T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN YÜZEY KAPLAMA UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU

Bilge Hilal ALKIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
METAL EĞİTİMİ PROGRAMI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL 2012

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN YÜZEY KAPLAMA UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU

Bilge Hilal ALKIŞ
(522609006)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
METAL EĞİTİMİ PROGRAMI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL 2012

ÖNSÖZ

"UV Işınları ile Sertleşebilen Yüzey Kaplama Uygulamaları ve Karakterizasyonu" konulu Yüksek Lisans tez çalışmam süresince ve Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca göstermiş olduğu her türlü destek ve yardımla yanımda olan, sahip olduğu bilgi birikimini paylaşmaktan çekinmeyen, her zaman desteğine, dostluğuna ve engin bilgilerine ihtiyacım olduğunu bildiğim, değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR'a,

Bu tezin tamamlanma süresi boyunca laboratuvar aşamasından, yazım aşamasına kadar desteğini esirgemeyip, her zaman yanımda olan, yol gösteren, yardımlarını ve geniş bilgi birikimini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İlyas KARTAL'a,

Çalışma arkadaşlarım Okan ÖZDEMİR ve Hasan GELMEZ 'e

Çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. A. İrfan YÜKLER'e ve tüm Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi birikimlerini benimle paylaşan değerli Metal Eğitimi hocalarıma,

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, her zaman destek olan canım anneme, babama ve sevgili aileme,

En içten duygularımla teşekkür ederim.

2012 **Bilge Hilal ALKIŞ**

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ ..... **İ**

İÇİNDEKİLER ..... **İİ**

ÖZET ..... **Vİİİ**

ABSTRAST ..... **İX**

SEMBOLLER ..... **X**

ŞEKİLLER ..... **Xİİİ**

SAYFA NO ..... **Xİİİ**

SAYFA NO ..... **XVİİ**

BÖLÜM I **1**

GİRİŞ VE AMAÇ **1**

I.1. GİRİŞ **1**

I.2.AMAÇ **4**

BÖLÜM II **5**

GENEL BİLGİLER **5**

II.1AKRİLONİTRİL BUTADİEN STİREN **5**

II.I.2 ABS Polimeri Yapı ve Özellikleri 6

II.1.2.1. Fiziksel, Mekanik ve Termal Özellikleri 8

II.1.2.2. Kimyasal Özellikleri 9

II.1.2.3. Yanma Davranışı 9

II.1.2.4. Elektriksel Özellikleri 9

II.1.3. ABS Polimeri Üretimi ve İşlenmesi 9

II.1.4. Emülsiyon Polimerizasyonu 10

II.1.5. Süspansiyon Polimerizasyonu 11

II.1.6. Kütle Polimerizasyonu 12

II.1.7. Solüsyon Polimerizasyonu 13

II.1.8. ABS Polimerinin Kullanım Alanları 13

II.2.POLİMETİL METAKRİLAT **15**

II.2.1.Polimetilmetakrilat'ın (PMMA) Özellikleri 17
II.2.1.1.PMMA'nın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri 17
II.2.1.2. PMMA'nın Termal Özellikleri: 18
II.2.1.3. Yanma Davranışı: 18
II.2.1.4. Elektriksel Özellikleri 18
II.2.1.5. Optik Özellikleri 18
II.2.1.6. Kimyasal Özellikleri 19
II.2.2. PMMA Polimeri Üretimi ve İşlenmesi 19
II.2.3.Kütle Polimerizasyonu 21
II.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu 22
II.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu 23
II.2.6. Çözelti Polimerizasyonu 24
II.2.7. PMMA Polimerinin Kullanım Alanları 24
II.3. UV KAPLAMALAR 25
II.3.1 UV Lambalar 29
II.3.2. Güvenlik 33
II.3.3. Fotokimyasal Polimerizasyon Reaksiyonları 33
II.3.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu 34
II.3.3.2. Katyonik Polimerizasyon 36
II.3.4.UV Işınlarıyla Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri 37
II.3.4.1. Reaktif Oligomerler 37
II.3.4.2. Reaktif Seyrelticiler 40
II.3.4.3. Foto Başlatıcılar 42
II.3.4.4. Katkı Maddeleri 44
II.3.5. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları 44
II.3.6. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Dezavantajları 45
II.3.7. UV Işınlarıyla Sertleşen Kaplamaların Kullanım Alanları 45
II.4. SOL JEL YÖNTEMİ 47
II.4.1. Sol Jel Yönteminin Genel Özellikleri 48
II.4.2. Sol-Jel Sistemleri 51
II.4.2.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler 52
II.4.2.2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler 52
II.4.3. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler 54
II.4.4. Sol-Jel Oluşumu 55

II.4.4.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları 55
II.4.4.2. Jelleşme 56
II.4.5. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri 57
II.4.5.1. Daldırma Yöntemiyle Kaplama 58
II.4.5.2. Döndürme ile Kaplama 60
II.4.5.3. Püskürtme Yöntemiyle Kaplama 60
II.4.6. Sol-Jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları 61
II.4.7. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları 62
II.5. HİBRİT KAPLAMALAR 63
II.5.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Malzemeler 68
II.5.1.1. Organik-İnorganik Polimerler (OIP) 68
II.5.1.2. İnorganik-Organik Polimer (IOP) 70
II.5.2. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri 72
II.5.3. Hibrit Kaplamaların Temel Özellikleri 73
II.5.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları 75
II.5.5. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları 75
II.6. FLOR İÇEREN KAPLAMALAR 76
II.6.1. Floropolimer Kaplama Çeşitleri 78
II.6.1.1. Politetrafloretilen (PTFE) 78
II.6.1.2. Perfloroalkol (PFA) 79
II.6.1.3. Florlu etilen propilen (FEP) 80
II.6.1.4. Etilen Tetrafloroetilen (ETFE) 81
II.6.2. Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları 81
II.7. KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU 82
II.7.1. Kaplama Öncesi Yüzeye Uygulanan Korona İşlemi 82
II.7.2. Korona İşlemi 84
II.7.3. Kaplanmış Yüzeylerde Yapılan Testler 86
II.7.3.1. Yapışma Testi (Tape Adhesion Test) 86
II.7.3.2. Kalem Sertliği (Pencil Hardness) 88
II.7.3.3. Solvent Ovma Testi (Metil Etil Keton Ovma Testi) 88
II.7.3.4. Taber Aşınma Testi 89
II.7.3.5. Lekelenme Testi 90
II.7.3.6. Parlaklık Testi 91
II.7.3.7. Temas Açısı Ölçümü 91

II.7.4. Serbest Film Üzerine Yapılan Testler 92
II.7.4.1. Çekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi)..... 92
II.7.4.2. Shoxlet Ekstraksiyonu..... 93
BÖLÜM III 95
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 95
III.1. KULLANILAN MALZEMELER 95
III.2.KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 95
III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER 102
III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER..... 105
III.4.1.ABS ve PMMA Test Levhalarının Koronalanması 105
III.4.2. Hibrit Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması..... 105
III.4.2.1. Florolink D + ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hazırlanması 105
III.4.2.2. 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hazırlanması 110
III. 4.2.3 6F-BFA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Sentezi 115
III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI 117
III.5.1. Kaplanmış Plakaların Hazırlanması..... 117
III.5.1.1.Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler 117
III.5.2. Serbest Filmlerin Hazırlanması..... 118
III.5.2.1. Serbest Filmlere Uygulanan Testler 118
BÖLÜM IV 119
SONUÇLAR 119
IV.1.FLOROLİNK D+ ICPTMS ESASLI SİLANLA SONLANMIŞ ÜRETAN İLE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU 119
IV.1.1.ABS ve PMMA Levhalar Üzerine Yapılan Kaplamalar..... 119
IV.1.1.1. Kalem Sertlik Testi..... 119
IV.1.1.2.Yapışma Testi 120
IV.1.1.3. Cross Cut Testi- Tarama Yöntemi..... 121
IV.1.1.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi..... 121
IV.1.1.5.Parlaklık Testi..... 122

IV.1.1.6.Temas Açısı Ölçümleri 124
IV.1.1.7.Lekelenme Testi..... 126
IV.1.1.8.Taber Aşınma Testi..... 127
IV.2. 6F-BFA+ICPTMS ESASLI SİLANLA SONLANMIŞ ÜRETAN İLE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU 128
IV.2.1.ABS Ve PMMA Levhalar Üzerine Yapılan Kaplamalar 128
IV.2.1.1. Kalem Sertlik Testi 128
IV.2.1.2. Yapışma Testi 129
IV.2.1.3. Cross Cut Testi- Tarama Yöntemi 130
IV.2.1.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi 130
IV.2.1.5.Parlaklık Testi 131
IV.2.1.6. Temas Açısı Ölçümleri 133
IV.2.1.7.Lekelenme Testi..... 135
IV.2.1.8. Taber Aşınma Testi..... 136
IV.3. 6F-BPA+ICPTMS +FLOROLİNK D +ICPTMS ESASLI SİLANLA SONLANMIŞ ÜRETAN İLE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU 137
IV.3.1.ABS ve PMMA Levhalar Üzerine Yapılan Kaplamalar 137
IV.3.1.1.Kalem Sertlik Testi 137
IV.3.1.2. Yapışma Testi 138
IV.3.1.3. Cross Cut Testi- Tarama Yöntemi 139
IV.3.1.4.Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi 139
IV.3.1.5. Parlaklık Testi 140
IV.3.1.6. Temas Açısı Ölçümleri 142
IV.3.1.7.Lekelenme Testi..... 144
IV.3.1.8. Taber Aşınma Testi..... 145
IV.4 HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU .. 146
IV.4.1.Çekme Deneyi 146
IV.4.2. Shoxlet Ekstraksiyonu (Jel Tayini) 147
IV.4.2.1 Florolink D+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Serbest Filmlerin Jel Tayini 147
IV.4.2.2.6F-BFA+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Serbest Filmlerin Jel Tayini 147

IV.4.2.3.6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Filmlerin Jel Tayini 148
IV.4.3.SEM Analizi 149
IV.4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre 152
KAYNAKLAR 157

ÖZET

UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN YÜZEY KAPLAMA UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU

Organik-inorganik hibrit kaplama malzemelerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biride Sol-jel yöntemidir. Hibrit malzemelerin en önemli avantajı organik ve inorganik polimerlerin özelliklerini tek bir yapı altında toplamasıdır. İnorganik polimerlerin kimyasal direnç, termal kararlılık, yüksek mekanik dayanıklılık, termal kararlılık, organik polimerlerin ise esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını katmaktadır. UV teknolojisi ise düşük maliyetle, hızlı ve verimli olarak kaplamaların sertleştirilmesini sağlamakta, aynı zamanda solvent içermediği için çevreye karşı duyarlı kaplamalar elde edilmektedir. Sol-jel yöntemiyle yapılan organik-inorganik hibrit esaslı malzemeler UV teknolojisiyle birleşince çevreye zarar vermeyen, yüksek mekanik ve kimyasal özelliklere sahip üstün özellikli kaplamalar ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada, sol-jel tekniği ile UV ışınlarıyla sertleşebilen yüksek oranda silan ve flor içeren organik-inorganik hibrit kaplamalar hazırlanmıştır. İlk uygulamada Florolink D ile 3-izosiyanatpropil trimetoksisilan reaksiyonu ile Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan sentezlenmiştir. İkinci uygulamada (Hekzafloroizopropil)difenol ile 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan reaksiyonu 6F-BFA +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı sentezlenmiştir. Üçüncü uygulamada ise Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı ile 6F-BFA +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı birleştirilmiştir. Hazırlanan formülasyonlar polimetil metakrilat (PMMA) ve akrillonitril-butadien-stiren (ABS) panellerin üzerine uygulanarak UV ışınlarıyla sertleştirildi. Hibrit kaplamalar gerilme-uzama, aşınma, bant yapışma, sertlik gibi farklı özellikleriyle karakterize edildi. Ayrıca kaplamanın termal ve morfolojik özellikleri incelendi. Sonuçta ABS ve PMMA yüzeylerinin aşınmaya, çizilmeye, ısıya ve kimyasallara karşı dayanımı arttırılmıştır.

Eylül 2012 **Bilge Hilal ALKIŞ**

ABSTRAST

PRACTICE OF SURFACE PLATING HARDENABLE WITH UV RAYS AND CHARACTERIZATION

One of the widely used methods of preparing organic-inorganic hybride plating material is sol-gel method. The most significant advantage of hybride materials is they gather the features of organic and inorganic polimers, under the same title. They add the features as chemical resistance, thermal stability and high mechanical strength of inorganic polimers and the advantages as elasticity, impact resistance of organic polimers. UV technology makes the plating hardening fast, productive and low cost, besides the environmental friendly platings as they don't involve solvent. When organic-inorganic hybride based products which are made by sol-gel method combined with UV technology. We get environmental friendly, high mechanic and chemical featured platings.

In this study, organic-inorganic hybride platings which include highly silane and fluor ,hardenable with UV rays and sol-gel method, are produced. In first implementation, Fluorolink D with (3-Isocyanatopropyl)(trimethoxy)silane reaction and Fluorolink D +ICPTMS based urathane that lasted with silane are synthesised. In second implementation 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphenol with (3-Isocyanatopropyl)(trimethoxy)silane reaction 6F-BFA +ICPTMS based (Urathane Structure) that lasted with silane are synthesised. In third implementation, Florolink D +ICPTMS based urathane structure lasted with silane and 6F-BFA +ICPTMS based urathane-lasted with silane are combined. PMMA and ABS are hardened with UV rays by applying the panel surfaces. Hybride platings are characterized according to the features as corrosion, extention, tensile, strength and tape adhesion. Moreover thermal and morphological features of the plating are examined. As a result the strength of the ABS and PMMA surfaces is increased against the chemicals, heat, corrosion and scratches.

September 2012 **Bilge Hilal ALKIŞ**

SEMBOLLER

C=C	:	Karbon Grubu
C=O	:	Karbonil Grubu
E	:	Elastiklik Modülü
HDT	:	Yük Altında Eğilme Sıcaklığı
λmax	:	Işık Dalga boyu
M	:	Metal
Mn	:	Sayıca Molekül Ağırlığı Ortalaması
Mw	:	Ağırlıkça Molekül Ağırlığı Ortalaması
N	:	Newton
R	:	Radikal
Tg	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	:	Erime Sıcaklığı
γGL	:	Gaz-Sıvı Yüzey Gerilimidir
γGS	:	Gaz-Sıvı Arasındaki Yüzey Gerilimi,
γLS	:	Sıvı-Katı Yüzey Gerilimi
ε	:	Uzama Miktarı
θc	:	Temas Açısı
σ	:	Çekme Gerilmesi
λ	:	Emisyon Aralığı

KISALTMALAR

ABS	**:**	Akrilonitril Bütadien Stiren
DBTDL	**:**	Dibütiltindilaurat (T12)
DEEA	**:**	Etoksietil Akrilat
EB	**:**	Elektron Demeti
ECTFE	**:**	Klorotrifloroetilen
EHA	**:**	2-Etilhekzil Akrilat
EP	**:**	Etilen Propilen
EPDM	**:**	Etilen-Propilen-Dien-Monomer
ETFE	**:**	Etilen Tetrafloretilen
EVA	**:**	Etilenvinilalkol
FEP	**:**	Florlu Etilen Propilen
FT-IR	**:**	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
HDDA	**:**	1,6-Hekzandiol Diakrilat
ICPTMS	**:**	3-İzosiyanato Propil Trimetoksisilan
IOP	**:**	İnorganik –Organik Polimer
MEA	**:**	Metoksietil Akrilat
MEK	**:**	Metiletilketon
MEMO	**:**	Metakrioiloksil Propil Trimetoksisilan
MMA	**:**	Metil Metakrilat
NBR	**:**	Nitril Butadien Kauçuğu
NVP	**:**	N-vinil-Piroliden
ORMOSER	**:**	Organik Modifiye Seramikler
OIP	**:**	Organik-İnorganik Polimerler
PBT	**:**	Polibütilen Tereftalat
PC	**:**	Poli Karbonat
PCTEF	**:**	Poliklorotrifloro Etilen
PEA	**:**	Fenoksi Akrilat
PFA	**:**	Perfloraalkoksi
PFV	**:**	Polivinilflorür

PMMA	**:**	Polimetilmetakrilat
PTFE	**:**	Politetrafloroetilen
PTSA	**:**	Paratoluen Sülfonikasit
PTSA	**:**	Paratoluen Sülfonikasit
PVC	**:**	Polivinil Klorür
PVDF	**:**	Poliviniliden Florür
SAN	**:**	Stiren Akrilonitril
SBR	**:**	Stiren Butadien Kauçuğu
SEM	**:**	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SERAMER	**:**	Organik Modifiye Seramikler
TEOS	**:**	Tetraetoksisilan
TGA	**:**	Termal Gravimetrik Analiz
TMOS	**:**	Tetrametoksisilan
TMOS	**:**	Tetrametoksisilan
TMPEOTA	**:**	Trimetilolpropan Etoksi Triakrilat
TOC	**:**	Toplam Organik Karbon
TRPGDA	**:**	Tripropilen Glikol Diakrilat
UV	**:**	UltraViyole
VA	**:**	Vinil Akrilat
VOC	**:**	Organik Uçucu Bileşik

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil II.1 Akrilonitril Butadien Stiren Polimerinde Tekrarlanan Birim 5
Şekil II.2 Polibütadien Ana Zincir Yapısı Üzerinde Stiren Akrilonitril Dallanması . 6
Şekil II.3 a) ABS Terpolimerini Oluşturan Monomerler b)ABS Terpolimerinin Zincir Yapısı 6
Şekil II.4 ABS Üretim Prosesi Akım Şeması 10
Şekil II.5 ABS Emülsiyon Polimerizasyonu 11
Şekil II.6 ABS Malzemesinin Kullanım Alanları 14
Şekil II.7 Polimetil Metakrilat Polimerinde Tekrarlanan Ünite 15
Şekil II.8 Aseton Siyanhidrinden Metil Metakrilat Elde Edilmesi 20
Şekil II.9 Metil Metakrilattan PolimetilMetakrilat Sentezi 20
Şekil II.10 Propilenden Metil Metakrilat Sentezi 20
Şekil II.11 Akrilamitten Metil Metakrilat Sentezi 20
Şekil II.12 PMMA Kütle Polimerizasyonu 21
Şekil II.13 PMMA Levhaların Üretiminde Kesikli Kütle Proses Şeması 22
Şekil II.14 PMMA Emülsiyon Polimerizasyonu 23
Şekil II.15 Teknoloji ve Bölgelere Göre Endüstriyel Kaplamaların Pazar Gelişimi 26
Şekil II.16 UV Kurutma İşleminin Şeması ve UV İndüklenmiş Çapraz Bağlama .. 27
Şekil II.17 Reflektör Dizaynları 28
Şekil II.18 UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Sertleştirilmesi 29
Şekil II.19 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri ve UV-A,UV-B,UV-C Işınlarının Diğer Işınlar Arasındaki Yeri 30
Şekil II.20 Orta Basınçlı Civa Lambası 32
Şekil II.21 Orta Basınçlı Civa Lambasının UV Spektral Çıktısı 33
Şekil II.22 Foto Başlatılmış Kür Seçenekleri 34
Şekil II.23 Fotokimyasal Reaksiyonun Başlama, Çoğalma ve Sonlanma Aşamaları 35
Şekil II.24 Akrilat Esaslı UV Kür Kaplamalar İçin Akrilat Reçine Türlerinin Şematik Gösterimi ve Kimyasal Yapıları 39
Şekil II.25 Farklı UV Akrilat Reçine Sınıfların Yaygın Tipik Reçine Özellikleri .. 40

