T.C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN BOR/FLOR/SİLİSYUM İÇEREN HİBRİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KAPLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Bihter ZEYTUNCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN

Yrd.Doç. Dr. M.Vezir KAHRAMAN

EŞ DANIŞMAN
Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

İSTANBUL 2010

T.C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN BOR/FLOR/SİLİSYUM İÇEREN HİBRİT KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KAPLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Bihter ZEYTUNCU

(141102620060053)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN

Yrd.Doç. Dr. M.Vezir KAHRAMAN

EŞ DANIŞMAN
Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

İSTANBUL 2010

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu birikimler, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanlarım Marmara Üniversitesi'nden sayın hocam Yrd. Doç. Dr. M.Vezir KAHRAMAN'a, İstanbul Teknik Üniversitesi'nden sayın hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e, bu tezin tamamlanmasında gösterdiği ilgiden dolayı Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR ve Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a;

Çalışmalarımda bana yardımcı olan M.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Yusuf MÜLAZİM, R.Deniz TOKER ve Ar.Gör.Emrah ÇAKMAKÇI arkadaşlarıma;

Her zaman bana yardım eden ve desteğini esirgemeyen Uz.Mehmet Hakan MORCALI'ya;

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Herşeye rağmen bugünlere gelebildiğim için gururluyum.

Ocak-2010 **Bihter ZEYTUNCU**

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO:

ÖNSÖZ.....I

İÇİNDEKİLER.....II

ÖZET.....VII

ABSTRACT.....VIII

SEMBOL LİSTESİ.....IX

KISALTMALAR.....X

ŞEKİL LİSTESİ.....XI

TABLO LİSTESİ.....XIII

BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ……...……...…… 1

I.1. GİRİŞ……...….....……...1

I.2. AMAÇ……3

BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER…….....……...……...4

II.1.POLİKARBONATLAR…….....4

II.1.1.PolikarbonatınÖzellikleri……...……5

II.1.1.1. Fiziksel Özellikleri…….....5

II.1.1.2. Mekanik Özellikleri……6

II.1.1.3. Isıl Özellikleri…….....7

II.1.1.4. OptikÖzellikleri…….....8

II.1.1.5. Kimyasallara Karşı Dayanım……..9

II.1.1.6. Geçirgenlik Özelliği……..10

II.1.2. Polikarbonatın Kullanım Alanları……10

II.2. BOR…….....13
II.2.1. Borun Kullanım Alanları……...……...13
II.2.1.1. Yanmayı Geciktirici Maddelerde Kullanımları…….14
II.2.1.2. Nükleer Uygulamalar……14
II.2.1.3. Sağlık Sektörü…….....14
II.2.1.4. Plastiklerde…….....14
II.2.1.5. Tekstil Sektöründe…….....15
II.2.1.6. Borun Diğer Kullanım Alanları…….15
II.2.2. Bor İçeren Kaplama Alanları……15
II.2.2.1. Ultra-Sert Bor İçeren Koruyucu Kaplamalar……15
II.3. FLOR İÇEREN KAPLAMALAR……..16
II.3.1. Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları……...18
II.4. SOL-JEL YÖNTEMİ……...……..18
II.4.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri……..19
II.4.2. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları……20
II.4.3. Sol-Jel Sistemleri…….....21
II.4.3.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler…….....21
II.4.3.2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler…….....22
II.4.4. Sol-Jel Kaplama Prosesi…….....25
II.5. HİBRİT KAPLAMALAR……...……....26
II.5.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Kaplamalar……...28
II.5.1.1. İnorganik-Organik Polimerler……..28
II.5.1.2. Organik-İnorganik Polimerler ……29
II.5.2. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri.....30
II.5.3. Hibrit Malzemelerin Avantajları.....31
II.5.4. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları.....31
II.6. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ.....32
II.6.1. Elektromanyetik Işınlar.....32
II.6.2. Işık Absorbsiyonu.....33
II.6.3. Absorbsiyon Sonrası Oluşan Elektronik Geçişler.....34
II.7. IŞIK ETKİSİYLE MEYDANA GELEN POLİMERİZASYON.....36
II.7.1. Fotokimyasal Polikondenzasyon.....36
II.7.2. Fotokimyasal Katılma Polimerizasyonu.....37
II.7.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....37

II.8. UV IŞINLARIYLA HAZIRLANAN KAPLAMALAR.....39
II.8.1. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Bileşenleri.....40
II.8.1.1. Fotobaşlatıcılar.....40
II.8.1.2. Reaktif Oligomerler.....42
II.8.1.3. Reaktif Seyrelticiler.....45
II.8.2. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Avantajları.....46
II.8.3. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Sorunları.....47
II.8.4. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Kullanım Alanları.....47
II.9. KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU…….48
II.9.1. Kaplama Öncesi Yüzeye Uygulanan Korona İşlemi……48
II.9.2. Korona Prensibi……49
II.9.3. Filmle Kaplanmış Yüzeylere Yapılan Testler.....51
II.9.3.1. Parlaklık Testi.....51
II.9.3.2. Yapışma Testi.....51
II.9.3.3. Kalem Sertliği(Pencil Hardness).....52
II.9.3.4. Kimyasallara Karşı Dayanım.....52
II.9.3.5. Kaplama Yüzeyine Metil Etil Keton Ovma Testi.....52
II.9.3.6. Sarkaç Sertliği (Pendulum Hardness).....52
II.9.3.7. Taber Aşınma Testi.....52
II.9.3.8. Kirlenme Testi.....53
II.9.3.7. Işık Geçirgenlik Testi.....53
II.9.4. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler.....54
II.9.4.1. Çekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi).....54
II.9.4.2. Yanmazlık Testi (Limiting Oxygen Index).....56
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR……...58
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER……...58
III.2 KULLANILAN MALZEMELER.....61
III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER.....62
III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....65
III.4.1. Borat Esteri Sentezi……65
III.4.2. Susuz Ortamda Sol-jel Karışımının Hazırlanması……..66
III.4.3. Hibrit Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması……66

III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI.....68
III.5.1. Polikarbonat Test Plakalarının Yüzeylerinin Korona Edilmesi.....68
III.5.2. Polikarbonat Üzerine Uygulanan Formülasyonların Hazırlanması.....68
III.5.2.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler.....69
III.5.3. Serbest Filmlerin Hazırlanması.....70
III.5.4. Serbest Filmlere Uygulanan Testler.....70
III.5.5. Antibakteriyel Testler.....71
BÖLÜM IV SONUÇLAR.....72
IV.1. HİBRİR KAPALAMA FORMÜLASYONLARIN KARAKTERİZASYONU.....72
IV.1.1. Borat Esteri Sentezi ve Karakterizasyonu.....72
IV.1.2. Hibrit Kaplama Formülasyonlarının Karakterizasyonu.....76
IV.2. ÇİFT BAĞLARIN DÖNÜŞÜMÜNÜN GERÇEK ZAMANLI INFRARED ANALİZİ (RT-IR) ile İNCELENMESİ.....77
IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU.....79
IV.3.1. Sertlik Testi.....79
IV.3.2. Kalem Sertlik Testi.....81
IV.3.3. Yapışma Testi.....81
IV.3.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi.....82
IV.3.5. Kimyasallara Karşı Dayanım Testi.....83
IV.3.6. Kirlenme Testi.....84
IV.3.7. Taber Aşınma Testi.....84
IV.3.8. Işık Geçirgenlik Testi (Şeffaflık).....86
IV.3.9. Parlaklık Testi.....87
IV.3.10. Temas Açısı (Contact Angle) Testi.....89
IV.3.11. Antibakteriyel Testler.....91
IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU.....92
IV.4.1. Jel İçeriği.....92
IV.4.2. Yanmazlık Testi (LOI).....93

IV.4.3. Si-NMR Analizi.....95
IV.4.4. Germe-Gerilme Test Sonuçları.....95
IV.4.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....96
IV.4.6. SEM Analizi.....99
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME ……...104
KAYNAKLAR.....108
EKLER……....117
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN BOR/FLOR/SİLİSYUM İÇEREN HİBRİT KAPLAMA MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KAPLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Sol-jel, organik-inorganik hibrit esaslı kaplama malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Organik-inorganik hibrit malzemeler, organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, inorganik malzemenin; yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikler gibi avantajları birleştirir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen hibrit malzemelerin UV ışınlarıyla sertleştirilmesiyle elde edilen kaplamalar düşük maliyet, hızlı sertleşme, düşük viskozite ve uzun raf ömrüne sahiptir. UV ile sertleşebilen hibrit kaplamalar çevreye karşı duyarlı, iyi yapışma, sertlik, iyi mekanik ve kimyasal özelliklere sahiptir.

Bu çalışmada, UV ışınlarıyla sertleşebilen aşınmaya dayanımlı ve yanma geciktirici, kir tutmayan ve antibakteriyel kaplamaların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle, ilk aşamada; fenilboronik asit ve polietilenglikol monoaktilat reaksiyonu ile borat esteri sentezlenmiştir. Daha sonra çeşitli bor/flor/silisyum konsantrasyonlarına sahip hibrit kaplamalar hazırlanmıştır. Hazırlanan formülasyonlar polikarbonat plakalara kaplanarak, UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Ayrıca formülasyonlar Teflon® kalıplara dökülerek serbest filmler hazırlanmıştır. Borun kaplamaya antibakteriyel özellik katıp katmadığının incelenmesi için test plakaları hazırlanmıştır.

Hazırlanan kaplanmış plakalara; çizilme, sertlik, aşınma, parlaklık, kimyasallara karşı dayanım, kir tutmama ve temas açısı testleri yapılmıştır. Serbest filmlerden, SEM, gerilme-şekil değiştirme, jel tayini, termal gravimetrik analiz (TGA) ve LOI tesleri yapılmıştır. Ayrıca hazırlanan kaplamalar üzerinde Gram-negative *Escherichia coli* bakterisinin davranışı incelenmiştir.

Ocak, 2010 **Bihter ZEYTUNCU**

ABSTRACT

PREPARATION OF UV CURABLE BORON/FLOUR/SILICON CONTAINING HYBRID COATING MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR COATING PERFORMANCE

Sol-gel is widely used method for the preparation of organic-inorganic hybrid based coating materials. Organic-inorganic hybrid materials combine the advantages of either elasticity, impact resistance of organic polymers and the high mechanical strength, chemical resistance, thermal stability, optical qualities of the inorganic materials. The UV curable hybrid coatings prepared by sol-gel method, have low cost, fast curing, low viscosity and long time duration. The UV curable hybrid coating materials have good adhesive, hardness, good mechanical and chemical properties, which are sensitive to the environment.

The aim of this study was to prepare abrasion and flame resistant UV-curable coatings having easily cleaned surface and antimicrobial properties. Therefore, in the first stage; borat ester was synthesized by the reaction of phenylboronic acid and polyethyleneglycol monoacrylate. Then, hybrid coatings having various concentrations of boron/flour/silicon were prepared. The hybrid coating formulations were applied on to Polycarbonate panels and hardened by UV irradiation. In addition, the free films were prepared by pouring the formulations into a Teflon® mold. To investigate the antimicrobial effect of the coating, the testing panels were prepared.

Coated panels have been subjected to scratch, hardness, gloss, chemical resistance, anti-stain and contact angle. SEM, tensile test, ATR-FTIR, gel content, thermal gravimetric analysis (TGA) and the test of LOI were made. The growth of Gram-negative *Escherichia coli* bacteria on the prepared plates was examined.

January, 2010 **Bihter ZEYTUNCU**

SEMBOL LİSTESİ

A_0 : Orijinal Alanı

A_0^* : Başlangıç Absorbans Değeri

A_1 : Kopma Anındaki Kesit Alanı

A_t : t Anındaki Absorbans Değeri

c : Işık Hızını, (2,997925 x 108 $m.s^{-1}$)

ε : Molar Absorbsiyon Katsayısı

ε_L : L Noktasındaki Uzama

ε_1 : Germe ile Şekil Değiştirme

F : Germe Kuvveti

F_1 : Kopma Anındaki Kuvvet

h : Planck Sabiti, (6,62620 x 10-34 ls)

hυ : Işık Enerjisi

I : Başlatıcı

ISC : Sistem Arası Geçiş

L : Uzama

M : Monomer

n : Kırılma indeksi

nm : Nanometre

P : Polimerizasyon

R : Radikal

S_o : Uyarılmamış Singlet (Temel Hal)

S_1 : Uyarılmış Singlet

$T_ı$: Triplet Durumu

υ : Işığın Frekansını, (s-ı)

λ : Dalga Boyu (A°, nm veya cm)

υ' : Dalga Sayısını (cm^{-1})

σ : Kopma Dayanıklılığı

σ_L : L noktasındaki Gerilme

KISALTMALAR

ATR-FTIR : Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared
BNCT : Boron Neutron Capture Therapy
B_2O_3 : Borik Anhidrit
ED : Elektron Demeti
FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
Geniosil GF-31 : Metakriloksi Propil Trimetoksi Silan
H_3BO_3 : Borik Asit
IOP : İnorganik- Organik Polimerler
IR : Infrared (kızılötesi)
Irgacure 184 : 1-Hidroksi Siklohekzil Fenil Keton
LOI : Limiting Oxygen Index
MEK : Metil Etil Keton
OIP : Organik- İnorganik Polimerler
ORMOCER : Organik Modifiye Seramikler
ORMOSIL : Modifiye Edilmiş Silikat Kaplamalar
PMMA : Polimetil Metakrilat
SEM : Scanning Elektron Microscopy
TGA : Termal Gravimetrik Analiz Cihazı
TEOS : Tetraetoksi Silan
TMOS : Tetrametoksi Silan
TPGDA : Tripropilen Glikol Diakrilat
UV : Mor ve Ötesi
RT-IR : Gerçek Zamanlı İnfrared

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO:

Şekil II.1. PC ile Diğer Katı Plastiklerin Darbe Dayanımının Karşılaştırılması……..6
Şekil II.2. Borun Kristal Yapısı ……13
Şekil-II.3. Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü……...19
Şekil-II.4. Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü.....20
Şekil-II.5. Sol ve Jel Oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları.....22
Şekil II.6. Jelleşme Sırasındaki Oluşan Mekanizmalar……..24
Şekil II.7. Hibrit Polimerlerin Başlangıç Maddeleri……..27
Şekil II.8. Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan İnorganik İskeleti ……28
Şekil-II.9. Hibrid Malzemelerin Organik Kısmının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması……...29
Şekil II.10. Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Mekanizması.....30
Şekil II.11. Elektromanyetik Spektrum.....33
Şekil II.12. Jablonski Diagramı.....34
Şekil II.13. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi.....39
Şekil.II.14. Korona İşlem Mekanizması.....50
Şekil.II.15. Korona Cihazı……..50
Şekil II.16. Çapraz Kesme (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri.....51
Şekil.II.17. Bazı Polimerlerin % LOI Grafiği……57
Şekil.II.18. Polimerlerin Yanmazlık Ölçüm Cihazı……...57
Şekil III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp.....64
Şekil IV.1. Reaksiyonun 30 Dakika Sonra Çekilen FT-IR Spektrumu……..73
Şekil IV.2. Reaksiyonun 1 Saat Sonra Çekilen FT-IR Spektrumu ……73

Şekil IV.3. Reaksiyonun Tamamlandıktan Sonra Çekilen FT-IR Spektrumu.....74
Şekil IV.4. Borat Esteri, PBA ve PEGMA nın Kıyaslamalı FT-IR Spektrumu ……74
Şekil IV.5. Borat Esterinin ^{1}H-NMR Spektrumu……..75
Şekil IV.6. Susuz Ortamda Hazırlanmış Olan Formülasyonun FT-IR Spektrumu…76
Şekil IV.7. Bor ve Silisyum İçeren Formülasyonların Çift Bağ Dönüşüm Profili….78
Şekil IV.8 . Bor, Silisyum ve Flor İçeren Formülasyonların Çift Bağ Dönüşüm Profili……...78
Şekil IV.9. Hibrid Kaplama Formülasyonlarının Sarkaç Sertlik Grafiği……..80
Şekil IV.10. Polikarbonat Levhaların Taber Aşınma Testi Grafiği……..85
Şekil IV.11. Kaplanmış Polikarbonat Levhaların Işık Geçirgenlik Grafiği ……..87
Şekil IV.12. Kaplanmış Polikarbonat Levhaların 60° deki Parlaklık Grafikleri……88
Şekil IV.13. Polikarbonat Yüzeylerde Su İle Ölçülen Temas Açısı Görüntüleri……..90
Şekil IV.14. Polikarbonat Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümlerinin Grafiği……...90
Şekil IV.15. Serbest Filmlerde Yanmazlık Testi Görüntüleri ……....93
Şekil IV.16. Serbest Filmlerde Yanmazlık Testi Görüntüleri……94
Şekil IV.17. Formülasyon BS3 İçin Katı Hal Si-NMR Spektrumu ……....95
Şekil IV.18. Hava Atmosferindeki Kaplamalara Ait Serbest Filmlerin TGA Grafikleri……98
Şekil IV.19. C0 Örneğinin EDS Analizi Sonucu……..99
Şekil IV.20. C0 Örneğinin 1000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü ……...99
Şekil IV.21. BS3 Örneğinin EDS Analizi……100
Şekil IV.22. BS3 Örneğinin 10000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü……100
Şekil IV.23. BSF3 Örneğinin EDS Analizi……..101
Şekil IV.24. BSF3 Örneğinin 40000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü……102
Şekil IV.25 BSF3 Örneğinin 40000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü (Partikül Boyutu Analizi)……..……..103

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo II.1. Polikarbonatın Fiziksel Özellikleri ……..6
Tablo II.2 Polikarbonatın Mekanik Özellikleri……7
Tablo II.3 Polikarbonatın Isıl Özellikleri…….8
Tablo II.4 Polikarbonatın Gaz Geçirgenliği……..10
Tablo-II.5: UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri……...40
Tablo.II.6. Bazı Polimerlerin LOI Değerleri…….56
TabloIII.1. Organik-İnorganik Hibrit Kaplama Malzemelerinin Formülasyonları.....67
Tablo III.2. Formülasyonların B, Si , F İçerikleri …….68
Tablo IV.1. Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri 79
Tablo IV.2. Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri.....81
Tablo IV.3. Hibrit Malzeme İle Kaplı Polikarbonat Levhaların Yapışma Test Sonuçları……82
Tablo IV.4. Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Polikarbonat Levhalarda Solvent Direnci Test Sonuçları …….83
Tablo IV.5. Hibrid Kaplamaların Kimyasal Dayanımı.....83
Tablo IV.6. Hibrid Kaplamaların Kir Testi Sonuçları ……..84
Tablo IV.7. Kaplamaların Taber Aşınma Değerleri ……85
Tablo IV.8. Kaplamaların Işık Geçirgenlik Değerleri ……86
Tablo IV.9. Polikarbonat Kaplamaların Parlaklık Ölçümleri……...88
Tablo IV.10. Polikarbonat Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri ……89
Tablo IV.11. CO, BS3 ve BSF3 Formülasyonlarının Antibakteriyal Analiz Sonuçları ……91

Tablo IV.12. Farklı Kompozisyonlarda Hazırlanan Serbest Filmlerin % Jel İçeriği Sonuçları……..92
Tablo IV.13. Serbest Filmlerin % LOI Değerleri.....93

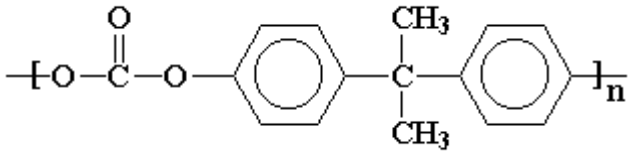
Tablo-IV.14. Germe-Gerilme Test Sonuçları ……96
Tablo IV.15. Serbest Filmlerin Hava Atmosferindeki TGA Analiz Sonuçları……..97

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

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



(I.I)

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

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

Sol-jel tekniği ile hibrit malzemelerin hazırlanmasında inorganik bileşen olarak kullanılan Si, Ti, Al, Zr, B gibi metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon

reaksiyonları sonucunda camsı ağ yapı oluşturulur. Organik kısım bahsedilen camsı ağ yapı ile termal veya fotopolimerizasyon teknikleri ile polimerleştirilerek aralarında kimyasal bağlanma sağlanır.

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

UV ışınlarıyla sertleşen kaplamaların üç temel bileşeni olup bunlar; reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılardır. Bu çalışmada reaktif oligomer olarak epoksi akrilat kullanılmıştır. Epoksi akrilatlar, yüksek kimyasal dirence, kuvvetli yapışma özelliğine, aşınmaya, hava koşullarına karşı yüksek dayanıma sahiptirler. Bu gibi özelliklerinden dolayı UV ışınları ile kolayca reaksiyona girmektedirler. Sertleşme esnasında hiçbir şekilde uçucu bileşen içermediği için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak da bilinirler.

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

I.2. AMAÇ

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

Bu çalışmaların ışığı altında, kaplanan polikarbonatın ekonomik kullanım süresi ve performansının artacağı tahmin edilmektedir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1.POLİKARBONATLAR

Polikarbonatlar tekrarlanan birim olarak karbonat grupları içeren yüksek molekül ağırlıklı polyesterlerdir. Bu grubun en önemli üyesi 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan polikarbonattır ve Bisfenol A polikarbonat olarak da bilinmektedir [1,2].

Bisfenol A polikarbonat çok dayanıklı bir malzemedir. Polikarbonatların karakteristikleri polimetilmetakrilata (PMMA; akrilik) oldukça benzer, fakat polikarbonat daha güçlü ve daha pahalıdır. Ayrıca bu polimerler oldukça şeffaf ve ışığı geçiren bir yapıdadır. Birçok cam türünden daha iyi ışık geçirgenlik karakteristiğine sahiptir [3].

Polikarbonat ilk kez Einbain tarafından 1898 yılında sentezlenmiştir. Carothers ve Natta 1930 yılında alifatik polikarbonatları içeren yüksek molekül ağırlıklı polikondensatları incelemişlerdir [4]. Ancak bu alifatik polikarbonatlar bağıl olarak düşük erime ve yumuşama sıcaklıkları nedeniyle mühendislik reçinesi olarak kullanılamamışlardır. Bisfenol A'dan plastik özelliklere sahip aromatik polikarbonat 1953 yılında Bayer Laboratuarları'nda Dr.Heran Schnell tarafından sentezlenmiştir. Bu polimerin sentezi aynı yıllarda General Electric Laboratuarları'nda çalışan Dr.Daniel Fox tarafından da gerçekleştirildi [5]. Her iki çalışmada da temel çıkış maddesi olarak bisfenol A kullanılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda diğer bisfenoller de kullanılmış, fakat hiçbiri bisfenol A ile hazırlanan malzemenin sahip olduğu üstün özelliklere ulaşamamıştır.

İlk olarak bisfenol A polikarbonat Avrupa'da Bayer, ABD'de General Electric tarafından 1957 yılında satışa sunulmuştur.1970'den sonra her iki şirket uluslar arası aktivitelerini genişletmişlerdir. Polikarbonat üretici firmalar arasında Japonların da katılmasıyla bu alanda rekabet daha da hızlanmıştır.

II.1.1.Polikarbonatın Özellikleri

Günümüzde mühendislik malzemesi olarak önem kazanan polikarbonatlar genellikle bisfenol A esaslıdır [6]. Ticari polikarbonatlar arasındaki temel farklılık, molekül ağırlıkları ve içerdikleri katkı maddeleridir. Boyutsal kararlılık, yanma dayanımı, yüksek ısıl bozunma sıcaklığı, iyi elektriksel özellikleri, yüksek darbe dayanımı ve geniş bir sıcaklık aralığında özelliklerini koruyabilmesi gibi önemli ve yararlı özelliklerinden dolayı polikarbonat yaygın bir şekilde kullanılan amorf termoplastik polimeridir [7]. Ayrıca hafif, şeffaf, ekonomik olması ve kolay işlenebilmesi gibi özelliklere de sahiptirler [8]. Bu üstün özelliklerinden dolayı polikarbonat yüksek performanslı malzeme sınıfına girmekte olup yüksek darbe dayanımı ve nem/UV ışınlarına dayanıklılığı nedeniyle otomotiv, uzay ve havacılık sektöründe; şeffaf ve kolat steril edilebilir olmasından dolayı tıbbi ekipmanlarda ve gıda sektöründe oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [9]. Fakat yumuşak polimerik yüzeyinin kolayca çizilmesinden/aşınmasından ve çeşitli kimyasallara maruz kaldığında çatlamaya karşı yüksek çentik hassasiyetine sahip olmasından dolayı bazı uygulamalarda kullanımı sınırlıdır [10,11]. Ancak polikarbonat yüzeylerin sert ve şeffaf bir koruyucu kaplamayla kaplanması durumunda bu sınırlamaların üstesinden gelinebilir [12,13]. Bu kaplama, yüzeyi hem aşınmaya dayanıklı bir hale getirecektir hem de foto-oksidasyondan korumak için UV ışınlarını absorbe edici bir tabaka görevi görecektir. Böylece yüzeye uygulanan kaplama polikarbonatın ömrünü arttırmayla birlikte performansını da arttıracaktır [14].

II.1.1.1.Fiziksel Özellikler

Polikarbonat hava, saf oksijen, oksitleyici ajanlar ve ozona karşı camsı geçiş sıcaklığı civarında (150 ^{o}C) bile yüksek direnç gösterir. Kalıplanmış parçaların boyutsal kararlılığına ve özelliklerine nemin etkisi çok azdır. Polikarbonatın fiziksel özellikleri Tablo II.1'de verilmiştir [15].

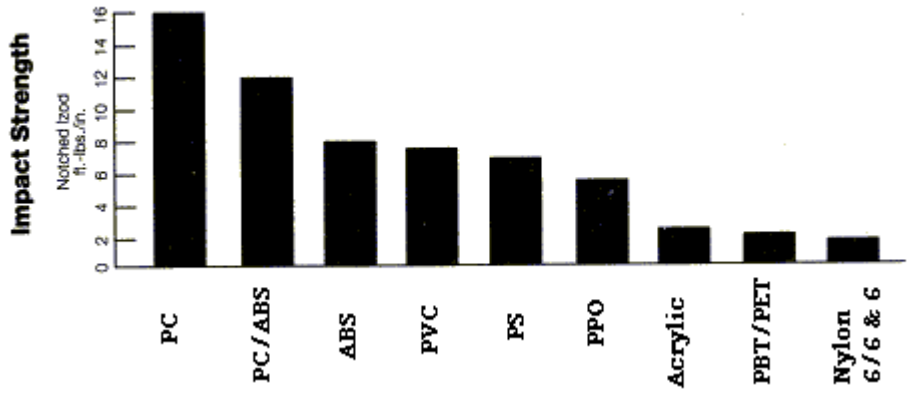
TabloII.1 Polikarbonatın Fiziksel Özellikleri

Fiziksel Özellikler	
Yoğunluk	1,20 g/cm^3
Kırılma İndeksi (n)	1,582-1,586
Denge-Su Absorpsiyonu	% 0,16-0,35
Su Absorpsiyonu- 24 saat	% 0,1

II.1.1.2.Mekanik Özellikler

Polikarbonatlar dayanıklı, sert, tok, şeffaf mühendislik termoplastikleridirler.150 ^{o}C'ye kadar rijitliği ve -20 ^{o}C'ye kadar tokluğu devam eder. Polikarbonatlar amorftur, böylece mükemmel melanik özellikler gösterirler. Normal sıcaklıkların üzerinde ve altında çok geniş sıcaklık limitleri içinde mekanik dayanımını korur [16]. Termal olarak 135 ^{o}C'ye kadar dirençlidir.

Polikarbonatların boyutsal kararlılığı ve darbe dayanımı çok yüksektir. Darbe dayanımı parça kalınlığına bağlıdır ve parça kalınlığı arttıkça darbe dayanımı azalmakta, ancak 6,5 mm kalınlıktaki dahi hala yüksek kalmaktadır. Aşağıdaki diagram polikarbonat ile diğer katı plastiklerin darbe dayanımını karşılaştırmaktadır [17].



Şekil II.1 PC ile Diğer Katı Plastiklerin Darbe Dayanımının Karşılaştırılması

Polikarbonatın mekanik özellikleri Tablo II.2'de verilmiştir. Polikarbonatlar çevre koşullarında hemen hemen hiç nem absorbe etmezler.[18] Dolayısıyla pratik uygulamada mekanik özellikleri nemden etkilenmez. Ancak işleme sırasında yüksek sıcaklıklarda nem, polikarbonat degredasyonuna yol açabilir. Bu yüzden polikarbonat granüller tamamen kurutulduktan sonra işlenmelidir.

Tablo II.2 Polikarbonatın Mekanik Özellikleri

Mekanik Özellikler	
Young Modülü (E)	2400 N/mm^2
Çekme Gerilmesi ($\sigma_ç$)	70-80 N/mm^2
Basma Gerilmesi (σ_b)	75 N/ mm^2
Kopma Uzaması (ε)	% 100-130
Poisson Oranı	0,37
Rockwell Sertliği	M70, R118
İzod Darbe Dayanımı	60-80 kJ/m^2
Çntik Darbe Dayanımı	20-35 kJ/m^2
Aşınma Dayanımı	10-15 mg/1000 tur
Sürtünme Katsayısı	0,31

II.1.1.3.Isıl Özellikler

Polikarbonatın ısıl özellikleri Tablo II.3'de verilmiştir. Polikarbonat 148 ^oC civarında elastik bir malzemeye dönüşür.150-155 ^oC civarında ihmal edilebilir düzeyde plastik akma gösterdiği için polimer malzemenin geometrisinde herhangi bir değişiklik olmaksızın uzun süreli yaşlandırma çalışmaları yapılabilir.220 ^oC'de ise polikarbonat akmaya başlar. Bu değer polikarbonat için erime sıcaklığı olarak tanımlanır. Bu sıcaklık eriyik viskozitesini karakterize ettiği için diğer termoplastiklerin erime noktaları ile karşılaştırılması uygun değildir. Polikarbonat, yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellik özelliklere sahiptir. Polikarbonatın çok

amaçlı kullanılmasının en önemli nedeni 145 ^{o}C sıcaklık değerine kadar performansını korumasıdır. Polikarbonatın ticari başarısının önemli nedenlerinden biri de ısıl bozunma sıcaklığının yüksek olmasıdır.

Şeffaf ve yanmaya dayanıklı olan bu polimerik malzeme, üstün elektriksel özellikler gösterir. Bu üstün özellikleri nedeniyle polikarbonatlar -100 ile 150 ^{o}C sıcaklık bölgesinde sorunsuz olarak kullanılırlar.

Tablo II.3 Polikarbonatın Isıl Özellikleri

Isıl Özellikler	
Erime Sıcaklığı (T_m)	220 ^{o}C
Camsı Geçiş sıcaklığı (T_g)	150 ^{o}C
Maksimum Çalışma Sıcaklığı	145 ^{o}C
Minimum Çalışma Sıcaklığı	-135 ^{o}C
LineerTermalUzamaKatsayısı	65x10^{-6}/K
Özgül Isı Kapasitesi (c)	1,2-1,3 kJ/kg·K
Termal İletkenlik (k) 23 ^{o}C	0,19-0,22 W/(m·K)
Isı Transfer Katsayısı (h)	0,21 W/(m^{2}·K)

II.1.1.4. Optik Özellikler

Optik teknolojisi, optik uygulamaların gelişmesi için kullanılacak malzemelerle ilgili önemli bir ilerleme kaydetmiştir. Polikarbonat, şeffaf ve optik özelliklerinin iyi olmasından dolayı optik uygulamalarda önemli bir yere sahiptir.[19] Polikarbonat, 275nm dalga boyuna kadar UV-bölgede ışınları tamamen absorplar, 400nm'nin üzerindeki görünür bölgede ışık geçirgenliği % 90 civarındadır. Polikarbonatın 550nm'de ölçülen indeksi 1,582-1,586 arasında olup malzemenin viskozitesine bağlıdır.

II.1.1.5.Kimyasallara Karşı Dayanım

Polikarbonatın yüksek dayanıklılığa sahip olmamasının temel nedeni, düşük sıcaklıklarda bile gözlenen moleküler gevşemedir. Polimer zincirine yabancı moleküllerin bağlanması, malzemenin gevşeme yeteneğini ve dolayısıyla dayanıklılık davranışını etkiler.

Polikarbonatın bazı kimyasallara karşı dayanımının düşük olduğu veya dirençsiz olduğu ve bu kimyasalların da polikarbonatın fiziksel özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir. Genellikle asit, yağ ve gres yağı tarafından etkilenmezler, ancak $65^{o}C$ suda devamlı tutulduğunda kısmen gevrekleşirler. Klorlanmış hidrokarbonlarda ise çözünürler; ester, keton ve aromatik çözücülere karşı da hassastırlar. Polikarbonatın ksilene maruz kalması ise malzemenin görünümünde ve mekanik özelliklerinde plastizasyon ve opaklık gibi değişimlere neden olur.[20] Bunların yanısıra kimyasal dayanımı iyi olan polikarbonatlar da vardır.

Polikarbonatın bazı çözücülerden etkilenmesi, gerilme çatlamasına sebep olur [21]. Organik çözücüler ve buharları, normal üst gerilme limiti altında bile çatlamalar yapabileceği için yük altındaki polikarbonatların organik çözücüler ve buharlarından uzak tutulmaları gerekir. Yüzeylere uygun bir kaplama yapılması durumunda polikarbonatlar kimyasal etkilerden korunabilir.

II.1.1.6.Geçirgenlik Özelliği

Polikarbonat, gazlara ve su buharına karşı geçirgen özellik gösterir.[22] Polikarbonatın su buharı geçirgenliği, film kalınlığına bağlıdır. Çeşitli gazlar için geçirgenlik değerleri Tablo II.4'de verilmiştir.

