üniversitesi / Polimer Bilimi ve Teknolojisi (Tezli Y.L.)
- 2011-2017 Yeditepe Üniversitesi / Kimya Mühendisliği

PROFESYONEL İŞ HAYATI:

•**2020-Halen**: Haver İlaç A.Ş – Ruhsatlandırma Uzman Yardımcısı

•**2018-2020:** Kempropol Kimyasal ve Polimer Maddeler San. Ve Tic. A.Ş – Ar-Ge Mühendisi