Şekil II.26 Reaktif Seyrelticilerin Yapısı 42
Şekil II.27 Unimoleküler Reaksiyon Mekanizması 43
Şekil II.28 Bimoleküler Reaksiyon Mekanizması 43
Şekil II.29 Sol Jel Mekanizması 49
Şekil II.30 Silika Aerojel Şematik Yapısı ve SEM Görüntüsü 50
Şekil II.31 Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü 51
Şekil II.32 Silisyum Alkoksit Monomerlerinin Sentezinden Silika Jellerin Elde Edilişi 53
Şekil II.33 Hidroliz, Kondenzasyon ve Hız Arasındaki Bağıntılar 55
Şekil II.34 Silisyum Jel İskelet Yapısı ve Xerojel 56
Şekil II.35 SiO_2 Jel Oluşumu Esnasındaki Hacim Değişimi 57
Şekil II.36 Daldırma Yöntemiyle Kaplama 58
Şekil II.37 Döndürme ile Kaplama İşlemi 60
Şekil II.38 Polimer Parçalarının ve Yumaklarının Moleküler Seviyede Güçlendirilmesiyle Oluşan 3 Boyutlu Yapılar 64
Şekil II.39 Hibrid Malzemelere Uygulanan Etkileşimler ve Kuvvetleri 64
Şekil II.40 1.Grup Hibrit Sol-jel Reaksiyonu ve Şeması (Ağ yapı modife ediciler) 65
Şekil II.41 1. Grup Hibrit Sol-Jel Reaksiyonu ve Şeması (Ağ yapı oluşturucular) . 66
Şekil II.42 Hibrid Malzemelerin Farklı Türleri 66
Şekil II.43 Silika-Metal Alkoksit Bileşiği ile Ön Hibrit Malzemenin Hazırlanması 67
Şekil II.44 Seramer Yapı 69
Şekil II.45 UV Kür ile Gerçekleşen Sol Jel Polimerizasyonu 70
Şekil II.46 Organik ve İnorganik Hibrit Yapılar 71
Şekil II.47 İnorganik-Organik Hibrit Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Malzemeleri 73
Şekil II.48 Politetrafloretilen Tekrarlanan Ünite Yapısı 78
Şekil II.49 Perfloroalkol Tekrarlanan Ünite Yapısı 79
Şekil II.50 Florlu Etilen Propilen Tekrarlanan Ünite Yapısı 80
Şekil II.51 Etilen Tetrafloroetilen Tekrarlanan Ünite Yapısı 81
Şekil II.52 Parçanın Yüzey Gerilimi ile Kaplamanın Yüzey Gerilimi Arasındaki Bağıntı 83
Şekil II.53 Korona Boşalmasının Şematik Gösterimi 84
Şekil II.54 Korona İşlemi Mekanizması 85
Şekil II.55 Çapraz Çizgi Yöntem Şeması 86

Şekil II.56 Tarama Yöntemi Şeması 87
Şekil II.57 Çapraz Kesilmiş Kaplamalarda (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri 87
Şekil II.58 Kalem Sertlik Dereceleri 88
Şekil II.59 Ovma Testi 88
Şekil II.60 Lekelenme Testi Dereceleri 90
Şekil II.61 20°, 60° ve 80° Parlaklık Testi Karşılaştırılması 91
Şekil II.62 Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı Arasındaki Bağıntı 92
Şekil II.63 Yüzeyin Islanma Dereceleri 92
Şekil II.64 Shoxlet Aleti 93
Şekil III.1 Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp 101
Şekil III.2 Yaş Film Uygulama Aparatı 102
Şekil III.3 Raycon Marka Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinesi 102
Şekil III.4 Taber 5135 Rotary Platform Abraser Model Aşınma Cihazı 103
Şekil III.5 Byk Marka Cross Cut Cihazı ve Ağız Yapısı 104
Şekil III.6 BYK Marka 60° Parlaklık Ölçme Cihazı 104
Şekil III.7 PG-X2 Marka Temas Açısı Ölçüm Cihazı 104
Şekil III.8 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapının FT-IR Spektrumu 105
Şekil III.9 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapısı 106
Şekil III.10 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapının Hidroliz ve Polikondenzasyon Aşaması 107
Şekil III.11 Florolink D +ICPTMS Esaslı İnorganik Yapı ile Epoksi Akrilat Esaslı Organik Yapının Homojen Karışımıyla Kaplama Formülasyonun Hazırlaması ve UV ile Sertleştirilmesi 109
Şekil III.12 6F-BFA + ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapının FT-IR Spektrumu 110
Şekil III.13 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Yapı 111
Şekil III.14 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Yapının Hidroliz ve Polikondenzasyon Aşaması 112
Şekil III.15 6F-BFA +ICPTMS Esaslı İnorganik Yapı ile Epoksi Akrilat Esaslı Organik Yapının Homojen Karışımıyla Kaplama Formülasyonun Hazırlaması ve UV ile Sertleştirilmesi 114

Şekil III.16 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı İnorganik Kısmın Kaplama Formülasyonunun Hazırlanması 116
Şekil IV.1 ABS-FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği 122
Şekil IV.2 PMMA-FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği 123
Şekil IV.3 ABS-FD Yüzeylerinde Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri 124
Şekil IV.4 PMMA-FD Yüzeyi Üzerinde Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri ... 125
Şekil IV.5 ABS-FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı 127
Şekil IV.6 PMMA-FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı 127
Şekil IV.7 ABS-6F Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği 131
Şekil IV.8 PMMA-6F Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği 132
Şekil IV.9 ABS-6F Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri 133
Şekil IV.10 PMMA-6F Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri 134
Şekil IV.11 ABS -6F Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı 136
Şekil IV.12 PMMA-6F Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı 136
Şekil IV.13 ABS -6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği 140
Şekil IV.14 PMMA-6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği 141
Şekil IV.15 ABS-6F+FD Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri 142
Şekil IV.16 PMMA -6F+FD Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri 143
Şekil IV.17ABS-6F+FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı 145
Şekil IV.18 PMMA-6F+FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı 145
Şekil IV.19 Çekme Sonuçları Grafiği 146
Şekil IV.20 6F,FD ve 6F+FD Kodlu %3 ve %5'lik Orana Sahip Hibrit Kaplama Numunelerinin Kırılma Hatlarının SEM Görüntüleri 150
Şekil IV.21 6F,FD ve 6F+FD Kodlu %3 ve %5'lik Orana Sahip Hibrit Kaplama Numunelerinin Nano Boyuttaki Taneciklerinin SEM Görüntüleri 151
Şekil IV.22 Hazırlanan 6F-Hibrit Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları 152
Şekil IV.23 Hazırlanan FD-Hibrit Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları 153
Şekil IV.24 Hazırlanan 6F+FD-Hibrit Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları 153

TABLOLAR

SAYFA NO

Tablo II.1 ABS Alaşımlarının Tipik Özellikleri 7
Tablo II.2 ABS ve % 30 cam elyaf takviyeli ABS'in özelliklerinin karşılaştırılması 8
Tablo II.3 Farklı Maddeler Karşısında ABS'nin Davranışı 9
Tablo II.4 ABS Tüketimi ve ABS Ticari Bilgileri 14
Tablo II.5 PMMA'ın Mekanik Özellikleri 17
Tablo II.6 PMMA'ın Farklı Maddeler Karşısında Gösterdiği Direnç 19
Tablo II.7 Malzemelerin Yüzey Gerilimi 84
Tablo III.1 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hibrit Kaplama Formülasyonun gr Olarak İçeriği 108
Tablo III.2 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hibrit Kaplama Formülasyonun gr Olarak İçeriği 113
Tablo III.3 6F-BFA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Kaplama Formülasyonunun gr Olarak İçeriği 117
Tablo IV.1 ABS-FD ve PMMA-FD Numunelerin Kalem Sertlik Değerleri 119
Tablo IV.2 ABS-FD Numunelerin Yapışma Etkisi 120
Tablo IV.3 PMMA-FD Numunelerin Yapışma Etkisi 120
Tablo IV.4 ABS-FD ve PMMA-FD Numunelerin Yapışma Etkisi 121
Tablo IV.5 ABS-FD ve PMMA-FD Kodlu Numunelerin Solvent Direnci Sonuçları 121
Tablo IV.6 ABS-FD Kodlu Numunelerin 60° Parlaklık Sonuçları..... 122
Tablo IV.7 PMMA-FD Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları 123
Tablo IV.8 ABS-FD Numunelerin Temas Açısı Sonuçları 124
Tablo IV.9 PMMA-FD Numunelerin Temas Açısı Sonuçları 125
Tablo IV.10 ABS-FD Numuneler Üzerine Yapılan Lekelenme Testi Sonuçları.... 126
Tablo IV.11 PMMA-FD Numuneler Üzerine Yapılan Lekelenme Testi Sonuçları 126
Tablo IV.12 ABS-6F ve PMMA-6F Numunelerin Kalem Sertlik Değerleri 128
Tablo IV.13 ABS-6F Numunelerin Yapışma Etkisi 129
Tablo IV.14 PMMA-6F Numunelerin Yapışma Etkisi 129
Tablo IV.15 PMMA-6F ve ABS-6F Numunelerin Yapışma Etkisi 130

Tablo IV.16 ABS-6F ve PMMA-6F Numunelerin Ovma Testi Sonuçları 130
Tablo IV.17 ABS-6F Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları 131
Tablo IV.18 PMMA-6F Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları 132
Tablo IV.19 ABS-6F Numunelerin Temas Açı Sonuçları 133
Tablo IV.20 PMMA-6F Numunelerin Temas Açı Sonuçları..... 134
Tablo IV.21 ABS-6F Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları..... 135
Tablo IV.22 PMMA Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları..... 135
Tablo IV.23 ABS-6F+FD Numunelerin Kalem Sertlik Değerleri..... 137
Tablo IV.24 ABS -6F+FD Numunelerin Yapışma Etkisi..... 138
Tablo IV.25 PMMA -6F+FD Numunelerin Yapışma Etkisi 138
Tablo IV.26 ABS-6F+FD ve PMMA-6F+FD Numunelerin Yapışma Etkisi..... 139
Tablo IV.27 ABS-6F+FD ve PMMA -6F+FD Numunelerin Solvent Direnci Sonuçları 139
Tablo IV.28 ABS -6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları 140
Tablo IV.29 PMMA**-**6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları..... 141
Tablo IV.30 ABS-6F+FD Numunelerin Temas Açı Sonuçları..... 142
Tablo IV.31 PMMA -6F+FD Numunelerin Temas Açı Sonuçları 143
Tablo IV.32 ABS-6F+FD Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları 144
Tablo IV.33 PMMA-6F+FD Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları..... 144
Tablo IV.34 Serbest Filmlerin Çekme Deneyi Sonuçları (MPa) 146
Tablo IV.35 Florolink D+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin İlk ve Son Ağırlık Değerleri..... 147
Tablo IV.36 Florolink D+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin Çözünmeme Oranı 147
Tablo IV.37 6F-BFA+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin ilk ve Son Tartım Değerleri..... 147
Tablo IV.38 6F-BFA+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin Çözünmeme Oranları 148
Tablo IV.39 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin ilk tartım ve Son Tartım Değerleri..... 148
Tablo IV.40 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin Çözünmeme Oranları..... 148
Tablo IV.41 Hazırlanan 6F-Hibrit Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları 152

Tablo IV.42 Hazırlanan FD- Hibrit Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları 153
Tablo IV.43 Hazırlanan 6F+FD Hibrit Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları 153

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Günümüzde teknoloji sürekli kendini yenileyip, ilerlemektedir. Toplumun gereksinimlerine ve sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzemelerin performans özellikleri geliştirilmekte ve bu özellikler daha ileri seviyeye taşınmaya çalışılmaktadır. Bu sebepten dolayı, yapılan çalışmalarla gelişen ve değişen teknolojik imkânlar en iyi şekilde değerlendirilip, yeni ve üstün özellikli malzemeler ortaya çıkarılmaktadır. Farklı amaçlar için kullanılan bu malzemelerin araştırılma ve geliştirilme aşamaları önemli bir alan işgal etmektedir.

Farklı amaçlar için kullanılan materyallerin yapıldığı malzemenin zayıf olan özelliklerini yükseltmek veya bu materyallere istenilen üstün özellikler eklemek için birçok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemlerden birisi de, üretilen materyalin dekoratif olarak daha güzel görünmesi veya dış etkenlerden korunması için yüzeyinin üstün özellikli ince bir polimerik malzeme ile kaplanmasıdır.

Sağladığı birçok avantajdan dolayı kaplama için UV ile sertleşebilen sol-jel hibrit yüzey malzemeleri tercih edilmektedir. Kaplama malzemesi olarak organik ve inorganik kaplamalar kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında, kimyasal tepkime yoluyla inorganik yapıların sentezlenmesi ile hibrit malzemelerin hazırlanması yöntemi sol jel tekniğidir. Ayrıca polimer ağ içerinde çapraz bağlı inorganik silika elde edilmesini sağlamaktadır. İstenilen biçim ve özellikte kaplamalar yapılmasını sağlayan sol-jel yöntemi metallerin korozyon dayanımının, plastiklerin kimyasal dayanımının, nem direncinin ve mukavemetinin arttırılmasını, ayrıca kaplanan yüzeylerin anti statik, anti reflektif, anti adhesif özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Sol-jel yöntemi hibrit malzemelerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntemdir.

Hibrit malzemelerin sol-jel yöntemiyle hazırlanmasında genellikle alkoksi silanlar kullanılmakta olup bunların kontrollü hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerleştirilmesi ile cam benzeri malzemelerin oluşturulması sağlanmaktadır.

Hibrit malzemeler alternatif olarak UV ile sertleşen hibrit formülasyonlar ile bir ve birden fazla ışığa duyarlı organik gruplar içerir hale getirilebilir. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplama formülasyonları, UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon-karbon çift bağına (C=C) sahip ışığa duyarlı fonksiyonel gruplar içerirler.

Hibrit malzemeler cam ve metal gibi farklı yüzeylere yapışabilme, sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, toksit olmaması, ekonomik olması, nemli ortamlara olan direnci, homojen ve şeffaf olmaları, istenilen özelliklerin ilave edilen bileşenlerle eklenmesi, tozlanmama, anti statik ve anti reflektif gibi özelliklere sahip olmaları gibi birçok üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca bu özellikleri bir yapı içerisinde toplayarak üstün avantaj sağlamak mümkündür.

Hibrit kaplamaların oda sıcaklığında, termal yolla, elektron demeti (EB) ve ultraviyole (UV) ışınları ile sertleştirme yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. 1960'lı yıllarda, UV ile sertleşebilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. UV ışınlarıyla sertleştirme teknolojisi diğer termal tekniklerle kıyaslandığında birçok üstün özelliklere sahiptir. Bunlar hızlı sertleşebilme, ısıya duyarlı yüzeylerde kolayca uygulanabilme, çözücü içermediği için çevreye ve insana zarar vermemesi, düşük enerji ihtiyacı ve az bir maliyetle kaliteli ürünler üretilmesi gibi avantajlardır.

UV ışınları ile sertleştirilen kaplama formülasyonu oligomer, reaktif seyreltici ve foto başlatıcıdan oluşur. Ayrıca bu bileşenler arasında, son üründeki birçok özellikleri belirlemesi nedeni ile reaktif oligomerler ayrı bir önem taşırlar. Bu tür sistemlere ayrıca boyar maddeler, plastikleştiriciler, akışkanlığı sağlayıcı maddeler gibi katkı veya dolgu maddeleri de ilave edilebilir.

Kaplama formülasyonu oligomer türü ve reaktif seyreltici türü ve oranına bağlı olarak farklı viskozitelere sahip olup sıvı halde kaplama yapılacak yüzeyin üzerine tercih edilen kaplama yöntemiyle yapılmaktadır. Daha sonra kaplama uygulanan yüzey, uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılarak, fotobaşlatıcı türüne bağlı olarak serbest radikal veya katyonik mekanizma ile sertleşme meydana gelmektedir. UV kür işleminden sonra sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı bir yapıdadır.

UV ile kür etme işlemi yukarıda da bahsedildiği gibi sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Mobilya sektöründe UV ile sertleşebilen vernikler, dekoratif ve korozyon önleyici kaplama olarak, otomotiv endüstrisinde üstün fiziksel özellikler göstermesi, en az enerji ile kaplamanın yapılabilmesi,

elektronik endüstrisinde baskı devrelerinin hazırlanmasında, ayrıca seramiklerin kaplanması gibi ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaktadır.

ABS (akrilonitril bütadien stiren) ve PMMA (polimetilmetakrilat) üstün özelliklerinin yanında zayıf bazı özelliklere de sahip plastik malzemelerdir. Bu zayıf özellikleri nitelikli hale getirmek için kaplama yöntemine başvurulmaktadır.

ABS reçineleri, akrilonitril, bütadien ve stirenden yapılan kopolimerlerdir. Amorf termoplastikler sınıfındadır ve iki faza sahiptir. Matriks faz stiren-akrilonitril kopolimeri ile kauçuk faz butadien esaslı elastomerik polimerden oluşur.

Akrilonitril, kimyasal olarak sağlamlık; stiren, kolay işlenebilirlik, sertlik ve parlaklık sağlarken, Butadien monomeri soğuk hava şartlarında ve oda sıcaklığında darbe dayanımı ve dayanıklılık sağlayıcı olarak rol oynar. Bu özelliklerinin yanında boyutsal kararlılık, uzun süre yük altında kalabilme, gıda ile temas edebilme, yüksek dielektrik dayanımı ve mükemmel kalıplanabilme gibi özellikleri ABS'nin kullanılması için tercih edilen üstün niteliklerindendir.

PMMA akrilik grubuna dahil, ataktik zincir yapısına sahip amorf yapılı bir polimerdir. Amorf yapıda olmasına rağmen mükemmel bir optik saydamlığa sahiptir hatta camdan daha saydamdır. Bu özelliğini dış hava koşullarına karşı dayanımı ile birleştirince, ışık geçirgenliğinin önemli olduğu uygulamalarda PMMA'yı kullanmak mümkündür. Bunun yanı sıra ucuz, üretimi kolay, iyi atmosfer direncine sahip, darbeye dayanımı yüksek birçok kimyasala karşı dayanıklıdır. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 105° C civarındadır. Isıya dayanıklı PMMA'nın yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) 90°C'nin üzerine kadar çıkabilir ve kalıplanması genel olarak kolay olan bir plastiktir.

ABS ve PMMA birçok üstün özelliklere sahip olmasına atmosfer ortamında bulunan tozların sebep olduğu çizilme ve aşınma gibi etkenlerden başka çeşitli temizlik malzemelerinin içerdiği kimyasallardan ve aşındırıcılardan fazlaca etkilenmektedirler. Böylece sahip oldukları özelliklerin yanı sıra üstün optik özelliklerini de kaybetmektedirler. Mukavemet değeri düşmekte kullanım ömürleri azalmaktadır.

I.2.AMAÇ

ABS ve PMMA yukarıda da belirtilen darbeye dayanıklılık, kolay işlenebilirlik, kolay kalıplanabilme, gıda ile temas edebilme, iyi optik özellik, boyutsal kararlılık vb gibi üstün özelliklerinin yanında dış etkenlere yani kir, toz, çizilme, aşınma ve kimyasallara karşı dayanımlarının az olması kullanılmaları için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Dış etkenlere yoğun olarak maruz kalan ABS ve PMMA kolayca çizilerek optik özelliklerini büyük oranda kaybederler, güneş ışınlarının altında fazlaca kaldıklarında renkleri değişebilir, mukavemetleri ve süreklikleri azalabilir, ayrıca ester ve keton gibi polar solventlerle çözülürler. Bu çalışmanın amacı ABS ve PMMA'ın yüzeyinin sol-jel yöntemiyle hazırlanmış hibrit malzeme kaplanarak, UV ışınları altında sertleştirilmesiyle bu dezavantajlarını ortadan kaldırmaktır.

Bu amaç doğrultusunda, epoksi akrilat esaslı organik yapı ile farklı oranlarda perfloro diolden yola çıkılarak alkoksisilan sonlu üretan akrilat fonksiyonlu oligomer yapı sentezlenerek, yüksek flor içeriğine sahip silanla sonlanmış üretan organik-inorganik hibrit kaplama elde edilmiş ve daha sonra bu formülasyon ABS ve PMMA levhalara uygulanmıştır. ABS ve PMMA üzerine kaplama aplikatörü ile uygulanan hibrit malzeme UV kür cihazı altında kür edilerek sertleştirme işlemi gerçekleşmiştir.