Tablo II.4 Polikarbonatın Gaz Geçirgenliği

Gaz Geçirgenliği	
Gaz	Geçirgenlik $(cm^3)/m^2$.gün.bar
Argon	520
Azot	190
Bütan	10
Bütilen	20
Etan	30
Etilen	60
Etilenoksit	5000
Helyum	7200
Hidrojen	7800
Hidrojensülfit	120
Metan	190
Karbondioksit	6700
Kükürtdioksit	6200
Oksijen	1100
Propan	□ 10

II.1.2.Polikarbonatın Kullanım Alanları

Polikarbonatlar üstün özellikleri ve uygulama alanlarına bağlı olarak istenilen özelliklerde hazırlanabilmeleri nedeniyle hemen hemen bütün endüstrilerde geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

Polikarbonatlar elektriksel yalıtım özellikleri, yanmazlık, yüksek ısıl bozunma sıcaklıkları ve çarpma dirençleri, şeffalık ve boyutsal kararlılıkları nedeniyle elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yüksek dielektrik dayanımı ve hacim direncinden dolayı elektriksel uygulamalar için mükemmel bir malzeme olan polikarbonat, aynı zamanda elektronik cihazların kutularının yapımında koruma amaçlı kullanılmaktadır.[23] Ayrıca yine koruma amaçlı olarak yüksek voltaj prizlerinde, lamba tutuculardа, sokak lambalarında, eletrik dağıtım kutularında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Polikarbonat, film ve slayt projektörlerinde metal kaplamaların yerini almıştır. Cam fiber destekli polikarbonat iyi yalıtım ve yanmazlık özellikleri, aşınma direnci ve boyutsal kararlılığı nedeniyle kredi ve kimlik kartları okuyucularında kullanılmaktadır.

Yüksek şeffaflık, ısıl kararlılık ve rekabet edebilir maliyetleri nedeniyle polikarbonat, şeffaf plakaların hazırlanmasında ideal bir malzemedir. Cam ve polimetilmetakrilatın çizilme dirençlerinin polikarbonattan yüksek olmasına karşın polikarbonat yüksek kırılma direnci açısından bu malzemelerden üstündür. Polikarbonat plakalar büyük çatılarda, okul ve benzer binalarda, güvenli olması gereken binalarda (gökdelenler vb.) camın yerini almıştır.

Polikarbonatlar yüksek çarpma direnci, ısıl bozunma sıcaklığı ve nem/UV kararlılığı nedeniyle taşımacılık ve ulaşım sektöründe reflektör, otomobil arka ve fren lambalarının muhafazası, motosiklet cam siperi, otomobillerde havalandırma ve soğutma kafesi, iç aydınlatma aksamı, elektrik dağıtım sistemi muhafazası, silecek destekleri, otomobil sigortaları, uçak yapımında iç aksamda ve trafik sinyallerinin üretiminde kullanılmaktadır. Polikarbonat karışımlar (ABS, polyester gibi), tampon üretiminde de değerlendirilmektedir.

Polikarbonat filmler, uygun spesifik hacim dirençleri ve elektriksel özellikleri nedeniyle baskı şeritlerinin üretiminde, kredi kartlarında ve reklam panolarında bilgi taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Antistatik ajan içeren şeffaf polikarbonat filmler ile elektronik cihazların güvenli olarak paketlenmesi mümkün olmaktadır. Cam fiber destekli polikarbonat objektif, hareketli ve sabit kameralar ve dürbün yapımında da kullnılmaktadır.

Polikarbonatlar şeffaflıkları ve yüksek dayanıklılıkları nedeniyle kan oksijenatörleri, diyaliz makinaları ve kan setleri gibi medikal uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Üstün sterilizasyon dayanımı nedeniyle (ısı, buhar,

radyasyon ve etilen oksit sterilizasyonu kolaylıkla uygulanabilir) kültür ve idrar şişeleri, hayvan kafesleri, biberon ve ilaç şişelerinin üretiminde polikarbonat tercih edilmektedir.

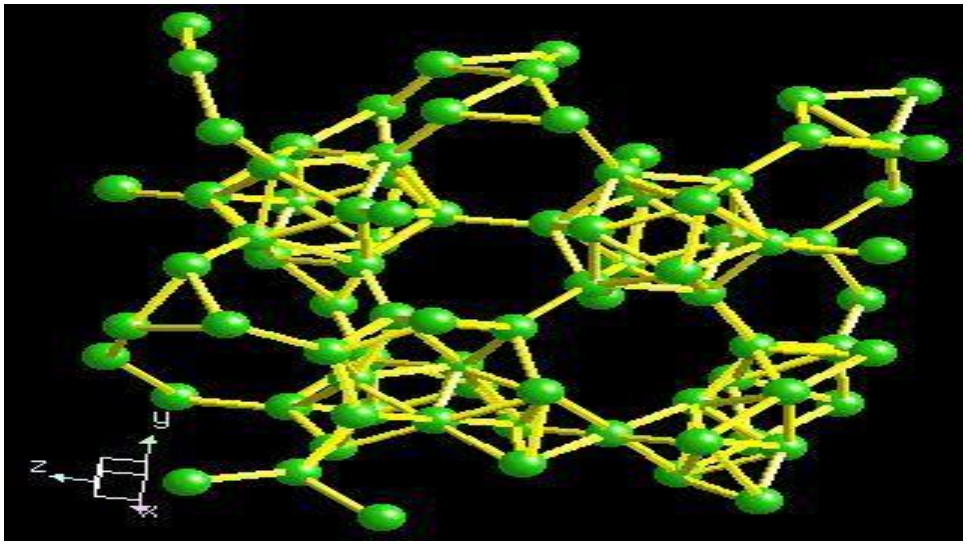
PC köpükler posta kutularında, cadde aydınlatma elemanlarında ve telefon kulübelerinin yapımında; PC şişeler karbonatsız ve hızlı tüketilen içeceklerin paketlenmesinde; PC filmler gıdaların depolanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Paten, buz-hokey alanları için koruma amaçlı çerçeve ve cam, buz-hokey kaskı, sörf tahtası, pusula muhafazası, gemi feneri, su altı aydınlatma sistemleri, bilgisayar dış bölgeleri polikarbonattan üretilmektedir.

Hafif ve şeffaf olmasından dolayı polikarbonatlar, optik uygulamalar için de önem arzeden bir malzemedir [24]. Gözlük imalatında gözlük camı olarak ve mikroskop parçalarının üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır.

Bütün bu kullanım alanlarının yanı sıra yüksek sıcaklık ve basınç pencereleri, koruma amaçlı kalkanlar, endüstriyel cihazlar ve ev eşyaları, enstrüman parçaları, uçak ve roketlerin elektronik parçaları, kompakt diskler, DVD'ler, laboratuar cihazları, su damacanaları gibi ürünlerin üretiminde de kullanılmaktadır [25].

II.2. BOR

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



Şekil-II.2: Borun Kristal Yapısı

Dünya toplam bor rezervinin % 63'ü Türkiye de bulunmaktadır. [26,27] Türkiye'deki bor madenlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırma henüz yapılmadığından, Türkiye'nin aslında dünya rezervinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir.

II.2.1. Borun Kullanım Alanları

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

II.2.1.1. Yanmayı Geciktirici Maddelerde Kullanımları

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır [28].

II.2.1.2. Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık herbir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor kullanılır.[29]

II.2.1.3. Sağlık Sektöründe

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.[29]

II.2.1.4. Plastiklerde

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

II.2.1.5.Metalurjide

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf

oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobor oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

II.2.1.6. Tekstil Sektöründe

Tekstil ve kumaşlar için, boraks ve borik asit faydalı alev geciktiricilerdir. Ancak, suda çözünebildikleri için, yıkandıkları, temizlendikleri veya havayla temas ettikleri için uygulama sorunlu olabilmektedir. Ancak bazı uygulamalarda sorun çözülebilmektedir. Kumaşlara ekleme oranı ise ağırlıkça % 10'dur.[30]

II.2.1.7. Borun Diğer Kullanım Alanları

Cam sanayi, cam elyafı, seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, tarım sektörü, yakıt sektöründe, kağıt sanayinde (beyazlatıcı olarak), kauçuk ve plastik sanayinde, emprenye (ahşap malzeme ve ağaçlarda koruyucu, boya ve vernik kurutucu vb.), fotoğrafçılık, patlayıcı maddeler, antifirizler, boya (petrol boyalar, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları vb.), zımpara ve aşındırıcılar, yapıştırıcılar, kompozit malzemeler, spor malzemeleri (raketler gibi), manyetik cihazlar, ileri teknoloji araştırmaları, nanoyapılar, mumyalama, antiseptik ve dezenfektanlar, ilaç ve kozmetik sanayi ve daha birçok alanda kullanım sahaları mevcuttur.[27]

II.2.2. Bor İçeren Kaplama Alanları

II.2.2.1. Ultra-Sert Bor İçeren Koruyucu Kaplamalar

Koruyucu kaplama teknolojisi, yüzeylerin korunması ve bozunmanın önlenmesi için geliştirilen yöntemlerden en basitidir. Bozunmaya dayanıklı bir malzemenin iki boyutlu ince tabaka halinde korunması gereken yüzeylerin üzerine kaplanması sureti ile yeni ve daha dayanıklı bir yüzey elde edilmektedir. Metal

yüzeylerin korozyona karşı boyanması, bakır tencerelerin kalaylanması, veya alüminyum yüzeylerin anodizasyonu gibi işlemler bu tekniğin en basit ve yaygın örnekleri olarak gösterilebilir. Günümüzde yüksek teknolojinin girdiği alanlar genişledikçe yüzey sorununun bir yüzü olan aşınmaya dayanıklılık ve sert kaplamalar konusu gittikçe önem kazanmaktadır. Sert kaplamaları uygulama alanları kalça, diz ve diğer eklem protezleri, jet motorları, sabit diskler, talaşlı imalatta kullanılan delici/kesici/aşındırıcı uçlar, silindir ve piston gövdeleri, rulman yatakları gibi çok geniş bir yelpazeyi kaplamaktadır. Sert kaplamaların endüstriyel rolünü ve önemini anlamamız için şu örneğe dikkat etmemiz lazımdır:

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE) yeni malzemeler araştırma bütçesinin % 59'unu bozunmaya dayanıklı (aşınma, sürtünme, korozyon vb.) malzemelere ayırırken, bunun içinden sert koruyucu kaplamaların araştırılmasına ayıracağı payı % 26 olarak açıklamıştır.(2) Aynı çalışmada ultra-sert (> 40 GPa), aşınmaya dirençli nano-kristal kaplamaların geliştirilmesi ile yakın gelecekte senede 2.4 milyar dolarlık enerji kaybının önlenmesi hedeflenmektedir.[31]

Maliyet-fayda oranı 1:50 olarak belirlenen sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar konulu araştırmalar gelişmiş ülkelerde artan bir ivme ile devam etmektedir. Hedefi elmastan daha sert ve sürtünme katsayısı hemen hemen sıfır olan kaplamaların geliştirilmesi ve endüstriye uyarlanması konulu araştırmalar sürerken Türkiye'nin bu konuya ilgisiz kalması düşünülemez. Bunun için bor içeren ultra-sert kaplamaların sentezlemesi ve bu esnada karşılaşılan sorunları derinlemesine irdelemek, çözmek ve sonuçta bu tür kaplamaları ülkemizde endüstriyel uygulamalar için hazır hale getirilmesi yeni kurulan Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) en önemli araştırma konular›nın arasında yer almaktadır. Yukarıda anlatılan kapsam dışında bu çalışmalar sırasında ülkemizde az bilinen ve uygulanan ince-kaplama karakterizasyon ve vakum çökertme teknolojileri konusunda eğitimli kalifiye eleman yetiştirmek ve endüstriye kazandırmak da UNAM'ın amaçlarından biridir.[31]

II.3.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 yapısında 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 [32].Polimer içerisine flor gruplarının bağlanması, polimer yan zincirlerine flor bağlanması, polimer son gruplarınınflorlanmış türevleri ile modifikasyonu ve ana zincir içerisinde florlanmış birimlerin birleştirilmesi gibi değişik metotlar kullanılarak yapılır [33].

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 [34].

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 azdır [35].

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, cam fiber kompozitler, bazı kauçuklar, plastikler, ahşap ve kağıt 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 [36].

II.3.1.Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları

Florlu kaplamaların başlıca kullanım alanları; rulmanlar, yalıtım bantları, contalar, pompalar, pişirmede yapışmayan yüzey kaplamaları (tepsi, tava, tencere gibi mutfak eşyası yapımında), jeneratör ve transformatörlerde, yalıtım amacıyla elektrik malzemelerinde ve bazı parçaların dökümünde, özellikle havacılık, otomotiv endüstrisi ve medikal sektördekiözel uygulamalarda, basınç 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 [37,38].

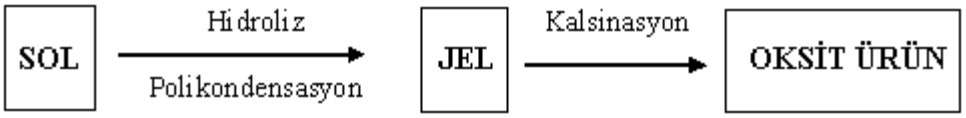
II.4. SOL- JEL YÖNTEMİ

Sol-jel teknolojisi, 1800'lü yılların sonunda ortaya çıkan ve çözeltinin hazırlanması, jelleşmesi ve çözücünün sistemden uzaklaştırılmasına dayalı seramik, cam veya kompozit malzemelerin hazırlanması yöntemidir. Bu yöntemde çözeltiler yani "sol" kolloidal parçacıkların dispersiyonu, "jel" ise sol'ün birleşmesiyle oluşan birbirine bağlı polimerik ağ yapılardır.[39] Sol-jel yönteminin, cam ve seramik alanındaki önemi geçmiş yıllar içinde hızla artmıştır. 1930'ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır.[40,41] Sol-jel yöntemi teknolojik öneme sahip olmasından dolayı birçok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sahip olduğu avantajlardan dolayı günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır.[42]

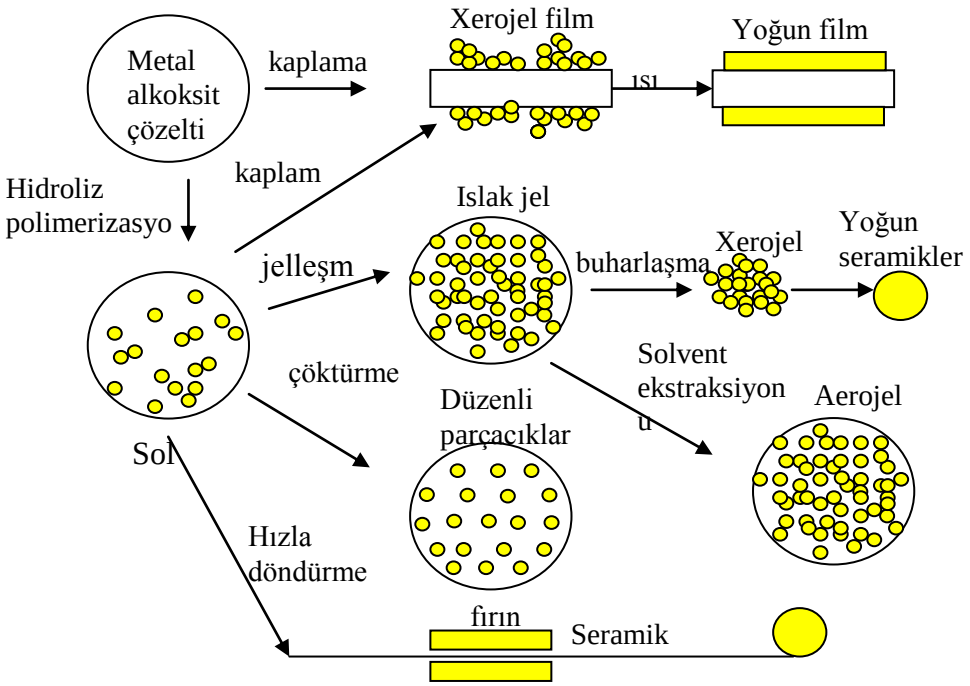
Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik geçirgenlik, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. [43]

II.4.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri

Sol-jel yöntemi ile yapılan kaplamalar, organik modifiye silisyum-alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ve kondensasyonu ile öncelikle organik ağın oluşturulması ve daha sonra inorganik ağ ile bağlanmış ve ayrıca polimerize olabilen grupları içeren ajanların termal veya UV ışınları ile aktive edilerek polimerizasyon reaksiyonu vermesi esasına dayanır. Sol-jel yönteminde metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn, …) asidik ya da bazik ortamda hidrolizlerini takiben kondensasyon reaksiyonu ile çeşitli inorganik ağ yapılar oluşmaktadır.[44] Şekil II.2'da sol-jel oluşumu şematik olarak ve Şekil II.3'de sol-jel reaksiyonu sonucunda elde edilen yapılar gösterilmiştir.[45,46]



Şekil-II.3: Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü



Şekil-II.4: Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü [47]

II.4.2. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

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

Avantajları;

1. Moleküler düzeydeki reaktiflerin etkileşiminden dolayı, çok sayıdaki farklı bileşen içeren sistemlerin homojen karışımı mümkündür.
2. Bu yöntemle hazırlanan kaplama ve serbest filmleri elde etmek için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Bu da aynı zamanda enerji tasarrufu sağlamaktadır.
3. İşlemler esnasında kirlilik olmadıysa, elde edilen ürün ham materyallerle (kimyasallarla) karşılaştırıldığında oldukça yüksek oranda saflığa sahip olması beklenmektedir. (örneğin ticari titanyum izopropoksit % 97 saflıktadır.)
4. Çevresel açıdan diğer üretim yöntemlerine göre daha zararsız bir yöntemdir.
5. Sol-jel durumunu çeşitlendirerek (örneğin pH, vizkozite) ve jellenme parametrelerini değiştirerek; fiberler, ince ve kalın film tabakaları, katı, yoğun ya da gözenekli parçalar gibi çeşitli formlarda malzemeler geliştirilebilir.
6. Sol-jel türevli materyallerin düşük kalsinasyon ve katılaşma sıcaklıklarından dolayı elde edilen büyüklüğü ve kristalliği kontrol edilebilir.

Dezavantajları

1. Kurutma ve termal işlemler sırasında, elde edilen jelin büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir. Eğer termal yöntemle gerçekleşen basamak tam olarak tamamlanmadıysa kalan çözücüler ve organik bileşikler yapısal çeşitli bozukluklara yol açabilir.
2. Zaman alıcı ve çok aşamalı bir yöntemdir.
3. Metal alkoksitler genellikle yüksek saflıkta ve pahalı kimyasallardır.[48]

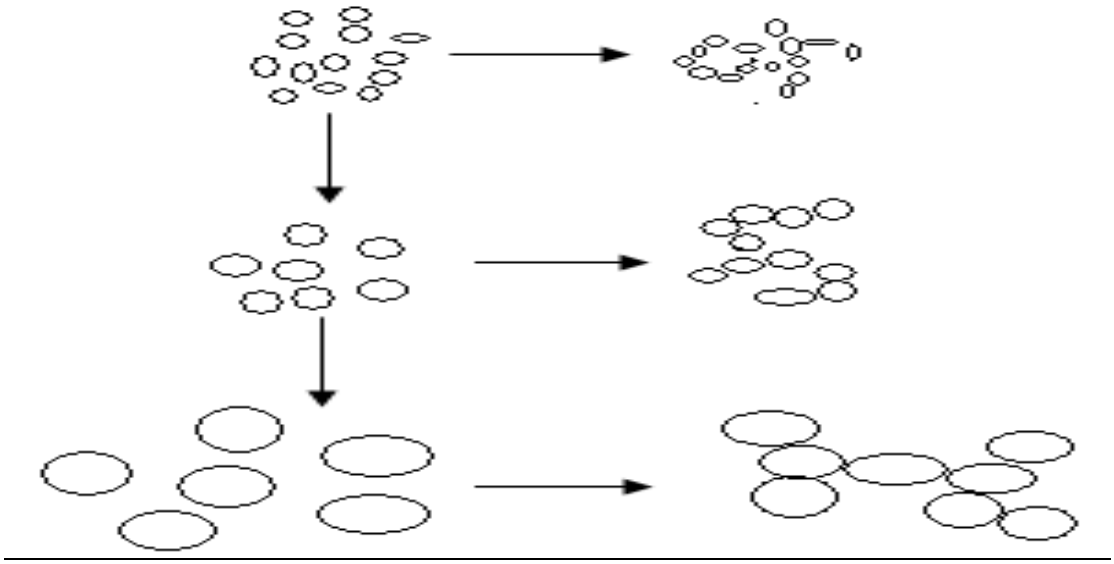
II.4.3. Sol-Jel Sistemleri

Başlangıç maddelerine bağlı olarak iki temel gruba ayrılmaktadır:

1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler
2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler [49]

II.4.3.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Bu yöntem, kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahiptir. Bu partiküllerin maksimum boyutları, ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler.[50] Bu sistemde amaç sulu bir çözücü içerisine metal bileşiklerini kolloidal olarak disperse etmektir. Disperse edilmiş bu kısma "sol" denir.[50] Elde edilen "sol"ler destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüşürülebilir. Jelleşme prosesinde; partikül oluşturmak için monomerin (silisli asit) polimerizasyonu, büyümesi ve dallanarak zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları ve daha sonra sıvı ortam içinde genişleyen ağların, sıvıyı jel halinde tutması gerekmektedir.[52]



Şekil-II.5: Sol ve Jel Oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları

Yukarıdaki Şekil II.4.'de birinci kısımda, partiküllerin çekirdeklenmesi görülür. İkinci kısımda, partiküllerin büyümesi ve partiküllerin Oswald büyümesi görülmektedir.[53,54]

II.4.3.2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Metal alkoksitler, sol-jel hazırlamada en yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleridir. Bunun nedeni metal alkoksitlerin su ile kolayca reaksiyona girebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Alkoksitlerin genel formülleri $M(OR)_x$'dir.[55,56] Burada metal (M) olarak Al, Zr, Ti ya da Si, P vb. alkil grubu olarak (R) CH_3, C_2H_5, C_3H_7 vb. kullanılabilir. Burada x metalin valans değeridir.

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

Sol-jel işleminde 3 önemli reaksiyon vardır. Bunlar;

1. Hidroliz Reaksiyonu
2. Kondenzasyon reaksiyonu

3. Jelleşme reaksiyonlarıdır.[57]

Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları, sol-jel üretiminde temel kimyasal mekanizmayı oluşturur. Jelleşme noktasında hidroliz ve kondensasyon hızları, farklı polimer yapılarına sebep olmaktadır. Hidroliz ve kondensasyon hızları; su miktarı, katalizör türü, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir.(49,56] Metal alkoksitlerin, hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonları; kullanılan alkoksit bileşiklerin cinsine, bunların oranlarına, reaksiyon ortamında kullanılan katalizöre (pH), suya, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı dağılım gösterirler. Bu parametrelerden her biri, dallanmış yapılara sahip polimerik yapılar oluşturarak ağ yapısını önemli bir biçimde etkilerler.[58]

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

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\ C_2H_5OH$$

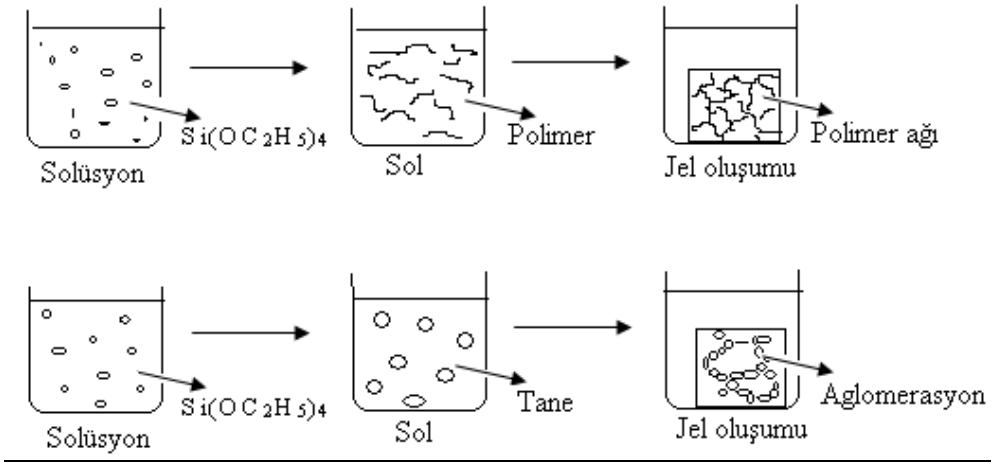
$$Si(OH)_4 \rightarrow Si0_2 + 2H_20 \qquad \text{(II.1)}$$

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

su-alkol çözeltisi barındıran üç boyutlu bir ağın büyümesiyle polimerizasyon yavaş ilerler.[59]

Jelleşme

Sol-jel yönteminde jelleşme oluşması Şekil II.6.'de gösterilmektedir.



Şekil-II.6: Jelleşme Sırasındaki Oluşan Mekanizmalar

Jelleşme olayı, hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması sonucu meydana gelmektedir. Çözeltideki polimerik yapı, kondensasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler halinde birbirlerine bağlanırlar. Genelde, sistemde oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar da oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır.[60]

II.4.4. Sol-Jel Kaplama Prosesi

Cam, seramik, metal ve plastik yüzeylerin sol-jel metoduyla kaplanması yöntemi, yüzeylerin özelliklerini modifiye etmek ya da optik, elektronik ve kimyasal aygıtları geliştirmek için gerekli olan yeni, aktif özelliklere sahip tasarımlara olanak sağlamaktadır.[61] Sol-jel prosesinin kaplama alanındaki imkanlarını tahmin edebilmenin en iyi yolu ürün ve proses için gereksinimleri net olarak ortaya koyabilmektir. Bu gereksinimler şunlardır:[62,63]

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

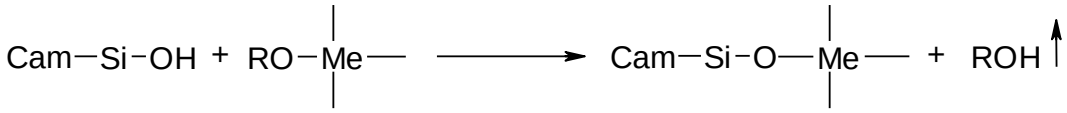
- Kaplamanın hazırlanması ekonomik olmalıdır. Tercih edilen sol-jel kaplama prosesi daldırma prosesidir. Bu, tüpler ve düz camlar gibi basit geometriye sahip malzemeler için uygun, küçük lensler, prizmalar ve daha komplike şekiller için uygun değildir.

- Kaplama her iki yönde de bariyer özelliğe sahip olmalıdır. Çoğu zaman bu prosesde bu mümkün olmamaktadır. Düz cama, silisyum dioksit (SiO_2) kaplanması durumunda camın içerisinden yüzeyine alkali göçü (kaplamaya), başka bir yolla uygulanan kaplama yönteminden daha etkin olarak önlenmektedir. Bu tür kaplamalar çoğu zaman kaplanan yüzeyi çevresel etkilerden korur.

Kaplama işlemi için çözeltiler kullanılır. Kaplanacak yüzeye çözeltilerin uygulanmasında daldırma, döndürme ve menisküs olmak üzere 3 değişik yöntemden yararlanılır. Bunların dışında, püskürtme ve baskılama yöntemleri de uygulanabilmektedir.[64]

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

Aşağıda bir metal oksit filminin cama yapışma denklemi verilmiştir.[65]

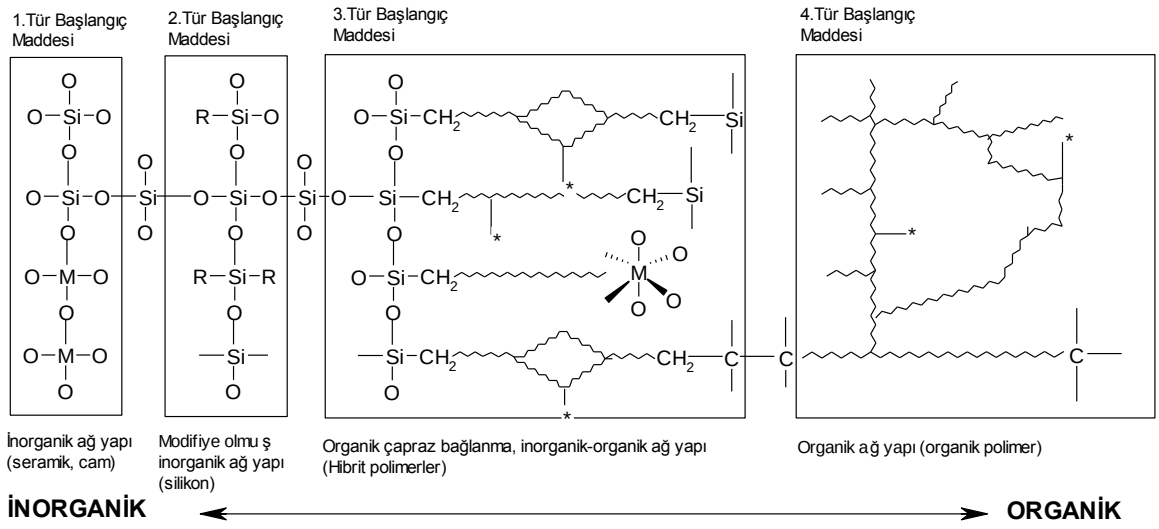


(II.2)

II.5. HİBRİT KAPLAMALAR

Organik polimer ya da cam benzeri inorganik malzemeleri moleküler boyutta bir araya getirip oluşturmak, inorganik ve organik yapıların çok farklı oluşum reaksiyonlarına bağlı olarak çok büyük uğraşlar gerektirir. Ancak son zamanlarda bu katılımı mümkün kılan ve çözeltide gerçekleşen kimyasal prosesler geliştirilmiş ve bunun sonucunda da birçok hibrit malzeme oluşumları elde edilmiştir. Bu sayede elde edilen organik-inorganik veya inorganik-organik malzemelerle; hem organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, hem de inorganik malzemelerin; yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikleri gibi avantajları birleştirilmiştir.[66] Son yıllarda aşınmaya, kimyasallara karşı dayanım, ışık geçirgenliği iyi olan ve sert kaplama malzemeleri elde etmek için hibrit kaplamalar kullanılmaktadır.[67] Bu yüzden hibrit kaplama malzemeleriyle kaplanan polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemelerin yüzeyleri dış etkilerden korunur. Hibrit polimerler, inorganik camlar ile karbon esaslı, fazla sayıda organik ağ içeren kompozisyonlar arasında değişen yapısal birimlerden elde edilir. Yapısı içerisindeki bütün bölgeler birbirlerine kovalent bağlarla bağlıdırlar.[68]

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



Şekil-II.7: Hibrit Polimerlerin Başlangıç Maddeleri

1. İnorganik ağ yapı oluşturucular; Si (tetrametoksisilan TMOS, Tetraetoksisilan TEOS), Al (Al-tri-sec-butilat), Ti (Ti-izopropilat), Zr (Zr-butilat) alkoksitleri gibi…

2. Organik olarak modifikasyonla oluşmuş inorganik ağ yapı oluşturucular. Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapının modifikasyonu için çok farklı türlerde organik yapılar mevcuttur.

3. Çapraz bağlanma/polimerizasyon reaksiyonları için, organik modifikasyon ile oluşturulan inorganik ağ yapılar ya da inorganik Si-O-Si bağları ile kondenzasyon/çapraz bağlanma gerçekleştirmek için silanlanmış uç gruplara sahip organik monomerler/polimerler. Bu tip başlangıç maddeleri hibrit polimerlerin kilit bileşenleridir.

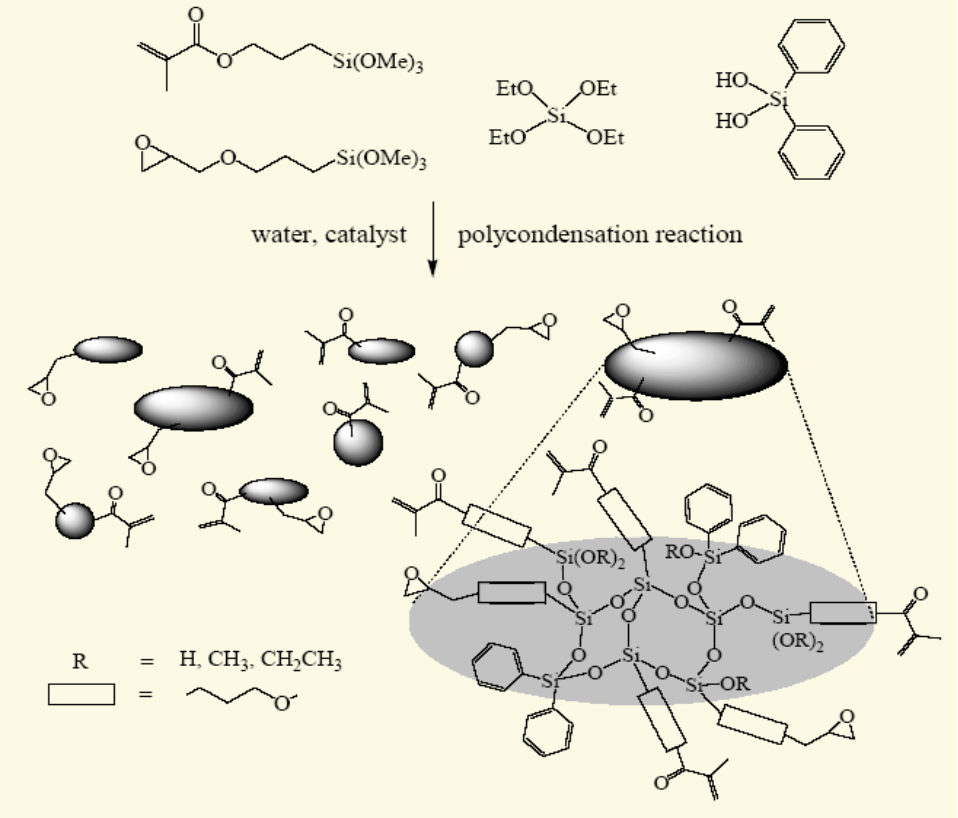
4. Modifiye olmuş metal alkoksitlerin, kimyasal çapraz bağlanma ya da polimerizasyon ile reaksiyona girdikleri organik monomerler.