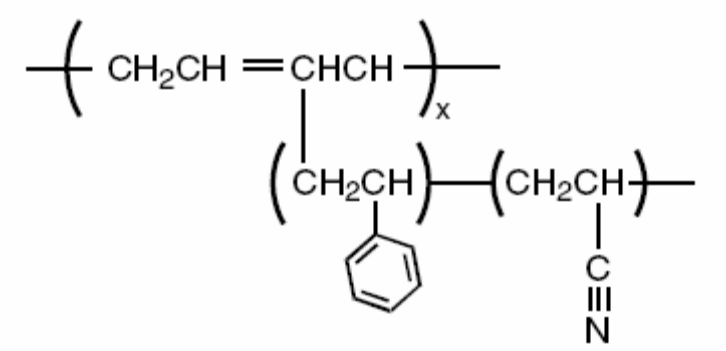
Yapılan çalışmalar sonucunda ABS ve PMMA'ın aşınmaya, çizilmeye, kimyasallara ve güneş ışınlarına karşı dayanımı arttırılmıştır. Bu sonuçlara göre kullanım sürelerinin uzaması ve kullanım süreleri boyunca performanslarının artması tahmin edilmektedir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1AKRİLONİTRİL BUTADİEN STİREN

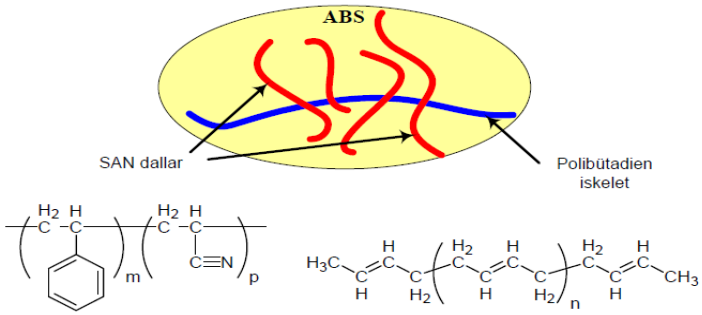
En yaygın kullanılan mühendislik plastiklerinden biri olan Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS); bir dien kauçuğu üzerine akrilonitril ve stirenin aşılanması ile elde edilmektedir. Termoplastik ailesinde Amorf plastikler sınıfında olan ABS polimeri şekildeki zincir yapısından da görüldüğü gibi akrilonitril, butadien ve stiren monomerlerinin reaksiyonu ile elde edilen bir terpolimer olup ismini bu üç monomerin baş harflerinden almıştır. Şekil II.1'de ABS polimerinin tekrarlanan birimi görülmektedir.



Şekil II.1 Akrilonitril Butadien Stiren Polimerinde Tekrarlanan Birim

ABS plastikleri lastik gibi tok bir butadien ihtiva eden bir fazın, stiren-akrilonitril kopolimerinden oluşan sürekli fazın içinde tanecikler şeklinde dağılmasından meydana gelmektedir. ABS düşük sıcaklıklarda dahi sert, rijit, tok ve görselliği ön planda tutabilecek parlaklığa sahip bir malzemedir [1].

Matrix faz stiren-akrilonitril (SAN) kopolimeri ile kauçuk faz butadien esaslı elastomerik polimerden oluşur. Akrilonitril ve stiren kopolimeri, polibütadien ana zincir üzerinde yan dallar halinde bulunur. Ağırlıkça toplam kompozisyonun % 50-95'ini reçine kısmı, % 50-55'ini kauçuk kısım oluşturur [2].



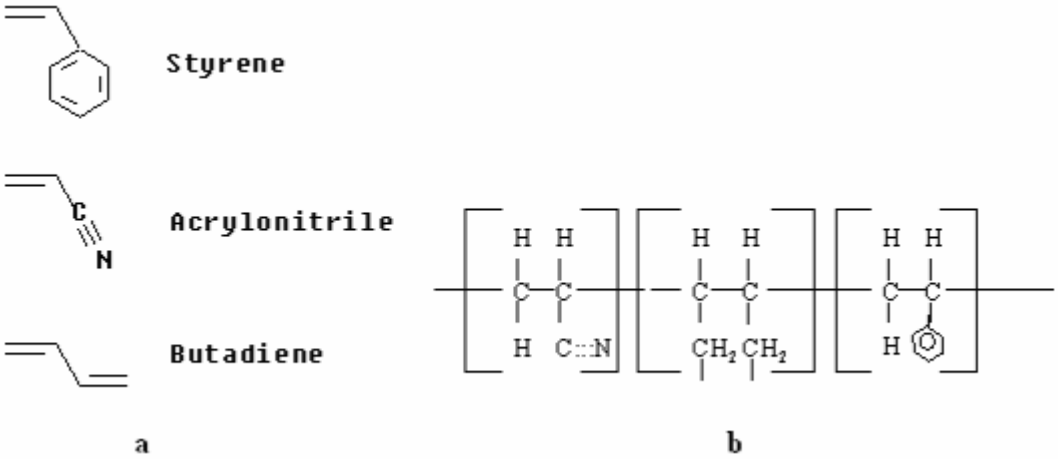
Şekil II.2 Polibütadien Ana Zincir Yapısı Üzerinde Stiren Akrilonitril Dallanması [10]

ABS'nin üç ana bileşeni olan akrilonitril, bütadien ve stiren monomerlerinin her biri son ürüne ayrı özellikler katmaktadır. Bütadien düşük sıcaklıkta darbe dayanımı ve sağlamlık verirken, akrilonitril kimyasallara ve ısıya karşı dayanıklılık, açık hava koşullarına karşı direnç stiren ise; sertlik ve işlenme kolaylığı, ısıyla şekillendirilebilme, yüzey parlaklığı sağlamaktadır.

ABS'nin genel maksat türlerinin yanında, yüksek darbe dayanımına sahip, ısıya dayanıklı, yanmaz, kaplamada kullanılabilen, soğuk işlenebilen, genleşebilen, saydam, mat, köpüklü ve levha olarak kullanılabilen türleri de mevcuttur.

II.I.2 ABS Polimeri Yapı ve Özellikleri

ABS polimeri polibütadien içinde stiren ve akrilonitrilin polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimerdir. İçerdiği madde oranları % 15-35 arası akrilonitril, % 5-30 arası butadien ve % 40-60 arası stiren olarak değişiklik gösterebilir. Şekil II.3'de ABS polimerini oluşturan monomerler ve zincir yapısı görülmektedir.



Şekil II.3 a) ABS Terpolimerini Oluşturan Monomerler b)ABS Terpolimerinin Zincir Yapısı [3]

ABS poli(stiren ve akrilonitrilin) kısa zincirleri ile polibütadienin uzun zincirlerinin çapraz bağlanmasıdır. Komşu zincirlerden nitril grupları, kutupsal olarak diğer zincirleri çekip bağlayarak, saf polistirenden daha dayanıklı olan, ABS oluştururlar [4].

ABS üretiminde en yaygın olarak kullanılan matriks malzemesi ağırlıkça % 20–35 akrilonitril içeren SAN kopolimerinden oluşur. SAN'ın ağırlıkça molekül ağırlığı ortalaması 50000–150000 ve polidispersitesi ise (Mw/Mn) 2–3 arasındadır. Molekül ağırlığının artmasıyla mekanik dayanıklılık ve kimyasal direnç artar, eriyik viskozitesi artar böylece işlenebilirlik azalır. SAN matriksinin camsı geçiş sıcaklığı Tg 108°C civarındadır [2].

ABS'i çeşitli renkte kullanma imkanı vardır. Tabii rengi fildişi veya beyazdır. Bu da plastiğin üretimindeki polimerizasyon metodu ve kullanılan hammadde cinsine bağlıdır [1].

Tablo II.1 ABS Alaşımlarının Tipik Özellikleri [5]

Özellik		ABS/PC	ABS/PVC	ABS POLİSUL
		Rijit	Rijit	
Darbeli Çentik Deneyi	(22,5°C) J/cm	5,57	6,67	5,14
	-40°C'de	0,81	0,7	
Çekme Dayanımı	kg/cm³	576	383	518
	N/mm²	56,4	37,5	50,8
Esneklik Modülü	kg/mm²	260	225	246
	(22.5°C) N/mm²	2548	2205	2411
Isıyla Eğilme Sıcaklığı	°C	118	102	115
Sertlik Rockwell R 22,5°C'de	18,5 At. de		63,2	148,5
	4,6 At.de	117,7	71	158,4
Yoğunluk	(22,5 °C) gr/cm³	126	1,21	1,13

ABS reçinelerinin özellikleri, polimerizasyon tekniğine, kauçuğun tanecik büyüklüğüne, molekül yapısı ve molekül ağırlığına, katkı maddelerine, işleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bunun sonucunda özel amaçlı türler elde edilebilmektedir. Özel amaçlara yönelik ABS türleri üretmek için yapıya başka monomerlerde eklenebilmektedir [6]. Örneğin ısı ve darbe özelliklerini arttırmak amacı ile PC (polikarbonat) ile karışım, PVC (polivinil klorür) ile karışım sağlanarak da PVC'nin rijitliğini değiştirebilir. ABS'nin kuvvetlendirilmiş çeşitlerinde %40'a

kadar cam elyaf bulunabilir. Diğer plastiklerle ABS/PVC, ABS/PC, ABS/Naylon, ABS/PBT (polibütilen tereftalat) gibi çeşitli alaşımları bulunmaktadır.

II.1.2.1. Fiziksel, Mekanik ve Termal Özellikleri

Katkısız ABS'in yoğunluğu 1,07 g/cm³'dür. ABS termoplastiğinin çekme dayanımı 175-560 kgf/cm², cam elyaf katkılı ABS de ise 773 kgf/cm² , karbon elyaf katkılı ABS de 1125 kgf/cm², ABS-PVC alaşımında ise 635 kgf/cm² dayanımlarını gösterir. Yük altında eğilme sıcaklığı 114 °C'dir.

ABS erimeye yaklaşık 175 °C (350 F) de başlar ve sıcaklık arttıkça erimiş plastiğin viskozitesi düzgün şekilde düşer. Yaklaşık 290°C derecede malzeme depolimerizasyonla ve oksidasyon reaksiyonuyla malzeme bozulur [7].

Tablo II.2 ABS ve % 30 cam elyaf takviyeli ABS'in özelliklerinin karşılaştırılması

	ABS	ABS(30CD)
Yoğunluk(kg/m^3)	1020-1060	1270-1290
Çekme Kopma Mukavemeti (N/mm^2)	30-60	90-105
Çekme Elastik Modülü(N/mm^2)	1500-3500	5000-6000
Çekme Kopma Uzaması (%)	15-30	3-4
Eğilme Kopma Mukavemeti (N/mm^2)	63….90	120-130
Eğilme Elastik Modülü (N/mm^2)	2000-3000	7000-9000
Çentikli Darbe (N/mm)	7-20	-
Eğilmede Bükülme Sıcaklığı (°C)	80-120	100-115
Lineer Isıl Genleşme (5-10 °C)	8-12	2,6-3
Isıl İletkenlik (w/m.K)	0,13-0,3	-
Su Emme Oranı (%; 24 saatte)	0,2-0,6	0,11
ABS(30CD) = %30 cam elyaf ile kuvvetlendirilmiş		

İzod Darbe Direnci 347–534 j/m olan ABS polimerinin en önemli özelliği 5 °C ve altındaki yüksek darbe dayanımı olup -40 °C ile +110 °C arasında sürekli olarak kullanılabilir olmasıdır [2]. ABS'in sertlik, sağlamlık, mükemmel sürtünme kuvveti, boyutsal kararlılık ve işlenme kolaylığı gibi avantajlarının yanında, saydamlığının az olması, bozunma sıcaklığının orta derecede olması gibi dezavantajları da mevcuttur.

II.1.2.2. Kimyasal Özellikleri

ABS; nitrik asit, sülfürik asit, aldehit, keton, ester ve klorlu hidrokarbonlara karşı dayanıksızdır. Alkol, alifatik hidrokarbonlar, bitkisel ve hayvani yağlarda çözünmez.

Tablo II.3 Farklı Maddeler Karşısında ABS'nin Davranışı [8]

ABS	Su	Anorganik tuz çözeltisi	Zayıf Asitler	Kuvvetli Asitler	Oksitleyici Asitler	Kuvvetli Organik Asitler	Zayıf Bazlar	Kuvvetli Bazlar	Alifatik Hidrokarbonlar	Klorlu Hidrokarbonlar	Düşük Alkoller	Esterler	Ketonlar	Eterler	Benzin	Karışık Akaryakıt
	5	5	5	3	1	3	5	5	3	1	5	1	1	1	5	1

1-Dayanıksız,2- Genellikle Dayanıksız, 3-Yapılabilir, 4-Yeterli Derecede, 5-Dayanıklı

Tablo II.3'de farklı çözücüler, su ve yağ karsısında ABS polimerinin davranışı incelendiğinde, su karşısında dayanıklılık gösteren ABS, düşük alkollere ve oksitleyici asitlere karşı dayanıksızdır [8].

II.1.2.3. Yanma Davranışı

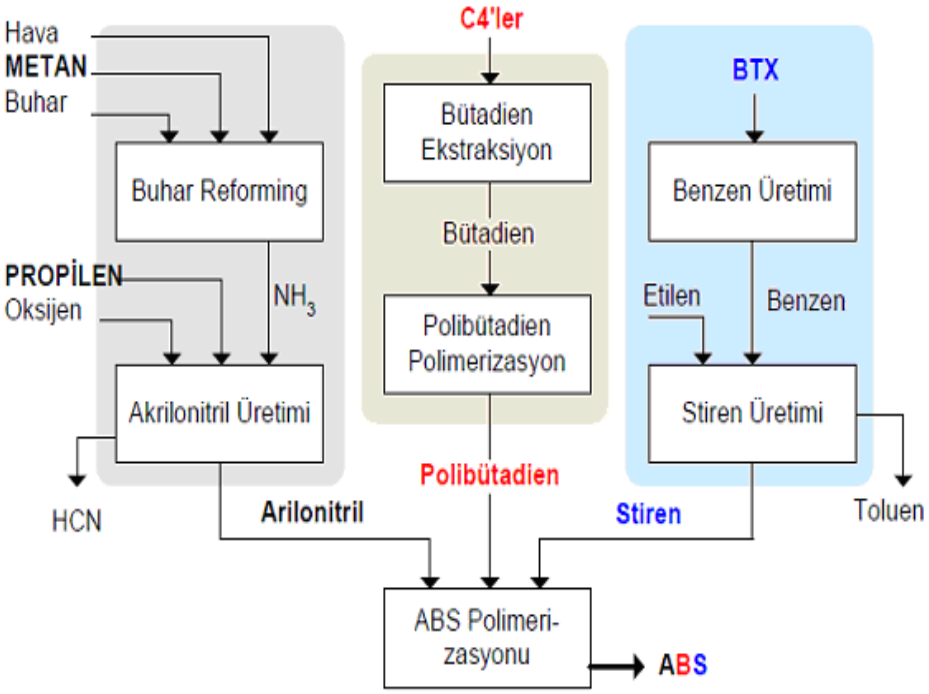
ABS; katı tanecikler şeklinde olup, kokusuzdur. İnce tozları patlamaya sebep olur. ABS yavaş bir yanma göstererek, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen siyanür içeren yoğun siyah bir duman üretir. İşlenmesi esnasında ortaya çıkan buharları göz, burun ve boğazı tahriş edebilir [6].

II.1.2.4. Elektriksel Özellikleri

Çok iyi elektrik direnci olan ABS'in elektrik/elektronik ve otomotiv sektörlerindeki kullanımı giderek artmaktadır.

II.1.3. ABS Polimeri Üretimi ve İşlenmesi

ABS üretiminde esas olarak iki yöntem vardır. Birinci yöntemde polibutadien, stiren ve akrilonitril monomerleri ile polimerizasyon ve aşılama reaksiyonu sonucunda ABS ürün elde edilir. İkinci yöntemde ise polibutadien stiren ve akrilonitril ile reaksiyona sokularak aşılanmış elastomerik polimer elde edilir. Ayrıca sentezlenen stiren ve akrilonitril kopolimeri ile karıştırılarak son ürün elde edilir [9].



Şekil II.4 ABS Üretim Prosesi Akım Şeması [10]

ABS üretiminde dört ayrı polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır.

1. Emülsiyon polimerizasyonu,
2. Süspansiyon polimerizasyonu,
3. Kütle polimerizasyonu,
4. Solüsyon polimerizasyonu.

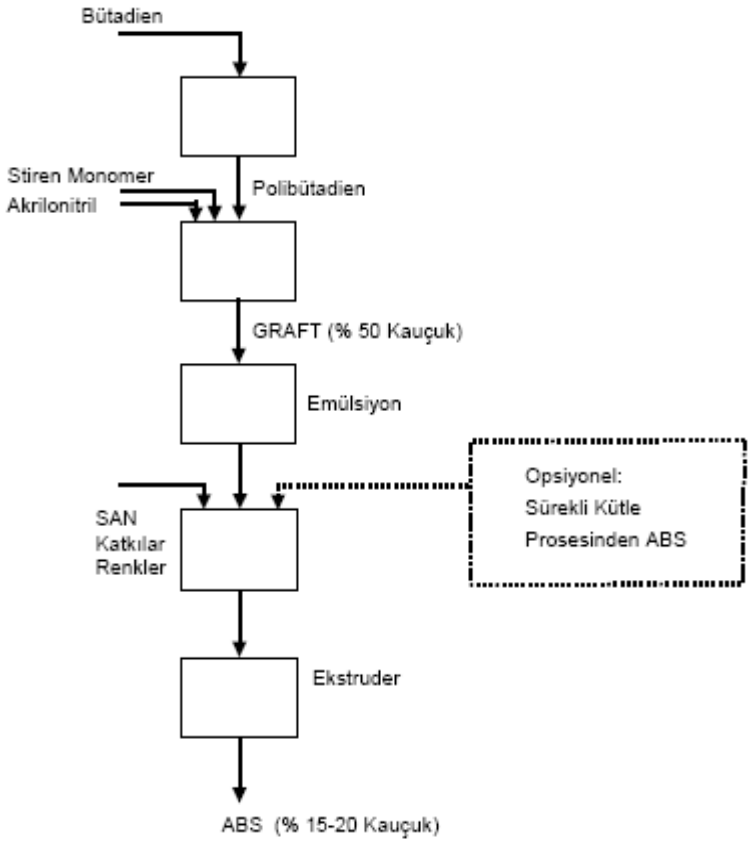
ABS sıvı fazda süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonuyla üretilir. Bunlardan daha çok uygulanan yöntem emülsiyon polimerizasyonudur. İlk üç proses ABS üretiminde en önemli proseslerdir. İstenilen özellikte ürün elde etmek için bu proseslerin kombinasyonları da kullanılmaktadır [6].

II.1.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon Polimerizasyonu ile ABS üç polimerizasyon basamağı sonucunda üretilir. İlk polimerizasyon basamağında polibütadien kauçuğu elde edilir, ikinci basamakta stiren ve akrilonitril kauçuğa aşılanır. Sürekli bir proseste birden çok reaktör kullanılır. Her bir reaktöre monomerler, suda çözülebilen başlatıcı, zincir transfer ajanları, emülsiyon ajanları ilave edilir [2]. Bu aşamada hem kauçuğa aşılanmış halde hem de serbest halde stiren-akrilonitril kopolimeri (SAN) oluşur. Ayrıca, SAN lateks (polimer emülsiyonu) ayrı bir polimerizasyon basamağında

üretilip kauçuk lateks ile istenilen oranlarda karıştırılır. Bu da ürün kompozisyonunu ve yapısını ayarlamakta ayrı bir esneklik sağlar [11].

Emülsiyon polimerizasyonu prosesi akım şeması, Şekil II.5'de gösterilmiştir.



Şekil II.5 ABS Emülsiyon Polimerizasyonu [10]

Bu prosesin en önemli avantajı, çeşitli ABS türlerinin üretilebilmesidir. Kauçuk tanecik büyüklüğü, kauçuk oranı, stiren/akrilonitril oranı, aşılanan SAN'in molekül ağırlığı, serbest SAN'in molekül ağırlığı ve aşılanmış SAN'in serbest SAN'e oranı uygulama alanına göre istenilen özelliklere sahip ABS'yi üretmek üzere değiştirilebilir [6].

Emülsiyon polimerizasyonunun en büyük dezavantajı ise enerji tüketiminin çok olması ve ısı geri kazanımı olanaklarının sınırlı olmasıdır. Ayrıca proseste kullanılan çok miktarda suyun atılırken işlem görmesi gerekmektedir [11].

II.1.5. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu proses şu ana bölümlerden oluşmaktadır.

– Emülsiyon batch polimerizasyonu yoluyla polibütadienin hazırlanması,

– Kütle polimerizasyonu yoluyla stiren ve akrilonitril tarafından kısmen aşılanmış polibütadienin elde edilmesi,

– Süspansiyon polimerizasyonu yoluyla aşılanma reaksiyonunun tamamlanması,

– ABS'nin sudan ayrılarak kurutulması,

– Reçinenin katkı maddeleriyle karıştırılması ve pelet haline getirilmesi [6].

Bu prosesin geliştirilmesinin en önemli nedenlerinden biri proses ekonomisi nedeniyle emülsiyon prosesinden daha ekonomik oluşudur. Süspansiyon prosesi emülsiyon prosesine göre daha düşük yatırımla gerçekleştirilebilmektedir. Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile kauçuk yüzdesi düşük ve kauçuk tanecikleri büyük ABS türleri üretilebilmektedir ki bu da reçinede düşük darbe dayanımına ve yüzey parlaklığının azalmasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra bu metotla üretilen ABS'ler geniş molekül ağırlığı dağılımı nedeniyle daha iyi akış özelliklerine ve düşük kauçuk yüzdesi nedeniyle daha iyi ışık stabilitesine sahiptirler [11].

II.1.6. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyon basamakları aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır.

-Bütadienin emülsiyon batch polimerizasyonu,

-Polibütadienin akrilonitril ve stiren ile emülsiyon batch polimerizasyon yoluyla kısmen aşılanması,

-Kısmen aşılanmış polibütadien lateksin, stiren ve akrilonitrilden ekstraksiyonu ve sürekli kütle polimerizasyonuna tabi tutulması,

-ABS'nin ekstrude edilerek pelet haline getirilmesi (katkı maddeleri bu aşamada reçineye eklenebilir veya ayrı bir alaşım karışım basamağı olabilir) [11].

Kütle polimerizasyonu ile emülsiyon kütle polimerizasyonu arasındaki en büyük fark kauçuk lateksin emülsiyon kütle polimerizasyonu prosesinde ekstraksiyon aşamasından önce akrilonitril ve stiren ile emülsiyon polimerizasyonuna tabi tutulmasıdır. Böylece kısmen aşılanmış kauçuk parçacıkları monomerlerle daha iyi uyum göstererek ekstraksiyon işlemi esnasında kauçuk-monomer dispersiyonunun stabil olmasını sağlarlar [6].

Kütle polimerizasyonu termal olarak veya organik peroksitler yardımıyla başlatılır. Polimerizasyon sıcaklığı emülsiyon polimerizasyonuna göre yüksek olup sıcaklık kademeli olarak artar (100–240 °C).

Kütle polimerizasyonun diğer yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları vardır:

Avantajları:

Kütle polimerizasyonunda su kullanılmamaktadır. Buda otomatik olarak bazı avantajlar sağlamıştır. Su uzaklaştırmanın, kurutma aşamasının ve atık giderme ihtiyacının olmamasıdır. Bu sayede ürün başına harcanan enerji ihtiyacı azalmaktadır.

Bu prosesle zincir uzunluğu dağılımı dar ürünler elde edilmektedir, böylece elde edilen ürünlerin özellikleri arasındaki fark azalmaktadır.

ABS polimeri enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, şişirme kalıplama veya kalenderleme yöntemleriyle rahatlıkla islenebilmektedir.

Dezavantajları:

Monomer dönüşümünün düşük olmasıdır. Ancak bu dezavantaj emülsiyon kütle polimerizasyonu prosesinin geliştirilmesi ile ortadan kaldırılmıştır.

Ürün esnekliğinin az olması ve prosesin mekanik olarak daha karmaşık olmasıdır.

II.1.7. Solüsyon Polimerizasyonu

Bu proseste kauçuk tanecikleri bir çözücüde veya çözücü karışımında çözündükten sonra aşı polimerizasyonuna tabi tutulurlar. Ürün daha sonra sudan ayrılır, kurutulur ve katkı maddeleri katıldıktan sonra pelet haline getirilir [11].

Solüsyon Polimerizasyon yöntemiyle hava koşullarına dayanıklı özel Tip ABS reçineleri üretilmektedir. Bu nedenle Polibütadien yerine EVA (etilenvinilalkol) , EPDM (etilen-propilen-dien-monomer) , EP (etilen propilen) kopolimerleri polimer zincirinde daha az çift bağ içeren kauçuklar tercih edilmektedir. Bu kauçuklar ne emülsiyon ne de kütle polimerizasyonu yoluyla başarılı bir şekilde aşılanamadıklarından dolayı, solüsyon polimerizasyonu prosesi geliştirilmiştir [6].

II.1.8. ABS Polimerinin Kullanım Alanları

Dünyada 2005 yılında tüketimi 6,1 milyon ton olan, mukavemet ve mekanik güç gerektiren uygulamalarda kullanımı geniş yer alan ABS, en fazla üretilen mühendislik polimeridir [6].

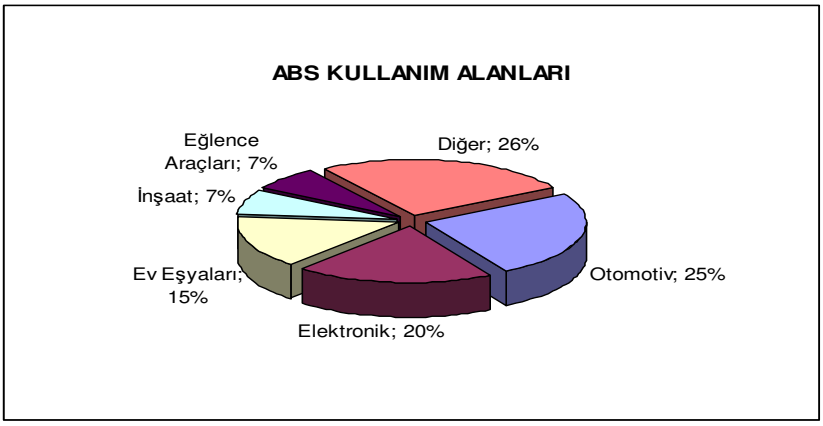
Dünya ABS kapasite, üretim, tüketim bilgileri ile bölgelere göre dünya ABS tüketimi ve ABS ticareti bilgileri tahminlerle birlikte aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo II.4 ABS Tüketimi ve ABS Ticari Bilgileri [12]

Dünya ABS Kapasite, Üretim ve Tüketimi (Bin Ton)

	Fiili		Tahmini	Projeksiyon			
	2002	2003	2004	2005	2006	2010	2013
Kapasite	6 696	7 275	7 749	8 285	8 494	10 552	11 302
Üretim	4 783	5 534	5 680	6 123	6 480	7 561	8 540
Tüketim	4 787	5 258	5 775	6 123	6 480	7 561	8 540
K.K.O(%)	71	76	73	74	76	72	76

ABS diğer mühendislik polimerlerine göre daha ucuzdur. Ucuz olmasının yanı sıra iyi mekanik özelliklere, iyi parlaklık ve işlenebilirliğe sahip olması tercih edilmesinin en önemli nedenlerindendir.



Şekil II.6 ABS Malzemesinin Kullanım Alanları [13]

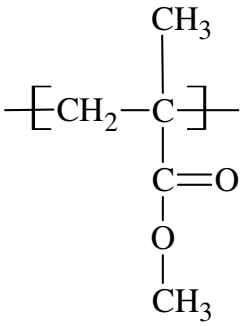
ABS birçok alanda tercih edilmektedir. En çok tercih edildiği sektörler otomotiv ve elektronik sektörüdür. Otomotiv de: otomobillerin iç aksamından enstrüman paneli, küllük, pencere açma kolları, dış aksamından ise jant kapağı ve radyatör kafesleri, Elektronikte: televizyon, bilgisayar, radyo, müzik seti kabinleri, buzdolabı, dikiş makinesi, çamaşır ve bulaşık makinesi, elektrik süpürgesi, saç kurutma makinesi, telefon gibi ürünlerin yapımında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca ABS'den aynalar, telefon gövdeleri, büro iş makineleri gövde ve parçaları, boru ve bağlantıları, çanta ve bavul, askeri amaçlı tüfek dipçikleri ve daha birçok parçanın üretimi yapılmaktadır [5].

Yağ ve yakıtlara karşı dayanımı sebebiyle conta imalatında (O-ring, sızdırmazlık contaları, kaplinler, membranlar), hortum imalatında (benzin, yağ, pnomatik ve hidrolik hortumlar), bağlantı elemanlarında, konveyör kayışında, vals kaplamalarında, işçi elbise ve botlarında, lastik klişeve mühürlerde kullanılır [14,15].

ABS'nin en çok kullanıldığı alanlardan birisi de boru yapımıdır. Doğalgaz yalıtım şebekesinde, petrol taşıma borularında, su, atık tahliye ve tuzlu su borularında, pürüzsüz bir yüzeye sahip olması ve kolayca renklendirilebilmesi nedeniyle telefondan elektrik süpürgesine, bavuldan emniyet şapkasına birçok yerde kullanılmaktadır [16].

Antioksidanların yapıya ilavesi ile ABS'nin oksitlenme kararlılığı arttırılarak uzun süreli açık hava uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yanma geciktirici katkılar kullanılarak bilgisayar, motor kılıfları ve çeşitli elektrikli cihazlarda uygulanır. ABS fiberler ve dolgu maddeleriyle takviye edilerek özellikleri istenen yönde değiştirilebilir. ABS'nin polikarbonat, polivinilklorür, termoplastik poliüretan, metil metakrilat gibi polimerlerle karışımlarının hazırlanması da yine ürün özelliklerini geliştirmek ve ürün fiyatını ayarlamak için farklı uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

II.2. POLİMETİL METAKRİLAT



Şekil II.7 Polimetil Metakrilat Polimerinde Tekrarlanan Ünite

Akrilikler; termoplastiklerin, akrilik ester monomerin ve özellikle metilmetakrilatın polimerizasyonu ile elde edilen plastiklerdir. Kristal berraklığı ve havada yıpranmaya karşı dayanıklılıkları ile tanınan malzemelerdir. Bu reçineler döküm yolu ile elde edilen levha, çubuk ve boru, ekstrüzyon yolu ile elde edilen levha, film için ya da kalıplama ve ekstrüzyon için bileşimler halinde bulunurlar [17]. Şekil II.7'de polimetil metakrilat polimerinde tekrarlanan ünitesi verilmiştir.

Akrilikler (CH_2CHR) kimyasal yapısındaki olefin monomerlerinden elde edilen plastiklerin geniş bir dizisini ihtiva ederler. R- yapısı karboksilik asit, siyamid karboksilik asit ester veya karboksilik asit amittir. Akrilik polimerlerin en önemli grubunu akrilatlar ve metakrilatlar oluşturur. Bu türler arasında fark vardır, ancak kristal berraklıkları, kimyasallara ve çevre koşullarına karşı dayanıklılıkları açısından birbirlerine benzerler [2].

Akrilik plastikleri hava koşullarına karşı yüksek mukavemete, çok iyi ışık iletimine, iyi renk ve boyutsal kararlılığa sahiptir. Üretim sonrası solmaz, bükülmez, düşük su emmesi ve düşük yanma hızına sahiptirler. Işık iletme kapasitesi % 92 ve kırılma indeksi 1,49'dur. Bu nedenle lens, gözlük ve diğer optik aparatlarda geniş uygulama alanı bulmaktadır. 360 nm ve daha düşük ultraviyole enerjiyi filtre eden, UV ışığına opak veya kısmi opak türleri de bulunmaktadır. Reaksiyon ile şekillendirilebilir, ekstrüze edilebilir, dökülebilir, vakum ve basınçla şekillendirilebilir, işlenebilirler. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren PMMA, çok iyi optik özelliklere (transparanlık, parlaklık vb.), yüksek atmosfer direncine, iyi mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca üretimi kolay ve ucuzdur. Kolay alev alabilir, alevin dışında kendiliğinden yanabilir (oksijen indeksi 17), 90^oC'ye kadar kullanılabilir, kaynak yapılabilir, yapıştırılabilir bir polimerdir. PMMA şeffaf bir reçinedir ve son derece stabildir. UV ışığı ile renk değişikliğine uğramaz. Isıya karsı kimyasal stabilite gösterir [2,18,19,20] .

Akrilik polimerlerinin dünya çapındaki üretiminin yaklaşık % 50'sini akrilik camlar ve kalıplanan PMMA yapıları oluşturur. Akrilik terimi genellikle polimetil metakrilat için kullanılır. Akrilik grubunun en önemli ailesini oluşturan polimetil metakrilat bilim adamları tarafından PMMA olarak kısaltmasıyla kullanılmıştır. Polimetilmetakrilat genellikle sulu bir süspansiyonda metil metakrilat (MMA) monomerinin kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonuyla üretilen polimerik organik bileşikler ailesinden sentetik bir reçinedir. İlk olarak 1930'lı yıllarda üretime başlanılan PMMA ticari olarak Lucide, Oroglas, Perspex ve Plexiglas isimleriyle bilinen en eski polimerlerdendir. Daha sonraki yıllarda da metil metakrilatın polimerize edilmesiyle şeffaf levhalar geliştirilerek, termoplastik olarak islenip kalıplanabilen PMMA esaslı yapılar geliştirilmiştir. Piyasada daha çok akrilik cam ya da pleksiglas olarak bilinen poli(metil metakrilat) (PMMA) renksiz ve şeffaf bir termoplastik polimerdir.

PMMA ataktik zincir yapısında amorf bir polimerdir. Yan grupların büyüklüğü nedeniyle kristalleşmesi mümkün değildir. Yaygın olarak Ataktik zincir yapısında olmasına rağmen İzotaktik ve sidiyotaktik polimetil metakrilatta yapılabilir.

PMMA'lar düşük su absorbe etme özelliğine sahiptir. Bu özelliklerin yanında yüzeyinin aşınma direnci zayıf olup yapılan kaplamalarla aşınma direnci artırılır [2,20].

II.2.1. Polimetilmetakrilat'ın (PMMA) Özellikleri

II.2.1.1. PMMA'nın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

1170-1200 g/cm³ arasında yoğunluğa sahip olan PMMA aynı zamanda çok düşük su absorbsiyonuna ve kısa süreli yüklemelerde yüksek mekanik özelliklere sahip bir polimerdir.

PMMA yapımı parçaların türüne bağlı olarak kırılma indisi 1.49-1.51, çekme mukavemeti 50-80 N/mm², çekme elastik modülü 2700-3500 N/mm² , % uzama değeri %2-10 ve sertlik değeri (Rockwell D) 63-97 değerleri arasında değişmektedir. Camdan 6–17 kat daha toktur. Tokluğu kalıplama sırasında moleküllerin yönlenmesiyle iyileşir. Aşağıdaki tabloda PMMA'ın mekanik özellikleri verilmiştir:

Tablo II.5 PMMA'ın Mekanik Özellikleri [8]

	PMMA
Yoğunluk(kg/m^3)	1170-1200
Çekme Kopma Mukavemeti (N/mm^2)	50-80
Çekme Elastik Modülü(N/mm^2)	2700-3500
Çekme Kopma Uzaması (%)	2-8
Eğilme Kopma Mukavemeti (N/mm^2)	90-140
Eğilme Elastik Modülü (N/mm^2)	2700-3200
Çentikli Darbe (N/mm)	2
Eğilmede Bükülme Sıcaklığı (°C)	65-100
Lineer Isıl Genleşme (°C.5-10)	6-7
Isıl İletkenlik (w/m.K)	0,13-0,2
Su Emme (%; 24 saatte)	0,1-0,4

Kısa süreli yüklemelerde yüksek mekanik özellik göstermesine rağmen uzun süreli yüklemlerde mukavemet düşmektedir. Bu nedenle polimere uygulanacak yük 1500 psi'yi geçmemelidir. Yüksek darbe mukavemetine sahip olan PMMA sıcaklığın düşmesi ile darbe mukavemeti de azalır [21].

II.2.1.2. PMMA'nın Termal Özellikleri:

Camsı Geçiş sıcaklığı 112º C olan PMMA 65º de termal kararlı bir polimerdir. Isı dayanımı 100ºC'ye kadardır. Akrilik ailesine ait olan PMMA Sıcaklık değişmelerine dayanımı çok iyi olan bir polimerdir ve güneş ışınlarına, çevre koşullarına, suni ışık kaynaklarına karşı yüksek dayanıma sahiptir. Yapısında bulunan C=O grubu sebebiyle UV radyasyonunu absorbe etmektedir ve UV katkısı eklemeye gerek yoktur. Anti şok akriliklerinin hava koşullarına karşı dayanıklıkları az olmasına rağmen sararmaya karşı direnç gösterirler.

PMMA'nın ısı altında bükülme sıcaklığı 73-98ºC arasında değişmektedir. Tavlama işlemi ile bu değer artırılabilir. Düz yatay levhada, zamanla kendi ağırlığı ile şekil bozukluğuna sebep olabilir [22].

II.2.1.3. Yanma Davranışı:

PMMA çok kolay tutuşur. Düşük yanma hızına sahiptirler mavi bir parıltıyla yanmaktadır.

II.2.1.4. Elektriksel Özellikleri

Elektrostatik yüklemelere karsı iyi derecede yalıtıma sahip olan PMMA iyi bir yalıtkandır. Dielektrik direnci yüksektir (D149) 17,7–60 KW/mm arasında değişmektedir. Buna rağmen kalıp parçasının yüzeyindeki yükleri etkilediğinden anti statik ajan kullanılmasıyla bu olumsuz durum ortadan kaldırılabilir.

II.2.1.5. Optik Özellikleri

PMMA'ın diğer üstün özellikleri gibi optik özellikleri de çok iyidir. PMMA renksiz yani saydam bir görüntüdedir. Mükemmel bir optik saydamlığa sahip olan PMMA'nın bu özelliği ile dış hava koşullarına karşı dayanımı birleştirince, ışık geçirgenliğinin önemli olduğu uygulamalarda kullanılması mümkündür.

Kırılma indisi 1.49-1.52'dir. Beyaz ışık geçirgenliği %92, pusluluk değeri ise % l-3'tür [5]. PMMA düzgün enjeksiyon şartlarında camdan daha saydam ve daha hafif bir yapı elde edilebilir. Camdan daha esnek ve 6-17 kat daha dayanıklı olduğu için camın yerine birçok alanda kullanılmaktadır.

Uçak camları, gözlük camları, lens, mercek, otomobil sinyal lambaları bu ürünlerden bazılarıdır [21].

PMMA kolay çizilebilen bir plastik olduğu için optik özelliklerinin uygulama alanları kısıtlıdır. Bu kusurunu ortadan kaldırmak için çeşitli katkı maddeleri denenmiştir ancak bu sefer de mekanik özelliklerde bozulmalar görülmüştür. Bu yüzden PMMA'ın çizilme ve aşınmaya karşı dayanımını artırmak için yüzeyine yapılan kaplamalarla bu sorun ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır.

II.2.1.6. Kimyasal Özellikleri

PMMA 60º C'ye kadar olan sıcaklıklarda alifatik hidrokarbonlara sikloalifatik bileşiklere yağlara ve seyreltik asitlere dayanıklıdır. İnorganik asit ve alkalilere, deterjan çözeltileri gibi temizleme malzemelerine karşı dayanıklıdır.

Polimetil metakrilat, aromatik hidrokarbon, klorlu hidrokarbon, ester, keton (metil etil keton), izopropanol, formik asit, nitroetan gibi polar solventlerden etkilenir [2-18]. Klorlanmış alifatik hidrokarbonlar, ketonlar, alkoller, eterler, esterler, aromatikler, petrol, nitrosellüloz, plastikleştiriciler, ispirto PMMA şişmesine neden olur. Ayrıca PMMA'nın havaya karşı dayanımı çok iyidir. Aşağıdaki Tablo.II.6'da PMMA'ın farklı maddeler karşısında gösterdiği direnç görülmektedir.