II.5.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Polimerler

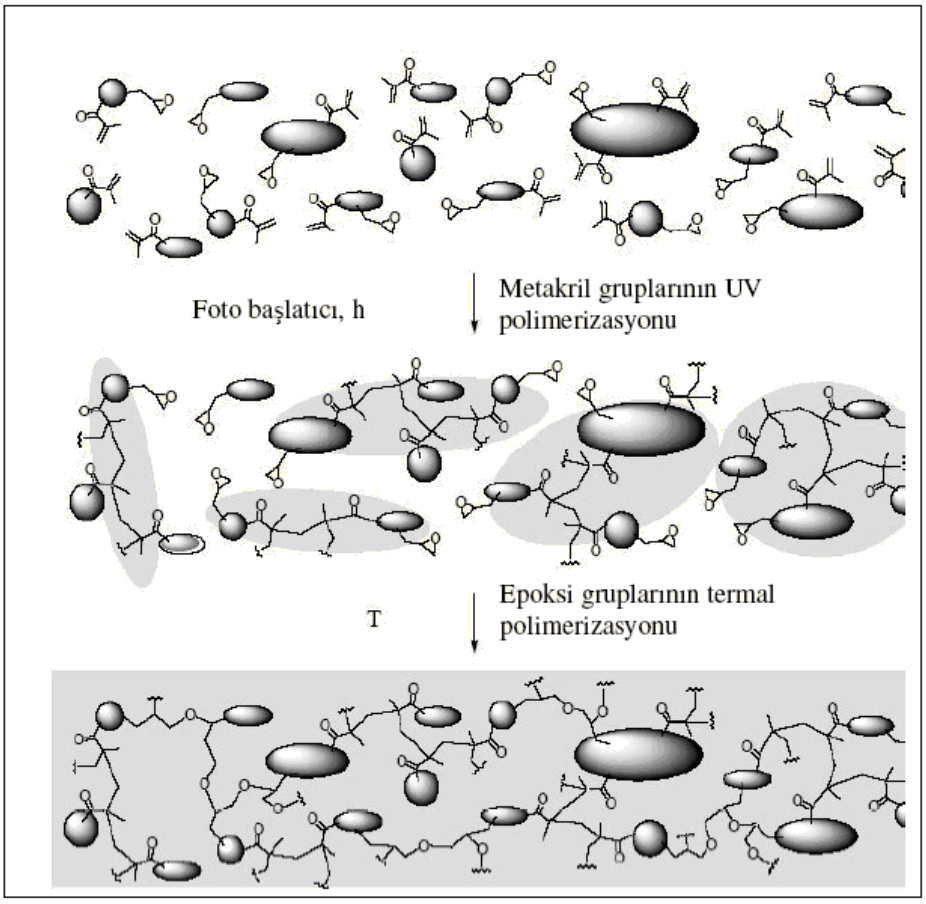
Kimyasal kompozisyonlarına göre 2 çeşittirler:

II.5.1.1. İnorganik-Organik Polimerler (IOP)

Bu tür polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik uç gruplar bulundururlar. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz bağlanması ve/veya polimerizasyonları mümkündür. Eğer modifiye metal alkoksitlerin klasik sol-jel prosesini bir organik polimerizasyon ya da çapraz bağlanma takip ediyorsa meydana gelen hibrit malzemelere ORMOCER adı verilir.[69] Aşağıdaki şekillerde bu hibrit malzemelerin hazırlanma basamakları verilmiştir.[70]



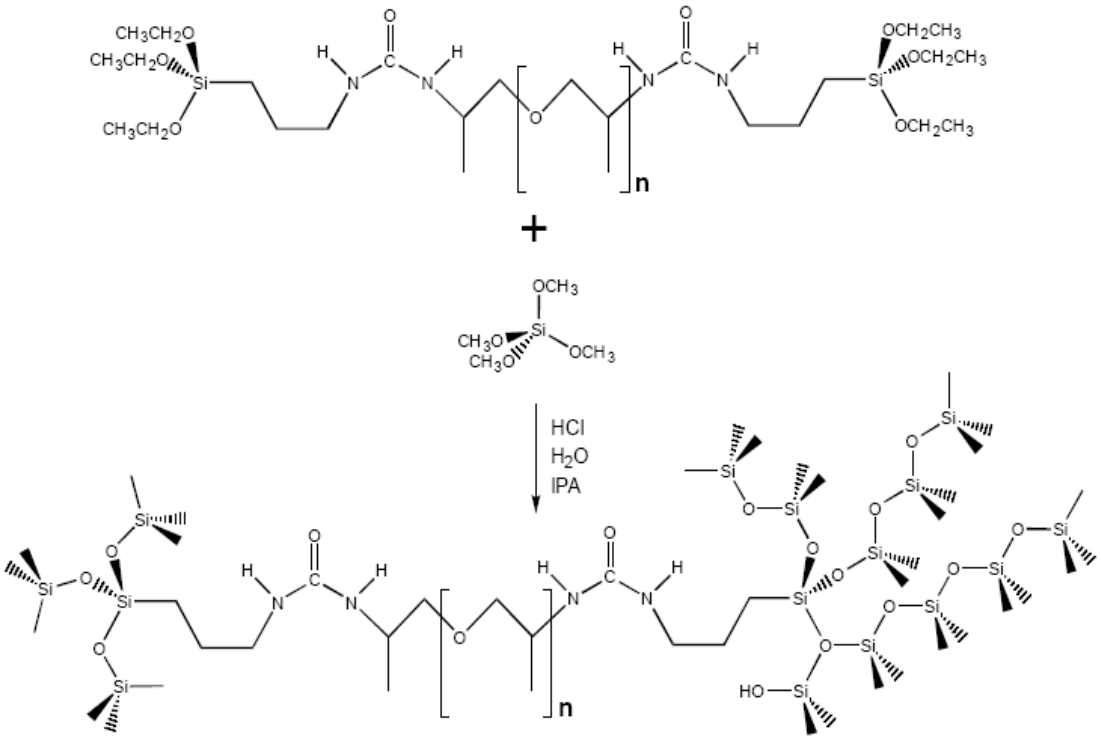
Şekil-II.8: Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan İnorganik İskeleti



Şekil-II.9: Hibrid Malzemelerin Organik Kısmının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması

II.5.1.2. Organik–İnorganik Polimerler

Bu tür malzemeler, ana zincir/ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı uç gruplarda inorganik elementler bulundururlar. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler/polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrit malzemeler CERAMER olarak adlandırılırlar. Şekil II.9'da organik-inorganik polimer malzemenin oluşumuna örnek bir reaksiyon verilmiştir.[71,72]



Şekil-II.10: Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Mekanizması

II.5.2. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri

Hibrit malzemeler 3 farklı yöntemle sertleştirilirler.

1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme
2. Termal Yolla Sertleştirme
3. Yüksek Enerjili Işıma İle Sertleştirme

    3.a. Elektron Demeti (ED) İle Sertleştirme

    3.b. Ultraviyole (UV) İle Sertleştirme [73]

II.5.3. Hibrit Malzemelerin Avantajları

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

- Toksik madde içermemeleri
- Nemli ortama dayanıklı olmaları
- Ekonomik olmaları
- Homojen ve şeffaf olmaları
- Yüksek elektriksel dirence sahip olmaları
- İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (renklendirme gibi)
- İstenilen bileşimlerin ilave ile kolayca sağlanabilmesi
- Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin kolayca ilave edilebilmesi
- Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi
- Cam, metal ve polimer gibi çok farklı yüzeylere kolayca ve mükemmel bir şekilde yapışabilmesi
- Klasik kaplama metodlarının kolaylıkla uygulanabilmesi
- Yüksek aşınma ve yırtılma direncine sahip olmaları
- Tozlanmama ve antistatik gibi özelliklere sahip olmaları [74]

II.5.4. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

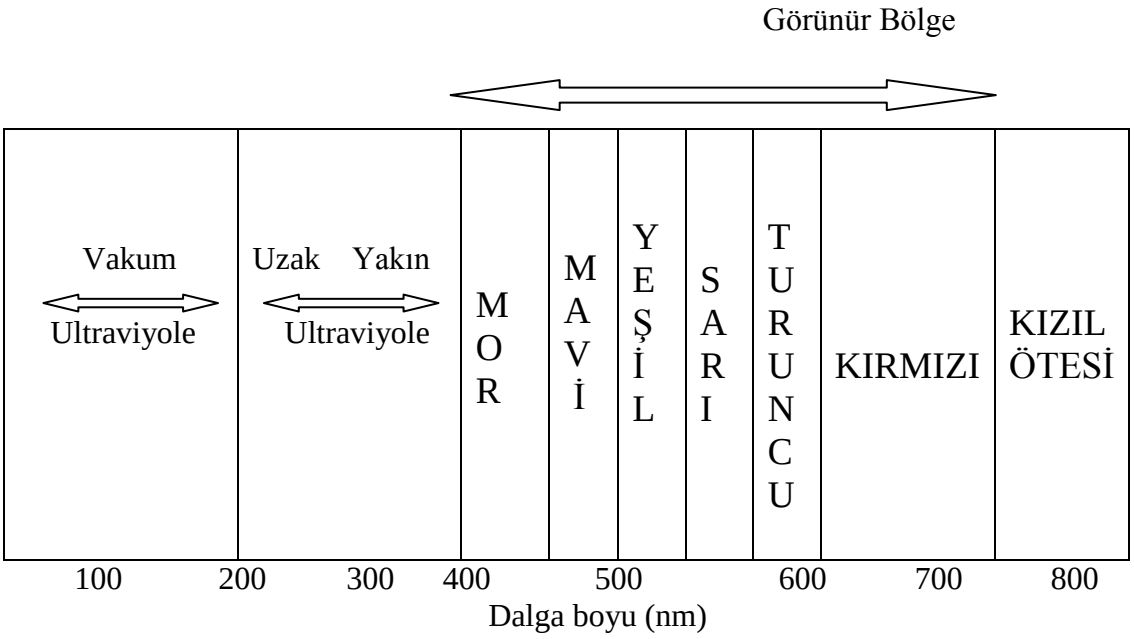
Hibrit kaplama malzemelerinin II.3.3'de anlatıldığı gibi diğer kaplama malzemelerine göre birçok avantajları vardır. Özellikle; mükemmel optik geçirgenlikleri, düşük sıcaklıklarda proses edilebilmeleri, termal kararlılıkları, kimyasallara karşı dayanım göstermeleri ve mekanik özelliklerindeki üstünlükler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

1. Yanmaya dayanıklı malzemelerin yapımında,
2. Membranlarda,
3. Elyaf yapımında,
4. UV ışınları ile sertleşebilen yapıştırıcılar,
5. Antireflektif kaplamalar,
6. Sensör teknolojisinde,
7. Diş dolgusu ve ilaçlarında,
8. Kontak lenslerde,
9. Korozyon önleyici kaplamalarda,
10. Otomotiv sektöründe,
11. Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası,
12. Cam yüzeyine dekoratif amaçlı olarak renkli kaplamalar,
13. Mikrosistem teknolojilerinde dielektrikler ve izole sistemler,
14. Kromatografi ve katalistler için gözenekli malzeme olarak,
15. Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalarda
16. Cam, metal gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

II.6. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ

II.6.1. Elektromanyetik Işınlar

Elekromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ-ışınları arasında geniş bir spektrumu kapsamaktadır. Mor ötesi (UV, ultraviyolet), görünür (V, visible) ve kızıl ötesi (IR, infrared) ışınların elektromanyetik ışınlar içindeki dağılımı Şekil II.10'de gösterilmektedir.[75]



Şekil-II.11: Elektromanyetik Spektrum

Yayınlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında;

$E = h\upsilon = h\,(c/\lambda) = h\,c\upsilon'$ bağıntısı bulunur.[76] Burada;

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

II.6.2. Işık Absorbsiyonu

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

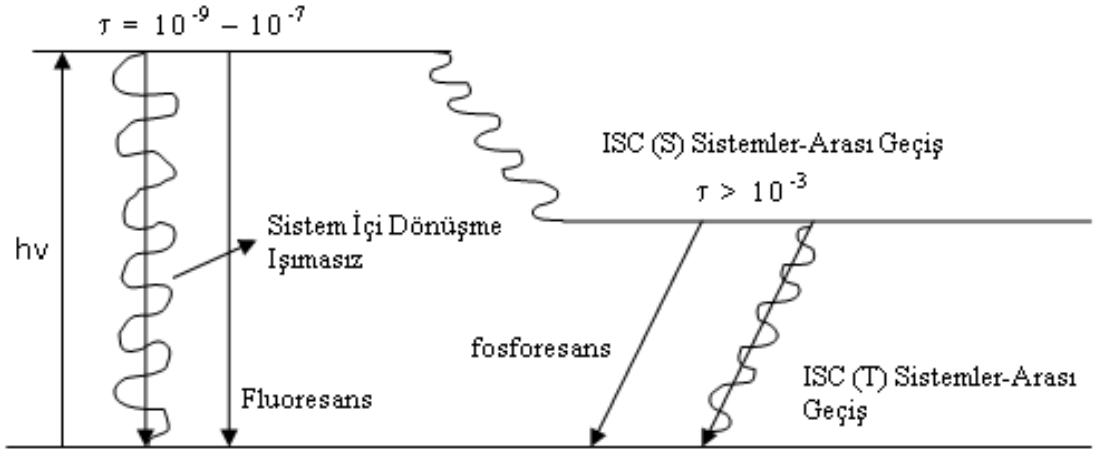
Maddenin absorpladığı ışını, Lambert-Beer yasasından yararlanarak

hesaplamak mümkündür. Bu yasaya göre, molar absorpsiyon katsayısı (ε), belirli dalga boyundan gelen ışığın madde tarafından absorplanmasının bir ölçüsüdür.[77]

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil (C=O) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyunun, gelen ışığın şiddetiyle uyum sağlamadığı durumlarda, fotouyarıcı adı verilen moleküller yardımıyla fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu daha büyük dalga boylarına kaydırılır.[78]

II.6.3. Absorbsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler

Işık absorpsiyonu ile fotobaşlatıcı molekülü uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler. Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil.II.11'de Jablonsky Diagramı ile şematik olarak verilmiştir.[75,79,80] Bu diagram, bir molekül ışıkla uyarıldıktan sonra molekülün enerji düzeyleri arasında meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Moleküllerin birçoğu temel halde singlet durumunda oldukları için uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçer ve Sı hali enerjisini beş farklı geçişle kaybedebilir.



Şekil-II.12: Jablonski Diagramı

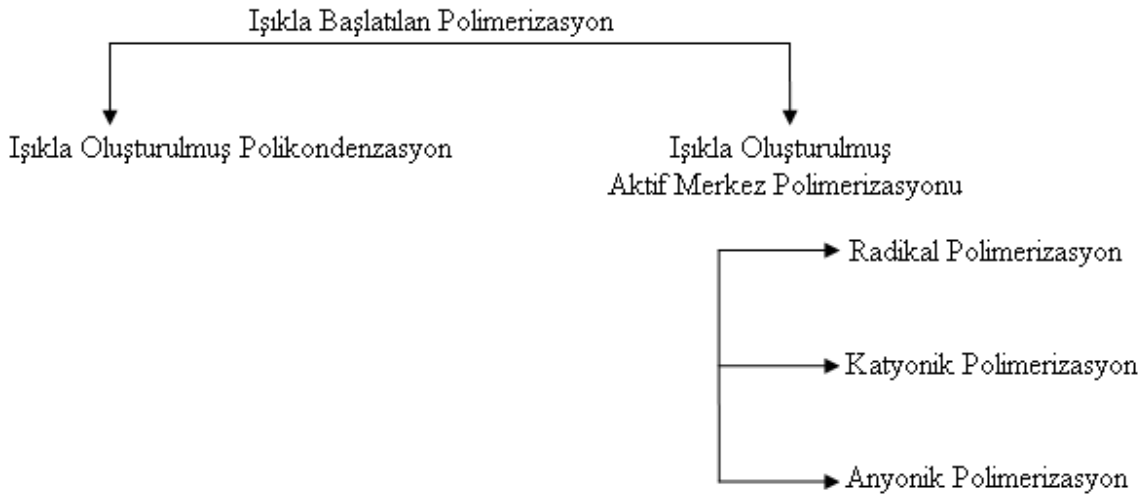
Bu geçişler sırası ile:

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

Burada; S_1 = Uyarılmış singleti, S_o = Uyarılmamış singleti (Temel Hal), $h\upsilon$ = Işık enerjisi, $T_ı$ = Triplet durumunu, ISC = Sistem arası geçişini gösterir.[75,79]

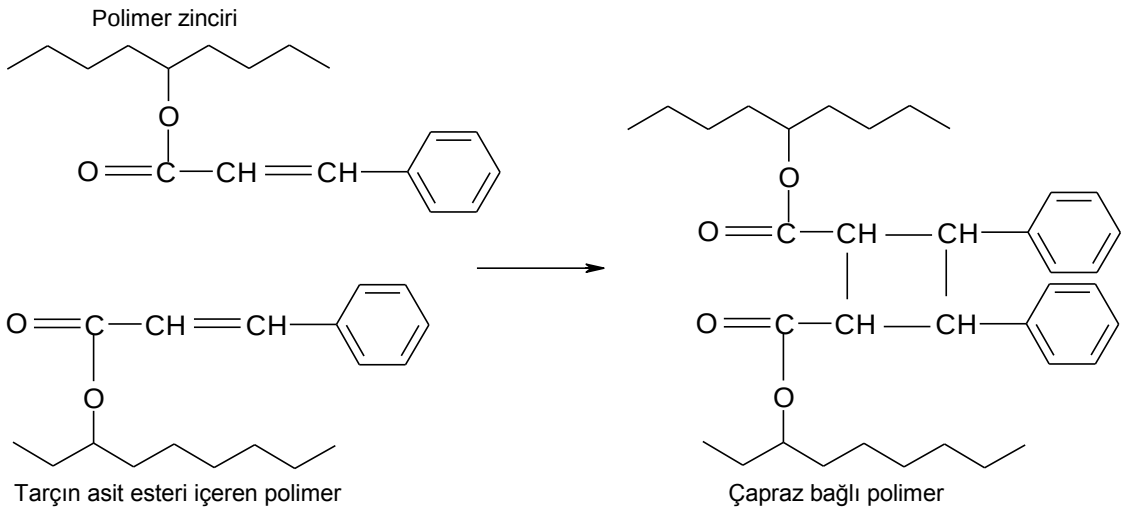
II.7. IŞIK ETKİSİYLE MEYDANA GELEN POLİMERİZASYON

Fotokimyasal reaksiyonlardaki polimer sentezleri aşağıdaki şemada görüldüğü gibi iki ana sınıfta toplanır.[75]



II.7.1. Fotokimyasal Polikondenzasyon

Fotokimyasal polikondenzasyon reaksiyonuna örnek olarak tarçın asidi esterinin ve aril ketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları örneği olarak verilebilir.[75]



(II.3)

II.7.2. Fotokimyasal Katılma Polimerizasyonu

II.7.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

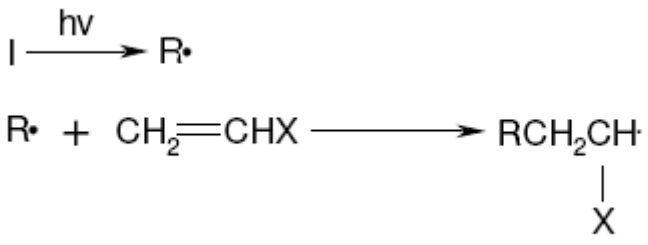
Endüstride yaygın olarak kullanılan radikal polimerizasyonlar, UV ışınları veya termal yolla başlatılırlar. UV ışınlarının etkisiyle başlamış proseslerde, yüksek enerjili ışınlar öncelikle fotobaşlatıcı molekülünü parçalayarak serbest radikal oluşturmalarını sağlar ve polimerizasyon başlar. Kaplama endüstrisinde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

Radikal katılma polimerizasyonlarında fotokimyasal yolla uyarılmış başlatıcı molekülleri, monomere bağlanarak reaksiyonu başlatan aktif radikal molekülleri oluştururlar ve zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür. Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler.[81]

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

1. Başlama Reaksiyonu

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

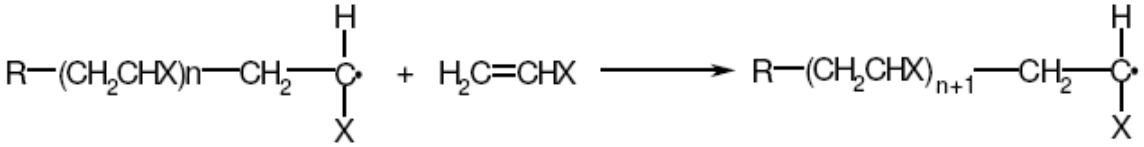


(II.4)

2. Çoğalma Reaksiyonu

Burada, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girmekte ve çok kısa sürede çok fazla sayıda monomer birimi oluşan zincire girmektedir.[82]

Çoğalma reaksiyonları ortamda bulunan monomerlerin tamamı tükenene kadar devam etmektedir.



(II.5)

3. Sonlanma Reaksiyonu

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

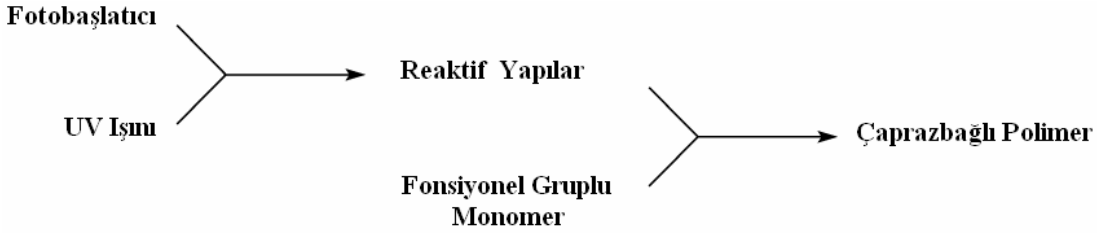
- Normal Sonlanma (İki aktif zincir ucu uzun bir zincir oluşturmak için birleşir.)
- Aktif merkezin başka bir moleküle (başlatıcı, monomer vb.) transferi ile sonlanma
- Orantısız Sonlanma (Bir zincir ucundan hidrojen abstraksiyonu ile bir doymuş, bir doymamış grup içeren iki ölü polimer zincirinin oluşması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

Monomerin cinsine ve polimerleşme koşullarına göre polimerizasyonda, sonlanma yöntemlerinin biri veya birkaçı da geçerli olabilir. Sonlanmanın türü genel

olarak oluşan polimerin molekül ağırlığını etkiler. Orantısız sonlanmayla oluşan polimerin molekül ağırlığı, birleşme ile sonlanmayla oluşan polimerin molekül ağırlığından daha düşüktür.[83,84]

II.8. UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMALAR

Ultra-viyole ışınları ile hazırlanan kaplamalarda polimerleşmeyi başlatmak için UV ışınları kullanılır. UV ışınlarının meydana getirdiği reaksiyon, sıvı bir sistemin oda sıcaklığında ve birkaç saniye içerisinde kauçuksu veya camsı özelliklere sahip katı bir sisteme dönüşmesine olanak sağlar.[85] Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerin ağ yapısında yer alırlar. Yani kaplanacak bir yüzeye uygulanan kaplamanın % 100'ü sertleşerek herhangi bir kalıntıya sebep olmaz.[86,87] Bu tür kaplama formülasyonlarında solvent yer almamaktadır, kompozisyonlarında oligomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için) dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar düşük yatırım, üretim ve enerji maliyetlerine sahip olmaları, formülasyonlarında çevreye ve sağlığa zararlı uçucu organik solvent içermemeleri, çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmış yapının oluşması, oda sıcaklığında uygulanabilmeleri ve geniş bir uygulama alanına sahip olmaları gibi avantajlara sahiptirler.[88]



Şekil-II.13: UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi [89]

II.8.1. UV Işınlarıyla Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri

UV ışınlarıyla hazırlanan koruyucu kaplama formülasyonları temel olarak reaktif oligomerler, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılar olmak üzere üç bileşenden oluşur.[90] Bunların yanısıra koruyucu kaplama formülasyonlarına farklı amaçlara hitaben katkı maddeleri ilave edilir. Bunlar; reaktif olmayan dolgu pigmentleri, yumuşatıcılar, boyalar, yapışmayı artırıcılar, yüzey kayganlaştırıcılar gibi çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır.

Tablo-II.5: UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri

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

II.8.1.1. Fotobaşlatıcılar

Serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcılar, yapılarına göre birinci tip ve ikinci tip olmak üzere ikiye ayrılır. Birinci tip fotobaşlatıcılar olarak benzoin türevleri, asetofenon türevleri ve açil oksim ester türünde bileşenler kullanılır. İkinci tip fotobaşlatıcılarda ise benzofenon ve florenon gibi yapılar kullanılmaktadır.[91]

1.a. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar

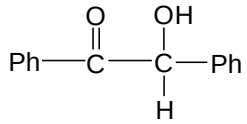
Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikleri, radikal vermek üzere doğrudan foto parçalanmaya uğrarlar. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki yerine göre parçalanma, karbonil grubunun yanındaki bağdan (α–yarılması) veya karbonil grubuna göre β pozisyonundaki bağdan (β-yarılması)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

i-Benzoin Türevleri:

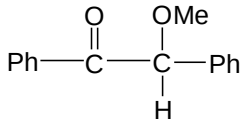
Vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonda yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum

absorpsiyon dalga boyları λ_{max} = 320 nm civarındadır.

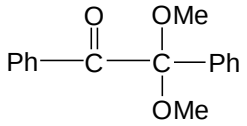
Benzoin Türevleri:



Benzoin



Benzoin Metil Ester
(BME)

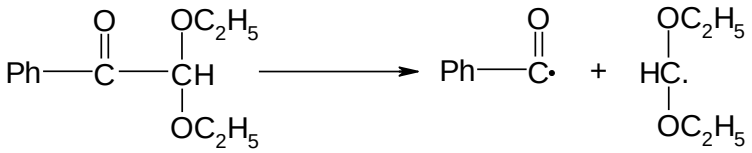


2,2 dimetoksi 2 fenil aseton
(DMPA)

(II.6)

ii-Asetofenon Türevleri:

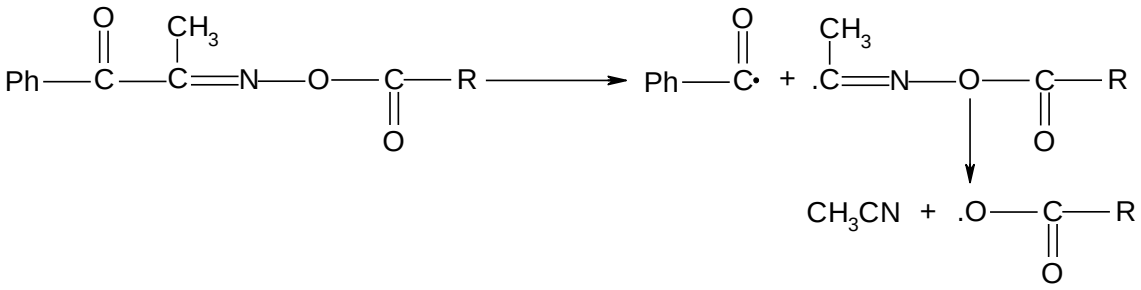
α,α-dietoksi asetofenon, vinil monomerinin serbest radikal yöntemle polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu λ_{max} = 330 nm'dir. Polimerizasyonun başlaması Norrish (α-yarılması) reaksiyonu ile gerçekleşir.



(II.7)

iii-Açil oksim ester:

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



(II.8)

1.b. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar

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

Fotobaşlatıcının seçiminde önem verilecek unsurlar aşağıda verilmektedir:

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

II.8.1.2. Reaktif Oligomerler

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

oligomerler, doymamış poliester-stiren oligomerler, akrilat oligomerler.[92]

Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler, metal yüzeylerine iyi yapışabilen, kimyasal maddelere, korozyona ve ısıya dayanımı yüksek, fakat kırılgan özellikleri olan malzemelerdir. Oksiran halkası içeren epoksi oligomerler, UV ışınlarının etkisiyle Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcıların oksiran halkalarını açması ile polimerizasyona uğramaktadır.[79,87,89,93]

Tiyol-dien Oligomerler

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

Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoin eter türü fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları ilk olarak DuPont firmasının laboratuarlarında saptanmıştır.[75] Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi, havanın oksijeninden etkilenenler olup, itakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış gruplar içermektedir. Diğeri ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen, alil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş tiplerdir.[80,94]

Akrilat Oligomerler

Zincir yapısına göre akrilat esaslı beş farklı oligomer türü vardır:

1. *Akrillenmiş polyesterler*

Uçlarında hidroksil (OH) grupları içeren poliesterler ile akrilik asidin reaksiyonu sonucunda akrillenmiş poliesterler sentezlenmektedir.[80,87] Akrillenmiş poliesterler, düşük viskoziteleri ve atmosferik koşullarda gösterdikleri üstün

özellikleri nedenleri ile UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda geniş ölçüde kullanmaktadır.

2. *Akrillenmiş epoksitler*

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

Aromatik, alifatik, novalak modifiye epoksiler ve epoksitlenmiş yağ asitlerinden çıkılarak çok değişik mekanik ve kimyasal özellikler gösteren epoksi akrilatları sentezlemek mümkündür. Akrilik fonksiyonlu epoksitler, UV ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verdiklerinden ve elde edilen filmler üstün fiziksel özellikler gösterdiğinden oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler.[80,87,93,95]

3. Akrillenmiş polieterler

Aşınma dayanıklılığının yüksekliği, esnekliği ve gösterdiği sağlamlık nedeniyle kâğıt, plastik ve kauçuk gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür oligomerler, polieterlerin akrilik asitle kondenzasyonundan hazırlanabileceği gibi etil ve metil akrilatlardan ester değişimi yöntemi ile de sentezlenmektedir.[84,96]

4. *Akrillenmiş akrilikler*

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

Bu tür oligomerler, her ne kadar poliüretanların sağlamlığını veya epoksitlerin

sahip olduğu kimyasal dayanıklılığını göstermez ise de, değişik oligomerlerle harmanlanarak, yetersiz olan bu özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ucuz oluşları kullanımlarını artırıcı önemli bir etkendir.[80,84]

5. Akrillenmiş üretanlar

Akrillenmiş poliüretanlar, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile UV - ışınları ile kuruyabilen kaplama sistemlerinde ticari önemi üst düzeyde olan oligomerler arasındadırlar. Bu tür oligomerler, hem poliüretanların aşınmaya, yırtılmaya karşı olan sağlamlığını, düşük sıcaklıktaki özel davranışlarını, hem de akrilatların atmosferik hava koşullarında gösterdiği üstün optik özellikleri gösterirler. [80,84,93,96-100]

II.8.1.3. Reaktif Seyrelticiler

Reaksiyon sırasında polimer yapı içinde bağlı kalarak kaplamaların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini de etkileyen çözücülere "reaktif çözücü" adı verilir. Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının artmasını da sağlamaktadır.[101,102] Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IDoA), N-vinil pirolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerlerdendirler. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini istenilen sınırda olmasını ayarlamaktadır.

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

- Düşük viskozite ve çözücülük gücünün yüksek,

- Zehirliliğinin az,
- Kolay ve ucuz bulunur,
- Reaktivitesinin fazla,
- Buhar basıncının düşük olması

olarak sıralanabilir.[80,84,96,97,98,103]

II.8.2. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Avantajları

- Kaplamaların yapısında herhangi bir uçucu solvent bulunmamasından dolayı çevreyi kirletmeleri en az seviyelerdedir.
- Elde edilen filmler, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri yüksektir.
- UV ekipmanlarına ait olan sistemlerin bakımı ve kullanımları kolaydır.
- Düşük sıcaklıklarda çalışmaya imkan sağlamaktadır.
- Kaplama sertleştikten sonra ek bir işlem gerekmez, toplam yatırım ve üretim maliyetleri düşüktür.
- Çözücü kullanılmamasından dolayı açığa çıkan çözücünün yakılması veya geri kazanılması için ek tesis yatırımı gerekmemektedir. Bu da yatırım ve üretim maliyetlerinin az olmasını sağlar.
- UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda, sertleşme olayı genellikle radikal mekanizma üzerinden ilerler. Polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlarına ulaşır. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleştirilir.[80,84,96,97,98,99,103]
- Sertleşme işlemi kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplama kalınlığında değişiklik olmaz.

II.8.3. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Sorunları

- UV ışınlarının gözlere zarar vermesinden dolayı kaplama yüzeyine uygulanması esnasında çıplak gözle bakılmamalı.[104]

- Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile mekanik dayanımı zayıf olan filmler elde edilebilmektedir.

- Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta çeşitli sorunlar ortaya çıkabilmektedir.[84,98,105]

- Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları ile sertleştirilmesinde güçlüklere neden olmaktadır.[75,84,105]

II.8.4. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Kullanım Alanları

İlk UV ışınlarıyla yapılan uygulamalar ahşap mobilya sektöründe dolgu verniği olarak başlamış olup günümüzde de kullanımı devam etmektedir. UV ile sertleşebilen vernikler, dekoratif ve korozyon önleyici kaplama olarak kullanılmaktadır. [106]

Otomotiv endüstrisinde UV teknolojisi ile yapılan kaplamalar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamaların üstün fiziksel özellikler göstermesi, tüm karmaşık şekilli parçalar için uygulanabilirliği ve en az enerji ile kaplamanın yapılabilmesi otomotiv sektöründe tercih edilmesine sebep olmuştur. [107,108]

Polikarbonat gibi polimerik malzemeler üstün optik özelliklere sahip olmalarına rağmen genellikle atmosferik ortamda bulunan tozların neden olduğu çizilme ve aşınmanın yanısıra çeşitli temizlik malzemelerinin içerdiği kimyasallardan ve aşındırıcılardan da olumsuz etkilenmekte ve zaman içinde kendilerine özgü üstün optik özelliklerini kaybedebilmektedirler. UV ışınlarıyla sertleşebilen sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak bu tür malzemelerin yüzeyinin dış etkenlerden en az etkilenmeleri sağlanmaktadır.[109]

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

UV ışınları ile sertleştirilmiş metal-polimer nanokompozit kaplamalar geliştirilmiştir.

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

UV ışınları ile proses edilebilen polimerlerin bütün bu kullanım alanlarının yanısıra elektronik endüstrisinde baskı devrelerinin hazırlanması, elektronik sanayisinde önemli kullanım alanına sahip olan sıvı kristal üretimi ve seramiklerin kaplanması gibi ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaktadır.[110]

II.9.KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

II.9.1.Kaplama Öncesi Yüzeye Uygulanan Korona İşlemi

Genel olarak plastikler kimyasal olarak inert, düşük yüzey gerilimi ve gözeneksiz yüzeylere sahip olduklarından kaplama, baskı, yapışma gibi yüzey işlemlerinde iyi sonuç vermezler. Bazı plastik olmayan malzemeler de dahil bütün plastik malzemelerin yüzeyleri farklı işlemlerle bağlanabilme özellikleri geliştirilir. Birçok yüzey işlemi arasında korona teknolojisi hızlı ve güvenilir bir proses olup özellikle kaplama sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.[111]

Kaplama teknolojisinde kaplama kalitesini kaplama yapılacak malzeme ve bu iş için kullanılacak kaplama arasındaki ilişki belirler. Kaplama şartlarını etkileyen en önemli öğelerden biri de yüzey gerilimidir. Yüzey gerilimi sıvı moleküllerini bir arada tutan kuvvete denir. Kaplama malzemesinin kaplanacak materyale tutunabilmesi için materyalin yüzey geriliminin kaplama malzemesinin yüzey geriliminden büyük olması gereklidir.[112]

Bir sıvının yüzey gerilimi; sıvının yüzeyine yakın ya da yüzeyindeki moleküler kuvvetlerinin hareketinden ortaya çıkar.Eğer bu gerilim materyalin yüzey enerjisinden büyükse reçine uygulanan yüzey üzerinde yayılamak yerine yüzeyde damlacık oluşturur.Kaplama sırasında iyi adezyon (tutunma) sağlanması için materyal yüzey enerjisinin mürekkebin yüzey enerjisinden en az 10dyne/cm büyük olması beklenir.Bu fark reçinenin yüzeyi iyi bir şekilde ıslatabilmesi için gereklidir.[113]

Kaplama esnasında etkili bir adezyon sağlayabilmek için reçinenin yüzey gerilimi bir takım katkılarla düşürülür. Aynı şekilde polimer yapılarda bazı yüzey işlemleriyle yüzey gerilimleri yükseltilir. Böylece 10dyne/cm'lik fark sağlanmaya çalışılır [114].

Korona, kaplamanın sentetik ve metal yüzeylere tutunmasını sağlamak amacıyla yüzeye elektron bombardımanı uygulama prensibine dayanır. Baskı ya da kaplama öncesinde yüzeye korona uygulanarak yüzey gerilimi ayarlanır, yüzey kaplama yapılabilir hale getirilir. Özellikle polimerik yapılarda, alüminyum folyo, kağıt, serigrafi baskı ve laminasyon kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzey işlemiyle baskı yapılacak , lamine edilecek veya kaplanacak tabakalar arasında yapışabilirlik, ıslanabilirlik ve baskılanabilirlik kabiliyeti artar. Bu da işçilik kalitesinin ve proses hızının artmasına sebep olur[115].

II.9.2.Korona Prensibi

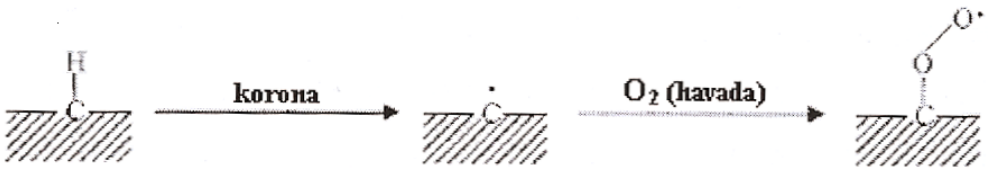
Korona işleminde yüzey yüksek voltaja maruz bırakılmış olan sabit elektrodun altındaki rulo üzerinden geçer ve arada oluşan elektrik alan etkisi ile elekron bombardımanına maruz kalır. Korona ekipmanı bir adet yüksek frekans jeneratörü, yüksek voltaj kaynağı, sabit elektrot ve yalıtkan rulodan oluşur. İşlem sırasında film ile elektrot arasındaki hava boşluğunda bulunan oksijen yüksek voltaj altında aktifleşir. Uyarılan oksijen polar fonksiyonel grupların oluşmasına yol açar. Oluşan gruplar film yüzeyini polarize ederler. Böylece film yüzeyine elektriksel bir işlem uygulanarak yüzeye kaplama tutabilme özelliği kazandırılmış olur [116].

Korona işleminin başarılı bir şekilde yapılabilmesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

1. Korona şiddeti
2. Hat hızı
3. Malzeme tipi
4. Yüzeyin fiziksel özellikleri
5. Üretim ortamındaki sıcaklık ve nem seviyesi

Levhanın tek tarafı veya iki tarafı tek geçişte işlem yapılabilir. Elektron iletken veya iletken olmayan malzemelerden yapılabilir.İyonların kinetik enerjisine bağlı olarak10 mm derinliğine kadar yüzey içerisine girer.Bu iyonlar, yüzey malzemesinin polimer zincirine etki ederek korona prensibinin yan ürünleri olan peroksit, keton, karboksil ve oksijen bileşiklerini oluştururlar.Günümüzde hem iki boyutlu hem de üç boyutlu korona ekipmanları kullanılmaktadır [112].

Şekil-II.14'de korona işleminin mekanizması ve Şekil-II.15'de korona işleminin yapıldığı cihaz görülmektedir.



Şekil.II.14 Korona İşlem Mekanizması



Şekil.II.15 Korona Cihazı

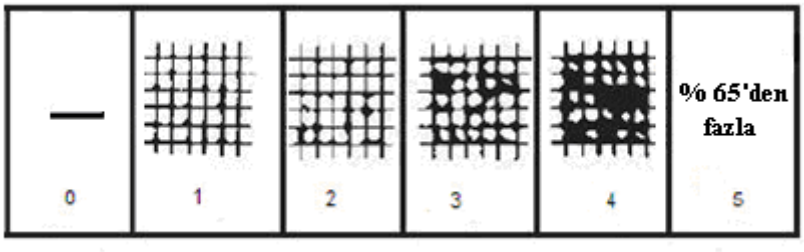
II.9.3. Filmle Kaplanmış Yüzeylere Yapılan Testler

II.9.3.1. Parlaklık Testi

Kaplama yüzeyinin parlaklığı, parlaklık ölçer ile 20°, 60° ve 85° açıyla ölçülür.[117]

II.9.3.2. Yapışma Testi

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



Şekil-II.16: Çapraz Kesme (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri

Yapışma dereceleri aşağıda verilmiştir.

0 = Köşelerde sökülme hiç yok.

1 = Köşelerde % 5 oranında sökülme var.

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

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

4 = Sökülme % 35-% 65 oranında.

5 = Sökülme % 65'den çok.

II.9.3.3. *Kalem Sertliği (Pencil Hardness)*

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

II.9.3.4. *Kimyasallara Karşı Dayanım*

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

II.9.3.5. *Kaplama Yüzeyine Metil Etil Keton Ovma Testi*

Test, ASTM D-4752 standardına göre yapılır. Test, kaplanmış yüzeyin metil etil keton (MEK) ile ıslatılmış liflenmeyen şile bezi ile kaplama zarar görene kadar ovulması esasına dayanır.[118]

II.9.3.6. *Sarkaç Sertliği (Pendulum Hardness)*

Sarkaç yöntemi, sertlik yönteminde kullanılan oldukça eski bir yöntemdir. Bu yöntem ile film üzerinde salınım hareketi yapan sarkacın salınımının belli bir dereceye kadar sönmesi için gerekli süre ölçülmektedir. Test yüzeyinin yumuşak oluşu, salınımları çabuk söndürürken sert yüzeylerde salınım daha uzun sürecektir. Sonuçlar könig veya persös cinsinden verilmektedir.[119]

II.9.3.7. *Taber* Aşınma *Testi*

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

Test için ASTM'nin öngördüğü özel aşındırıcı diskler kullanılır. Bu amaçla

geliştirilen Taber aşınma cihazında yatay bir tabla üzerinde deney numunesi sabitlenir. Malzeme türüne göre seçilen bir çift aşındırıcı disk, numune üzerine belirli bir yükle bastırılır. Bir çift diskin bir düşey eksen etrafından yatay tabla üzerinde döndürülmesiyle numunelerde belirli bir süre sonunda meydana gelen ağırlık azalması ölçülür. Birim zaman veya devirde aşınan miktar, aşınma direnci olarak tanımlanır.

II.9.3.8.*Kirlenme 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.

Kirlenme testi için kaplamanın etkilenme dereceleri aşağıda verilmiştir:

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

II.9.3.9.*Işık Geçirgenlik Testi*

Kaplanmış yüzeyler için yapılan testlerden biri de ışık geçirgenlik testidir. Polikarbonatlar üstün optik özelliklere sahip olduklarından dolayı uygulanan kaplama malzemesinin bu özelliği olumsuz yönde etkilememesi önemli kriterlerden biridir.

Hazırlanan kaplamaların ışık geçirgenliği, UV spektrofotometresinde 200-800 nm arasında yapılan tarama ile incelenir.

II.9.4. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

II.9.4.1. ***Çekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi)***

Gerilme-şekil değiştirme (Stress-Strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test, boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır.[120]

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

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

Burada;

σ = Germe gerilimini (tensile Stres),

F = Germe kuvvetini,

A_0 = Orijinal alanı

gösterir.

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

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

Burada;

σ = Kopma dayanıklılığını,

F_1 = Kopma anındaki kuvveti,

A_1 = Kopma anındaki kesit alanını,

gösterir.

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

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

$$\varepsilon_1 = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \qquad \text{(II.11)}$$

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

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

Hooke kuralına göre; ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup bu sabit orana "Young Modülü" denir. [121]

Polimerik malzemelerde, young modülü, gerilme, şekil-değiştirme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.[122]

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

Burada;

σ_L = L noktasındaki gerilmeyi,

ε_L = L noktasındaki uzamayı,

gösterir.

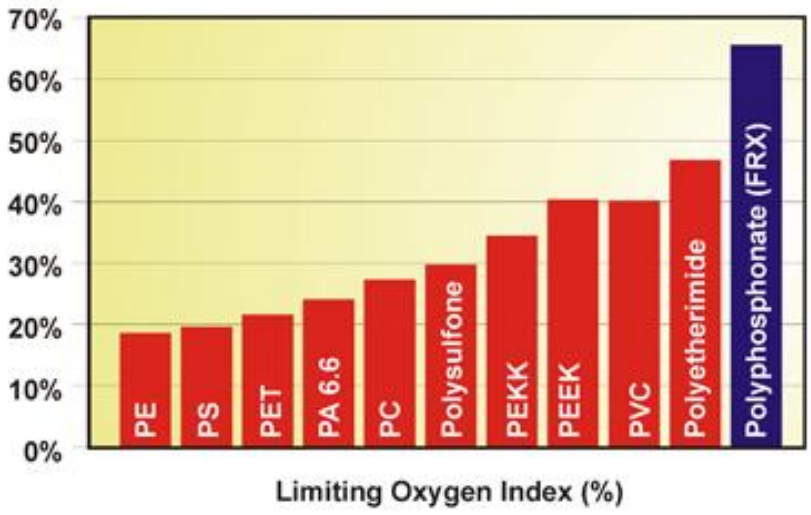
II.9.4.2.Yanmazlık testi (LOI:Limiting Oxygen Index)

Sınırlı oksijen indeksi testi, polimer malzemelerin bağıl yanma değerlerini belirlemek için en çok kullanılan araştırma ve kalite kontrol aracıdır. LOI, havada bulunan oksijen-azot karışımı içindeki oksijenin minimum konsantrasyonu olarak tanımlanır. Normal atmosferik havanın (soluduğumuz hava) yaklaşık % 21'i O_2 dir. Buna göre, eğer bir madde % 21'den daha az LOI değerine sahipse havada kolaylıkla yanar. Başka bir değişle, madde % 21'den fazla % 28'den az LOI değerinde ise yavaş yanma gösterir. %28'den fazla olan maddeler ise kendiliğinden söner. Böyle maddelerde alev ya da tutuşturma kaynağı uzaklaştırıldığında yanma anında durur. Bu test yönteminin tekrarlanabilirlik doğruluğu % 0,5'tir. Daha çok plastikler için kullanılan bu yöntem ayrıca kauçuk, tekstil, kağıt, boya ve diğer maddeler için de kullanılmaktadır [125-130].

Aşağıda en çok yaygın olan bazı polimerler için LOI değerleri verilmiştir:

Tablo.II.6 Bazı Polimerlerin LOI Değerleri

Polietilen, Polipropilen	% 17,4
PET	% 21-34
Nylon 6,6	% 24-29
Polivinil klorür	% 45-49
Teflon	% 95



Şekil.II.17 Bazı Polimerlerin % LOI Grafiği



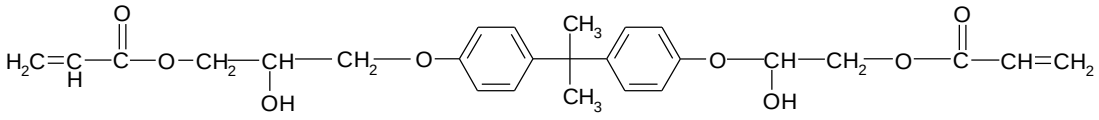
Şekil.II.18 Polimerlerin Yanmazlık Ölçüm Cihazı

BÖLÜMIII

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER:

Epoksi Akrilat Reçine:



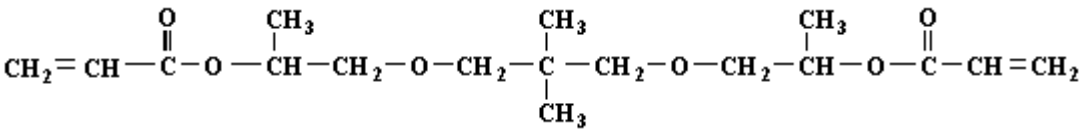
Üretan Akrilat Reçinesi (CN956A80)

Sartomer firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

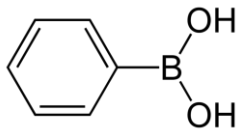
(% 80 alifatik üretan akrilat, %20 TPGDA içermektedir.)

Propoksillenmiş Neopentil Diakrilat Reçinesi (SR9003)

Sartomer firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.



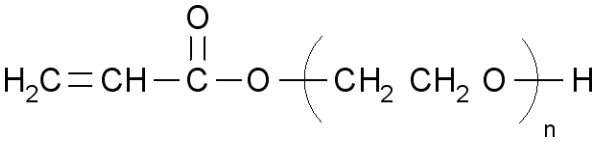
Fenilboronik Asit



Fluka firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_6H_7BO_2$ Molekül ağırlığı: 121,93 g/mol

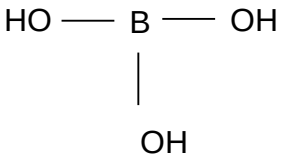
Polietilen Glikol Monoakrilat



Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 375 g/mol

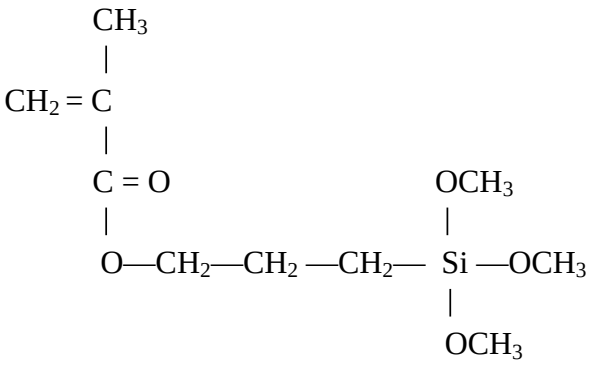
Borik Asit



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

Kapalı formülü: H_3BO_3 Molekül ağırlığı: 61,83 g/mol

Geniosil GF-31 (Metakriloksi Propil Trimetoksi Silan)



Wacker firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_{10}H_{20}O_5Si$ Molekül Ağırlığı: 248,03 g/mol

Saflık(%): 98 Kaynama Noktası: 190 °C

Perfluoro Alkil Etil Akrilat (Fluowet AC 812)

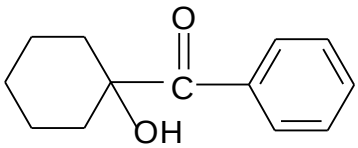
Clairant firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_9H_7F_9O_2(C_2F_4)_n$ Molekül ağırlığı: 568 g/mol

Flor oranı : % 63,04

Radikalik fotobaşlatıcı:

Irgacure 184 (1-Hidroksi siklohekzil fenil keton):



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

Molekül ağırlığı:204 g/mol Erime noktası: 45–49 °C

Kullanılan Çözücüler:

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

III.2. KULLANILAN MALZEMELER

Polikarbonat Levhalar

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

III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER

FT-IR Spektrofotometre:

PerkinElmer Spectrum 100 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

UV Spektrofotometre Cihazı

Shimadzu marka 2450 model UV spektrometre cihazı kullanıldı.

UV Lambası:

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

Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinesi:

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

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

Reflektör: Özel dizayn edilmiş parabolik alüminyum reflektör.

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

Lamba Gücü: 3,3 KW

Giriş Voltajı: 3 faz, 380 Volt, 50 Hz

Soğutma: Hava

Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA):

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemesinin termo-oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla, Perkin Elmer STA6000 TGA cihazı kullanılmıştır.

Sarkaç Sertlik Cihazı (Pendulum Hardness Tester):

BYK Gardner Pendulum Hardness Tester Sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

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

Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmeter):

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

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

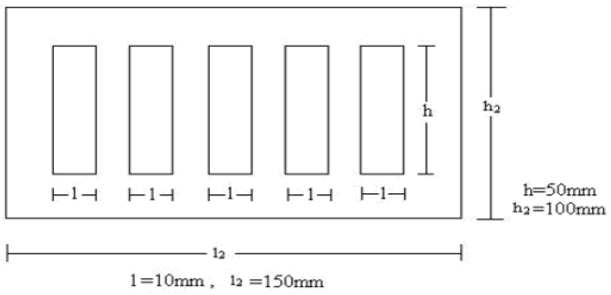
Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit tester marka çapraz-kesme yapışma testi aparatı kullanılmıştır.

Aplikatörler:

Hazırlanan kaplama formülasyonları polikarbonat plakalar üzerine istenilen kalınlıkta ve homojen olarak uygulayabilmek amacıyla aplikatör kullanıldı. İstenilen film kalınlığına göre 30μ, 'luk aplikatör kullanılmıştır.

Teflon Kalıp:

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



Şekil III.1: Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp

Kalem Sertliği Test Aparatı

1 H'dan 7 H'a kadar değişik sertliklerde kalemler ve levha yüzeyini çizmek için bu kalemlerin takıldığı bir aparat kullanıldı.

III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmanın ilk aşamasında, Fenilboronik asit ve Polietilenglikol Monoakrilatın reaksiyonundan borat esteri sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında; borik asit ve Metakriloksi Propil Trimetoksi Silan'dan yola çıkılarak sol-jel karışımı hazırlanmıştır.

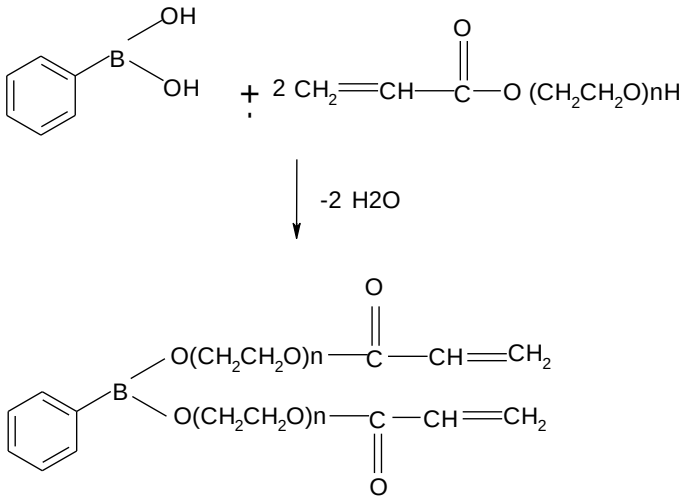
Çalışmanın son aşamasında ise, borat esteri, sol-jel karışımı ve diğer reçine, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcı içeren çeşitli kaplama formülasyonları hazırlanmıştır.

III.4.1. Borat Esteri Sentezi

Borat esteri, tek boyunlu balon, Dean Stark, geri soğutucu, yağ banyosu, termometre ve manyetik karıştırıcıdan oluşan düzenekte azot atmosferinde sentezlendi.

Reaksiyon balonuna, fenilboronik asit (PBA) 5 g (40,98 mmol), polietilenglikol monoakrilat (PEGMA) 29,5082 g (81,96mmol) ve 80 ml benzen kondu. Reaksiyon sıcaklığı 80°C' ye ayarlandı. Reaksiyon 2 saat süreyle yağ banyosunda karıştırılarak borat esteri sentezlendi.

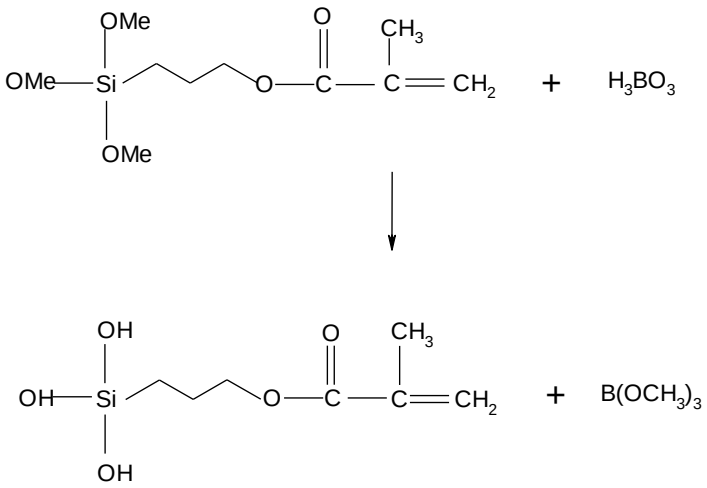
Reaksiyonda –OH pikinin azalışı FTIR ile takip edildi. 2 saat sonunda, 3000-3400 cm^{-1}' de PEGMA'tan gelen –OH pikinin tamamen kaybolduğu gözlendi. Şeffaf sıvı borat esteri elde edildi.



(III.1)

III.4.2. Susuz ortamda sol-gel Karışımının Hazırlanması

Metakriloksi Propil Trimetoksi Silanın (MEMO) alkoksi grupları Borik asit ile hidroliz edildi. Bunun için MEMO (4.97g, 0,02mol) ve H_3BO_3 (0.613g, 0,01mol) geri soğutucu altında azot atmosferinde 80^oC'de 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanarak alüminyum folyo ile sarılmış tek boyunlu balon içinde hidroliz edildi.



(III.2)

III.4.3. Hibrit Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Üretan akrilat oligomer, SR9003, epoksi akrilat ve fotobaşlatıcı (Irgacure 184) TabloIII.1'de belirtilen miktarlarda ilave edilerek 10g'lık kontrol formülasyonu hazırlandı (C0).

Kontrol formülasyonuna ağırlıkça % 5, 10, 20 oranında olacak şekilde TabloIII.1'de belirtilen miktarlarda hazırlanan borat esteri ilave edildi (B1, B2, B3).

B3 formülasyonuna ağırlıkça % 10, 15, 20 oranında olacak şekilde sol-gel karışımı içeren diğer formülasyonlar hazırlandı (BS1, BS2, BS3) .

Son formülasyona ağırlığının % 0.5, 1 ve 1.25 oranında perfluoroakrilat reçinesi eklendi (BSF1, BSF2, BSF3) .

Her bir formülasyon 25 ml'lik beher içerisinde şeffaf ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını yok etmek için beher 5 dakika hafif vakum altında tutulduktan sonra etüvde 60 ºC'ye kadar ısıtıldı. Tablo III.1'de de görüldüğü gibi 10 farklı formülasyon hazırlandı.

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

	ORGANİK KISIM				İNORGANİK KISIM		
Formülasyon	Epoksi Akrilat	CN956A80	SR9003	Irgacure 184	Borat Esteri	Sol-gel	Perfluoro Akrilat
C0	5 g	3,5 g	1,5 g	0,300 g	___	___	___
B1	5 g	3,5 g	1,5 g	0,315 g	0,5 g	___	___
B2	5 g	3,5 g	1,5 g	0,330 g	1 g	___	___
B3	5 g	3,5 g	1,5 g	0,360 g	2 g	___	___
BS1	5 g	3,5 g	1,5 g	0,396 g	2 g	1,2 g	___
BS2	5 g	3,5 g	1,5 g	0,414 g	2 g	1,8 g	___
BS3	5 g	3,5 g	1,5 g	0,432 g	2 g	2,4 g	___
BSF1	5 g	3,5 g	1,5 g	0,434 g	2 g	2,4 g	0,072 g
BSF2	5 g	3,5 g	1,5 g	0,436 g	2 g	2,4 g	0,144 g
BSF3	5 g	3,5 g	1,5 g	0,437 g	2 g	2,4 g	0,180 g

Tablo III.2: Formülasyonların B, Si, F İçerikleri

Formülasyon	% B	% Si	% F
C0	0	0	0
B1	0,06	0	0
B2	0,12	0	0
B3	0,22	0	0
BS1	0,38	0,92	0
BS2	0,45	1,31	0
BS3	0,51	1,68	0
BSF1	0,51	1,68	0,32
BSF2	0,51	1,68	0,63
BSF3	0,51	1,68	0,78

III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI

III.5.1. Polikarbonat Test Plakalarının Yüzeylerinin Korona Edilmesi

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

III.5.2. Polikarbonat Üzerine Uygulanan Kaplamaların Hazırlanması

Koronalanmış polikarbonat plakaların üzerine hazırlanan formülasyonlardan döküldü ve30µ'luk aplikatör sabit hızla plakanın bir ucundan diğer ucuna tek

hamlede çekilerek test plakasını yüzeyinin yaş filmle kaplanması sağlandı. Hazırlanan yaş filmle kaplı plaka, konveyör hızı 2m/dakika, lambanın enerjisi 13,2 amper olarak ayarlanmış UV makinesinden 5 kez geçirilerek sertleştirildi. Devamında da UV ışınlarıyla kür olan plakalar, 60 ^{o}C'de 1 saat,70 ^{o}C'de 24 saat ve 80 ^{o}C'de 1 saat post-curing işlemine tabi tutuldu ve sonra da oda sıcaklığında saklandı.

III.5.2.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler

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

Sarkaç sertlik testi

Bu test DIN 53157 standartlarına göre yapılmıştır.

Çapraz-Kesilmiş Kaplamalarda Bant Yapışma Testi

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

Kalem Sertlik Testi

Bu test ASTM D-3363 standartlarına göre yapılmıştır.

Parlaklık Testi

Bu test ASTM D523-80 standartlarına göre yapılmıştır.

Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi

Bu test ASTM D-5402 standartlarına göre yapılmıştır.

Taber Aşınma Testi

Bu test ASTM D-4060 standartlarına göre yapılmıştır.H18 aşındırıcı disklerin her biri 250 g ağırlığındadır.

Kirlenme Testi

Bu test EN 438-2: 1991 standartlarına göre yapılmıştır.

Jel içeriği

Bu test ISO 16797:2004 standartlarına göre yapılmıştır.

III.5.3. Serbest Filmlerin Hazırlanması

Hibrit serbest film örnekleri, UV ışınları ile sertleşebilen sıvı formülasyonların 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarındaki Teflon® kalıba dökülmesi ile hazırlandı. Oksijenin polimerizasyonu durdurma etkisini engellemek için kalıp içindeki karışımların üzeri saydam Teflon® film ile örtüldü. Bu teflon filmin üzerine kuartz cam yerleştirildi ve ardından da yüksek basınçlı UV lambası kullanılarak 180 saniyede sertleşme işlemi (curing) gerçekleştirildi. Sertleşme işleminden sonra 1 mm kalınlığında serbest hibrit filmler elde edildi. Elde edilen serbest filmler kalıptan çıkarıldıktan sonra, 60 ^{o}C'de 1 saat, 70 ^{o}C'de 24 saat ve 80 ^{o}C'de 1 saat post-curing işlemine tabi tutuldu. Daha sonra bu filmlerin kenarlarındaki pürüzler "0" numara su zımparası yardımıyla temizlendi.

III.5.4. Serbest Filmlere Uygulanan Testler

Gerilme Şekil Değiştirme Testler

Hazırlanan serbest film örneklerinin kalınlıkları mikrometre ile, dört değişik noktadan ölçülerek ortalaması alındı. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlandı. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hız, 3 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme testine kopma anına kadar devam edildi. Her bir örnek için 5 farklı mekanik test yapıldı ve bunların ortalaması alındı. Kopma mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve Young modülü sonuçları tablo halinde düzenlendi.

Jel İçeriği:

Hazırlanmış olan serbest filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak Soxhlet ekstraktöründeki karton kartuşa yerleştirildi ve 6 saat aseton ile ekstraksiyon

uygulandı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (35°C) 24 saat süresince kurutuldu ve bu sürenin sonunda tartıldı. Kalan kısım (%) jel fraksiyonu olarak hesaplandı.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış serbest hibrit filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını tespit etmek amacıyla, Perkin Elmer STA6000 model TGA cihazı kullanılmıştır. Termogramlar hava atmosferi altında 10°C/dak. ısıtma hızıyla, 20°C'den 750°C'ye kadar ısıtılarak elde edildi.

Yanmazlık Testi

Serbest filmlere uygulanan testlerden biri de sınırlı oksijen indeksi testidir (LOI= Limiting Oxygen Index). Bu test ASTM D 2863 standartlarına göre yapılmıştır.

Hazırlanmış olan serbest filmlerden alınan test örnekleri, cihazda yanma işleminin yapılacağı yere yerleştirildi. Alevin ucu serbest filme değecek şeklide tutularak filmin 3 dakika içerisinde tutuşmaya başladığı oksijen yüzde değerleri kaydedildi.