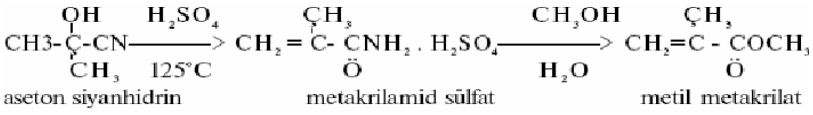
Tablo II.6 PMMA'ın Farklı Maddeler Karşısında Gösterdiği Direnç [8].

PMMA	Su	Anorganik tuz çözeltisi	Zayıf Asitler	Kuvvetli Asitler	Oksitleyici Asitler	Kuvvetli Organik Asitler	Zayıf Bazlar	Kuvvetli Bazlar	Alifatik Hidrokarbonlar	Klorlu Hidrokarbonlar	Düşük Alkoller	Esterler	Ketonlar	Eterler	Benzin	Karışık Akaryakıt
	5	5	5	3	2	1	5	3	5	1	1	1	1	1	5	1

1-Dayanıksız,2- Genellikle Dayanıksız, 3-Yapılabilir, 4-Yeterli Derecede, 5-Dayanıklı

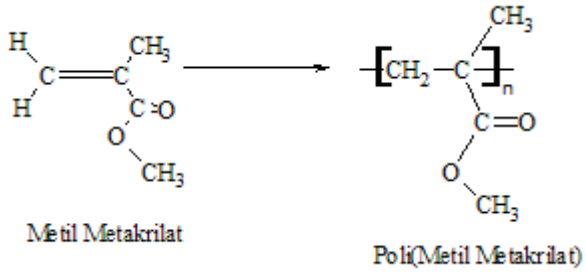
II.2.2. PMMA Polimeri Üretimi ve İşlenmesi

Polimetil metakrilat, akrilat esterinden metil metakrilatın elde edilmesi, sonra da bunun polimerizasyonuyla elde edilir. Bunun için önce aseton ve hidrosiyanik asitle çıkarılarak aseton siyanhidrin ve sülfat asidi yardımıyla 125°C'de metakrilamid sülfat elde edilir. Bu ürün de metanol, su ve uygun şartlarda metil metakrilata dönüştürülür [23].



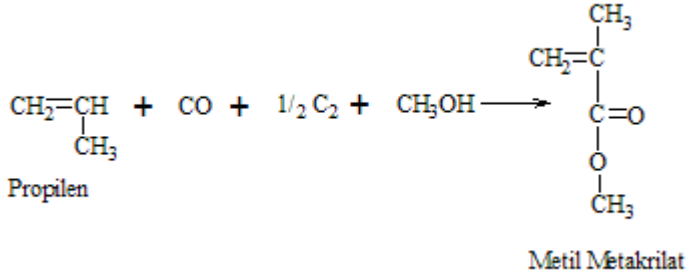
Şekil II.8 Aseton Siyanhidrinden Metil Metakrilat Elde Edilmesi [23].

Ticari üretimi genelde radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden süspansiyon veya kütle polimerizasyonu teknikleriyle yapılır. Metil metakrilat anyonik mekanizma ile de polimerleşebilir [21].

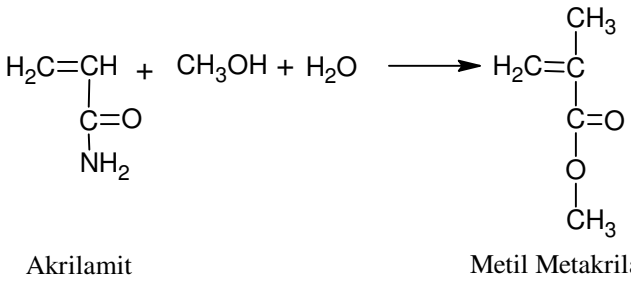


Şekil II.9 Metil Metakrilattan PolimetilMetakrilat Sentezi

PMMA'nın monomeri olan metil metakrilat, propilenden veya akrilamitten sentezlenebilir.



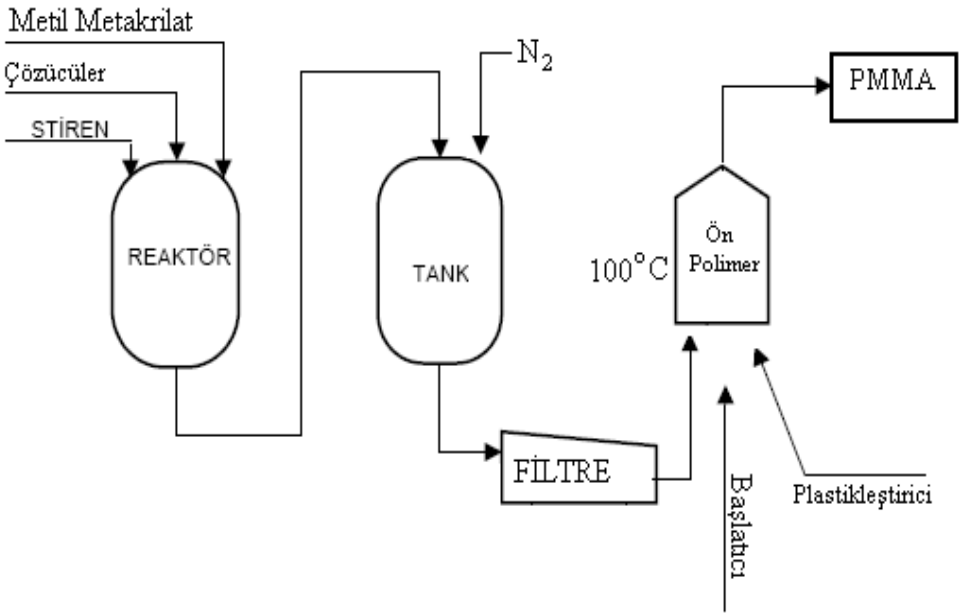
Şekil II.10 Propilenden Metil Metakrilat Sentezi



Şekil II.11 Akrilamitten Metil Metakrilat Sentezi

Kütle polimerizasyonu son ürün olarak özellikle levha (organik cam), çubuk, boru veya blok ürün üretmek amacıyla tercih edilir. Çözelti polimerizasyonu özellikle kaplama ve yapıştırıcılar için kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonu enjeksiyon kalıplama, toz boyutundaki polimerlerin üretimi ve basınç altında işlenen kopolimerler gibi farklı uygulamalar için kullanılır [2].

II.2.3. Kütle Polimerizasyonu

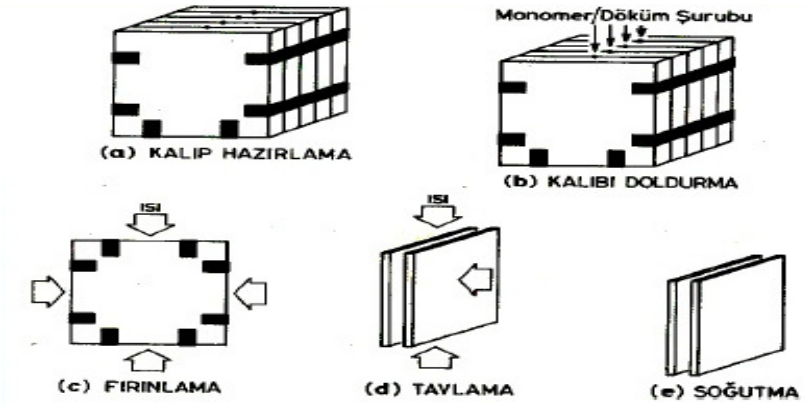


Şekil II.12 PMMA Kütle Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu proses radikal bir mekanizma ile peroksitler (benzoil peroksit) veya azo başlatıcılar (azobisizobutironitril) kullanılarak gerçekleşir. Bazı durumlarda yapının homojen olma şartıyla % 5–70 oranında plastikleştirici ve renklendirici ilave edilir. Reaksiyon oranı ve moleküler ağırlık, başlatıcı konsantrasyonu ve sıcaklık etkisiyle belirlenir. Ön polimerizasyon 100^{o}C'de gerçekleşirken, polimerin süreci ön polimerin viskozitesine bağlıdır. PMMA oluşum basamakları şekilde görülmektedir [24].

Kesikli kütle polimerizasyonu ile fenolformaldehit ve polimetilmetakrilat (PMMA) üretimleri gerçekleştirilir. Kesikli kütle polimerizasyonunda kirlenme çok azdır. Cihazlar basit ve ucuzdur. Şekil II.13'de PMMA levhaların kesikli kütle prosesle üretimi gösterilmiştir.



Şekil II.13 PMMA Levhaların Üretiminde Kesikli Kütle Proses Şeması

Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri şunlardır:

- Polimerizasyon hızının yüksek olması,
- Uygulama kolaylığı,
- Ekonomik olması,
- Temiz polimer eldesi,
- Polimerin doğrudan işlenebilmesidir.

Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar.

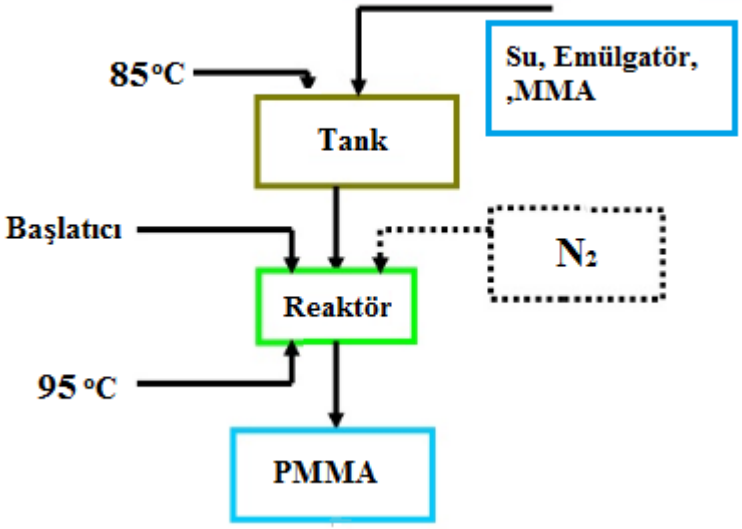
II.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01–0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen ve stabilizör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir [24].

MMA'ın süspansiyon polimerizasyonu % 0,5-1 miktarda peroksit kökenli başlatıcılar (benzoil peroksit veya asetil peroksit) kullanılarak 75-110 ^{o}C'de sıcaklık aralığında yaklaşık 1-4 saat süresinde ve gerçekleşir [2,24].

II.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır [25].



Şekil II.14 PMMA Emülsiyon Polimerizasyonu

Su ortamında, yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır [26].

Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır.

Genelde Endüstride kullanılan bir yöntem değildir. Çünkü elde edilen polimerin saflık derecesi diğer polimerizasyon yöntemlerine göre düşüktür. Polimerizasyon işleminden sonra saflaştırma yapılması gerekmektedir. PMMA emülsiyon polimerizasyonu Şekil. II.14'de gösterilmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir.

II.2.6. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır [26].

Bu polimerizasyonda genelde Aromatik çözücüler kullanılır (benzen-toluen). 75-110 °C sıcaklık altında çözücü (benzen-toluen) , 0,2–1 oranında başlatıcı, %40 oranında (MMA) monomer ve diğer katkı maddeleri reaktöre konulur. Reaktörde polimerleşme gerçekleşir ve santrifürüjlenerek çözücü ortamdan uzaklaştırılır [24].

II.2.7. PMMA Polimerinin Kullanım Alanları

PMMA sahip olduğu üstün özellikler sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır. PMMA'ın kullanım alanlarını genişlemesine yüzeyinin pürüzsüzlüğü, çok iyi optik özelliğe sahip olması, hafif ve ucuz olması ve iyi mekanik özellik göstermesi neden olmaktadır. Bu üstün özellikleri yüzünden bilgisayar, elektronik endüstrisi, otomotiv endüstrisi, yapı ve inşaat sektörü, medikal ve laboratuar ekipmanları gibi birçok alanda tercih edilmektedir.

PMMA optik özellikleri sayesinde birçok alanda özellikle tercih edilmektedir. Güneş gözlükleri, normal gözlükler, mercekler ve lensler tercih edildiği alanlardan bazılarıdır. Bunun yanı sıra *taşıma araçlarında*: arka farlar, indikatörler, taktometre kapakları, uyarı üçgenleri; *elektrik mühendisliğinde*: lamba kapakları, düğme parçaları, numara levhaları ve kontrol düğmeleri, *ofis eşyalarında*: yazım çizim aletleri, kalemler*; tıp alanında***;** diş dolgu malzemesi, takma diş, tablet ambalajları, kaplar, kapsüller, idrar kapları, sterilize edilir cihazlar yapımında ve *yapı sektöründe*; gürültü dayanımlı camlar, duş hücreleri, küvetler, yüzme havuzu aparatları, transparan borular, yaldızlı aydınlatma işaretleri kullanılır. Ayrıca oyuncaklar,

elektrikli ev aletleri, saatlerin sararmayan camları boncuk küpe gibi takılar, yapay tırnaklar kullanıldığı diğer uygulama alanlarından bazılarıdır.

PMMA özellikle ortopedi, ortodonti ve oftalmolojide yaygın olarak kullanılan biyomalzemedir.

PMMA cam yerine kullanılabilen parçalanmaz, şeffaf bir plastiktir. Rohm and Haas Kimya şirketi PMMA'yı işleyerek pencere yapımında plexiglas olarak isimlendirip kullanmıştır. Lucide yine PMMA'dan işlenerek sıcak banyo yüzeylerinde ve duş ünitelerinde kullanılır. Kalifornia'nın Monterrey Bay akvaryumu 16,6 m uzunluğunda 5,5 m yüksekliğinde PMMA yapımıdır. Bu akvaryum dünyanın en büyük akvaryumudur. Pencere camı çok kalın yapıldığında görmek tamamıyla zorlaşır. Fakat PMMA camlar 33cm kalınlığına kadar yapılabilir. Bu özellik PMMA'yı yüksek su basıncına dayanıklı büyük akvaryumların yapımında harika bir materyal haline getirir [21].

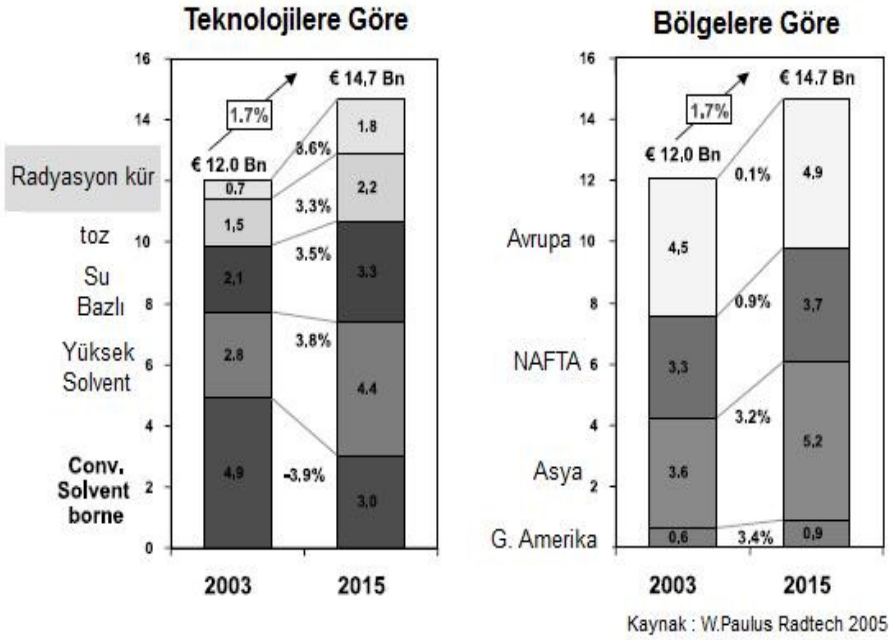
Dental protezler de diğer materyaller kullanıldıysa da, hiçbiri PMMA' ın özelliklerine yaklaşamamış ve 1940'larda protezlerin %90-%95' inin akrilik reçinelerden yapılması tercih edilmiştir. Tüm yönlerden ideal olmasa bile, kriterlerin birçoğu ihtiyacı karşıladığı için akrilik reçineler günümüzde de hareketli protezlerin yapımında en çok tercih edilen madde olmaya devam etmektedir [17].

II.3. UV KAPLAMALAR

Günümüzde yeni ve üstün özellikli kaplama malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bölümünü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkân verecek farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarım, sentez ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar oluşturmaktadır. 1970'lerde ortaya çıkan enerji ve çevre sorunlarına çözüm bulmak amacı ile kaplama endüstrisinde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları yeni kaplama tekniklerinin doğmasına yol açmıştır [27].

Bu tekniklerden biri olan UV ve EB ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk olarak, 1960'larda Batı Almanya'da mobilya endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. 1960 yılında piyasaya sürüldükten sonra UV kürleme, otomotiv, telekomünikasyon, elektronik, grafik sanatlar, dönüştürme ve metal, cam ve plastik dekorasyon dahil olmak üzere birçok sektörde kabul edilmiştir. Son yıllarda petrol maliyetinde görülen fiyat artışları ve çözücü

içeren kaplama sistemlerinin kullanılması sonucu ortaya çıkan çevre kirliliği yeni bir teknoloji olan, UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların önemini arttırmaktadır.

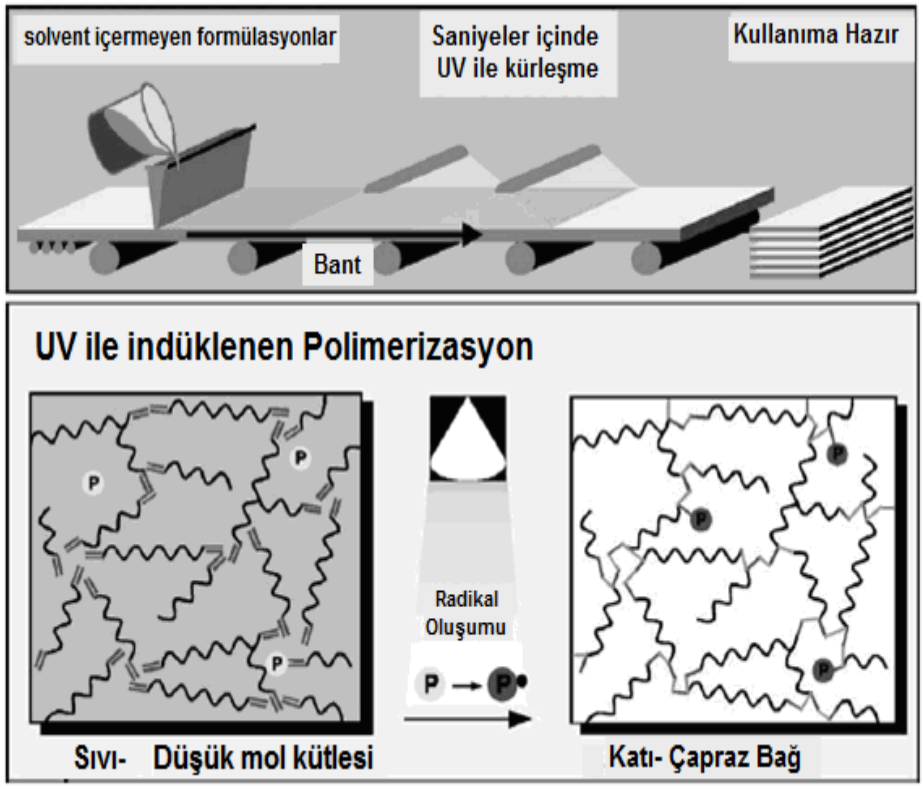


Şekil II.15 Teknoloji ve Bölgelere Göre Endüstriyel Kaplamaların Pazar Gelişimi [22]

Kaplama piyasasının beklentileri ve çevresel kaygılardan dolayı solvent bazlı kaplamaların pazar payı önemli ölçüde azalmıştır, çevre dostu sistemler özellikle su bazlı, toz ve radyasyon (UV) kurutmalı sistemler önem kazanmıştır. Şekil.II.15'de teknolojilere göre yapılan kıyaslamada görülebileceği gibi, 2015 yılında solvent bazlı sistemlerinin toplam miktarın 2003 yılındaki miktara göre biraz daha düşük olacağı tahmin edilmiştir. Solvent bazlı sistemlere olan ilgi UV kür, toz ve su bazlı sistemlere kaymıştır. Solvent bazlı sistemlerden diğer sistemlere geçişte isteksizliğin sebeplerinden bazıları bu tür mükemmel kaplamaların elde edilmesinin yanı sıra kullanım kolaylığı, yıllar içinde kazanılan yüksek konfor faktörüdür [22]. Buna rağmen UV kür teknolojisi kaplama teknolojileri arasında mevcut olan en hızlı kaplama teknolojisidir. Kaplama işleminde daha hızlı geri dönüş süresi gerektiren uygulamalar için daha idealdir, kür işlemi birkaç saniye içinde gerçekleşmektedir [28].