III.5.5. Antibakteriyel Testler

TÜBİTAK MAM GE Mikrobiyoloji laboratuarına gönderdiğimiz C0, BS3 (% 0,510 Bor içerikli) ve BSF3 (% 0,505 Bor ve 0,779 Flor içerikli) formülasyonları ile kaplanmış birbirine paralel 6´şar örnekten oluşan 50mm x 50mm boyutlarındaki polikarbonat plakalara "JIS Z 2801" metodu ile kaplamaların antibakteriyellik özelliklerine bakılmıştır. Analizde bakteri kültürü olarak *Escherichia coli* IFO3972 kullanılmıştır.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

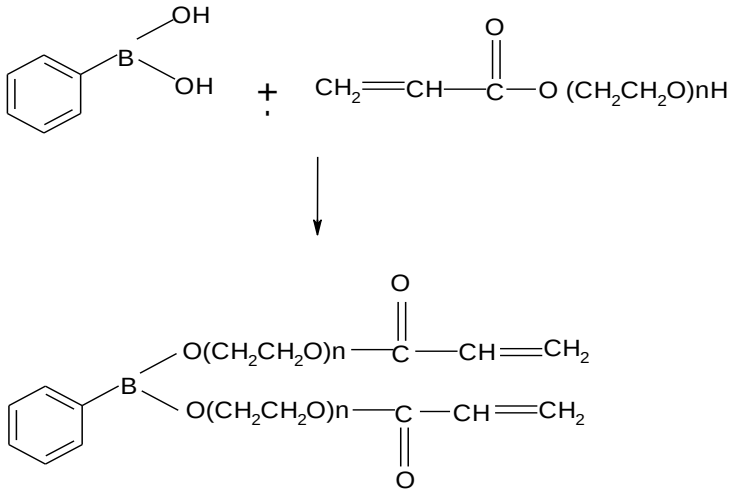
IV.I. HİBRİT KAPLAMA FORMÜLASYONLARININ KARAKTERİZASYONU

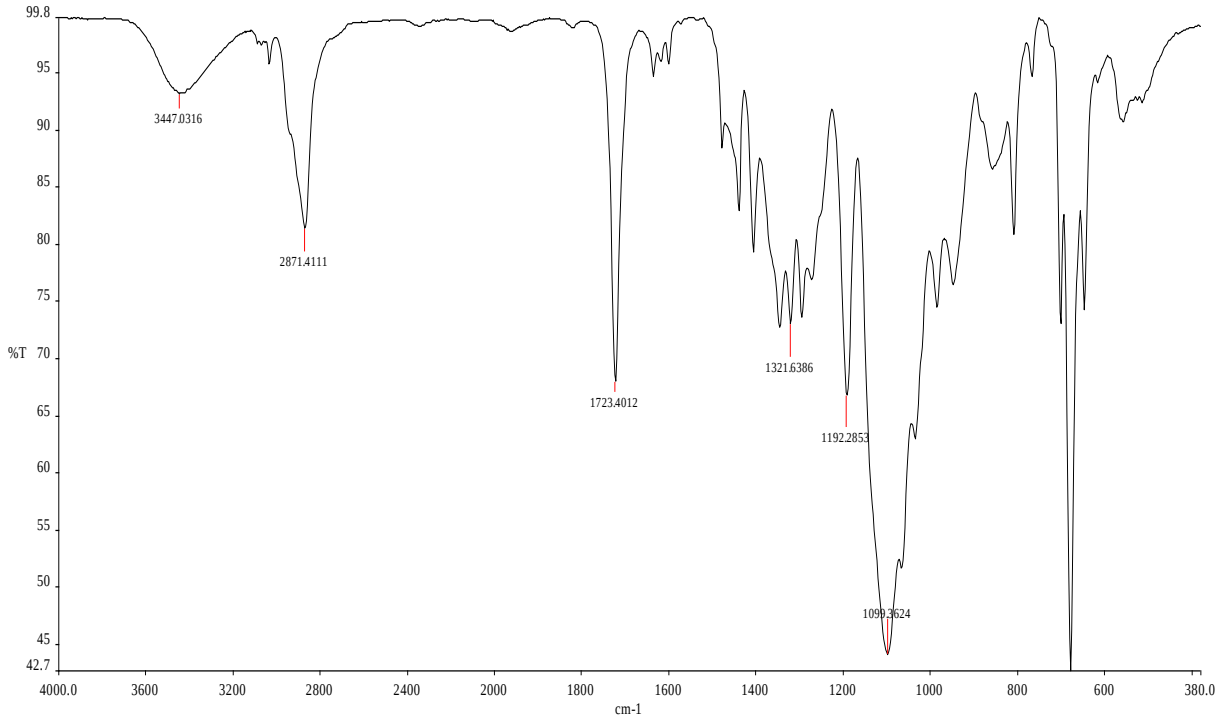
IV.1.1.Borat Esteri Sentezi ve Karakterizasyonu

Hazırlanan borat esterinin yapı aydınlatılması FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

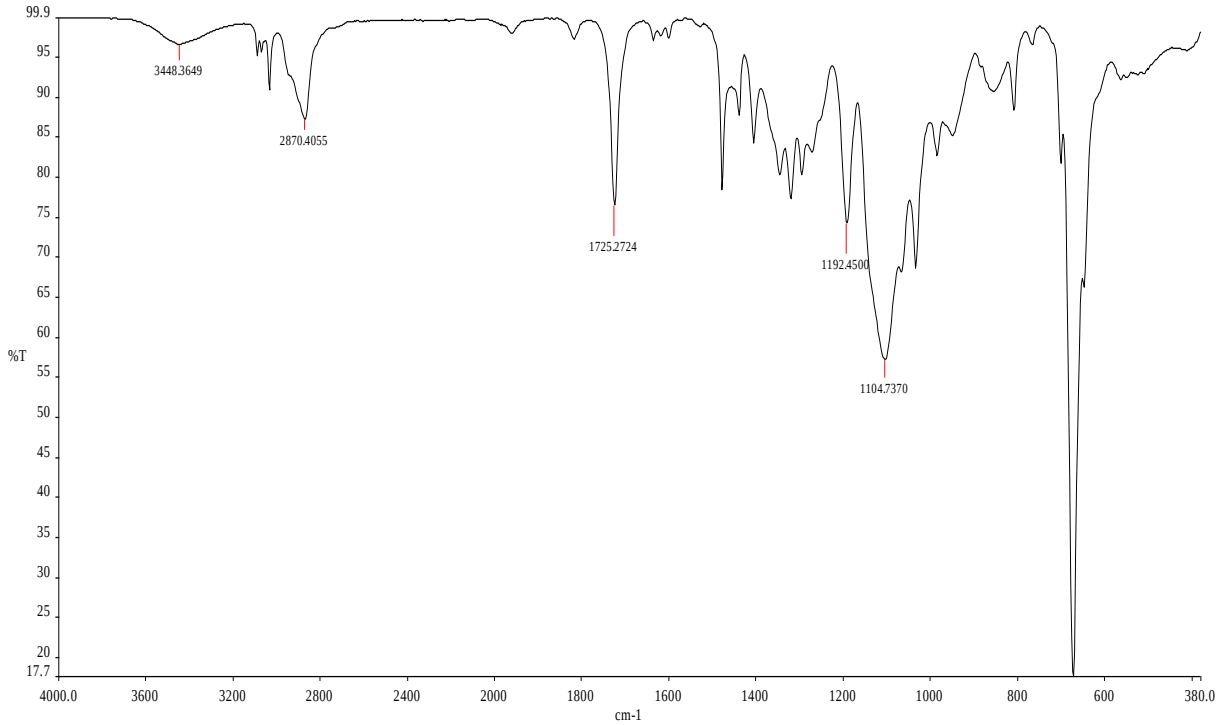
Fenilboronik asit ve polietilen glikol akrilat 2 saat süreyle 80 ^{o}C'de yağ banyosu içinde karıştırılarak borat esteri sentezlendi. Reaksiyon şeması aşağıda verilmiştir. Reaksiyon FT-IR spektrumunda Polietilen glikol monoakrilattan gelen -OH grubuna ait 3400 cm^{-1}'deki titreşim bandı kaybolunceya kadar devam edilmiştir. Ayrıca fenilboronik asit için karakteristik olan 1330cm^{-1}' deki B-O piki ve akrilatlar için karakteristik olan 1722cm^{-1}'deki C=O gerilme bandı ve 2900-2950 cm^{-1} de şiddetli -CH_2- titreşim bandları gözlemlenmiştir [131].

Şekil IV.4'de borat esteri ve başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumları beraber verilmiştir.

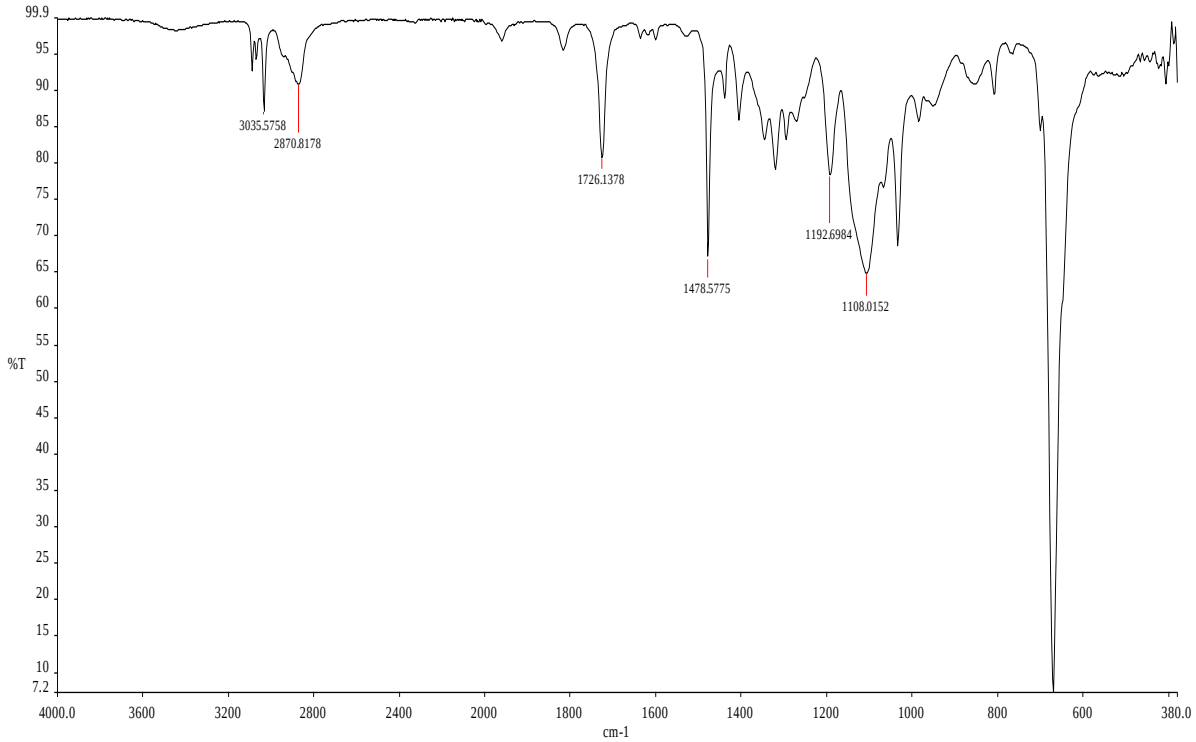




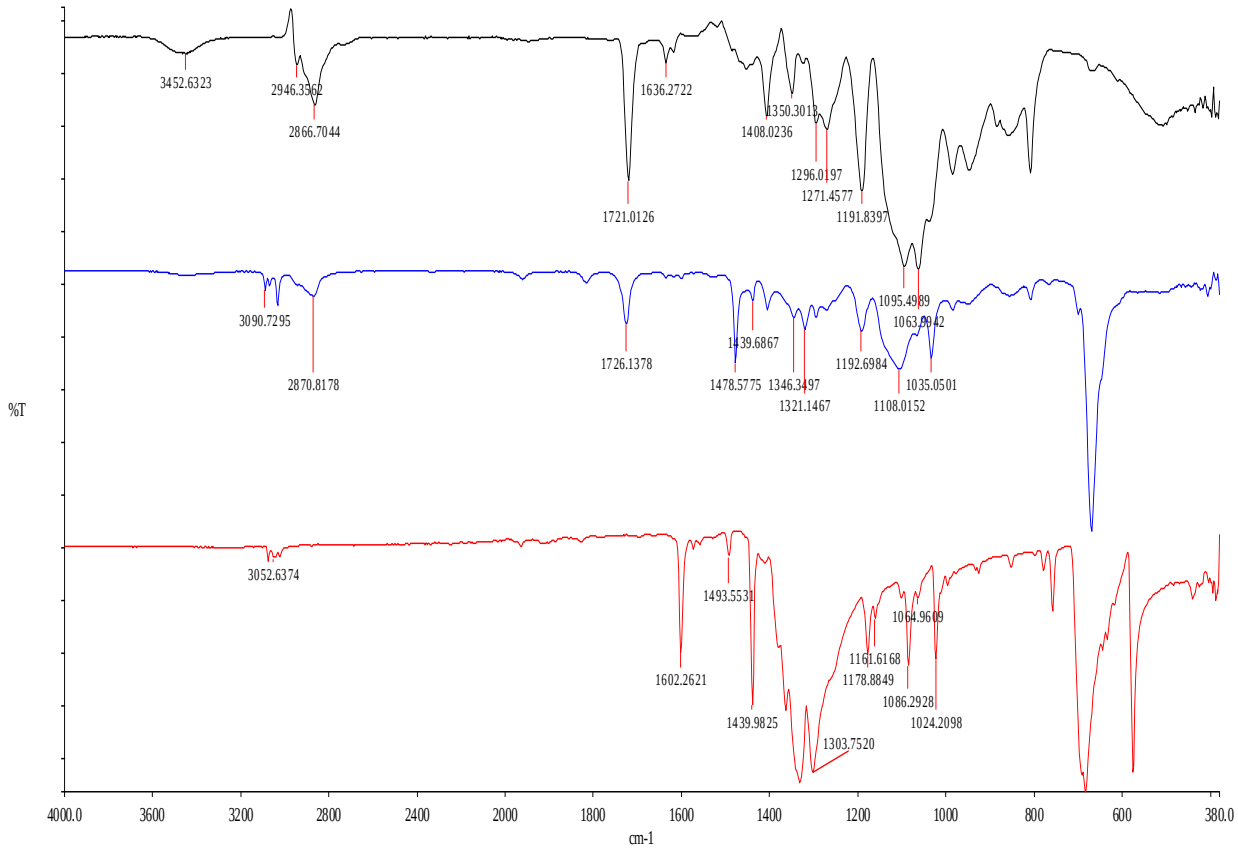
Şekil IV.1 Reaksiyonun 30 Dakika Sonra Çekilen FT-IR Spektrumu



Şekil IV.2 Reaksiyonun 1 Saat Sonra Çekilen FT-IR Spektrumu

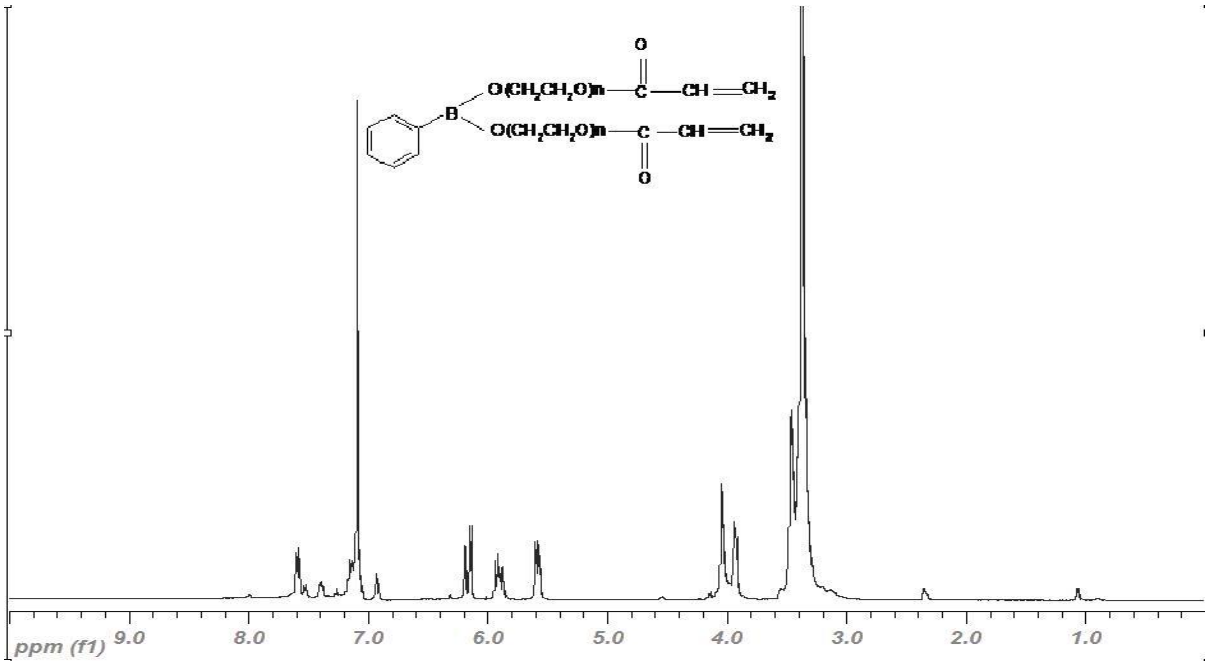


Şekil IV.3 Reaksiyonun Tamamlandıktan Sonra Çekilen FT-IR Spektrumu



Şekil IV.4 Borat Esteri, PBA ve PEGMA nın Kıyaslamalı FT-IR Spektrumu

Sentezlenen Borat esterinin yapısı çekilen ^{1}H-NMR spektroskopisi ile de desteklenmiştir. Şekil IV.5'de ^{1}H-NMR spektroskopisi verilmiştir. Spektrumda PEGMA'dan gelen -CH_2'deki ^{1}H 3.5 ppm'de, –CH_2–C$\underline{H}_2$–O–CO–CH=CH_2'deki proton 4.1'de, CH_2=C$\underline{H}$ –COO– deki proton 5.9 ppm'de triplet, C$\underline{H}_2$=CH–COO– deki protonlar 5.6 ppm'de ve 6.2 ppm'de dublet sinyaller vermektedir. Ayrıca 7.6 ppm ve 7.4 ppm'de dublet olarak gözlenen sinyaller aromatik halkadaki protonlara ait sinyallerdir. Litaretürde, Polietilenglikol Monoakrilat ve Fenilboronik Asitin ^{1}H-NMR sonuçları rapor edilmiş ve bulunan sonuçlar paralellik göstermektedir. [132-135]

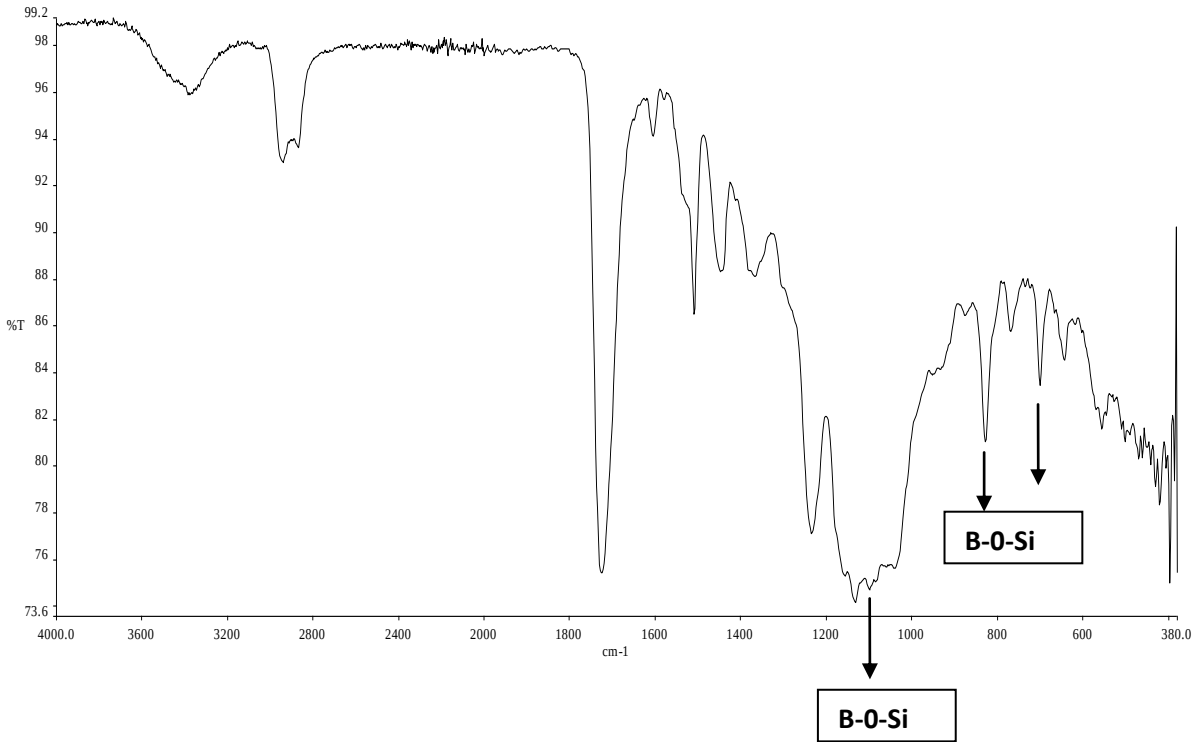


Şekil IV.5 Borat Esterinin ^{1}H-NMR Spektrumu

IV.1.2. Hibrit Kaplama Formülasyonlarının Karakterizasyonu

Bölüm III.4.3'te anlatılan yönteme göre hazırlanan hibrit formülasyonlardaki B-O-Si- yapısı, FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

Hazırlanan formülasyonun FT-IR analizinden 680, 880 ve 1100 cm^{-1}'de oluşmasını beklediğimiz borosiloksan (B-O-Si) bandlarının oluştuğu gözlendi.



Şekil IV.6 Kaplamanın ATR-FT-IR Spektrumu

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

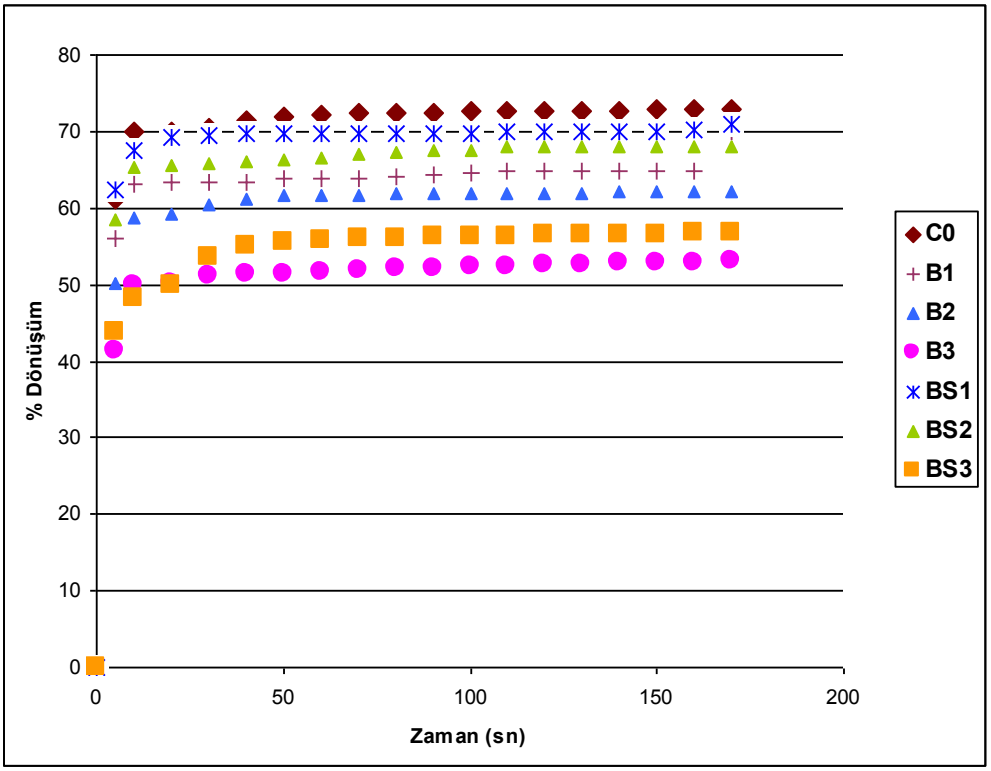
Şekil IV.7 ve Şekil IV.8'de görülebileceği gibi UV ışınları ile sertleştirilen formülasyonlarda –C=C- dönüşümünün % 45-65'i ilk birkaç saniyede gerçekleşmiştir. Polimerizasyon hızlı bir başlangıçtan sonra çift bağ dönüşümü yavaşlamakta ve akrilat gruplarının dönüşümü % 65-70'ler civarında sabitlenmektedir. Bu sonuç UV ışınlarının etkisiyle gerçekleşen jelleşme (polimerizasyon) ve silanol gruplarının kondensasyonundan dolayı oluşan vitrifikasyon (camlaşma) etkileriyle açıklanabilir. Gerçek Zamanlı IR Spektrumundan elde edilen spektrum değerlendirilmesi ile UV ışınlarının etkisi ile sertleşebilen formülasyonlarda çift bağların dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Akrilat reçinelerin içerdiği çift bağların polimerizasyonu C=C, IR spektrumunda 1635cm^{-1}, de gözlemlenmektedir. Fakat UV ışınları ile bağlar açıldıkça bandın şiddeti azalmaktadır. Ölçümlerde, her bir formülasyon hazırlanan KBr disklere tatbik edildi. İlk olarak UV ışınlarına maruz bırakılmamış malzemelerin IR spektrumu alındı, ardından da UV ışınlarına maruz kalan malzemelerin zamana bağlı IR spektrumları alındı. Yüzde dönüşüm için 1635 cm^{-1} deki IR absorbans değerleri alınarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

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

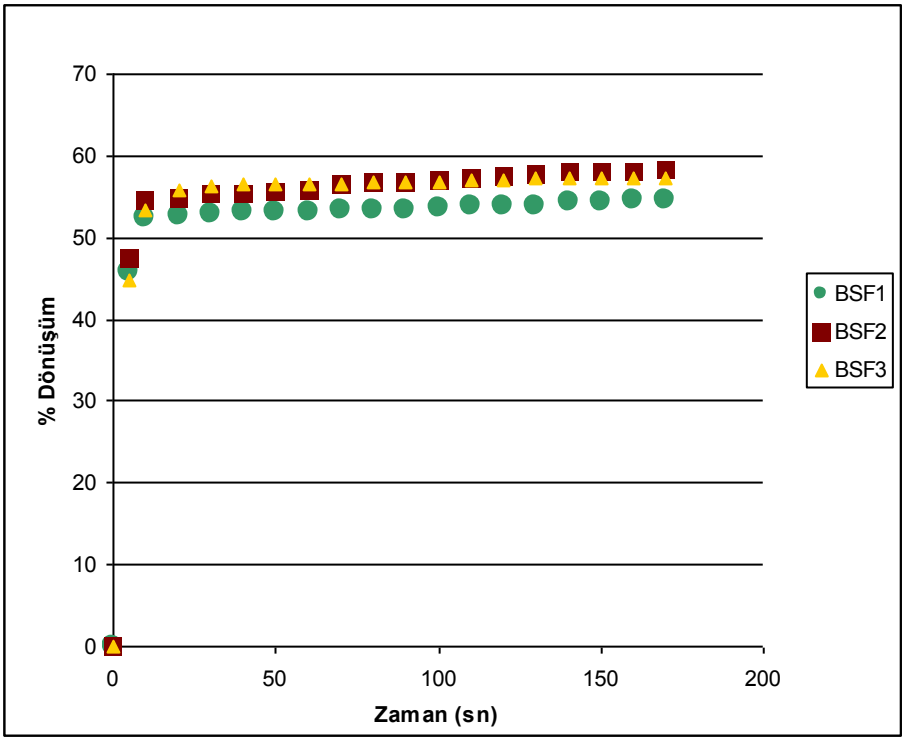
Burada;

A_t : t anındaki absorbans değeri

A_0^*: Başlangıç absorbans değeri



Şekil IV.7 Bor ve Silisyum İçeren Formülasyonların Çift Bağ Dönüşüm Profili



Şekil IV.8 Bor, Silisyum ve Flor İçeren Formülasyonların Çift Bağ Dönüşüm Profili

IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

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

IV.3.1. Sertlik Testi

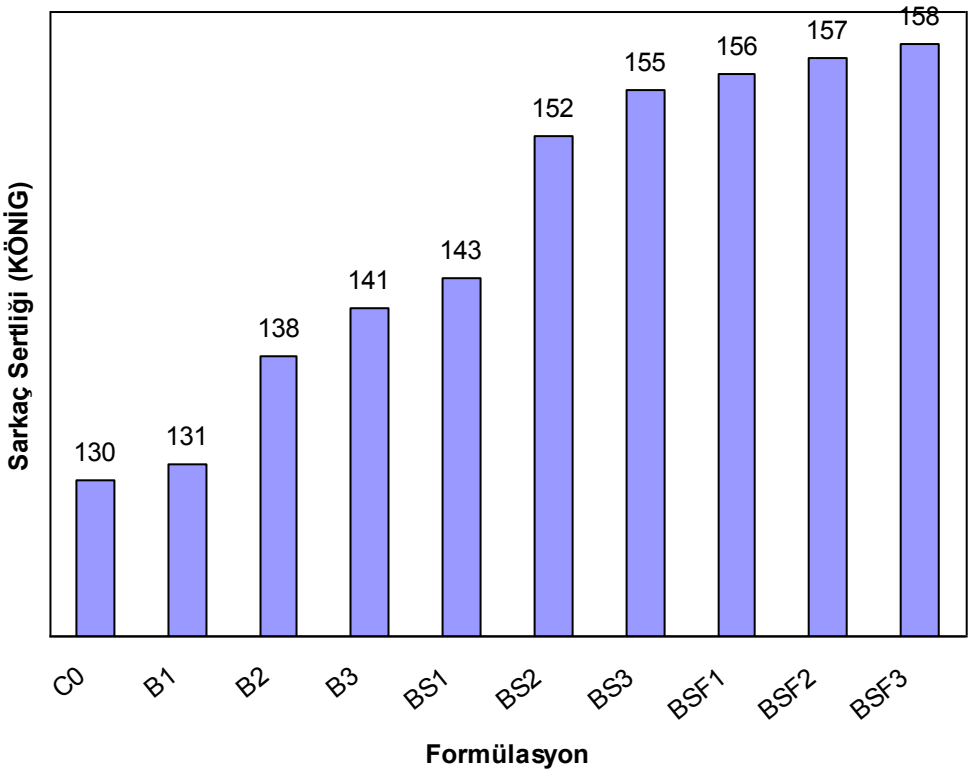
Sarkaç (pendulum) yöntemi ile yapılan sertlik ölçümü deneyinde, polikarbonat test plakası üzerinde salınan sarkacın salınımının sönmesi için geçen zaman saniye (s) olarak ölçülerek, deney sonuçları Tablo IV.1'de gösterilmiştir.

Kontrol örneği olarak, üzeri kaplanmamış polikarbonat plakalar kullanılmış ve sertlikleri 159 könig olarak bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda formülasyon içerisindeki sırasıyla bor ve silisyum konsantrasyonları arttıkça kaplamanın sertliğinin de arttığı belirlenmiştir.

Tablo IV.1 Hibrit Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri

Formülasyon	**Sertlik (könig)**
C0	130
B1	131
B2	138
B3	141
BS1	143
BS2	152
BS3	155
BSF1	156
BSF2	157
BSF3	158



Şekil IV.9 Hibrid Kaplama Formülasyonlarının Sarkaç Sertlik Grafiği

IV.3.2. Kalem Sertlik Testi

Kalem sertlik test sonuçları, sertliğin 4H ve 6H+ değerleri arasında değiştiğini gösterdi. Elde edilen sonuç doğrultusunda bor ve flor konsantrasyonun yüksek olduğu formülasyonlarda kaplamaların kalem sertlik değerleri artmıştır.

Tablo IV.2 Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri

Formülasyon	**Kalem Sertliği**
C0	2H
B1	4H
B2	5H
B3	5H
BS1	5H
BS2	5H
BS3	5H
BSF1	6H+
BSF2	6H+
BSF3	6H+

IV.3.3. Yapışma Testi

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

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

Tablo IV.3 Hibrit Malzeme İle Kaplı Polikarbonat Levhaların Yapışma Test Sonuçları

Formülasyon	Çapraz Kesme	Yapışma kaybı
B1	5B	Kayıp yok
B2	5B	Kayıp yok
B3	5B	Kayıp yok
BS1	5B	Kayıp yok
BS2	5B	Kayıp yok
BS3	5B	Kayıp yok
BSF1	5B	Kayıp yok
BSF2	5B	Kayıp yok
BSF3	5B	Kayıp yok

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

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

Tablo IV.4 Hibrit Malzeme İle Kaplanmış Polikarbonat Levhalarda Solvent Direnci Test Sonuçları

Formülasyon	Ovma Sayısı
B1	380
B2	400
B3	500
BS1	500
BS2	500
BS3	500
BSF1	500+
BSF2	500+
BSF3	500+

IV.3.5. Kimyasallara Karşı Dayanım Testi

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

Tablo IV.5 Hibrid Kaplamaların Kimyasal Dayanımı

Zaman (saat)	% 10 HCl	% 10 H_2SO_4	% 10 NaOH	Ksilen
24	Numunelerin hiçbiri etkilenmedi.			Numunelerin hiçbiri etkilenmedi.

IV.3.6. Kirlenme Testi

Polikarbonat levhalara yapılan kirlenme testi sonuçları Tablo IV.6'da verilmiştir. 24 saat süre sonunda kaplamaların tümünün çay ve kahveden etkilenmediği görülmüştür. BSF kodlu flor içeren numuneler diğerlerinden farklı olarak üzerlerindeki kirlilikten çok kolay ve mükemmel bir şekilde su ile temizlendiği, yüzeylerin çay ve kahve kiri tutmadığı görülmüştür.

Tablo IV.6 Hibrid Kaplamaların Kir Testi Sonuçları

Kirlenme Testi Ajanı	Temas Süresi (saat)	Formülasyonlar								
		B1	B2	B3	BS1	BS2	BS3	BSF1	BSF2	BSF3
Çay	24	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Kahve (Neskafe)	24	6	6	6	6	6	6	6	6	6

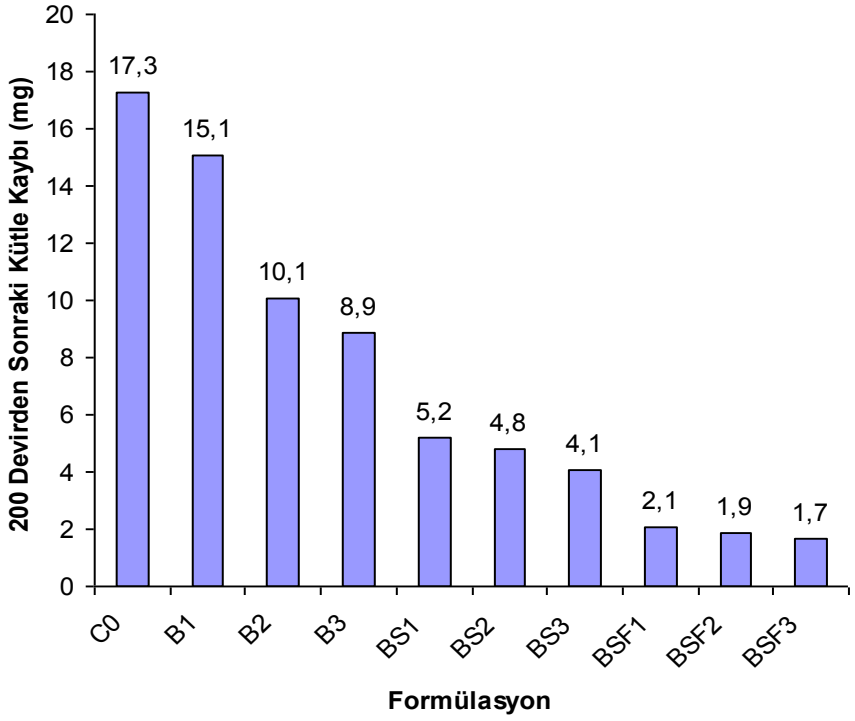
IV.3.7. Taber Aşınma Testi

Polimerlerin aşınma dayanımı genellikle aşındırıcı diskler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratılarak kütle azalmasına sebebiyet veren Taber aşınma metodu ile karakterize edilir. Tablo IV.7'de, 2x250 gr CS10 aşındırıcı disklerin kullanılmasıyla 20, 50, 100 ve 200 devirden sonraki kütle kaybını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bor, silisyum ve flor konsantrasyonları arttıkça kaplamalardaki aşınmanın azaldığı görülmektedir. Özellikle Bor ve Flor bir çok alanda yüzey enerjileri sebebiyle yağlayıcı ve sürtünmeyi azaltma amaçlı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Söz konusu Bor ve Florun bu etkisi hazırlanan kaplamalarda da çarpıcı bir şekilde etkisini göstermiştir.

Tablo IV.7 Kaplamaların Taber Aşınma Değerleri

Formülasyon	**20 devirden sonraki kütle kaybı (mg)**	**50 devirden sonraki kütle kaybı (mg)**	**100 devirden sonraki kütle kaybı (mg)**	**200 devirden sonraki kütle kaybı (mg)**
C0	11	12	14,1	17,3
B1	6,4	11,3	13,3	15,1
B2	6,3	7,9	9,3	10,1
B3	4,6	5,9	7,7	8,9
BS1	3,0	3,1	4,8	5,2
BS2	1,4	2,2	4,2	4,8
BS3	1,1	3,6	3,7	4,1
BSF1	1,6	1,7	1,8	2,1
BSF2	1,4	1,5	1,7	1,9
BSF3	1,1	1,3	1,6	1,7



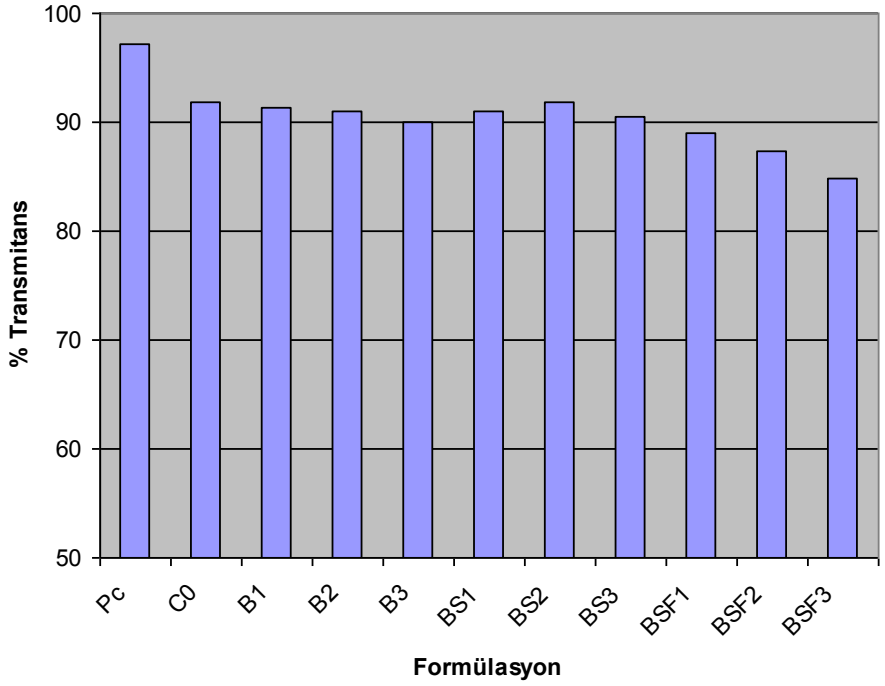
Şekil IV.10 Polikarbonat Levhaların Taber Aşınma Testi Grafiği

IV.3.8. Işık Geçirgenlik Testi (Şeffaflık)

Bütün hibrit kaplamalar çatlaksız ve şeffaf olarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda Tablo IV.8 ve Şekil IV.11'de hibrit kaplama ile kaplanmış polikarbonat levhaların UV-görünür alanda ışık geçirgenliğini kaybetmediğini göstermektedir. Ancak flor içeren formülasyonlarda geçirgenliğin bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir (BSF1'den BSF3'e kadar).

Tablo IV.8 Kaplamaların Işık Geçirgenlik Değerleri

Formülasyon	% Transmitans
Polikarbonat	97,1
C0	91,9
B1	91,4
B2	90,9
B3	90,0
BS1	90,9
BS2	91,9
BS3	90,5
BSF1	89,0
BSF2	87,4
BSF3	84,8



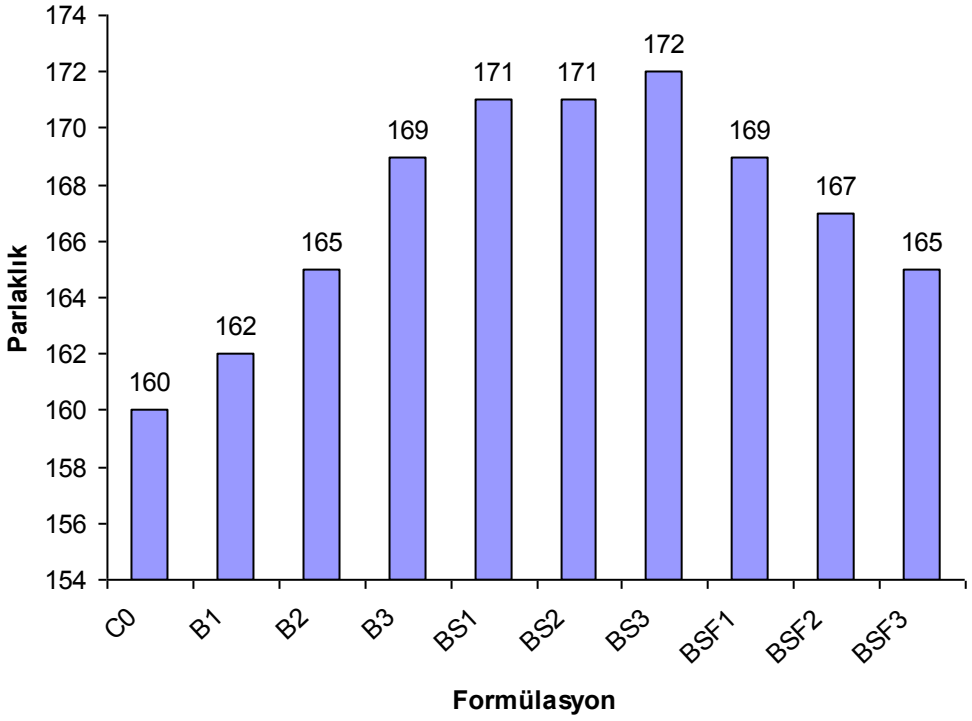
Şekil IV.11 Kaplanmış Polikarbonat Levhaların Işık Geçirgenliği

IV.3.9. Parlaklık Testi

Kaplanmış yüzeyin parlaklığı, 20°, 60° ve 85° açılarda ölçülmüş, sonuçlar Tablo IV.9'da verilmiştir. Kaplanmış polikarbonat yüzeylerin parlaklığı UV ışınları ile sertleştirme ve sonrasında da termal yöntemle sertleştirme yapıldıktan sonra ölçülmüştür. Aşağıdaki tabloda formülasyonların sonuçları sırasıyla verilmiştir. Formülasyon içerisindeki bor konsantrasyonu arttıkça parlaklığın kısmen arttığı görülmüştür(B1'den B3'e kadar).Bor miktarıyla birlikte silisyum konsantrasyonunun artmasıyla yine kısmen parlaklık artmıştır(BS1'den BS3'e kadar). Ancak flor içeren formülasyonlarda parlaklığın bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir (BSF1'den BSF3'e kadar).

Tablo IV.9: Polikarbonat Kaplamaların Parlaklık Ölçümleri

Formülasyon	20 Derece	60 Derece	85 Derece
C0	161	160	110
B1	171	162	110
B2	173	165	112
B3	174	169	113
BS1	178	171	114
BS2	178	171	115
BS3	179	172	117
BSF1	176	169	113
BSF2	175	167	113
BSF3	174	165	112



Şekil IV.12 Kaplanmış Polikarbonat Levhaların 60° deki Parlaklık Grafikleri

IV.3.10. Temas Açısı (Contact Angle) Testi

Polikarbonat yüzeylere, polar bir çözücü olan su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Kaplanmamış polikarbonatın su için temas açısı; 74^0'dir ancak polikarbonat plakalara 4 kez corona işlemi uygulandıktan sonra su için temas açılarına bakıldığında 41.6^0 ye düşmektedir. Polikarbonat test plakaları üzerlerine farklı formülasyonlar kaplanarak temas açıları ölçüldü.

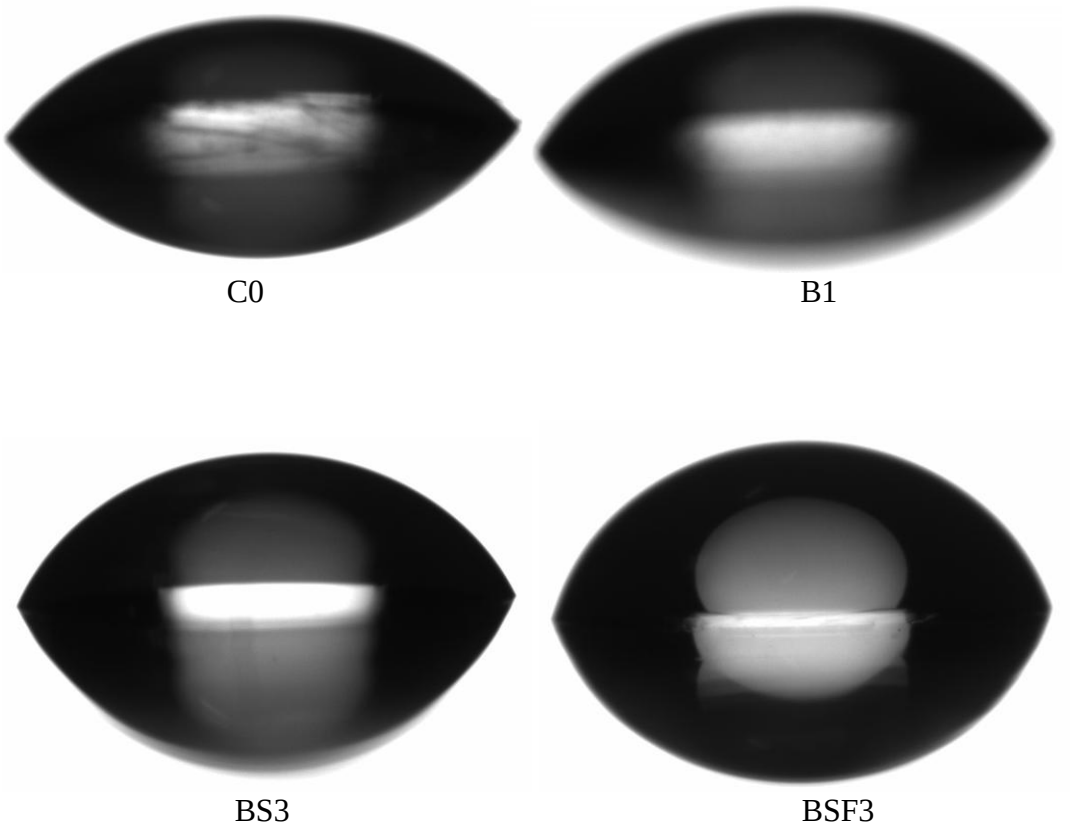
Şekil IV.14'de görüldüğü üzere formülasyondaki bor miktarı arttıkça su ile yapılan temas açısı ölçümlerinde artış gözlenmiştir. Yapıya silisyumun katılımıyla temas açısında bir miktar daha artış olmuştur. BSF serisinde florun varlığı ile sonuçlar kısmi olarak daha da artmıştır. Böylece 61° olan organik yapının temas açısı 74°' e kadar çıkmıştır.

Temas açısı değerleri Tablo IV.10'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, B, F ve Si yüzdelerine bağlı olarak, temas açılarında artış gözlenmiştir. Her bir formülasyon için 4 defa temas açısı değeri ölçüldü ve ortalamaları alınarak değerler verilmiştir.

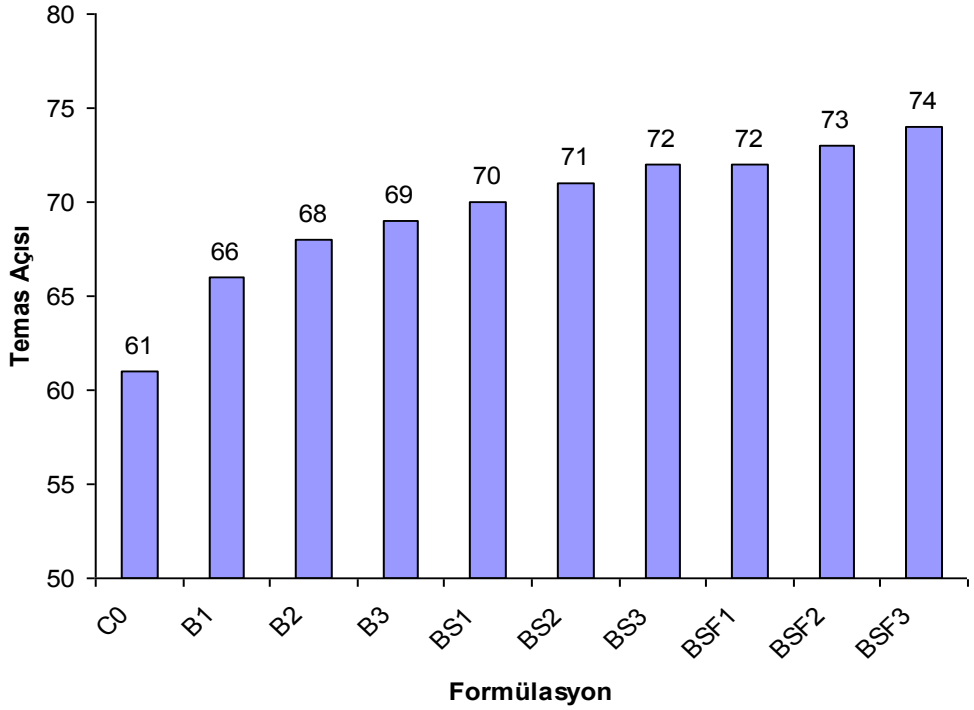
Değerlerdeki kısmi artışların gözlemlenmesi, temelde kaplama formülasyonunun içeriğini oluşturan organik kısımların hidrofilik karakterlerinin baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo IV.10 Polikarbonat Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümleri

Formülasyon	Temas Açısı
C0	61
B1	66
B2	68
B3	69
BS1	70
BS2	71
BS3	72
BSF1	72
BSF2	73
BSF3	74



Şekil IV.13 Polikarbonat Yüzeylerde Su İle Ölçülen Temas Açısı Görüntüleri



Şekil IV.14 Polikarbonat Yüzeylerin Su ile Yapılan Temas Açısı Ölçümlerinin Grafiği

IV.3.11. Antibakteriyel Testler

C0, BS3 ve BSF3 formülasyonları ile kaplanmış polikarbonat plakalara *E.coli* kültürleri ekilmiş ve kaplamanın antibakteriyal özelliği incelenmiştir.

Sonuçlar Tablo IV.11'de gösterilmiştir. İncelenen örneklerin *E.coli* bakterisine karşı antibakteriyal etkisi oldukça düşük olarak çıkmıştır. İncelenen formülasyonların bor ve flor yüzdeleri düşük olduğundan antibakteriyel özellik gözlenmemiştir. (BS3'de %0,51 B, BSF3'de % 0,51 B ve % 0,78 F). Logaritmik azalma değeri 2 log'un altında kalmıştır. Antibakteriyal etki için LOG Azalma değeri >2 olmalıdır.

Tablo IV.11 CO, BS3 ve BSF3 Formülasyonlarının Antibakteriyal Analiz Sonuçları

Örnek Kod	Mikrobiyal yük (kob/ml) *E.coli*		LOG Azalma
	Başlangıç	24.saat	
C0	4,88E+05	3,30E+05	0,0
BS3	4,53E+05	2,05E+05	0,1
BSF3	4,18E+05	3,87E+05	-0,2
Boş PC	4,53E+05	5,05E+05	-0,4
Bakteri Kontrol	4,08E+05	2,53E+05	

IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

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

IV.4.1. Jel İçeriği

Hazırlanan serbest filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak Soxhlet cihazındaki kartuşa yerleştirildi ve 6 saat aseton ile ekstraksiyon uygulandı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10^{-1} mmHg, 35°C) 24 saat kurutuldu ve bu sürenin sonunda tartıldı. Kalan kısım (%) jel fraksiyonu olarak hesaplandı. % jel fraksiyonu sonuçları TabloIV.12'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre % 99 dolayında jel içeriği bulunmuştur.

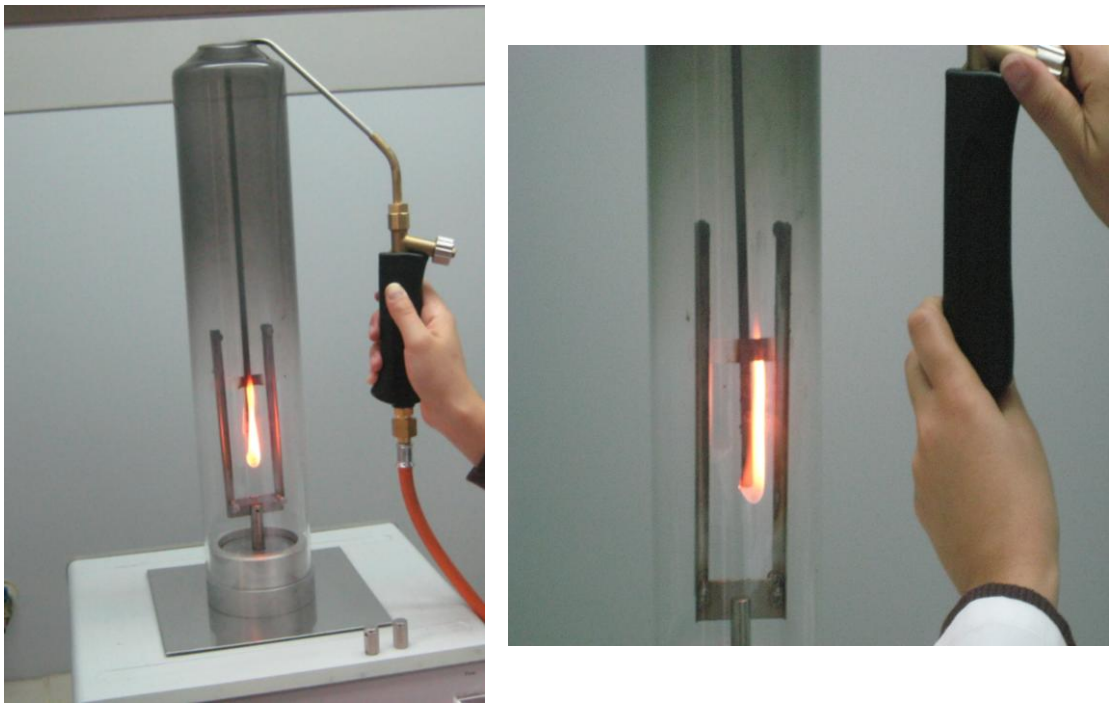
Tablo IV.12 Farklı Kompozisyonlarda Hazırlanan Serbest Filmlerin % Jel İçeriği Sonuçları

Formülasyon	% Jel içeriği
C0	99,7
B1	99,6
B2	99,3
B3	99,2
BS1	98,9
BS2	99,2
BS3	98,9
BSF1	98,4
BSF2	98,9
BSF3	98

IV.4.2. Yanmazlık Testi (LOI)

ASTM D2863 yöntemi ile yapılan bu deneyde, serbest filmlerin 3 dakika içerisinde tutuşmaya başladığı oksijen yüzdeleri TabloIV.13'de verilmiştir.

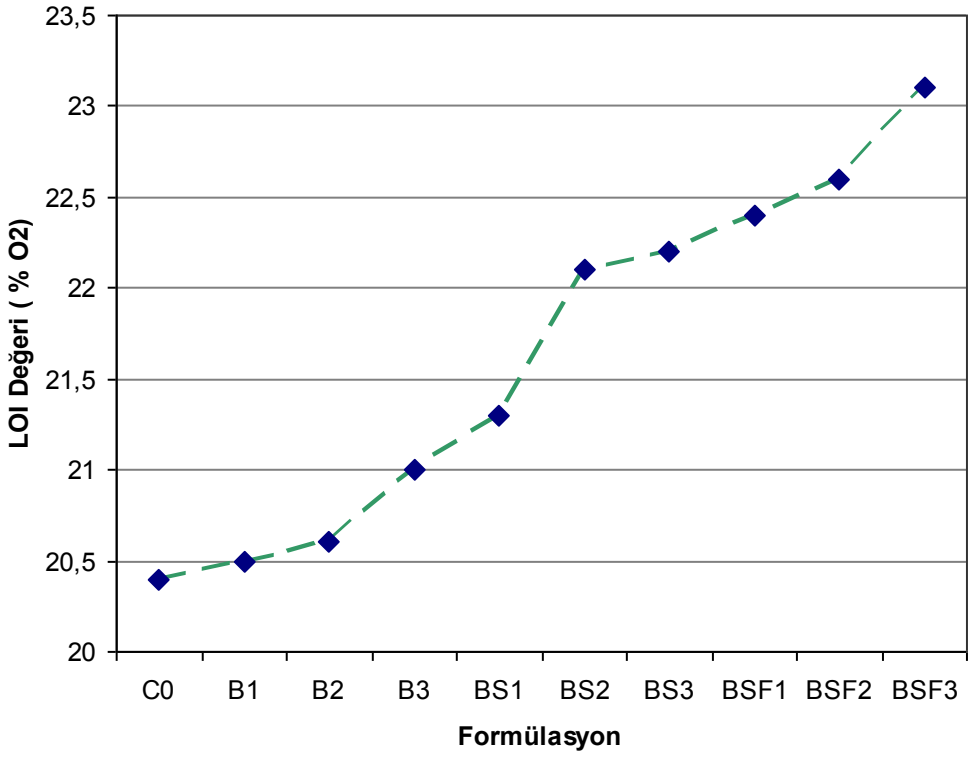
C0 örneği, havada bulunan miktardan daha az oksijen varlığında yanarken, formülasyonlardaki bor, silisyum ve flor miktarı arttıkça, yanma için gerekli % O_2 miktarında da buna paralel olarak kısmen artış gözlenmiştir.



Şekil IV.15 Serbest Filmlerde Yanmazlık Testi Görüntüleri

Tablo IV.13 Serbest Filmlerin % LOI Değerleri

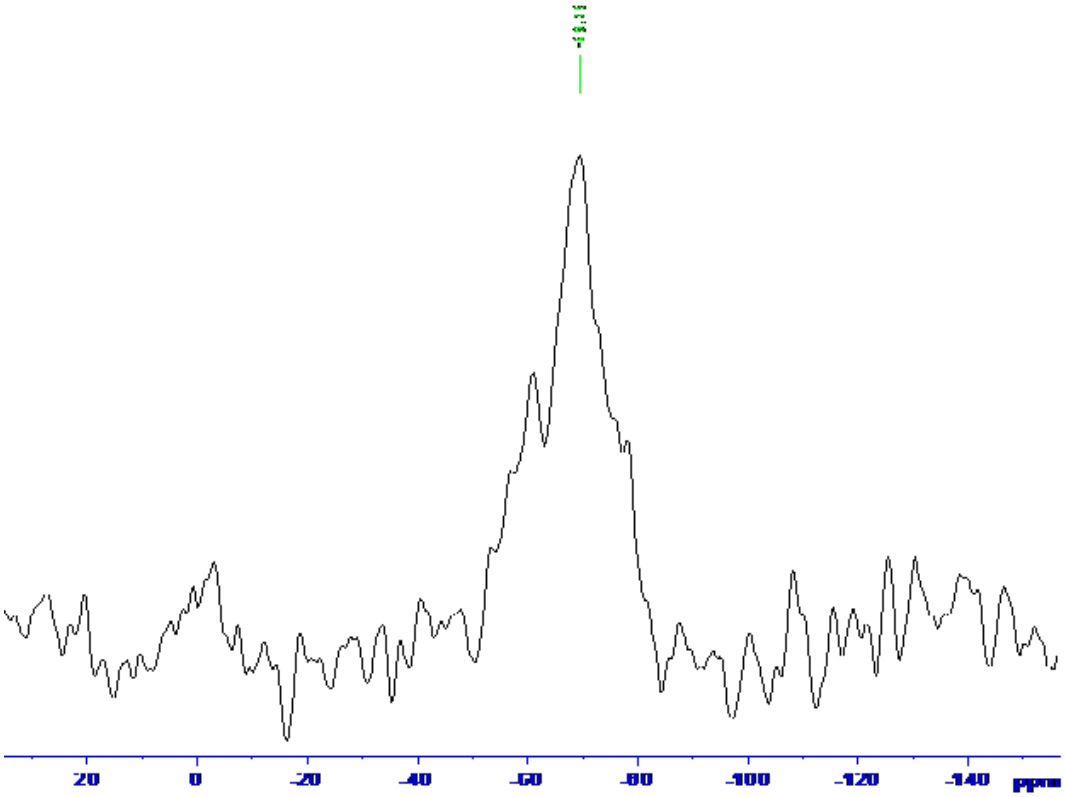
Formülasyon	% O_2
C0	20,4
B1	20,5
B2	20,6
B3	21,0
BS1	21,3
BS2	22,1
BS3	22,2
BSF1	22,4
BSF2	22,6
BSF3	23,1



Şekil IV.16 Serbest Filmlerin LOI Grafiği

IV.4.3. Si-NMR Analizi

Şekil IV.17'de BS3 formülasyunu içeren serbest filmin Si CP/MAS NMR spektrumunu göstermektedir. Spektrumda -63ppm'de gözlenen sinyal T^2 ($RSi(OSi)_2OH$) ve -69.39 ppm'de gözlenen sinyal T^3 =($R\ Si\ (OSi)_3$) türüne ait sinyallerdir. T^3 pikinin şiddetli olması kondensasyonun tamamlanmaya yakın olduğunu göstermektedir.



Şekil IV.17 Formülasyon BS3 İçin Katı Hal Si-NMR Spektrumu

IV.4.4. Germe-Gerilme Test Sonuçları

Hazırlanan serbest filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri ile belirlenmiştir. Tablo IV.14'de UV ile sertleştirildikten sonra termal işlem uygulanan serbest filmlerin çekme dayanımını, kopma uzamasını ve elastiklik modülü görülmektedir. Hibrid malzemelerin mekanik özelliklerinin temelde organik ve inorganik ağ yoğunluğu miktarına bağlı olduğu bilinmektedir. Serbest film formülasyonlarında, bor ve silisyum miktarı arttıkça

sertliğin artmasından dolayı çekme dayanımı ve kopma uzaması azalmaktadır. Bütün bu sonuçlar malzemenin yapısında bulunan (-Si-O-Si-O-B-) camsı yapıdan kaynaklanmaktadır. Ayrıca uzun alifatik zincirli hidrokarbon yapısındaki flor bileşiğinin, kaplamalardaki çapraz yoğunluğunun azalmasına neden olarak mekanik özelliklerde bir düşmeye neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo IV.14 Germe-Gerilme Test Sonuçları

Formülasyon	**Çekme Mukavemeti (N)**	**Kopma Uzama (%)**	**Elastiklik Modülü (N/ mm^2)**
C0	161	33,5	689
B1	157	26,9	680
B2	155	24,5	609
B3	148	23,4	418
BS1	126	22,2	359
BS2	124	18,4	370
BS3	121	14,2	341
BSF1	107	12,5	330
BSF2	91	10,7	335
BSF3	83	8,4	310

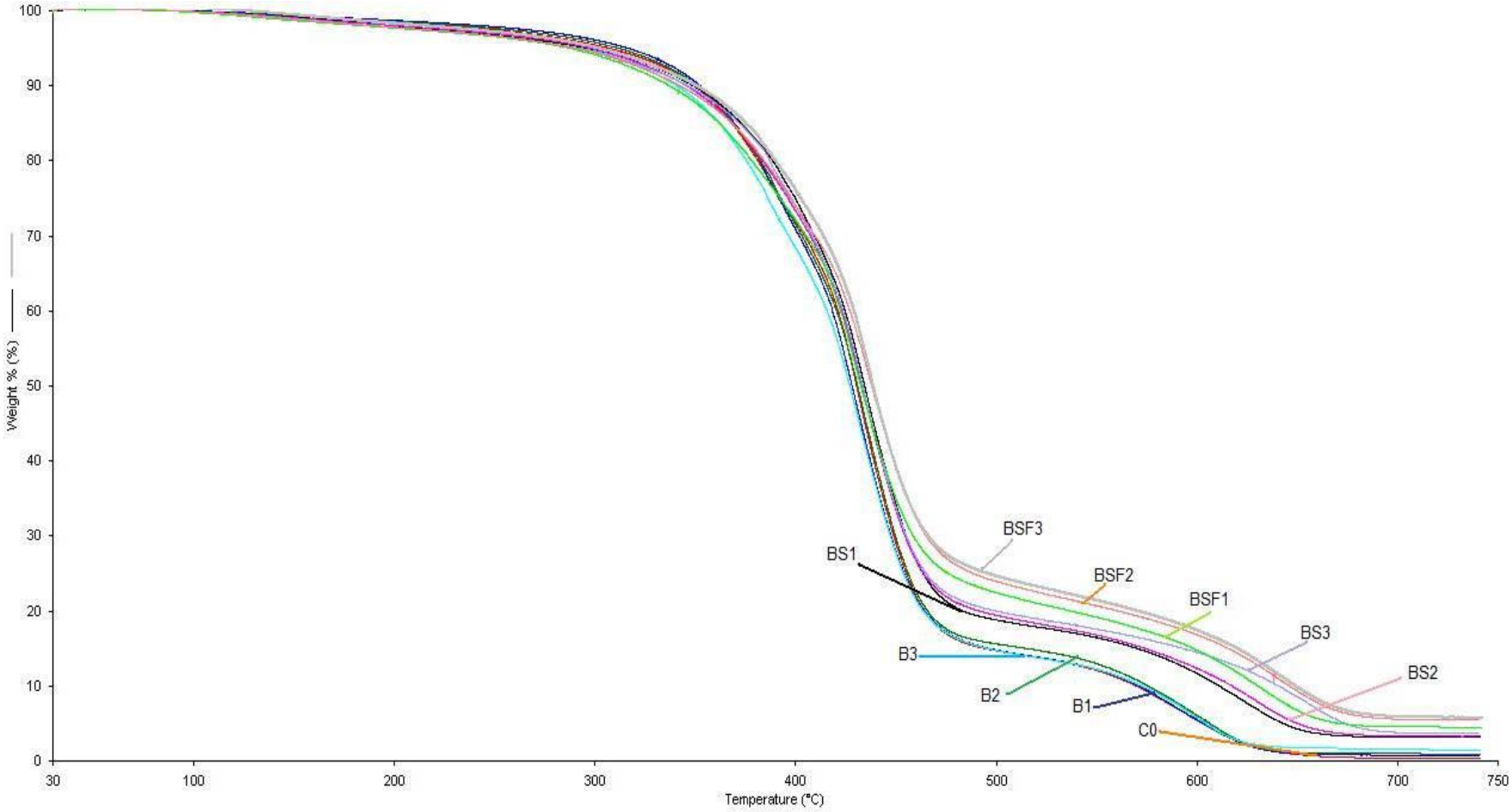
IV.4.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Farklı formülasyonlardan hazırlanan serbest filmlerin termal özellikleri hava atmosferlerinde TGA ile karakterize edildi. Sonuçlar Tablo IV.15'de toplanmıştır. Bütün numunelerin 300°C-500°C sıcaklık aralığında hızlı bir ağırlık kaybı gösterdiği görüldü. Elde edilen sonuçlardan epoksi akrilat reçinesine sol-jel ilavesiyle yüksek sıcaklıklardaki dayanımının arttığı gözlenmiştir. % B/Si/F içeriğinin artmasıyla başlangıçtaki sıcaklıklar önemli derecede değişiklik göstermiyorken % B/Si/F içeriğinin artmasıyla son ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydığı

görülmüştür. Teorik olarak hesaplanan % B/Si/F içeriğinin artmasına bağlı olarak TGA sonuçlarından elde edilen kül miktarlarındaki artış; bor, flor ve silisyumdan kaynaklanmaktadır. B/Si/F polimerik malzemenin termal dayanımını arttırmıştır. Bu sonuç, Hibrit polimerlerin yüzeyinde oluşan muhtemel camsı tabakanın hava ile teması kesmesi veya azaltması sonucunda olabilmektedir. Bu nedenle de elde edilen % kül miktarlarında artış görülmüştür.

Tablo IV.15 Serbest Filmlerin Hava Atmosferindeki TGA Analiz Sonuçları

Formülasyon	**B İçeriği (%)**	**Si İçeriği (%)**	**F İçeriği (%)**	**İlk Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)**	**Son Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)**	**Kül Miktarı (%)**
C0	0	0	0	344	420	0,4
B1	0,06	0	0	347	419	0,7
B2	0,12	0	0	358	423	0,9
B3	0,22	0	0	339	420	1,4
BS1	0,38	0,92	0	354	426	2,9
BS2	0,45	1,31	0	359	424	3,4
BS3	0,51	1,68	0	360	425	3,7
BSF1	0,51	1,68	0,32	338	420	4,6
BSF2	0,51	1,68	0,63	343	432	5,5
BSF3	0,51	1,68	0,78	354	425	5,6



Şekil IV.18 Hava Atmosferindeki Kaplamalara Ait Serbest Filmlerin TGA Grafikleri

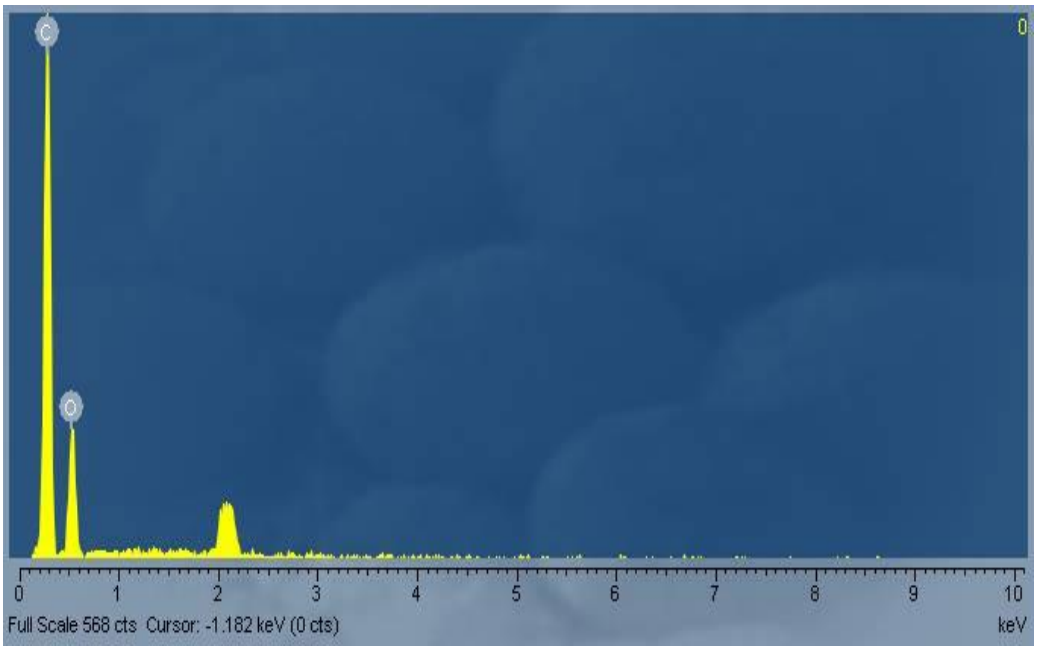
IV.4.6. SEM Analizi

SEM çalışması ile hibrit kaplamaların kırık yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil IV.20'de görülen, inorganik kısım içermeyen C0 formülasyonunun 1000 büyütmedeki SEM görüntüsüne göre yüzey oldukça pürüzsüzdür, organik kısımlar birbiri içerisinde tamamen homojen olarak dağılmıştır.