Gelişmiş ülkelerden gelen sürekli taleplere ek olarak gelişmekte olan ülkelerden gelen talepler dünya çapında kaplama pazarının genel genişlemesine katkıda bulunmaktadır. UV-kür kaplama teknolojisi giderek endüstriyel kaplama alanında geleceğin teknolojisi olarak görülmektedir. Teknoloji, kaplama sektöründe

hızlıca büyüyen parçalardan birini temsil etmektedir ve bu teknoloji çevresel kaygılara cevap olarak ortaya çıkmıştır. Düşük enerji maliyeti, %100 katı madde içermesi, hızlı kuruma, solvent içermediğinden düşük çevresel etkiler ve kaliteli ürünler elde edilmesi gibi avantajları sayesinde birçok uygulamada tercih edilmektedir [29].



Şekil II.16 UV Kurutma İşleminin Şeması ve UV İndüklenmiş Çapraz Bağlama [22]

UV kaplama reçinesi; oligomerler, reaktif seyrelticiler, foto başlatıcılar ve çeşitli katkı maddelerinden (stabilizatörler, dolgu maddeleri, pigmentler, vb.) oluşan bir bileşiktir. Kaplama, oligomerin türüne ve reaktif seyrelticilere bağlı olarak değişik viskozitelerde sıvı halde yüzeye uygulanır. Yüzeye kaplama uygulandıktan sonra uygun enerjiye sahip UV ışınları ve dalga boyunun etkisine bırakılır. Sertleşme işlemi serbest katyonik veya radikal polimerizasyon ile gerçekleşir. Polimerizasyon sonucu sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı bir yapıya sahip olur [30]. Şekil.II.16'da UV ile kür işleminin şeması ve çapraz bağ oluşumu gösterilmektedir.

Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticisine bağlı olarak farklı viskozitelerde yüzeye sıvı olarak uygulanır. UV ile sertleştirme foto-polimerizasyon ile gerçekleşir. Ultraviyole işlemi enerjisi yaklaşık 3650 angstrom olan kuvvetli bir

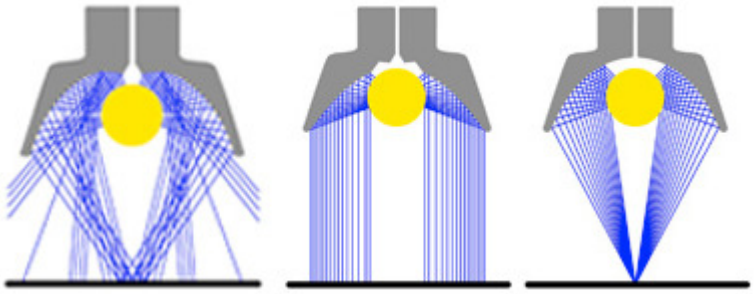
spektral pike sahip civa buharlı lambalar tarafından yapılır. Bu enerji, mürekkebi ya da kaplama ile sıvı formülasyon içindeki foto-başlatıcı tarafından emilir. Başlatıcı sisteme verilen enerji sonucu ortamda bir radikal ya da iyon oluşturarak monomerlerin bu radikal ya da iyonlarla etkileşmesini sağlar. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı zincirleri oluştururlar. Genellikle geleneksel yöntemlere göre daha az enerji harcayıp solvent kullanmadan gerçekleştirilir [31].

UV radyasyonu 240-400 nm, UV aralığındaki radyasyon yayan özel lambalar ile sağlanır. Lambanın yaydığı radyonun iyi bir şekilde kaplama yüzeyine iletilmesi ise reflektörler sayesinde olur. UV ünitesi için en önemli ikinci bileşendir. Uv lambasından çıkan radyasyon her yöne yayılır. Ancak özel tasarlanmış reflektörler sayesinde radyonun %55'i yüzey üzerine ulaşır. İyi bir reflektörün özelliklerini şu bileşenler belirlemektedir:

1- Kullanılan malzemeler: UV reflektörlerde en çok kullanılan malzeme olarak Alüminyum tercih edilmektedir. Alüminyum reflektörler %90 gibi tam bir spektrum sergilemektedirler. Ancak bazı uygulamalar için dezavantaja sahip olmaktadır. Yüksek yansıma değerleri yüzey sıcaklığının artmasına neden olmaktadır.

2- Reflektör Yüzey Kalitesi: Yansıyan radyasyon miktarı reflektör verimliliğini belirleyen bir etkendir. Pürüzsüz bir yüzey UV lambasının yaydığı radyasyonu daha iyi yönetir ve verimli bir şekilde kaplama yüzeyine ulaştırır. Bu nedende parlatılmış alüminyum reflektörler veya yüksek ısıya dayanıklı cam reflektörler kullanılmalıdır.

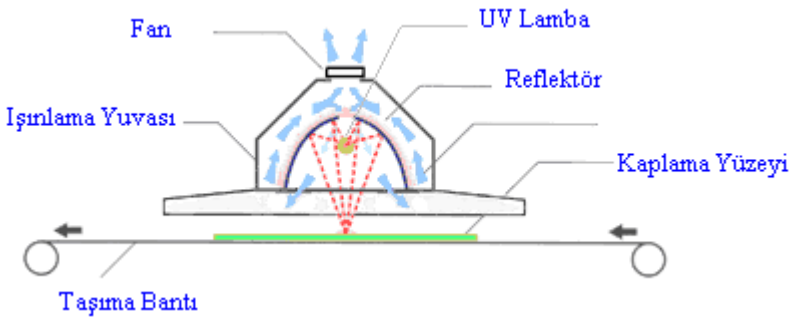
3-Reflektör Geometrisi: Farklı geometrik reflektörler uygulama alanına bağlı olarak seçilmektedir. Eliptik reflektörler UV ışığını bir noktaya odaklamak için kullanılır. Parabolik reflektörlerle ise yüzeye dikey ışın yayılmaktadır. İstenilen özelliklere göre özel reflektör geometrisi tasarlanmaktadır. Şekil II.17'de çeşitli reflektör dizaynları görülmektedir [33].



Şekil II.17 Reflektör Dizaynları [32].

UV kürleme sistemi kurulduktan bir yıl sonra veya daha az süre içinde kendi ekipman yatırım getirisini sağlamaktadır, bu üretim artışıyla fark edilebilir [34].

UV kürleme işleminde bir yüzey üzerindeki her noktanın kürleşmesi için UV ışığını görmesi gerekmektedir, bu yüzden karmaşık şekilli parçaların UV kürlenmesi bir sorun olabilir. Karmaşık şekilli parçalarda gizli ya da gölge alanlar UV ışından mahrum kalacaktır. Bugün, UV kürleme otomotiv aydınlatma montajları, cep telefonu kılıfları ve diğer elektronik cihazlar gibi plastik kalıp parçaları, golf topları, elektrik motor gövdeleri ve fiberglas kompozit parçalar dahil olmak üzere karmaşık, üç boyutlu parçalar üzerinde çok başarılı bir şekilde yapılmaktadır [34].



Şekil II.18 UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Sertleştirilmesi [35]

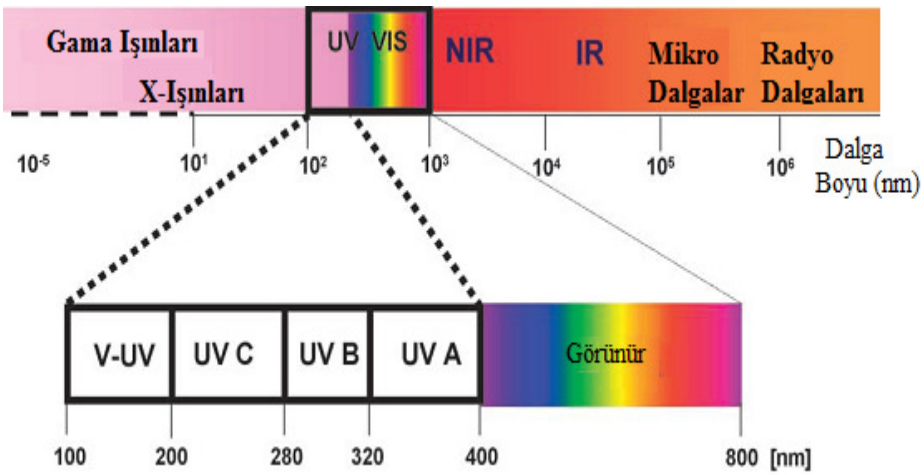
II.3.1 UV Lambalar

Elektromanyetik dalgalar, boşlukta (vakumda) çok hızlı yayılan bir enerji türüdür. Güneş ışığının doğması, mikrodalganın yemeklerimizi pişirmesi ve aynı zamanda elektromanyetik alan oluşturması nedeniyle radyoları ve televizyonları çalıştırması gibi daha çok sayıda günlük olarak yaşadığımız fiziksel olaylar bize, elektromanyetik dalganın varlığını hissettiren durumlardır [36].

Elektromanyetik dalgalar, dalga boylarına veya enerjilerine göre çok geniş bir alana yayılırlar.

Ultraviyole (UV) dalgaları görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahiptir. Bu dalga boylarını insan gözü göremez, ancak bazı yaban arısı türlerinin bu dalgaları görebildikleri fark edilmiştir. Bilim adamları spektrumun ultraviyole kısmını üçe ayırmışlardır; yakın UV, uzak UV ve çok uzak UV. Bu ayrım UV radyasyonun ne kadar enerjik olduğuna göre yapılmıştır.

UV ışığının dalga boyu enerjisi ile ifade edilmektedir Yakın UV ışığı görünür ışığa yakın, çok uzak UV ışığı da X-ışınlarına yakındır ve uzak UV bu ikisi arasında yer almaktadır [38]. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil.II.19'daki gibi gösterilebilir.



Şekil II.19 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri ve UV-A,UV-B,UV-C Işınlarının Diğer Işınlar Arasındaki Yeri [32]

Ultraviyole ışınları da kendi arasında farklı dalga boylarına sahip gruplardan oluşmaktadır:

1) UV-A,

2) UV-B,

3) UV-C.

UV-A; en yaygın ve sağlığımız için en az tehlikeli olan ışınlardır. Ozon tabakası bu ışınların geçmesine izin verir. 320-400 nm dalga boyları arasındadır [38]. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Bütün UV ışınlara deri ve gözlerimize nüfuz edebilir ve sağlık problemlerine yol açabilir. UV-A ışınları ise cildin derinliklerine nüfuz ederek bağışıklık sistemini etkiler.

UV-B; oldukça tehlikelidir. Bu ışınların büyük bir kısmı, bizlere ulaşmaması için ozon tabakası tarafından engellenir. 280-320 nm dalga boyları arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır [38]. UVB ışınları gözle görülür güneş yanığına neden olur. Ciltte melanin sentezini arttırır, cilt lekelerine sebep olur. Güneş yanığının görünür etkisine neden olan UVB ışınlarının büyük bir kısmı stratosferdeki ozon tabakası tarafından emilir. En önemli etkisi insanların bağışıklık sistemini zayıflatmasıdır. Diğer bir önemli etkisi,

insanlarda geçici körlük, korneanın zedelenmesi ve ileri yaşlarda katarakta sebep olmasıdır.

UV-A ve UV-B lambaları ise genellikle UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların prosesinde kullanılmaktadır.

UV-C, sağlık için en tehlikeli ışınlardır. Dalga boyu 200-280 nm arasında UV'nin C bandında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Ozon tabakası bu ışınların bizlere ulaşmasını önler [38].

UV-C ışığı, su, hava ve diğer akışkan ortamlardaki çok çeşitli organizmalara kalıcı hasar verme kapasitesine sahiptir. UV ışığı, pek çok akışkan ortamda ya da havada bulunan organizmaların çoğalmasını engelleyen ve dolayısıyla bunları zararsız kılan, fiziksel ve kesintisiz bir sterilazyon yöntemidir. Uygun boyutlardaki UV sistemleri, proses sularının klor ve ozondan arındırılması ve ultra saf sudaki toplam organik karbon (TOC) ve ürenin giderilmesi için de kullanılabilmektedir [39]. Başka bir deyişle mikrop öldürme amacıyla kullanılmaktadır.

Genellikle kullanılan UV lambaları civa buharlı (365 nm), metalhalit (340–440 nm) ve galyum (400–430 nm) lambalarıdır.

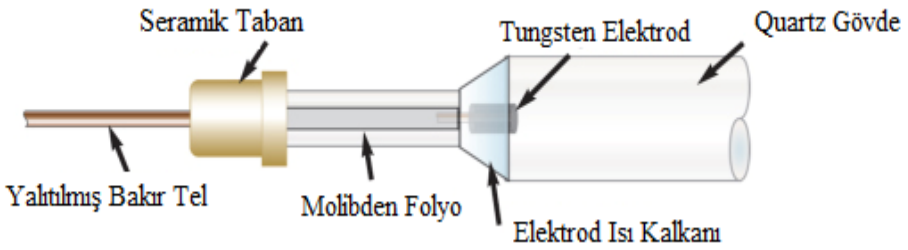
UV lambalar, bildiğimiz floresan lambalar ile oldukça benzer yapıdadırlar. Bu lamba modeli tüm UV makine modellerine uygundur. Etkin spektrum değeri 365 nm (nanometre)'dir, metalhalit lambaların etkin spektrum değeri daha geniş kapsamlıdır. 340 nm ila 440 nm arasında etkindir. UV boya veya lakları kurutma kabiliyeti cıva buharlı lambaya göre daha yüksektir. Galyum UV lambaları spektrum değeri 400 nm ila 430 nm arasındadır. Bu lambalar daha çok yüzeysel değil, boya veya lakların derinlemesine kurutulması amacı ile kullanılır. Bu lambalar mobilya veya mermer gibi sektörlerde kullanılan UV makinelerde tercih edilir [40].

UV ışınlarının kaynakları çeşitlilik göstermektedir. UV ışınları geniş dalga boylarından oluşmaktadır. Bu nedenle, bir UV ışınları kaynağının etkinliği kullanılan foto başlatıcının absorbsiyon spektrumunun aynı bölgede olmasıyla ilişkilidir. UV ışınları ile sertleştirilen kaplama ve mürekkeplerde yaygın olarak civa buharlı lambalar kullanılmaktadır. Civa buharlı lambalar düşük, orta ve yüksek basınçlı lambalar olarak 3 grupta toplanmaktadır [41].

UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır.

Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni sadece başlatıcıları uyarmak için kullanılan emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır [42].

Orta basınçlı lambalar UV ışınları ile sertleşen mürekkep ve kaplamalarda bugüne kadar en yaygın olarak kullanılan lambalardır. Düşük basınçlı lambalara göre çıkış güçleri daha fazladır.



Şekil II.20 Orta Basınçlı Civa Lambası [43]

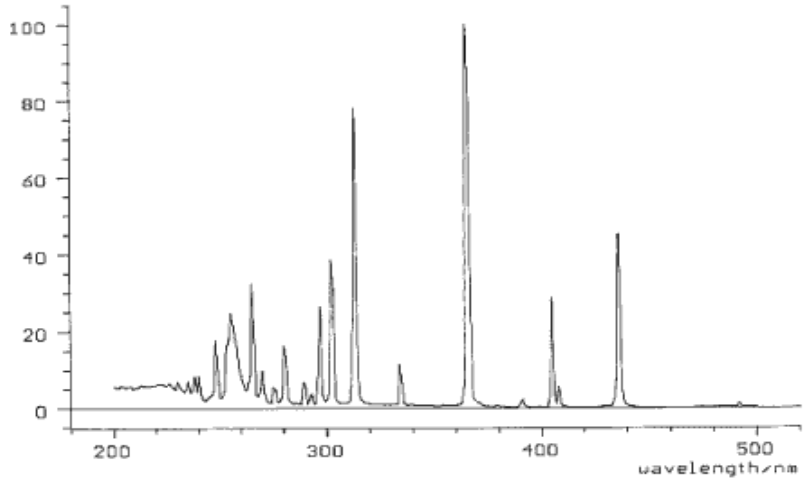
Lambanın gövdesi çeşitli çap ve et kalınlığında şeffaf camsı-silika tüpünden yapılmıştır. Bu malzeme kuartz adıyla bilinen ve ultraviyole sisteminin düzgün bir şekilde çalışması için önemli özelliğe sahip olan bir malzemedir. Bu malzeme UV ışığını % 90 saydamlıkla süzer, oysa normal cam, daha uzun, daha zayıf dalga boyları hariç herkesi dışarı süzmektedir. Normal çalışma koşulları altında bir ultraviyole lambanın yüzey sıcaklığı 600 °C ve 800 ° C arasındadır. Yüksek voltaj yayı, elektrotlar, tungsten malzemeden yapılmıştır. Tungsten 3000'in üzerinde iç ark sıcaklıklara dayanmaktadır. Elektrotlar ve yüksek voltaj yayı, verimli, güvenilir çalışma ve uzun lamba ömrü sağlamak için dikkatle tasarlanmıştır [44].

Bu lambalar sıcaklığı kontrol altına alacak ve oluşabilecek ozonu ortamdan çekebilecek bir sistem ile çalışmalıdır. Bu tip lambaların ömürleri 1000-2000 saat arasındadır [41].

Orta basınçlı lambanın içinde yüksek plazma sıcaklığı nedeniyle, buharlaşmış civa, birkaç uyarılmış halde bulunur. Uyarılmış halden düşük enerji seviyelerine geçiş çeşitli dalga boylarında ışığın serbest bırakılması ile sonuçlanır. Bu nedenle, orta basınçlı lambanın UV spektral çıktısı, 245 nm'nin altında UV'nin devamlılığı ile çok sayıda pik içerir [42].

Daha öncede belirtildiği gibi, mürekkepler ve kaplamalar için kür işleminin verimli şekilde gerçekleşmesi için uygun UV ışığının dalga boylarının başarısı çok önemlidir. Orta basınçlı civa lambaları sadece UV ışık yaymazlar, hem görünür ışık hem de kızılötesi spektrumunda da dalga boyları yayarlar. Aslında, tüm lambalar

yaklaşık % 20 ultraviyole ışık, % 60 kızılötesi ışık ve % 20 görünür ışık yaymaktadır. Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı Şekil.II.21'de gösterilmiştir [44].



Şekil II.21 Orta Basınçlı Civa Lambasının UV Spektral Çıktısı [45]

II.3.2. Güvenlik

UV radyasyon, uzun süre ve yoğun temas sonucu insan derisinde eritmeye neden olmakta ve deri kanseri gelişimine yol açabilmektedir. Ayrıca UV lambasına direkt olarak bakan bazı kişilerin retinasına ciddi zararlar verebilmektedir. Bu dezavantajları nedeniyle UV radyasyon sadece bazı özel durumlarda bir sterilizen ajan olarak kullanılmaktadır. Azda olsa UV ışımasına maruz kalmak deride kızarmalara yol açar. Bu tip kızarıklıklar geçici olup su toplanmasına veya cilt yanıklarına neden olmaz. Mümkün olan en iyi muhafaza sağlanarak koruyucu giysiler ve emniyet gözlükleri kullanılmalıdır [46].