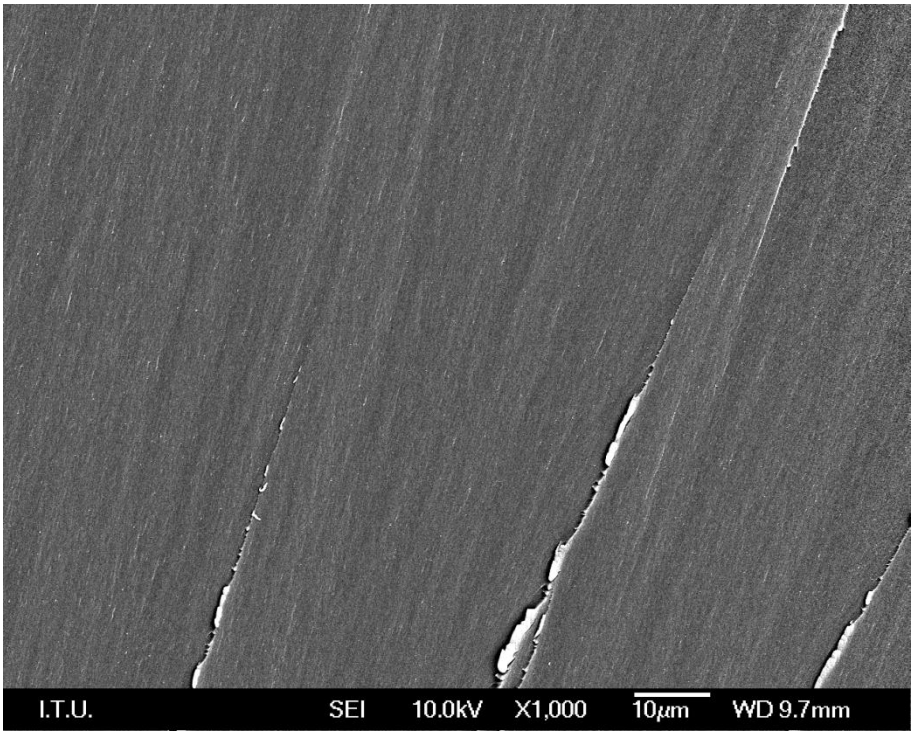
Şekil IV.22'de BS3 kaplama malzemesinde oluşan –B-O-Si-O yapısının dağılımının tamamiyle homojen olduğu, ayrı bir faz olarak çökmediği görülmektedir. Şekil IV.21'de gösterilen EDS analizi bor ve silis varlığını kanıtlamaktadır.

SEM ile BSF3 formülasyonlarının kırık yüzeylerinin incelenmesi sonucunda Şekil IV.25'de kırılma sırasında kısmi olarak malzemede akma olduğu kayma bantlarından görülmektedir. Bu kayma bantlarının formülasyondaki flordan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca sol-gel kısmın homojen bir şekilde dağıldığı, bir faz şeklinde çökmediği görülmektedir. Yüzeylerin pürüzsüz ve çatlakların olmadığı görülmekte, yapının daha rijit olduğu anlaşılmaktadır. Yapı içerisinde görülen taneciklerin boyutları 100nm' nin altındadır.

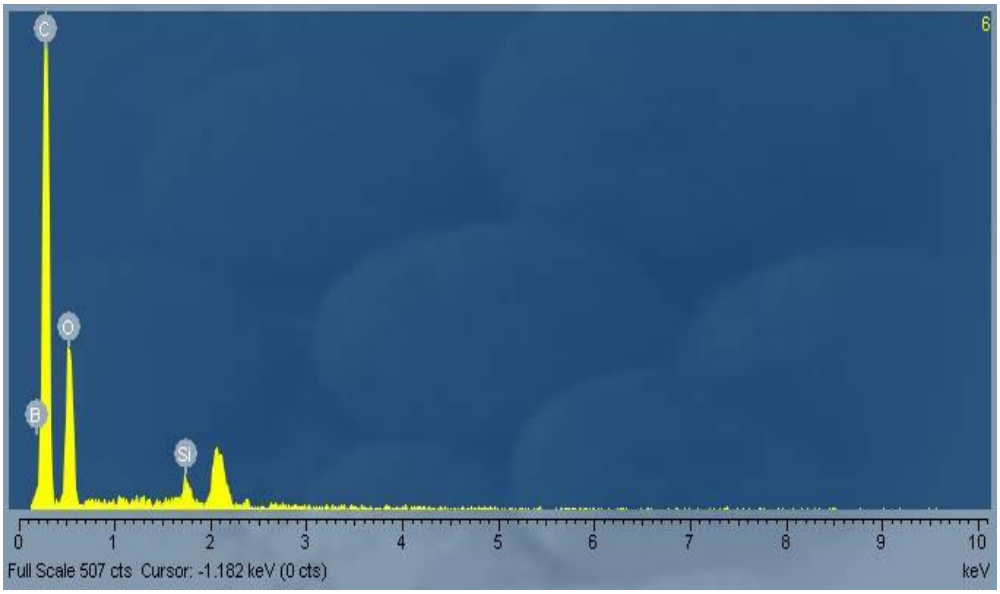
EDS sonuçlarına göre yapıya katılan florun varlığı vermiş olduğu sinyal doğrultusunda ispatlanmıştır. Sinyalin zayıf olması formülasyon içerisindeki konsantrasyonunun düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



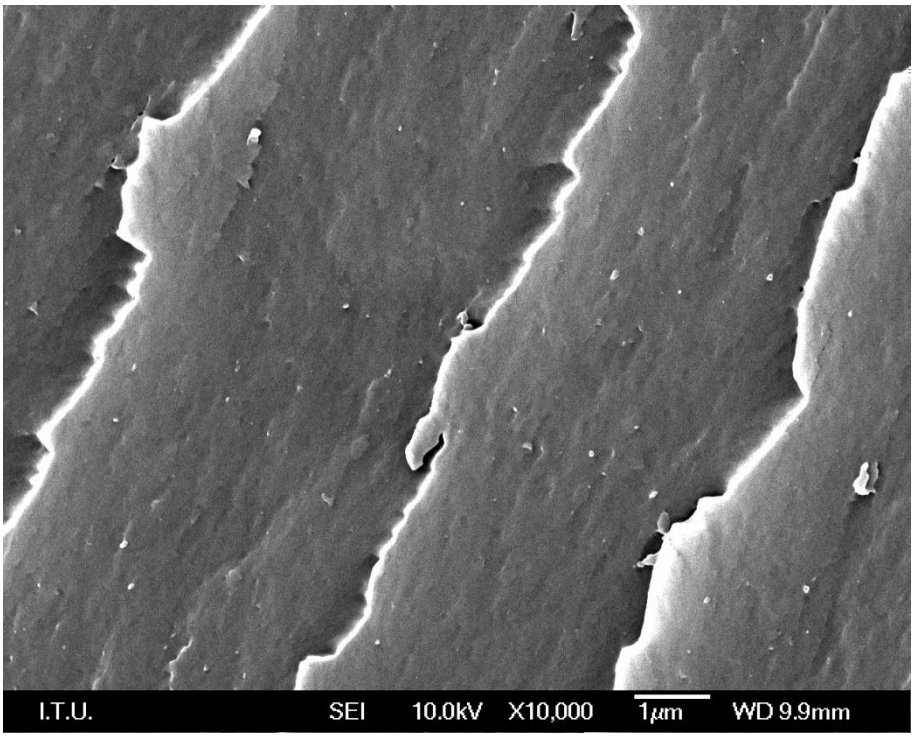
Şekil IV.19 C0 Örneğinin EDS Analizi Sonucu



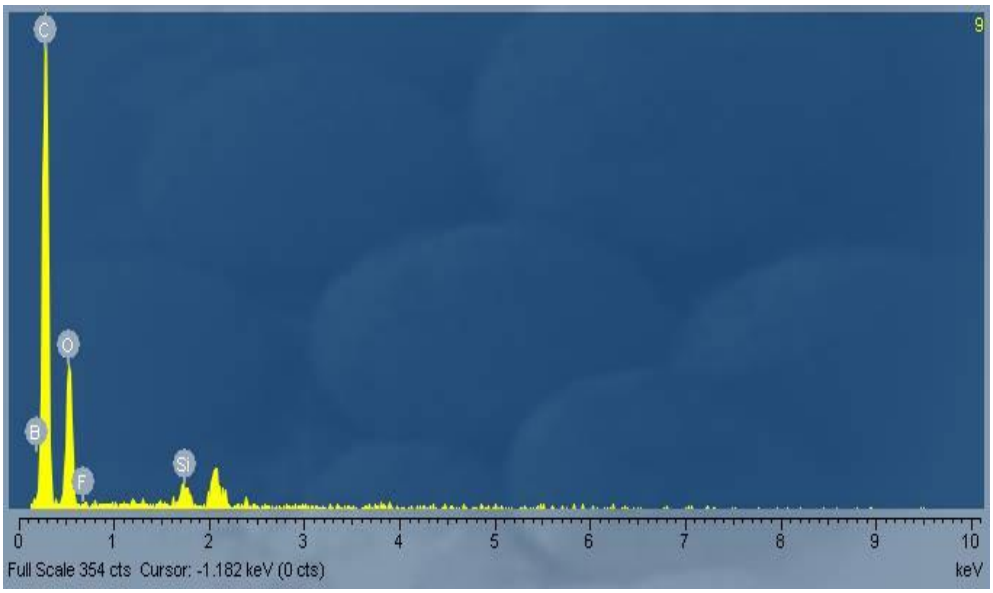
Şekil IV.20 C0 Örneğinin 1000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü



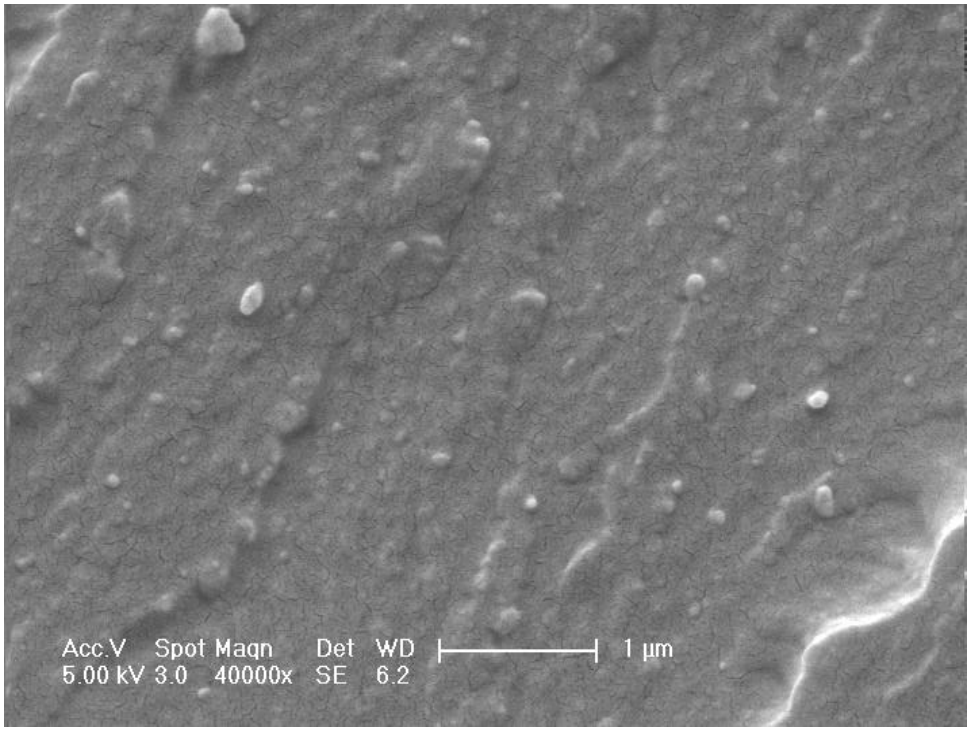
Şekil IV.21 BS3 Örneğinin EDS Analizi



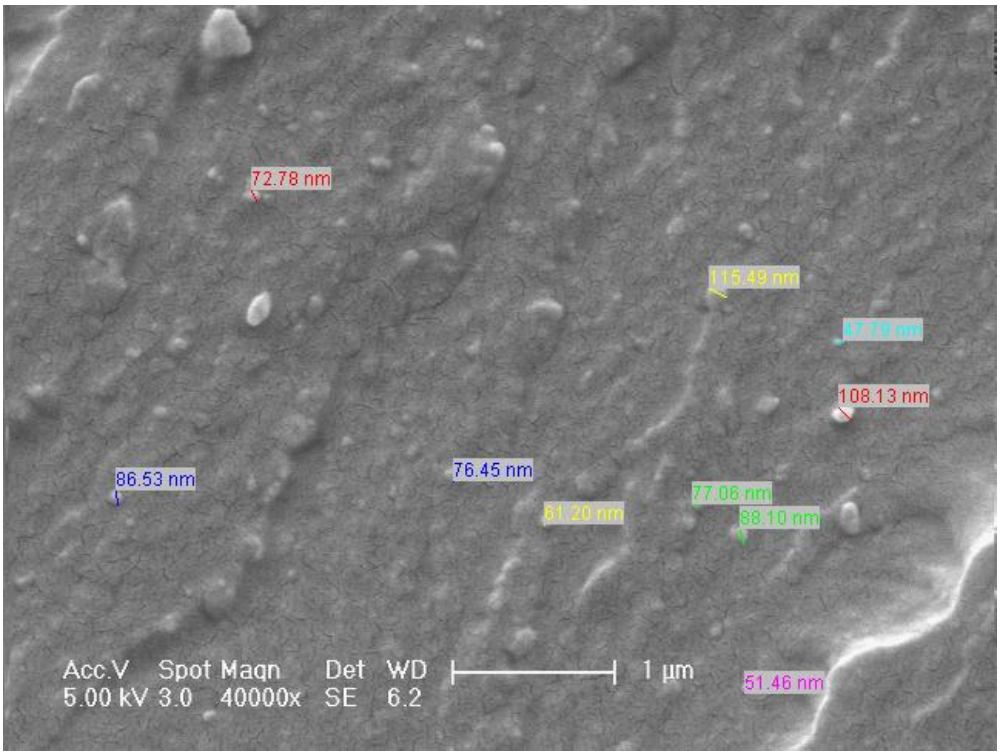
Şekil IV.22 BS3 Örneğinin 10000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil IV.23 BSF3 Örneğinin EDS Analizi



Şekil IV.24 BSF3 Örneğinin 40000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü



Şekil IV.25 BSF3 Örneğinin 40000 Kat Büyütmedeki SEM Görüntüsü (Partikül Boyutu Analizi)

BÖLÜM V

TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın ilk aşamasında, Fenilboronik asit ve Polietilenglikol Monoakrilatın reaksiyonundan borat esteri sentezlenmiştir. Yapı aydınlatılması FT-IR ve ^{1}H-NMR Spektrumları ile yapılmıştır. Reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğinin kanıtı, FT-IR spektrumunda 3400 cm^{-1} 'de görülen –OH karakteristik pikinin kaybolmasıdır. Ayrıca fenilboronik asit için karakteristik olan 1330cm-1' deki B-O piki ve akrilatlar için karakteristik olan 1722cm-1'deki C=O gerilme bandı ve 2900-2950 cm-1 de şiddetli $-CH_2-$ titreşim bandları gözlemlenmiştir. Sentezlenen Borat esterinin yapısı çekilen ^{1}H-NMR spektroskopisi ile de desteklenmiştir. Spektrumda PEGMA'tan gelen $-CH_2$'deki ^{1}H 3.44 ppm'de, $–CH_2–C\underline{H}_2–O–CO–CH=CH_2$'deki proton 4.05'de, $CH_2=C\underline{H}–COO–$ deki proton 5.6 ppm'de, $C\underline{H}_2=CH–COO–$ deki protonlar 5.8 ve 6.2 ppm'de sinyal vermektedir. Ayrıca 7.6 ppm, 7.4 ppm ve 6.9 ppm'de gözlenen sinyaller aromatik halkadaki protonlara ait sinyallerdir.

Çalışmadaki hibrit kaplama formülasyonları; epoksi akrilat, üretan akrilat, borat esteri, metakriloksi propil trimetoksi silan, borik asit, perfluoro alkil etil akrilat ve Irgacure184'ten çıkılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan hibrit kaplama formülasyonlarının yapı aydınlatılması FT-IR ve katı hal Si-NMR spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır.

Hazırlanan formülasyonlardaki, inorganik yapılar fenilboronik asit, borik asit, metakriloksi propil trimetoksi silan ve perfluoro alkil etil akrilattan oluşmaktadır. FT-IR analizinde 680, 880 ve 1100 cm^{-1}'de çıkmasını beklediğimiz borosiloksan (B-O-Si) bandlarının bu formülasyonda oluştuğu saptandı. Buradan da, oluşan borosiloksan bağının kararlı olduğu anlaşıldı.

Si-NMR sonuçları, -63 ppm'deki sinyalin T^2 ($RSi(OSi)_2OH$) ve -69.39 ppm'deki sinyalin ise T^3 =($R\ Si\ (OSi)_3$) türüne ait olduğunu göstermiştir. Bu spektrumdan kondensasyonun tamamlanmaya yakın olduğu şiddetli olan T^3 piki ile anlaşılmıştır.

Tüm kaplama formülasyonları değişik oranda organik ve inorganik kısmı içeren 10 farklı kompozisyondan hazırlandı.

Hazırlanan formülasyonlarda çift bağların dönüşümü RT-FTIR spektroskopisi yöntemiyle izlenmiştir. Belirli sürelerde (0-240s) UV ışığına tutulan örneklerin çift bağlarında (C=C) meydana gelen dönüşüm, 1635 cm^{-1} bandın absorbans değerlerinde gözlenen değişiminden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Genellikle akrilat esaslı doymamış grupları içeren UV ışınları ile sertleşen kaplama formülasyonlarında, polimerizasyon esnasında hızlı bir başlangıçtan sonra çift bağ dönüşümünün yavaşlamakta ve dönüşümün % 50-73'ler civarında kaldığı tespit edilmiştir.

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

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

Kalem sertlik testi neticesinde sertliğin 5H ve 6H+ değerlerinde olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlardan bor, flor ve silisyum konsantrasyonlarının artması ile kalem sertlik değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.

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

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

Hazırlanmış hibrid kaplama formülasyonlarının fiziksel performanslarının çok iyi olduğu ve kırılmaların oluşmadığı gözlemlendi.

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

Kaplanmış yüzeylerin parlaklığı, 20°, 60° ve 85° açılarda ölçülmüş ve formülasyon içerisindeki bor konsantrasyonu arttıkça parlaklığın arttığı tespit edilmiştir. Flor içeren formülasyonlarda ise, muhtemel hidrofobik-hidrofilik etkileşimlerden dolayı çok az da olsa parlaklıklarda bir miktar azalma gözlenmiştir (BSF1,BSF2,BSF3).

Polikarbonat yüzeylere, polar bir çözücü olan su damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, Si, F ve B'a bağlı olarak, malzemenin hidrofobik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir. Su ile yapılan ölçümlerde bu doğrultuda temas açısında bir artış gözlemlenmiştir.

Hazırlanan tüm kaplamalar UV ve görünür bölgedeki ışık geçirgenliğini korumuştur. Flor içeren formülasyonlarda ise çok az da olsa geçirgenlikte bir miktar azalma gözlenmiştir (BSF1,BSF2,BSF3).

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

Jel içeriği sonuçlarına göre; sol jel içermeyen epoksi akrilat reçinesinin jel fraksiyonunun % 99,7 olduğu belirlenmiş, sol-jel ve perfluoro alkil etil akrilat ilavesiyle malzemenin jel fraksiyonunun biraz azaldığı gözlenmiştir. Bu da reaksiyona girmeyen fotobaşlatıcı, muhtemel borat esteri, silan ajanı ve perfluoro akrilattan kaynaklanabilmektedir. Jel oranını yüksek olması bize çapraz bağ yoğunluğunun organik ve inorganik fazda başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

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

Serbest filmlere uygulanan yanmazlık testi sonucunda, LOI değerleri tespit edilmiş ve hazırlanan kaplamaların "yavaş yanan malzeme" sınıfına girdiği sonucuna varılmıştır.

Farklı kompozisyonlardan hazırlanmış serbest filmlerin termal özellikleri hava atmosferlerinde TGA ile incelendi. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan formülasyonlara sol-jel ve flor ilavesiyle yüksek sıcaklıklardaki dayanımının artırıldığı gözlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan % B, F ve Si içeriğinin artmasına

bağlı olarak TGA sonuçlarından elde edilen kül miktarlarındaki artış da termooksidatif kararlılığın arttığını göstermiştir.

SEM ile kırık yüzeylerin incelenmesi sonucunda malzeme kırılma sırasında kısmi olarak akma oluşturduğu kayma bantlarından görülmektedir. Yüzeylerin pürüzsüz, çatlaksız ve rijit bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca sol-gel kısmının homojen bir şekilde formülasyon içerisinde dağıldığı, bir faz şeklinde çökmediği görülmektedir.

Hazırlamış olduğumuz BS3 ve BSF3 formülasyonları ile kaplanmış polikarbonat plakalara "JIS Z 2801" metodu ile kaplamaların *E. coli* ye karşı antimikrobiyallik özelliklerine bakılmıştır. Test sonuçlarına göre, kaplamalardaki bor ve flor yüzdelerinin çok düşük olması sebebiyle antibakteriyel özellik gözlenmemiştir.

UV ışınları ile sertleştirilmiş serbest filmlerde ve kaplanmış polikarbonat test plakaları üzerine yapılan testlerden, geliştirilen sol-jel içeren kaplama malzemelerinin polikarbonat gibi üstün optik özellikleri olan malzemelerin yüzey özelliklerini dış etkilerden koruduğu ve kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplama malzemelerinin bor içermesiyle kaplamanın aşınma direnci artmış, mekanik özellikleri iyileşmiş, yanmazlık özelliği geliştirilmiştir. Formülasyonlara flor ilavesi, yüzeyde kir tutmama, çok iyi derecede kimyasal ve termal kararlılık gibi karakteristik özellikler kazandırmıştır. Flor içeren kaplamalar kirlenmeye karşı kolay ve mükemmel şekilde temizlenebilmesiyle kolay kir tutmadığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Allock, H.R.; Lampe, F.M.; Mark, J.E.: "*Contemporary Polymer Chemistry*"; Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, USA, **(2003)** 37

[2] Ondian, G.: "Principles of Polymerization"; Fourth Edition; Wiley Interscience, New York, USA, **(2004)** 96

[3] http://tr.wikipedia.org/wiki/Polikarbonat **(Şubat 2007)**

[4] Brydson, J.A.: "*Plastics Materials*"; D.Van Nostrandcompany Inc., Princeton, New Jersey, USA, **(1965)** 336

[5] Baysal, B.: "*Polimer Kimyası*"; 2. Baskı; Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye **(1994)** 374

[6] Okamoto, M.: "Relationship Between The End-Cup Structure Of Polycarbonates And Their Impact Resistance"; *Polymer*, 42 **(2001)** 8355-8359

[7] Ulrich, H.: "*Introduction to Industrial Polymers*"; Hanser Publishers, Germany, **(1982)** 108

[8] Tjong, S.C.; Meng, Y.Z.: "Structural-Mechanical Relationship Of Epoxy Compatibilized Polyamide 6 / Polycarbonate Blends"; *Materials Research Bulletin*, 39 **(2004)** 1791-1801

[9] Feldman, D.; Barbalata, A.: "*Synthetic Polymers*"; Chapman&Hall, **(1995)** 186

[10] Ong, H.C.; Chang, R.P.H.; Baker, N.; Oliver, W.C.: "Improvement Of Mechanical Properties Of Amorphous Carbon Films Deposited On Polycarbonate Plastics"; *Surface & Coatings Technology*, 89 **(1997)** 38-46

[11] San, J.; Zhu, B.; Liu, J.; Liu, Z.; Dong, C.; Zhang, Q.: "Mechanical Properties Of Ion-Implanted Polycarbonate"; *Surface & Coatings Technology*, 138 **(2001)** 242-249

[12] Damasceno, J.C.; Camargo Jr, S.S.; Cremona, M.: "Optical And Mechanical Properties Of DLC-Si Coatings On Polycarbonate"; *Thin Solid Films*, 433 **(2003)** 199-204

[13] Khan, M.A.; Hassan, M.M.; Drzal, L.T.: "Effect Of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) On The Mechanical And Thermal Properties Of Jute-Polycarbonate Composite"; *Composites, Part A*; 36 **(2005)** 71-81

[14] Nichols, M.E.; Peter, C.A.: "The Effect Of Weathering On The Fracture Energy Of Hardcoats Over Polycarbonate"; *Polymer Degradation and Stability*, 75

(2002) 439-446

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate#_note-1 (Şubat 2007)

[16] http://plastikteknolojisi.spaces.live.com (Şubat 2007)

[17] http://www.ptsllc.com/polycarb_introhtm (Şubat 2007)

[18] Bhattacharya,R.S.: "Evaluation Of High Energy Ion-Implanted Polycarbonate For Eyewear applications"; *Surface & Coatings Technology*, 103-104 **(1998)** 151-155

[19] Rodriguez, R.J.; Garcia, J.A.; Sanchez, R.; Perez, A.; Garrido, B.; Morante, J.: "Modification Of Surface Mechanical Proterties Of Polycarbonate By Ion Implantation"; *Surface & Coatings Technology*, 158-159 **(2002)** 636-642

[20] Stuart, B.H.: "Scratch Friction Of Polycarbonate"; *Polymer Testing*; 16 **(1997)** 517

[21] Khurshudov, A.; Kato, K.: "Wear Mechanisms In Reciprocal Scratching Of Polycarbonate, Studied By Atomic Force Microscopy"; *Wear*, 205 **(1997)** 1-10

[22] Savaşçı, Ö.T.; Uyanık, N.; Akovalı, G.: "*Plastik ve Plastik Teknolojisi*"; Çantay Kitabevi, İstanbul, Türkiye, **(1998)** 314

[23] http://www.sdplastics.com/polycarb.htm (Şubat 2007)

[24] Charitidis, C.; Laskarakis, A.; Kassavetis, S.; Gravalidis, C.; Logothetidis S.: "Optical And Nanomechanical Study Of Anti-Scratch Layers On Polycarbonate Lense" *Superlattices and Microstructures*; 36 **(2004)** 171-179

[25] Zajickova, L.; Bursikova, V.; Perina, V.; Mackova, A.; Subedi, D.; Janca, J.; Smirnov, S.: "Plasma Modification Of Polycarbonates"; *Surface and Coatings Technology*, 142 **(2001)** 449-454

[26] http://www.etiholding.gov.tr (Ocak 2008).

[27] http://www.maden.org.tr/yeni3/yayinlar/raporlar/borraporu.htm (Ocak 2008).

[28] http://minerals.usgs.gov. (Ocak 2008).

[29] www.mta.gov.tr (Ocak 2008).

[30] www.etimaden.gov.tr/tr/0_sayfa_ortakSayfa.asp (Ocak 2008).

[31] www.maden.org.tr/resimler/ekler (Ocak 2008)

[32] Hougman, G.; Cassidy, P.E.; Johns, K.; Davidson, T.; "Fluoropolymers 2"; Kluwer Academic Publishers, New York **(2002)** 63-65

[33] Imae, T.: "Fluorinated Polymers" *Current Opinion in Colloid And Interface Science* 8 **(2003)** 307-314

[34] Bongiovanni, R.; Malucelli, G.; Sangermano, M.; Priola, A.: "Properties of UV-Curable Coatings Fluorinated Acrylics Structures", *Progress in Organic Coatings* 36 **(1999)** 70-78

[35] Bongiovanni, R.; Montefuscu, F.; Priola, A.; Macchioni, N.; Lazeri, S.; Sozzi, L.; Ameduri, B.: "High Performance UV-Cured Coatings for Wood Protection", *Progress in Organic Coatings* 45 **(2002)** 359-363

[36] Drobny, J.G.: "Blends and Composites Based on Fluoropolymers"; *Macromol. Symp.* 170 **(2001)** 149-156

[37] Anton, D.: "Surface Fluorinated Coatings"; *Advanced Materials* 10, No.15 **(1998)** 1197-1205

[38] Akıncı, A.; Akbulut, H.; Yılmaz, F.: "Floropolimer (Teflon) Kaplamaların Yapı ve Özellikleri" *Metalurji Dergisi*, Sayı 133, Mayıs **(2003)**

[39] Saka, S.: Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. **(1996),** 1-49.

[40] Hench, L.L.; West, J.K., Chem. Rev. **1990**, 90, 35- 40.

[41] Lev, O. et al. Analytical Chemistry. **1995**, 67(1), 22A- 30A.

[42] Özler, F.B.: "Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu"; *Yüksek Lisans Tezi*; İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2007)** 4.

[43] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol- Gel Science*: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing (Academic Press, Inc.: New York, **1990**).

[44] K. D. Keefer, in: *Silicon Based Polymer Science*: A Comprehensive Resource; eds. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearson, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, **1990**) pp. 227- 240.

[45] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.: "*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*"; Academic Press, New York, USA, **(1990).**

[46] Mülazim, Y., Bor İçeren ve Uv Işınlarıyla Sertleştirilebilen Yüzey Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması, *yüksek lisans tezi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2008)** 17-21

[47] S.Sakka; " *Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future*"; Am. Ceram. Soc. Bull; 64[11] **(1985)** 1463-66.

[48] Mehrdad Keshmiri; " *Composite Sol-Gel Process for Photocatalytic Titanium*

Dioxide"; PhD Thesis; The University of British Columbia **(2004).**

[49] Günay, V.,Seramik Üretiminde Sol-Jel Yöntemi, *Metalurji Dergisi,* 82,47-48.

[50] Tarar, S.S., Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(1993).**

[51] Livage, J.: "Sol-Gel Processes"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; 2 **(1997)** 132-138.

[52] Mukherjee, S.P., Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 42, 477-488. **(1980).**

[53] Zanycld, J., Processing of Gel Glasses in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R. and Kreidl, N.J., Academic Press, NewYork, pp. 209-249. **(1984).**

[54] Thomas,L.M., Mu1ticomponent Glasses ftrom the Sol-Gel Process in: Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, E1ectronics, and Speciality Shapes, KJein, L.C., Noyes Publleations, U.S.A. pp. 2-15. **(1988).**

[55] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, **(1990).**

[56] Günay, V., *Sol-Gel Processing of Fibre Reİnforced Glass and Glass Ceramic Matrix* Composites, *PhD Thesis,* University of Sheffield. **(1990)**.

[57] Türünç, O.: "Poliüretan/Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2007)**

[58] Yoldaş, B.E., Technological Significance of Sol"Gel Process and Process - Induced Variations in Sol"Gel Materials and Coatings, *Journal of SolGel Science&Technology,* 1,65-77. **(1993).**

[59] Rabinovich, E.M., Sol-Gel Processing-General Principles in Sol-Gel Optics Processing and Applications, KJein, L.C., KJuwer Academic Publishers, London, pp.I-37. **(1994).**

[60] Gültekinn, M., Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(1997).**

[61] Saka, S.: *Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application,* Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. **(1996),** 1-49.

[62] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and

Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids,* 57,371 388. **(1983).**

[63] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels, Chemical Basis and Technical ApplicatioD, *Journal Of Non-Crystalline Solids,* 63,237241. **(1984).**

[64] Tarar, S.S., Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. **(1993).**

[65] Linus Pauling; General Chemistry; Dover Publications.Inc; New York; copyrighting 1947, 1950, 1970.

[66] H.L. Allcock, H.L.: *Adv. Mater.* 6. **(1994)** 106.

[67] Haas, K. H.; Walter, H.: "Synthesis, Properties And Applications Of Inorganic-Organic Copolymers (ORMOCER(R)s)"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; 4 **(1999)** 571-580.

[68] Haas K-H.; H. Wolter.: *Curr Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 **(1999)** 571.

[69] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, (**1990).**

[70] **www.microresist.de** **(Şubat** 2008).

[71] Kurt Jordens; Hybrid Inorganic- Organic Materials*:* Novel Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol- Gel Coating for Metals, and Epoxy- Clay Nanocomposites; PhD Thesis ; Blacksburg, Virginia; 1999.

[72] Wen J.; Wilkes G.L.: *Chem. Mater.* 8. **(1996)**1667.

[73] www. isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/ e22-23.pdf. (Nisan 2007).

[74] http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere_e/o3_1_1.html **(**Ocak 2008**).**

[75] Pappas S.P.: *"UV Curing Science and Technology"*, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, **(1978).**

[76] Holman, R.; Oldring, P.; *"UV& EB curing formulation for printing inks, coatings and paintings"*, London **(1998).**

[77] Gündüz, T.; *Instrumantal Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye, **(1997).**

[78] Cho, J:; Kim, E.; Kim, H.K.; Hong, J.: *"An investigation of the surface properties and curing behaviour of photocurable cationic films photpsensitized by anthracene"* Polymer Testing, 21 **(2002)** 781.

[79] Ranby, B.; Rabek, F.J.: *"Photodegradation Photooxidation and Photostablization of Polymer"*, John Wiley and Sons , London, **(1974)**

[80] Vrancken A.: *"Radiation Curing in The Eighties"*, J.Oil.Col. Chemical Assoc. No:5 **(1984),** 118-116.

[81] Mert, A.: "Akrilat Esaslı UV Işınlarıyla Sertleşebilen Reçinelerin Sol-Jel Tekniği İle Modifiye Edilerek Diş Dolgu Malzemesi Olarak Geliştirilmesi"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2006)** 12.

[82] Seymour R.B., Carraher C.E.Jr., *"An ıntroduction To Polymer Chemistry"*, 5 Marcel Dekker Inc., 2nd Ed., New York.

[83] Ledwith A., Sherrington D.C., *"Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry"*, Wiley, London, **(1974).**

[84] Sacks, M. , "UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives" Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152, **1982**.

[85] Bongiovanni, R.; Montefusco, F.; Priola, A.; Macchioni, N.; Lazzeri, S.; Sozzi, L.; Ameduri, B.: "High Performance UV-Cured Coatings For Wood Protection"; *Progress in Organic Coatings*; 45 **(2002)** 359-363.

[86] Kartal İ.; Çakır, M.; Boztoprak, Y.: "UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Teknolojisi"; *Plastik Ambalaj Dergisi*; 123, **(2007).**

[87] Sacks, M.: "UV Curing Of Coatings, Printing Inks And Adhesives"; *Process Economics Program*; Menlo Park, California, Report No.152 **(1982).**

[88] Fouassier, J. P.; Allonas, X.; Burget, D.: "Photopolymerization Reactions Under Visible Lights: Principle, Mechanisms And Examples Of Applications"; *Progress in Organic Coatings* ; 47 **(2003)** 16-36.

[89] Decker, C.: "UV-Radiation Curing Chemistry"; *Pigment & Resin Technology*; 30 **(2001)** 278-286.

[90] Kahraman, M.V.; Bayramoğlu, G.; Apohan, N.K.; Güngör, A.: "UV-Curable Methacrylated/Fumaric Acid Modified Epoxy As A Potential Support For Enzyme Immobilization"; *Reactive & Functional Polymers*; 67 **(2007)** 97-103

[91] Crivello, J.V.: "UV And Electron Beam-Induced Cationic Polymerization"; *Beam Interactions with Materials & Atoms*; 151 **(1999)** 8-21.

[92] Odian, G.: "*Principles of Polymerization*"; Fourth Edition; Wiley Interscience, New York, USA, **(2004)** 96.

[93] O'Hara K.: *"Liquid Resin Systems for UV Curing- A Review"*, J. Of Polym. Paint Color, 175, No.4141, **(1985)** 254-270.

[94] Yano, S.; Kurita, K. ; Iwata, K. : "Structure and Properties of Poly(Vinyl Alchol) Tungten Trioxide Hybrids" , Polymer, 44 **(2003)** 3515-3522.

[95] Bratihwaite, M., Davidson, R.S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Sailm

M., S., Wall, C.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paintings, Vol. IV, SITA Technology, England, **(1991).**

[96] Lacey, J.; Keough, A. H. , " Radiation Curing", T/C Publications, El Segundo, California, **1980**.

[97] Scmidle C.S., *"Ultraviolet Curabe Flexible Coatings"* Journal of Coated Fabrics, 8, **(1978)** 10-20.

[98] Pelgrims, J: Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the US, J. *Oil Chem. Assoc.*, **(1978)** 61, 114-118.

[99] Grosset, A.M., Su, W: F:A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints, Ind, *Eng. Chem. Prod* Res. Dev., 24/1, **(1985),** 113-120.

[100] Yıldız, E:., Güngör, A, Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II, *Die Angrew. MacromaL. Chem.*, **(1994),** 233, 533-45.

[101] Saka, S.: *Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, New York, pp. **(1996),** 1-49.

[102] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 57,371 388. **(1983).**

[103] Stowe, F.S.: Speciality Reactive Monomers for RC Coatings, Modern Paint and Coating, **(1983),** 72/5, 43-47.

[104] www.uvcuring.com/uvguide/chap3_2/chapter3_2.htm **(Mart 2008).**

[105] Levine E., *"Formulating Ultraviolet Curable Coatings", Modern. Paint and Coatings.* 73, 8, **(1983)** 26-29.

[106] www.pirintas.com.tr/MÜREKKEP%20VE%20LAKLAR.doc **(Mart 2008).**

[107] www.pfonline.com/articles/040405.html **(Mart 2008).**

[108] Mills, P.: "Robotic UV Curing For Automotive Exterior Applications: A Cost-Effective And Technically Viable Alternative For UV Curing"; *North American Automotive UV Consortium*; Strongsville, Ohio, USA, **(2005).**

[109] http://www.rahn-roup.com **(Mart 2008)**.

[110] http://www.uvcuring.com/uvguide/chap3_1/chapter3_1.htm **(Eylül 2007)**.

[111] David A. Markgraf: "Corona Treatment: An Overview" Enercon Industries Corporation; Technical Articles **(2000)** 1-9

[112] Metin Bilgili: "Plastik Levhalarda Uygulanan Korona İşlemi" *PAGEV-Plastik Dergisi*, Sayı 60, Ocak-Şubat **(2002)** 72-73

[113] James J. Licari: "Coating Materials for Electronic Applications Polymers, Processes, Reliability, Testing", *Noyes Publications*, New York, **(2003)** 54-55

[114] Andrew J. Peacock: " Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications", Marcel Dekker Inc., New York, **(2000)** 402-403

[115] Ke, G.; Yu W.; Xu W.; Cui W.; Shen X.: "Effects of Corona Discharge Treatment on the Surface Properties of Wool Fabrics", *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 207 Issues 1-3 **(2008)** 125-129

[116] Joao Custodio; James Broughton; Helena Cruz; Pat Winfield: "Activation of Timber Surfaces by Flame and Corona Treatment to Improve Adhesion, *International Journal of Adhesion Adhesives*, Volume 29, **(2009)** 167-172

[117] http://www.trl.com/services/materialstesting/paint_solvent.html **(Ocak 2008)**.

[118] http://www.karkimya.com.tr/urunler_test_sel_5.html **(Ocak 2008)**.

[119] Markgraf, D.A.: "Corona Treatment: An Overview"; *Enercon Industries Corporation*; 1-46.

[120] www.signgraphic.com.tr/89/19.html (Mart 2008).

[121] www.cdphe.state.co.us/ap/p2/PDF/chapter%206.pdf **(Mart 2008)**.

[122] Irwın, A.D.; Holmgren, J.S.; Zerda, T.W.; Jones, J.: "Spectroscopic Investigation Of Borosiloxane Bond Formation In The Sol-Gel Process"; J. Of Non-Crystalline Solids. 89 **(1987)** 191-205.

[123] Alonso, R.P.; Soraru, G.D.: " Synthesis and Characterization Of Hybrid Borosiloxane Gels As Precursors For Si-B-O-C Fibers"; J. Of Sol-Gel Science Technology **(2007)** 43: 313-319.

[124] Sommerdijk, A.J.M.; Van Eck, R.H.; Wright, J.D.: "Highly Defined Pore Size Distribution In Sol-Gel Silicate Glasses Induced by Incorporation Of An Oligomeric Siloxane" ; Chem. Commun. **(1997)** 159-160.

[125] www.fire-proof.co.uk

[126] Busci, A.; Rychly, J.: " A Theoretical Approach to Understanding The Connection Between Ignitability and Flammability Parameters of Organic Polymers" ; *Polymer Degradadtion and Stability* **38** 33-40

[127] Horrocks, A.R.; Tunc, M.; Price, D.: "The burning behaviour of textiles and its assessment by oxygen-index methods." *Textile Progress 18(1-3)* **(1989)** 1-205

[128] Nelson, M.I.: "A dynamical systems model of the limiting oxygen index test:II.Retardancy due to char formation and addition of inert fillers." *Combustion Theory and Modelling 5* **(2001)** 59-83

[129] Nelson, I.M.; Sidhu, H.S.; Weber, R.O.: "A dynamical systems model of the limiting oxygen index test." *ANZIAM Journal 43(1)* **(2001)** 105-117

[130] Rychly, J.; Rychla, L.: "Effect of flame retardants on polyolefines." *Fire And Materials 10* **(1986)** 7-10

[131] Kato, S.; Wada, M.; Tsuzukı, Y.: "Organoboron compounds.On the Reaction of PheylBoronic Acid with Diols and Diamines" *Organic Syntheses* **(1961)** Vol.35, No.7

[132] Donald L. Elbert, Alison B. Pratt, Matthias P. Lutolf, Sven Halstenberg and Jeffrey A. Hubbel. "Protein delivery from materials formed by self-selective conjugate addition reactions" ***Journal of Controlled Release*** Vol. 76, Issues 1-2, 11 **September 2001**, Pages 11-25

[133] Sporzynski, A.; Gierczyk, B.; Schroeder, G.: "Polyoxaalkyl Esters of Phenylboronic Acids as New Podands." *Journal of Molecular Structure 791* **(2006)** 111-116

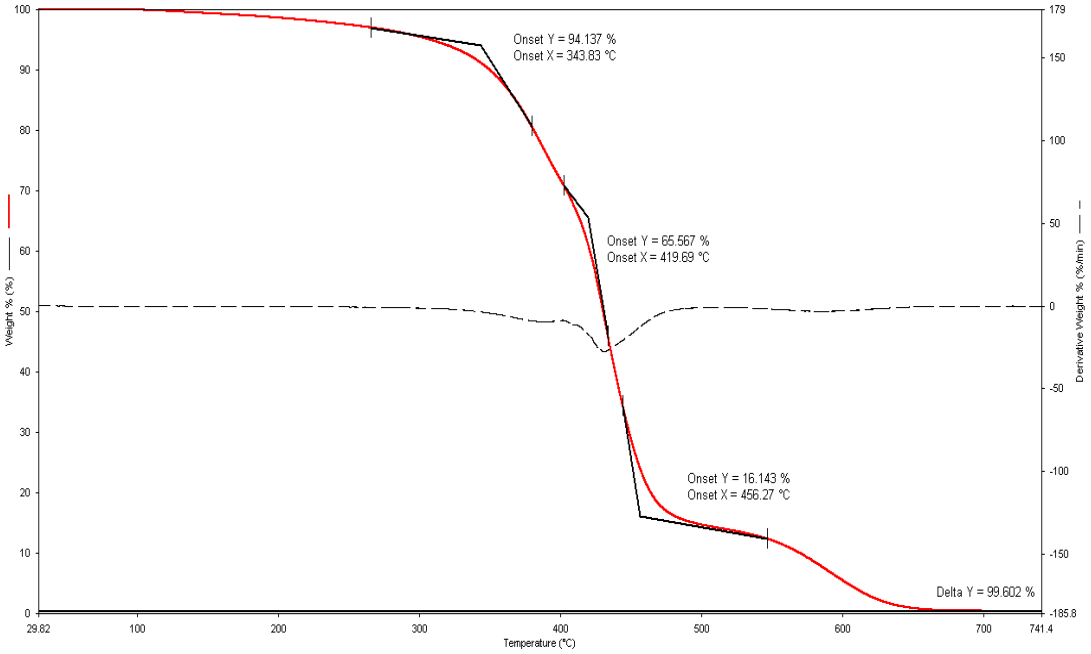
[134] D'Hooge, F.: "Polymerization Resistant Synthesis of Methacrylamido Phenylboronic Acids" *Polymer 49* **(2008)** 3362-3365

[135] http://www.chemexper.com

EKLER

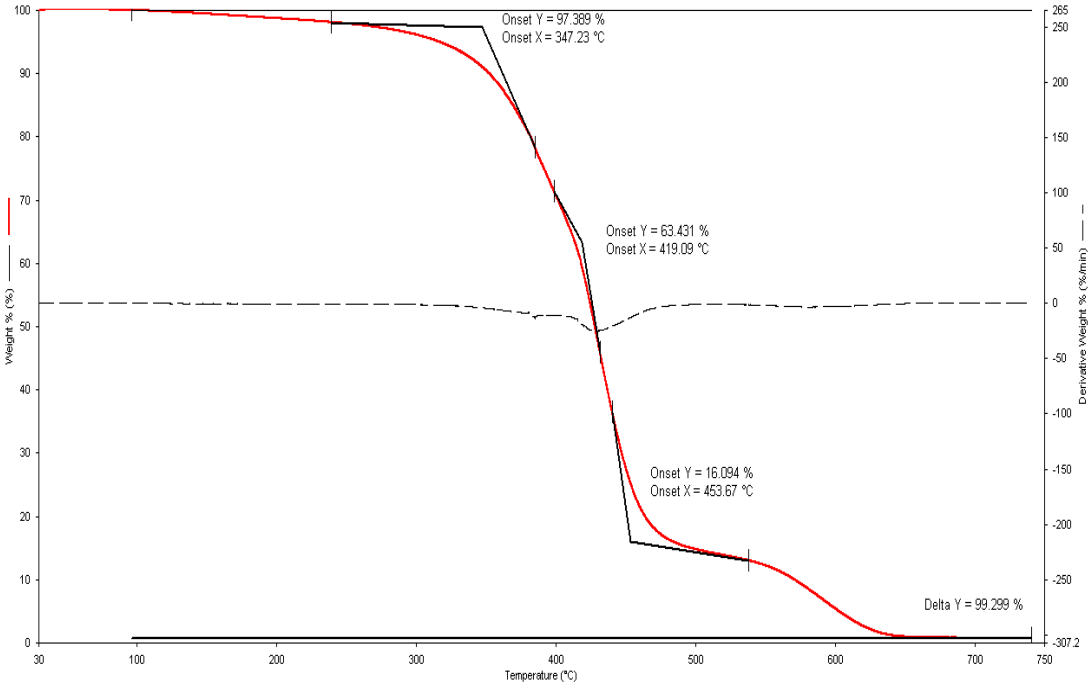
EK I - Şekil 1

TGA Grafiği C0



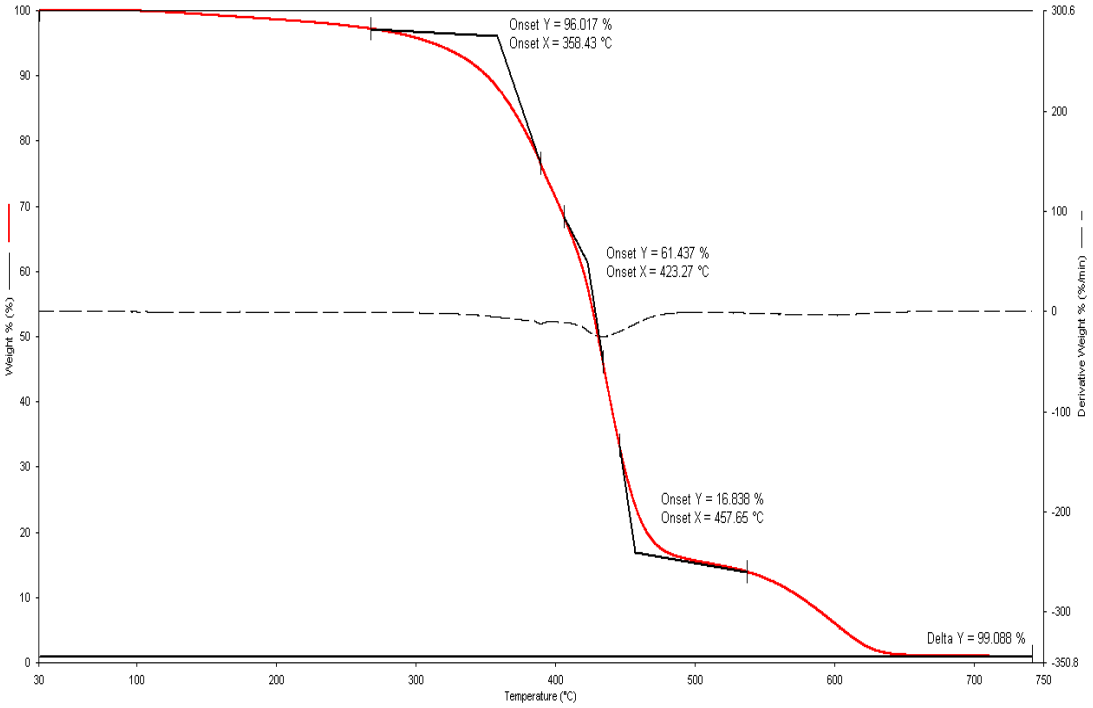
EK I - Şekil 2

TGA Grafiği B1



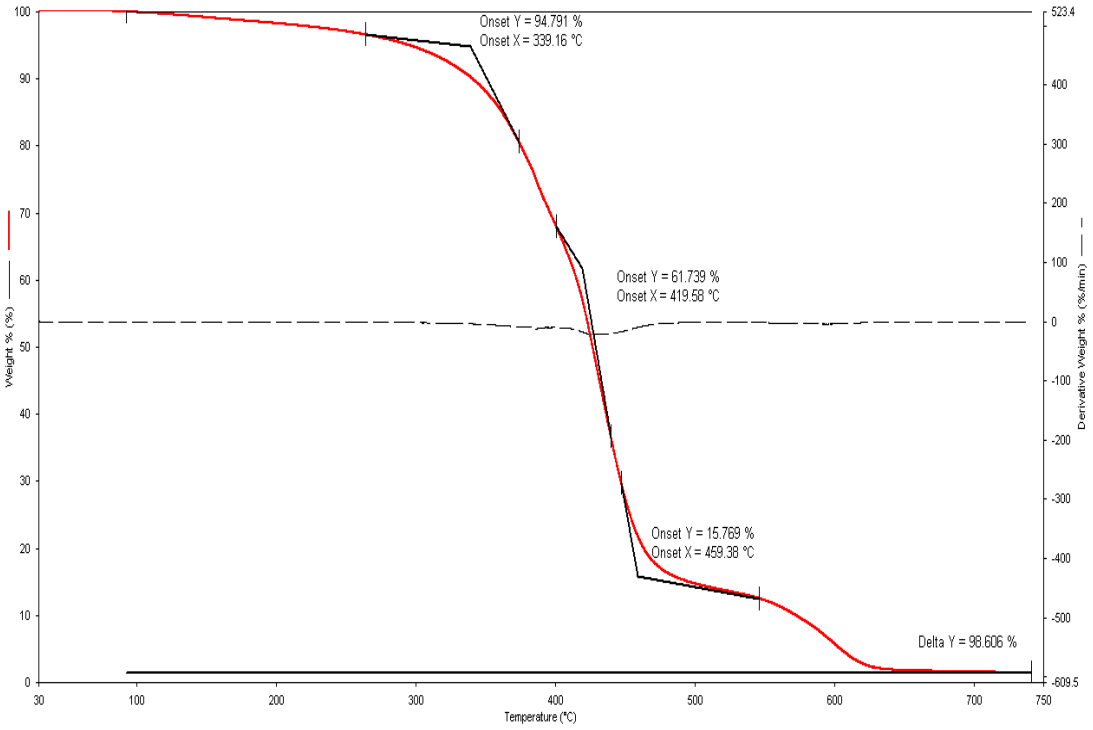
EK I - Şekil 3

TGA Grafiği B2



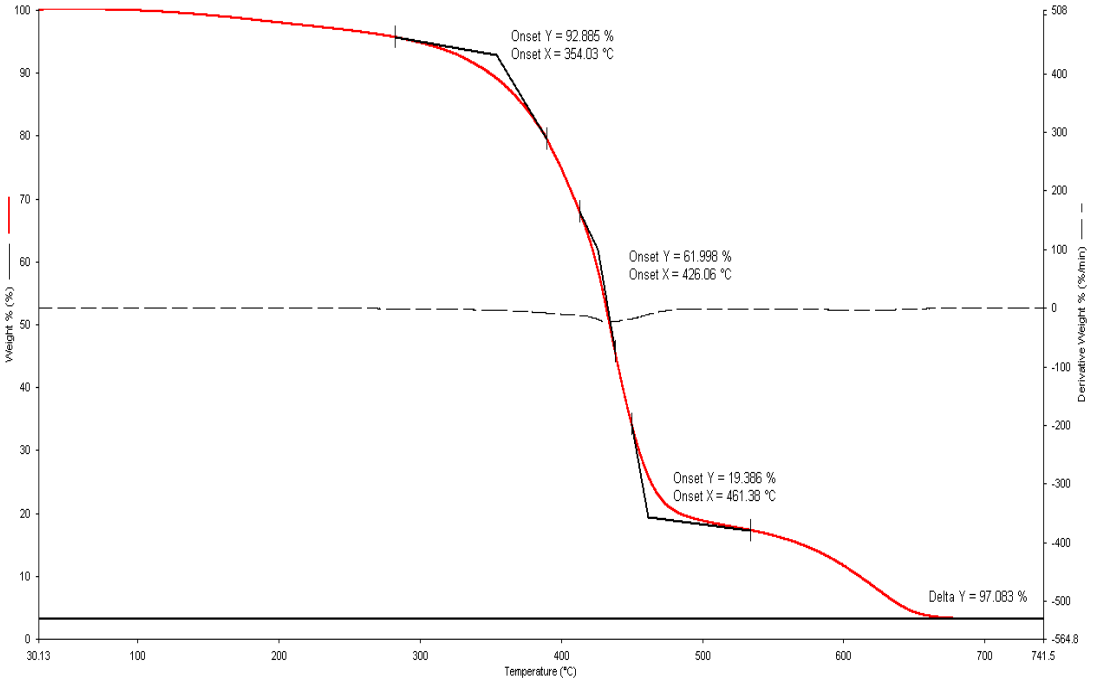
EK I - Şekil 4

TGA Grafiği B3



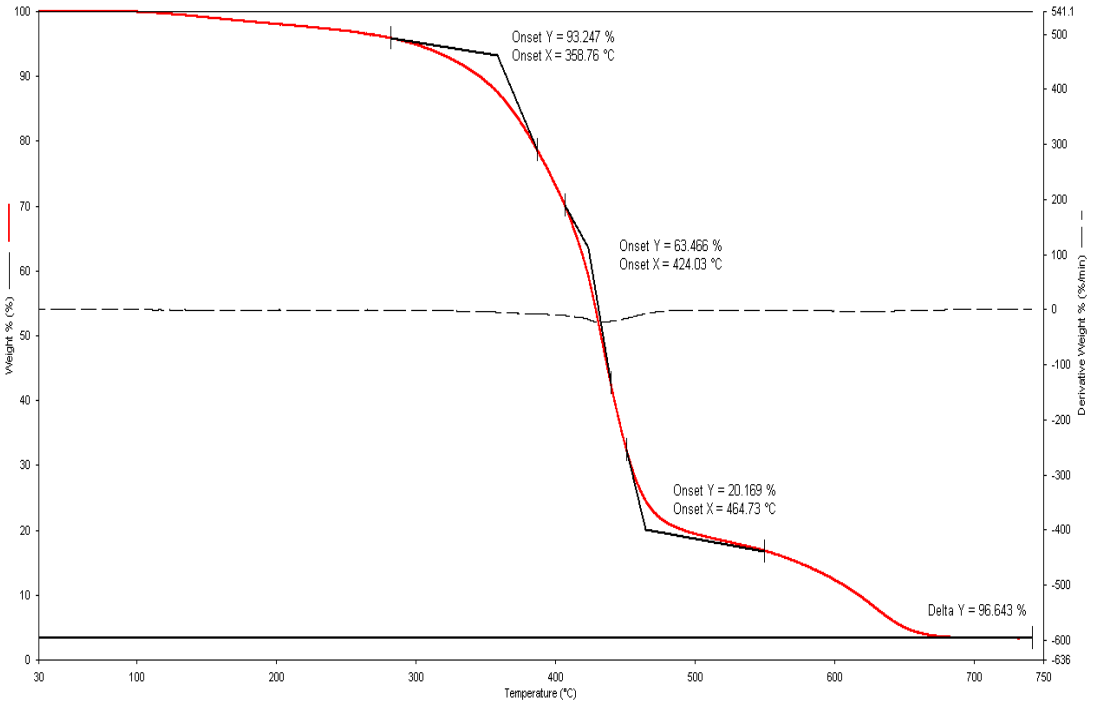
EK I - Şekil 5

TGA Grafiği BS1



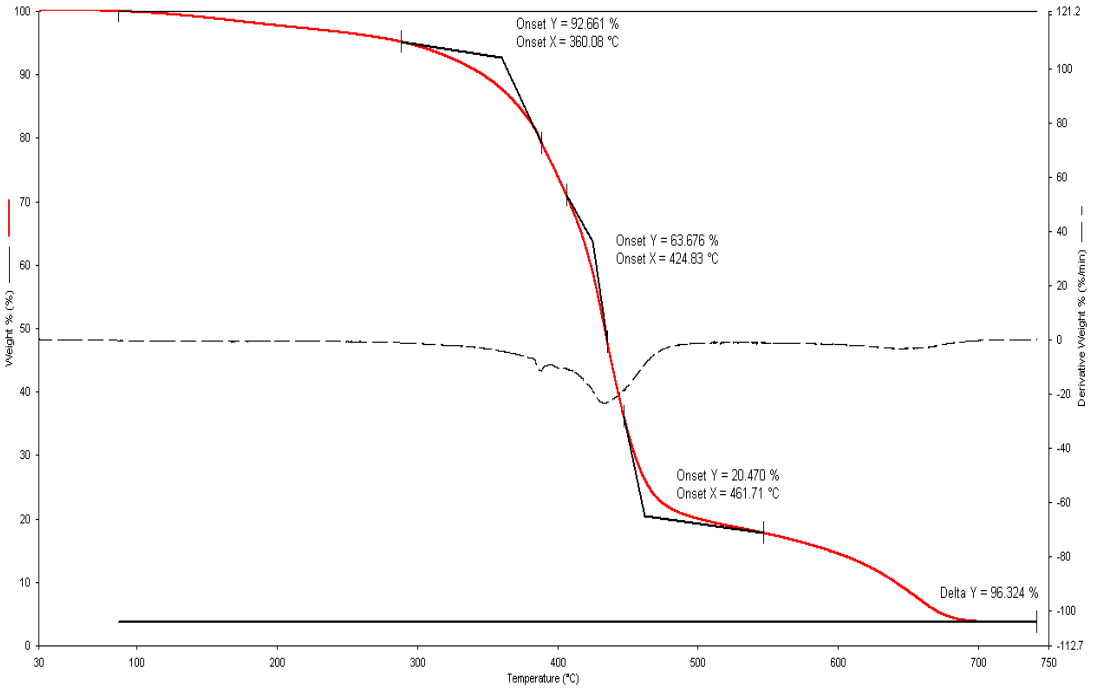
EK I - Şekil 6

TGA Grafiği BS2



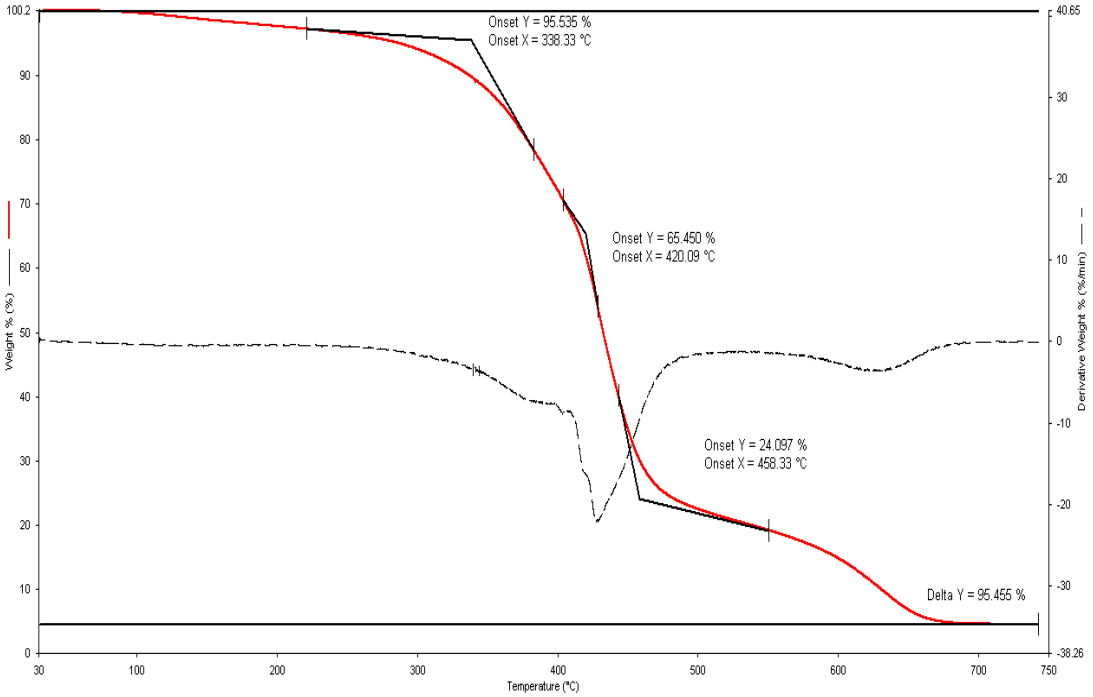
EK I - Şekil 7

TGA Grafiği BS3



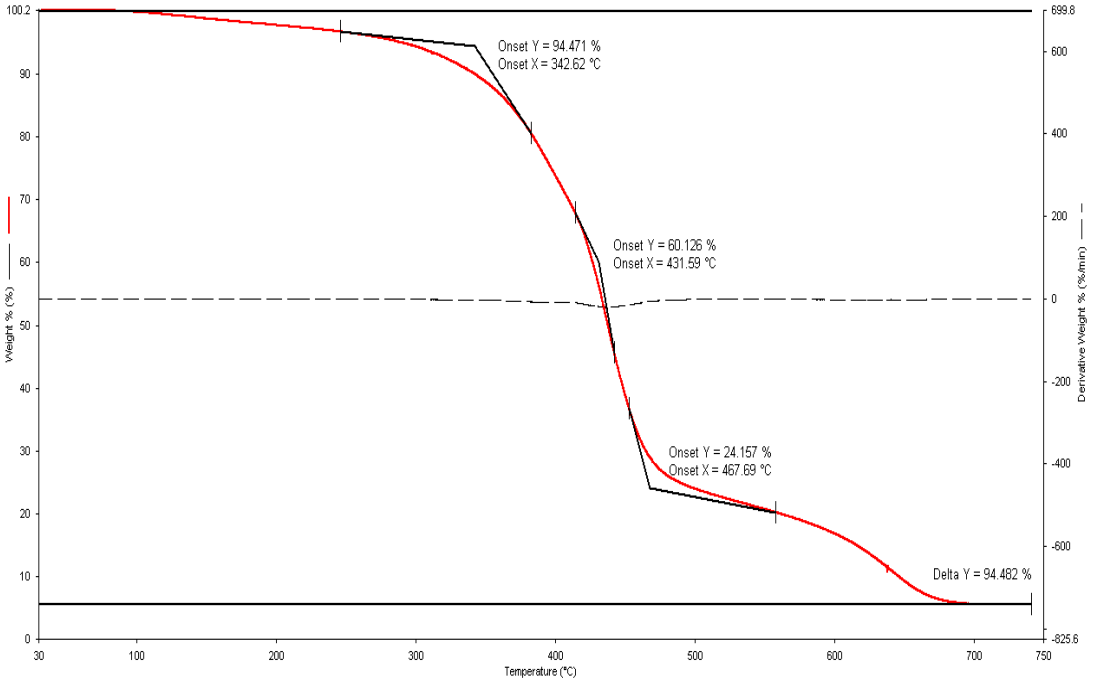
EK I - Şekil 8

TGA Grafiği BSF1



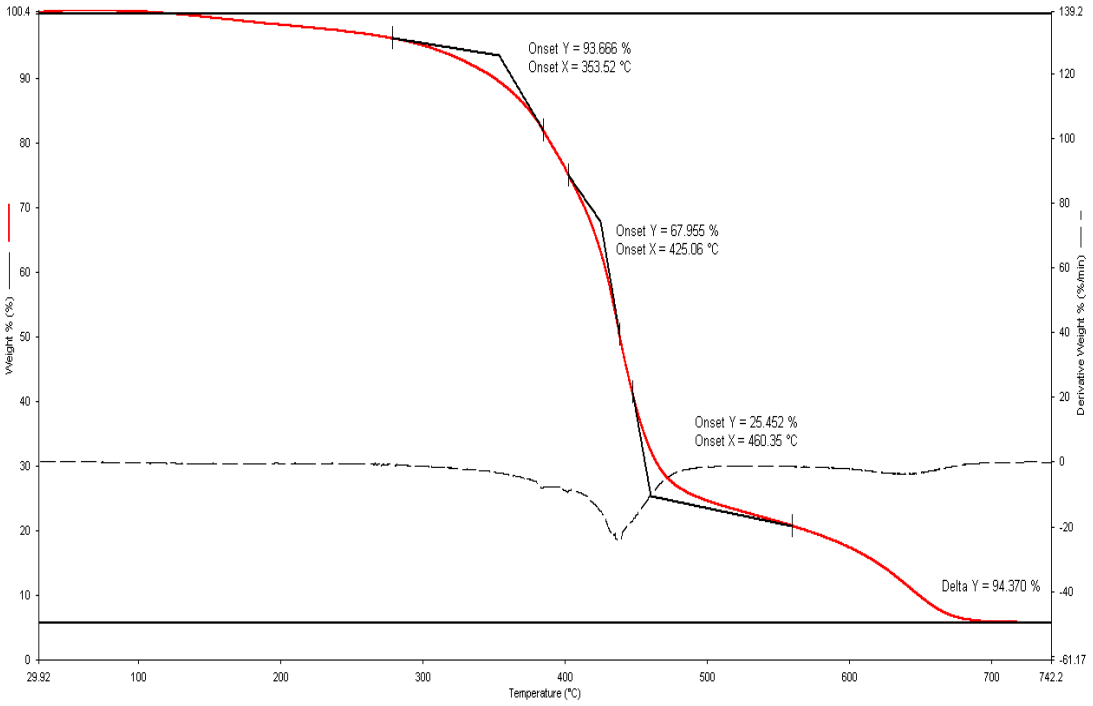
EK I - Şekil 9

TGA Grafiği BSF2



EK I - Şekil 10

TGA Grafiği BSF3



ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Kilis'de dünyaya geldi. 2002 yılında Kadir Has Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra girdiği Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya Bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 2007 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Uzman olarak çalışmaya başlamış ve halen devam etmektedir.

Bihter ZEYTUNCU