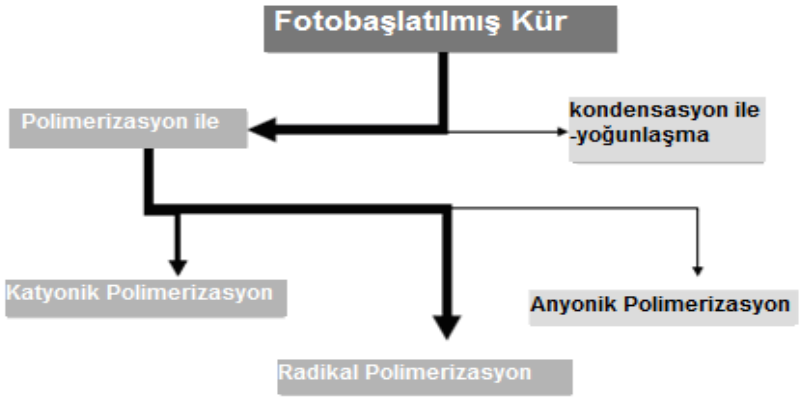
Ultraviyole lambalara çıplak elle dokunulmaması önerilir dokunulması gerekli durumlarda tüy bırakmayan bir bez ile alkol kullanılarak UV lamba kullanılmadan önce iyice silinmelidir.

Ultraviyole lambanın kullanıldığı makine ve çalışma ortamı önemli olduğundan uygunsuz şartlarda kullanılan Uv lambası ömrü kısalır buna özen gösterilmelidir, lambaların en iyi kurutma zamanı 700 saat olduğu unutulmamalı ve lambanın 1500 saat sorunsuzca kullanılabileceği hatırlanmalıdır.

II.3.3. Fotokimyasal Polimerizasyon Reaksiyonları

Foto polimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturulmasıyla başlar. Isısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları

varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar, kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve direnç teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler [47].



Şekil II.22 Foto Başlatılmış Kür Seçenekleri [22].

Şekil II.22'de gösterildiği gibi UV fotokimyasal polimerizasyon mekanizmaya ve kullanılan fotobaşlatıcı türüne göre iki ana başlık altında toplanır:

II.3.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

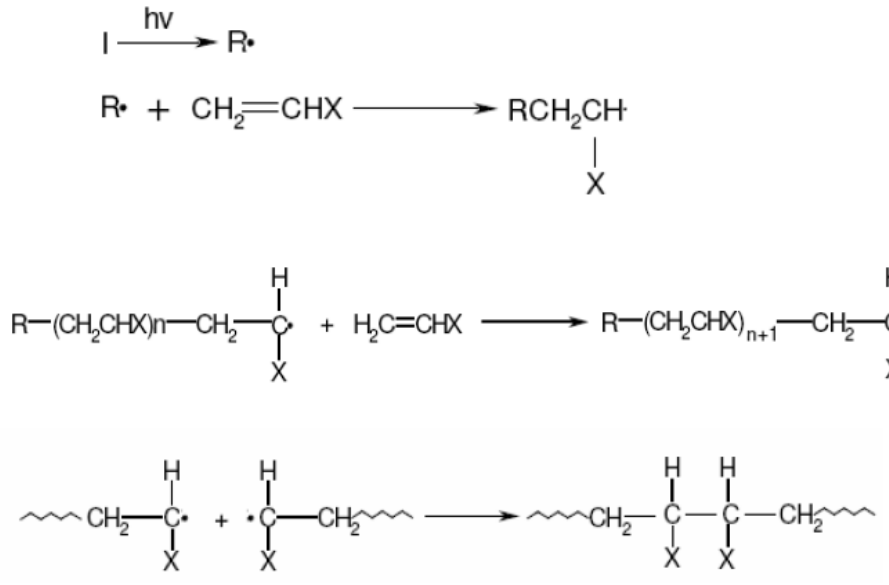
Serbest radikal katılma polimerizasyonunun mekanizmasına yönelik ayrıntılı çalışmalar ilk kez 1939'da Flory tarafından yapılmış ve bu katılma polimerizasyonunun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde ilerlediğini öne sürmüştür. Bu özelliğinden dolayı katılma polimerizasyonuna ayrıca zincir polimerizasyonu da denir [48,49]. Endüstride yaygın olarak kullanılan bu polimerizasyondur.

Polimerizasyon reaksiyonu, başlatıcılar sayesinde işlemeye başlar. Başlatıcı ismini verdiğimiz kimyasallar, farklı dış etkenlerle (ısı artışı ya da UV ışını göndermek gibi) sisteme verilen enerji sonucu ortamda bir radikal ya da iyon oluşturarak monomerlerin bu radikal ya da iyonlarla etkileşmesini sağlar. Kaplama sektöründe polimerizasyon işlemi bu yöntemle gerçekleşmektedir.

UV ışınlarıyla başlayan serbest radikal polimerizasyonu,

- Başlama,
- Büyüme (çoğalma),
- Sonlanma,

Şeklinde üç aşamada gerçekleşir (Şekil II.23).



Şekil II.23 Fotokimyasal Reaksiyonun Başlama, Çoğalma ve Sonlanma Aşamaları [2]

Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. UV ışınlarını absorblayan başlatıcılarda moleküler parçalanma meydana gelir. Parçalanma sonunda monomer radikalleri oluşur. Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönümlenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır.

İyi bir radikal başlatıcı, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir reaksiyona girdiğinde, homolitik olarak bozunan ve aynı zamanda monomerden daha aktif radikaller veren bileşik olarak tanımlanabilir. Oluşan radikallerin, monomerde reaksiyona girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gereklidir. Başlatıcılar ilk radikalin oluşma şekline göre ikiye ayrılır.

1) Enerji absorpsiyonu sonucu kovalent bağın homolitik bozunması ile,

2) Ortaklaşmamış elektron içeren atom veya iyondan elektron transferi ve daha sonrada elektronu alan molekülde, bağın ayrışması ile radikal veren başlatıcılar [41].

Serbest radikal sistemlerde epoksi akrilat veya üretan akrilat gibi akrilat esaslı yapılar yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

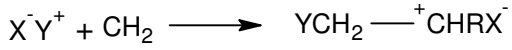
II.3.3.2. Katyonik Polimerizasyon

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

Katyonik polimerizasyon başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarını içerir. Polimerizasyon çoğalma hız sabitinin büyüklüğü ve çoğalma reaksiyonunun mekanizması başlıca dört etkenle belirlenir. Monomerin yapısı, karşı iyonun türü, çözücü ve sıcaklık.

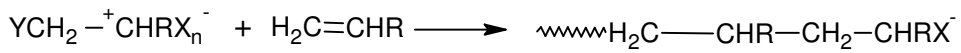
Başlama:

Kuvvetli elektrofilik katyon Y ile zayıf nükleofilik anyon içeren bir iyon çifti ile monomer arasındaki reaksiyon Katyonik polimerleşmenin başlama aşamasını oluşturur.



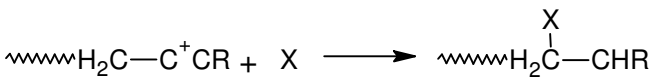
Çoğalma:

Başlama reaksiyonunda üretilen aktif zincir taşıyıcı merkezin, monomer moleküllerinin ardışık olarak katmasıyla büyüyüp çoğalmasıdır.



Sonlanma:

Sonlanma işlemi monomere zincir transferi, karşı iyona zincir transferi ve polimere zincir transferi reaksiyonları ile oluşur. Anyonun kararlılığı polimer molekül ağırlığını ayarlar. Sonlanma aşaması polimer zincir ile anyonun tepkimesi sonucu gerçekleşir.



Katyonik esaslı sistemlerde daha çok epoksi yapıları kullanılır. Epoksiler sert, rijit, mukavemetli kaplamalar sunar. Bu kaplamalar çeşitli yöntemlerle (propilen

oksit veya kaprolaktan polioller gibi poliol türleri) toklaştırılır ve esneklik kazandırılır [2].

Dışarıdan ısı veya ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptirler.

a) Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir.

b) Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir.

c) Isısal ya da fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın ya da ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edinilebilir [47].

II.3.4. UV Işınlarıyla Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri

UV ışınlarıyla sertleşen kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında yer alan en önemli bileşenler olarak reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılar sayılabilir. Bu tür sistemlerde ayrıca, reaktif olmayan boyar maddeler, plastikleştiriciler, yapışmayı arttırıcılar, akışkanlık sağlayıcılar, yüzey kayganlaştırıcılar gibi çeşitli kimyasal maddeler de kullanılmaktadır.

II.3.4.1. Reaktif Oligomerler

Küçük molekül ağırlıklı polimerizasyon ürünlerine oligomer denir. Her zaman geçerli olmamakla birlikte 10'dan büyük olan yani en az 10 monomer biriminin birbirine bağlanarak oluşturduğu zincirlerden oluşan sistemler polimerlerdir. Daha az sayıda monomer içeren zincirlerden oluşan sistemler ise oligomer olarak düşünülür [50].

Düşük molekül ağırlıklı polimerler ve oligomerler belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar. Destillenebilirler ve kolayca uygun çözücülerde çözünürler. Kesin bir sınır olamamakla birlikte, polimerizasyon derecesi 1000 ve daha yüksek olan polimerler kauçuk ve plastik amaçlı kullanım için uygundur. Ancak, yüzey kaplamaları ve yapışkan üretimi gibi alanlarda ise düşük molekül ağırlıklı polimerlere gereksinim duyulur [50].

Reaktif oligomerler UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli öğedir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmakta ve bu özellikler özel test yöntemleri ile karakterize edilmektedir.

Oligomer kaplamanın, kimyasal dayanımını, sertliğini, esnekliğini ve viskozitesini belirleyen en önemli bileşendir. Endüstride yaygın olarak kullanılan oligomerler dört grupta sınıflandırılabilir.

Bunlar:

1. Epoksi oligomerler,
2. Tiyolen oligomerler,
3. Doymamış polyester/stiren oligomerler,
4. Akrilat oligomerler.

Epoksi Oligomerler:

Epoksi polimerler çok geniş alana yayılmıştır. Bu bileşikler yüksek mekanik özelliklere, adhezion ve kimyasal dirence sahiptirler. Epoksi bileşikleri yüksek reaksiyon aktifliğine sahip olduğu için aktif hidrojen atomu olan (alkoller, aminler v.s) bileşiklerle kolayca reaksiyona girebilir [51].

Epoksi oligomerler katyonik mekanizma ile sertleşirler. Epoksi oligomerler diğer oligomerler göre birçok avantaja sahiptir. UV ışığı kesildikten sonra tepkime karanlıkta devam eder, oksijen inhibisyonundan etkilenmezler ve diğer oligomerlere göre daha az kokuludur ve metal yüzeylere çok iyi yapışma gösterirler ancak yüksek maliyet, pH, sıcaklık ve neme karşı hassasiyeti, kullanılan fotobaşlatıcı çeşidinin az olması gibi bazı dezavantajlara da sahiptirler.

Epoksi oligomerler plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeye iyi şekilde yapışabildiği için birçok kaplama uygulamasında kullanılmaktadır. Epoksi oligomerlerin en büyük tüketicisi kaplama endüstrisidir. Epoksi reçineleri çoğunlukla kimyasalların kullanıldığı yerlerde özel amaçlı kaplamalarda kullanılır.

Epoksi oligomerler, çok çeşitli yüzeylerde iyi yapışma ve mekanik özelliklere sahip ince tabakalar uzun süreli kaplamalar sağlarlar. Yıkama makinelerinde, gemilerde, köprülerde, boru hatları ve kimyasal madde fabrikalarında, otomobillerde, konteynırlar da ve yer kaplamalarında uygulama bulurlar [51].

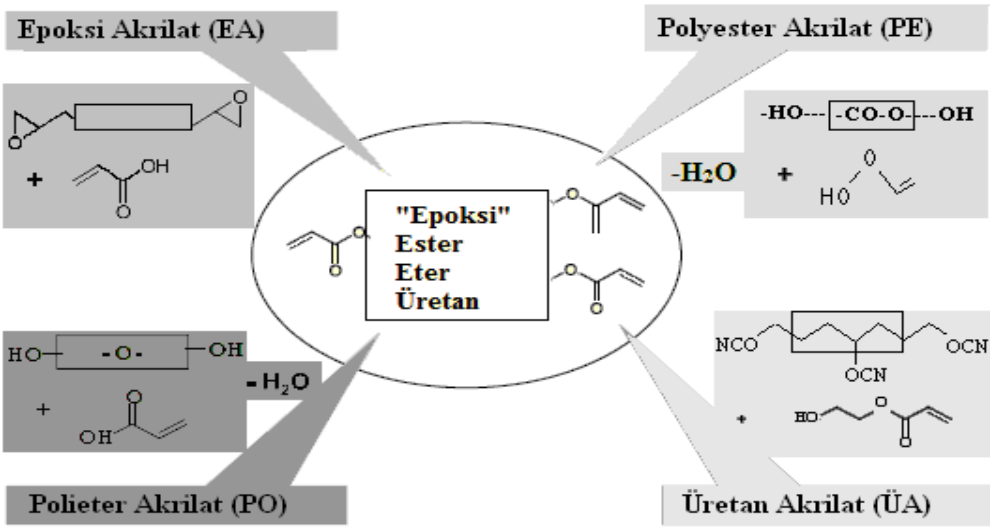
Tiyol-dien Oligomerler:

Tiyol-dien oligomerler serbest tiyol radikalleri ile olefinlerin tepkimeleri sonucunda elde edilebileceği ilk olarak 1960 yılı sonlarında W. R. Grace firması araştırma laboratuarlarında gözlenmiştir. Birçok tiyol bazlı doymamış reçine veya oligomerlerle kolaylıkla tepkime vermektedir. Sistemin ağır bir kokusu vardır bu yüzden kullanımını zorlaştırmaktadır.

Tiyol-dien oligomerler PVC yer karolarında, elektronik endüstrisinde kullanım alanlarının olmasıyla birlikte çoğunlukla gazete basımında kullanılmaktadır [52].

Doymamış Polyester/Stiren Oligomerler:

Doymamış polyesterlerin, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları DuPont laboratuarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır [42].



Şekil II.24 Akrilat Esaslı UV Kür Kaplamalar İçin Akrilat Reçine Türlerinin Şematik Gösterimi ve Kimyasal Yapıları [22]

Doymamış polyester içeren UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar genellikle stiren ile seyreltilirler. Kolay temin edilmeleri ve çok ucuz olmaları avantajdır. Sertleşme zamanının uzun olması, sararma, oksijen duyarlılığı, yüzey dayanıklılığının zayıf olması, yüksek oranda uçuculuk gibi dezavantajları sebebiyle kullanımı yaygın değildir [2].

Akrilat Oligomerler:

Akrilat grupları çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre;

a) Akrillenmiş poliesterler,

b) Akrillenmiş epoksitler,

c) Akrillenmiş polieterler,

d) Akrillenmiş akrilatlar,

e) Akrillenmiş poliüretanlar,

olmak üzere beş genel sınıfta toplanmaktadır.

a) *Akrillenmiş Polyesterler: Düşük* viskoziteye sahip olmaları ve atmosferik koşullarda üstün özellikler gösterdikleri için kaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

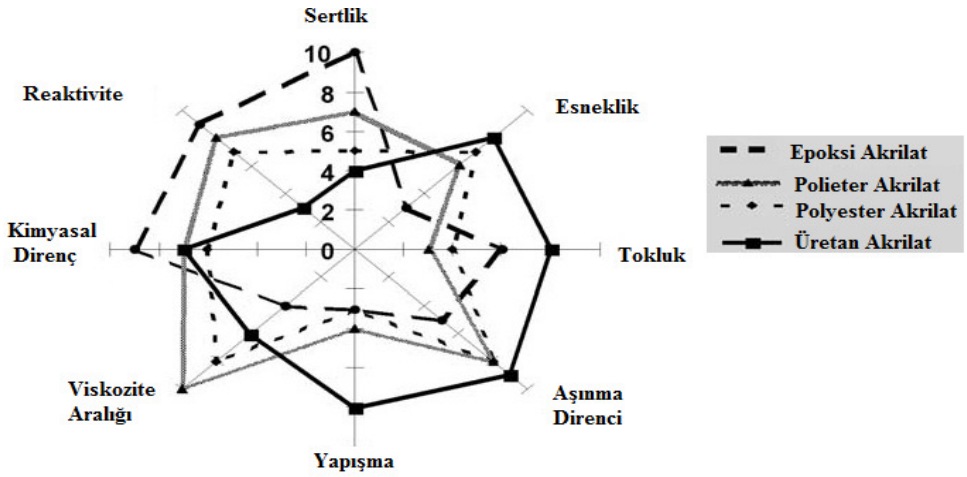
b) *Akrillenmiş Epoksitler:* Üstün fiziksel özellikler, düşük maliyete sahip olup, yüksek sertleşme hızı ve yüksek kimyasal direnç gibi özellikler sergilemektedirler. Avantajlarının yanında sararma gibi dezavantajı da vardır. Kâğıt kaplama, polimer-ahşap uygulamalarında ve mobilya kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

c) *Akrillenmiş Polyesterler*: Aşınma dayanımı ve esneyebilme özelliği iyi olduğundan özellikle matbaa endüstrisinde kâğıt, plastik, kauçuk gibi yüzey kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

d) *Akrillenmiş Akrilatlar: Düşük* maliyetli ve düşük viskoziteye sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı özellikle optik özellikli yapılarda geniş uygulama alanı bulmaktadır.

e) *Akrillenmiş Poliüretanlar:* Üstün fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptirler, düşük sıcaklıkta ve atmosferik şartlarda üstün özellikler, diğer akrilatlar oligomerler içerisinde en az sararma gösterirler ve iyi aşınma direncine sahiptirler.

Akrilat esaslı UV kür kaplamalar için akrilat reçine türlerinin şematik gösterimi ve kimyasal yapıları Şekil II. 25'de gösterilmiştir.



Şekil II.25 Farklı UV Akrilat Reçine Sınıfların Yaygın Tipik Reçine Özellikleri (Örümcek Diyagramı: 0, kötü; 10, en iyi) [22]

II.3.4.2. Reaktif Seyrelticiler

Reaksiyon işlemi sırasında polimer matris içinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini de etkileyen çözücülere denir. Organik kaplama bağlayıcısını çözme etkisi göstermesinin yanı sıra, üzerindeki fonksiyonel gruplar üzerinden çapraz

bağlanma tepkimesine katılan, dolayısıyla da uçucu olarak çevreye karışmayan kimyasallar. Reaktif seyrelticiler (monomerler) düşük viskozite, çözünürlük, az koku, uçuculuk ve fonksiyonellik sağlamaktadırlar.

Oligomerler, UV ışınları ile hazırlanan filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olmalarına karşın aşağıdaki nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır [53].

– Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.

– Düşük çapraz bağ yoğunluklu film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır [42].

Tek ve çok fonksiyonlu reaktif seyrelticiler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır:

Tek Fonksiyonlu Reaktif Seyrelticiler:

Sertleşme süresini değiştirmeden oligomerin viskozitesini düşüren çözünürlük sağlayan, düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir. Kaplama işleminde birçok özellik seçilen monomerin yapısından kaynaklanmaktadır.

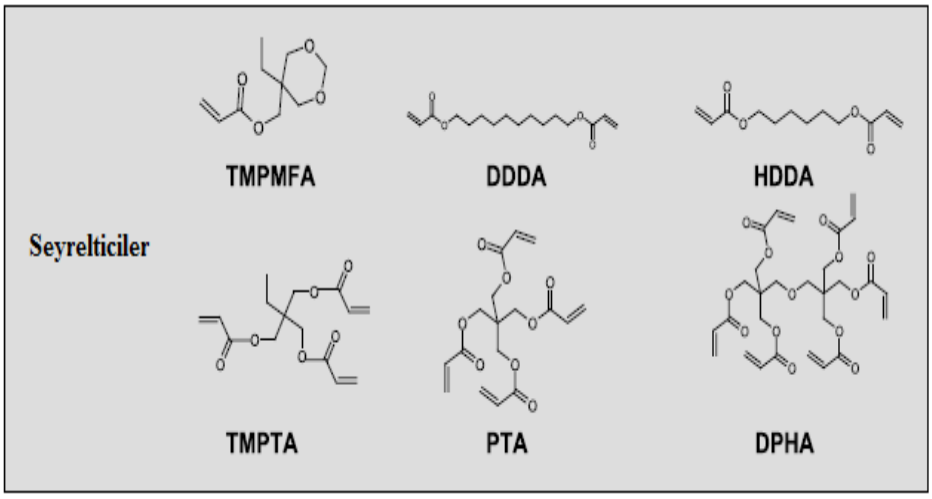
Tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek için kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini de etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının da artmasını sağlamaktadır [54].

2-Etilhekzil akrilat (EHA), Fenoksi akrilat (PEA), Etoksietil akrilat (DEEA), N-vinil pirolidon (NVP), Metoksietil akrilat (MEA), Vinil asetat (VA), tek fonksiyonlu monomerlerden bazılarıdır.

Çok Fonksiyonlu Reaktif Seyrelticiler:

Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık, ısısal dayanım, kimyasal maddelere dayanıklılık gibi özelliklerinin artmasını sağlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılması kaplamaya zarar vermektedir. Bu durumda filmde büzülmeler, kırılganlıklar oluşur ve dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmaması gibi sorunlar ortaya çıkar.

1,6-Hekzandiol diakrilat (HDDA), Tripropilen glikol diakrilat (TRPGDA), Trimetilolpropan etoksi triakrilat(TMPEOTA), Bisfenol A etoksilat glikol diakrilat, Polietilen glikol diakrilat çok fonksiyonel gruplu seyrelticilerden bazılarıdır.



Şekil II.26 Reaktif Seyrelticilerin Yapısı [22]

II.3.4.3. Foto Başlatıcılar

Etkili bir fotobaşlatıcı, emisyon aralığı ($248 < \lambda < 578$) geniş olan ışık kaynaklarında absorbsiyon yapabilmelidir. Yüksek verimli başlatıcı parçacıklarına dönüşüm, foto başlatıcıların uyarılmış halde birkaç nano saniye kalmalarıyla sağlanır. Böylece oksijen veya monomerle tepkime engellenir [55].

Fotobaşlatıcıların seçiminde önem verilecek bazı unsurlar vardır,

a) Foto başlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.

b) Foto başlatıcının konsantrasyonunun fazla olması durumunda, gelen UV ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

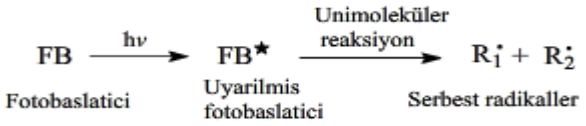
c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için foto başlatıcının molar absorbsiyon sabitinin (ε) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir

Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar:

1- Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar :(homolitik bölünme)

I. tip fotobaşlatıcılar olarak bilinmektedirler. Bu tür başlatıcılar ışığı absorbladıklarından homolitik bağ kırılmasına uğrarlar. Radikal oluşumuna neden

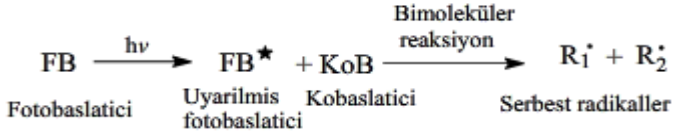
olan bölünme, unimoleküler bir reaksiyondur (Şekil.II.27). Direkt olarak foto parçalanmayı kolaylaştırarak serbest radikalleri üretirler.



Şekil II.27 Unimoleküler Reaksiyon Mekanizması [52]

Unimoleküler Fotobaşlatıcılar oksimo ketonlar, benzoin türevleri, benzil dimetil keton, 1-hidroksisiklohekzil-fenilketon gibi foto başlatıcıları örnek olarak verebiliriz.

2-Bir hidrojen donör'den hidrojen abstrakte eden moleküller arası fotobaşlatıcılar: II. Tip fotobaşlatıcılar olarak bilinmektedirler. Bimoleküler reaksiyon verirler (Şekil II.28).



Şekil II.28 Bimoleküler Reaksiyon Mekanizması[52]

Bu tip başlatıcılar I. tip reaksiyon vermezler. Çünkü sahip oldukları uyarılma enerjileri bağın kırılması için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. Buna karşın uyarılmış molekül, karışımda bulunan bir yardımcı fotobaşlatıcı (ko-başlatıcı) ile etkileşerek polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur [56].

Bimoleküler foto başlatıcılara örnek olarak diaril ketonlar, benzil ve kinon türevleri, metil-2-benzoilbenzoat ve 3,3-dimetil-4-metoksibenzofenon vb fotobaşlatıcıları verebiliriz.

Fotopolimerizasyon sisteminde katyonik polimerizasyonda onyum tuzlarının geniş bir kullanım alanı vardır. Bu tuzlar katyonik merkez taşıyan heteroatomlar içerirler. Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyonu başlatabilir. Arildiazonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları foto kimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin foto başlatıcılardır.

Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle dezavantajlara sahiptir. Bu uyumsuzlukları nedeniyle bu tuzlar yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Yeni çıkmış fotobaşlatıcı moleküllerin fotokimyasal çalışmaları ve sentezlenmelerinde yeni yöntemler geliştirilmektedir. Fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin etkili bir yolu da makro fotobaşlatıcılardır. Bunlar düşük molekül ağırlıklı foto başlatıcılara göre iyi uyumluluk, düşük göçme, düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir [55].

II.3.4.4. Katkı Maddeleri

UV ışınlarıyla yapılan kaplamalara katılan katkı maddeleri diğer kaplama yöntemleriyle yapılan kaplamalarda yaptıkları görevi yerine getirmektedirler. Aynı amaçla katılan katkı maddelerinden bazıları:

- Köpük kesiciler (silikonlar),
- Islatıcılar(Silikon yağları),
- Düzgünleştirici ilaveler(silika veya kil),
- Yapışmayı arttırıcılar,
- Yüzey sürtünmesini düşüren kaydırıcılar,
- Reaktif olmayan reçineler,
- Boyar maddelerdir.

II.3.5. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları

– Gelişmiş fiziksel ve kimyasal özellikler, geliştirilmiş parlaklık, daha iyi çizilme ve aşınma dayanımı, daha iyi kimyasal direnç, sertlik, elastikiyet, yapışma veya yapıştırma gücü vardır.

– UV kürleme, sonucu kaplama kalınlığı kaybı yoktur.

– %20-70 oranlarında enerji tasarrufu sağlar.

– Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmektedir.

– UV ısınları ile sertleşebilen kaplamalarda, kürleşme olayı (curing) bir radikal zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda olduğu gibi, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boyutlarına ulaşırlar. Sonuç

olarak üretim çok hızlı, kaliteli ve yüksek kapasitede yapılabilmektedir. Toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür [42].

– Tepkime hızlarının yüksek olması nedeniyle birkaç saniye içinde filmin sertleşmesini sağlar.

– Kaplama sertleştikten sonra ek bir işlem gerekmez.

– Oda sıcaklığında sertleşebilirlik özellikleri nedeniyle ısıya duyarlı malzemelerin kalıplanmasını sağlar.

– Kaplama işlemi için gerekli olan uygulama alanı daha azdır, mekândan tasarruf sağlanmaktadır.

– Polimerler yüksek oranda çapraz bağlı yapıya sahip olduğu için, özellikle metal olmayan yüzeylerde sertlik, sürtünme ve çözünmeye karşı daha dayanıklı filmler oluşturmaktadır.

– UV ekipmanlarına ait olan sistemlerin bakımı ve kullanımları kolaydır.

– Su bazlı diğer kaplamalara göre atık problemi daha azdır.

– Yatırım harcamaları diğer sistemlere göre daha düşüktür.

II.3.6. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Dezavantajları

– Kaplama formülasyonu için kullanılan hammadde pahalıdır.

– UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda kullanılan hammaddeler ciltle temas etmemelidir, çalışma alanı sürekli havalandırılmalıdır.

– Özellikle metalik yüzeylerde yayılma ve ıslatma özelliği zayıftır.

– Sistemin vizkositesini ayarlamak zaman almaktadır. Vizkoziteyi düşürmek için formülasyona eklenen reaktif çözücülerin fazla eklenmesiyle filmin sahip olduğu özelliklerde değişme meydana gelmektedir.

– Bazı pigmentlerin UV ışınlarını kuvvetli olarak absorblaması nedeniyle pigment oranı fazla olan malzemelerin UV sisteminde kullanılması zor olmaktadır.

– Gözenekli yüzeylerde uygulama yapmak için uygun değildir. Monomerler ve içerisinde bulunan diğer katkı maddeleri yüzeye çıkarak sertleşmeyen film oluşturabilirler.

II.3.7. UV Işınlarıyla Sertleşen Kaplamaların Kullanım Alanları

UV ışınları ile sertleşen kaplamaların geniş uygulama alanları bulunmaktadır.

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

– UV ışınları sertleşen kaplamalar ile sert, aşınma ve çizilmeye karşı dayanıklı yüzeyleri elde etmek ve aynı zamanda dekoratif uygulamalar yapmak için kullanılmaktadır.

– Polikarbonat gibi polimerik malzemeler üstün optik özelliklere sahiptir. Fakat fiziksel ve kimyasal (toz, çizilme, aşınma, temizlik malzemeleri) etkenlerle üstün özelliklerine zamanla kaybedip, işlevselliğini yitirmektedirler. UV ile sertleştirilen kaplamalarla yüzey özellikleri modifiye edilip, maruz kaldığı etkenlerden en az zarar görmesi sağlanmaktadır.

– Vinil bazlı yer karolarının yüksek parlaklığa sahip olması ayrıca fiziksel ve kimyasal dayanıklılık göstermesi için kaplama yapılmaktadır. Endüstride yer kaplamaları plastik yüzey uygulamaların büyük bir bölümüne sahiptir. Ayrıca Vinil kaplamalar geniş ölçülerde gemilerde, köprülerde, tanklarda, rafinerilerde ve kimyasal tesislerde endüstriyel kaplamalar olarak kullanılır.

– UV ile sertleşebilen vernikler, yüzeyi ve yüzeye yapılan baskıyı korumak ve parlaklık vermek amacıyla kullanılmaktadır.

– Uygulamanın hızlı gerçekleşmesi ve uygulamadaki enerji tüketiminin az olması nedeniyle özellikle gıda ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan metal kutuların kaplanmasında UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalar tercih edilmektedir [41]. Ayrıca, motorlar, transformatörler, jeneratörlerde kullanılan kablolar ve diğer aksamların kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır

– Kâğıt ve baskı vernikleri uygulamalarında UV ile sertleşen kaplamalar kullanılmaktadır. Yapılan uygulamalarda parlaklık artar, su ve benzeri kirleticilere karşı mukavemet sağlayıp, yüzey koruması gerçekleşir. Yapılan yüzey kaplamada yüksek katı madde içeriği nedeniyle UV kaplama film son derece yüksek parlaklığa sahip olabilmektedir.

– Cam ve plastik yüzeyler üzerine ultraviyole ışını miktarını azaltmak için kaplama yapılmaktadır. Gözlükler ve otomobil pencereleri bu uygulamalardan bazılarıdır. UV kaplamalar aşınma ve çizilme direnci, anti-buğu, mikrobik direnç, kimyasal direnç gibi kaplandığı yüzeye birçok özellik katabilir. Bilgisayar ekranları, klavyeler, cep telefonları, diğer birçok elektronik alet UV ışınlarıyla kaplanmaktadır.

– UV sertleşmeli laklar baskı ve lak tekniğinin hemen hemen her alanında kullanılabilinir. Ancak bunun için viskozitenin uyması önemlidir. Lak metodunun seçimi elde mevcut cihaz imkânlarıyla ve arzulanan kesin netice ile direkt bağlantılıdır. UV ile sertleşen laklarda parlaklık oluşumu tabaka kalınlığına çok bağlıdır. En uygun parlaklık etkenliğine 3-4 g/m^2 lak miktarı ile ulaşılır. Yaş ofsette elde edilen düşük parlaklık bu yolla izah edilebilir Bu metot kusursuz, problemsiz bir baskıya ancak 2,5 g/m^2'nin biraz üzerindeki lak kalınlığında olanak sağlar [57].

– UV ile sertleşebilen polimerler, diş dolgu malzemesi olarak da sıklıkla kullanılmaktadır.

– UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıların: Optik polimerler (polikarbonat gibi) şeffaf ve sert kaplamalar, kristal camların bulaşık makinelerinde çizilmelerine karşı dayanıklı ve dekoratif kaplamalar, paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer özelliklerdeki şeffaf kaplamalar, UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcılar, korozyon önleyici kaplamalar, yapısında iyonik iletken fonksiyonel gruplar içeren ince film membranlar, UV ile kuruyan mürekkepler, UV ile sertleşebilen diş dolgu malzemeleri, CD, DVD, golf topları, tenis raketleri, kar malzemeleri ve araçları gibi pek çok kullanım alanları vardır [2].

II.4. SOL JEL YÖNTEMİ

Son yıllarda teknolojideki hızlı gelişme ve ilerleme malzemelerin özelliklerinin ve performansının artmasını gerektirmektedir. Malzemenin zayıf kalan yanlarını artırmak için malzemenin yüzeyi modifiye edilerek istenilen özellikler kazandırılır. Sol-jel, ince film hazırlamada uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan ve ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edinilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yönteme gösterilen ilginin sebeplerindendir. Bu alanda elli yıldan fazladır yoğun bir çalışma yapılmıştır [58].

Sol jel yöntemi ilk olarak 1800'lü yıllarda Jean Jacques Ebelmen tarafından hazırlanan $SiCl_4$ ve alkol karışımının havaya maruz kaldığında jelleşmesi sonucu keşfedilmiştir. 1930'lu yıllarda Geffcken ve Bergen, Sol-Jel prosesiyle tek katlı oksit kaplamalar hazırlayarak, alkoksitlerin oksit filmlerinin hazırlanabileceğini göstermişlerdir. 1930'lu yıllardan beri yaygın olarak çalışılmaya başlanan sol jel yönteminin ilk patenti 1930 yılında Almanya tarafından alınmıştır. 1943 yılında Jenaer Glas Werk sol-jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapmıştır. Schroeder ise, tek

ve karışık oksit tabakalar kullanarak ince film tekniğini geliştirmiş ve ilk ürün 1953 yılında ortaya çıkmıştır. 1970'li yıllarda oda şartlarında cam oluşumu başarıldığından ilgiyi yeniden üzerine çekmiş, 1971'de Dislich tarafından çok bileşenli camların üretiminin ardından araştırma sayısında patlama olmuştur.

Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir [59].

Sol-Jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır [60]. Farklı kompozisyonlarla olabilen, istenen şekil ve özelliklerde kaplamaların yapılmasını sağlayan bu yöntem; korozyona karşı metal yüzeylerin korunmasına, seramik, cam ve polimer yüzeylerin kaplanmasına ve böylelikle bu malzemeler için yeni kullanım alanlarının doğmasına neden olmaktadır [2].

Sol-Jel prosesi ile cam ya da seramik malzemeleri çok değişik şekillerde üretmek veya kaplamak mümkündür. Sol-Jel yöntemi ile üretilen malzemelerin film, fiber, toz, kompozit ve gözenekli ortamlar şeklinde birçok potansiyel uygulamaları vardır. Sol-Jel prosesinin en geniş uygulama alanı olan filmler ve kaplamalardır.

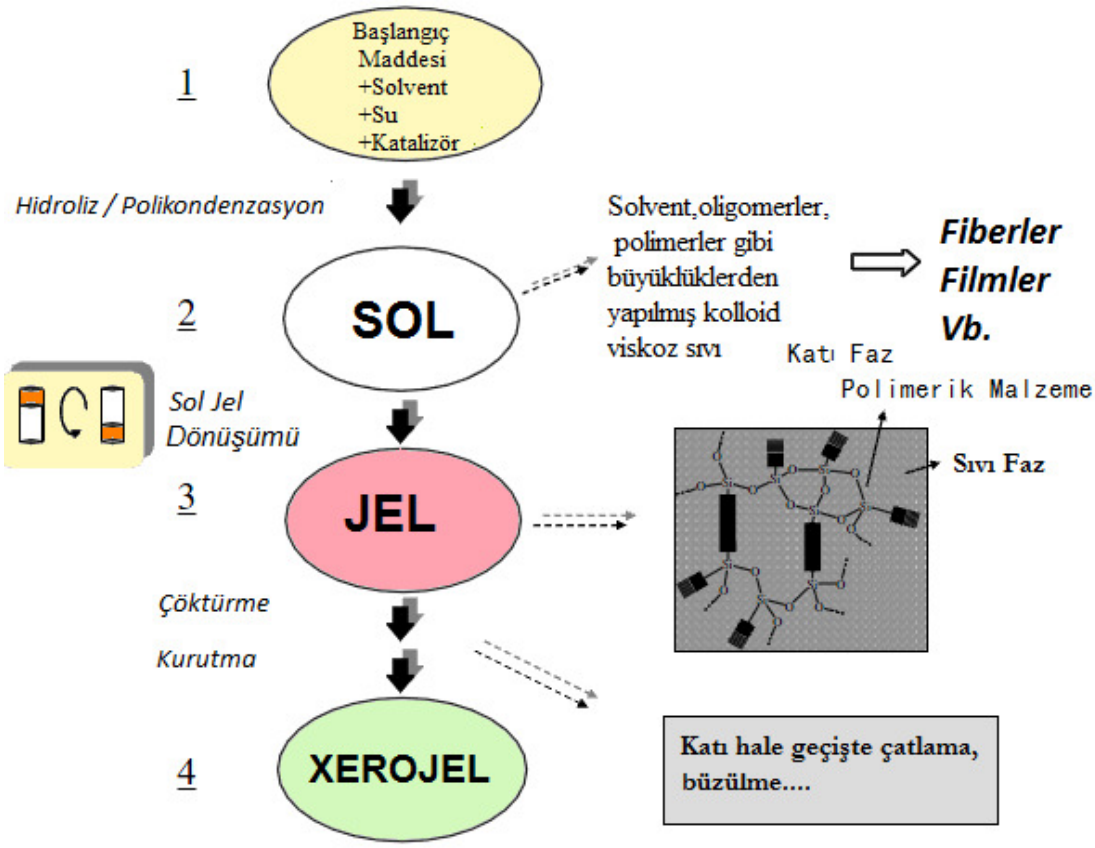
II.4.1. Sol Jel Yönteminin Genel Özellikleri

Geleneksel yöntemlerle, cam seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemler sonucunda oluşturulur. Bu işlemler sırasında sıcaklık 1500 ºC – 1600 ºC'ye kadar çıkabilir. Bu sıcaklık çalışmaları zorlaştırır ve taşıyıcıya zarar verebilir. Daha kolay ince film oluşturabilmek için birçok kimyasal yöntem geliştirilmiştir ve araştırmalara devam edilmektedir.Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için sol-jel yöntemi adı altında toplanmıştır [60].

Sol-jel araştırmaları oksit jellere dayanmaktadır. Bu proseste bir veya birkaç bileşenin "sol" yapıcı özelliğe sahip olması gerekir. Genellikle sol-jel metodunda metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler ve çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak için çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılmaktadır [62].

Sol-Jel prosesi, kaplanacak malzeme için, kaynak bileşikleri içeren bir çözeltinin hazırlanmasını kapsar. Polimerlerin veya ince kolloidal partiküllerin oluşması sonucunda sol ve daha sonraki reaksiyonlar ile jel oluşur. Düşük

sıcaklıklarda sol' ün jel' e dönüşmesi neticesinde kaplama, cam fiber vb. ürünler elde edilebilmektedir. Genellikle elde edilecek malzeme, şekillendirilmiş jel'in yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilir [61]. Sol jel prosesinin polikondenzasyon, jelleşme, çöktürme ve kurutma aşamaları sırası ile Şekil. II.29'da gösterilmiştir. Şekil. II.29'u detaylı şekilde açıklamak gerekirse:



Şekil II.29 Sol Jel Mekanizması [61]

Başlangıç Maddesi, Su ve Çözücüler: Farklı metotlarla elde edilebilen inorganik sol ve jeller, bir sıvı ortamda çözünebilen kimyasal reaktanlardan direkt olarak sentez edilebilir. İnorganik sol veya jeldeki bulunan M katyonunu içeren kimyasal reaktan, kimyasal başlangıç maddesi olarak adlandırılır [63]. İnorganik metal tuzları veya metal alkoksit gibi metal organik bileşikler sol hazırlamak için kullanılan başlangıç malzemeleridir.

Sol Jel yönteminde su ya da organik çözücünün seçimi, başlangıç maddesine bağlıdır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen seramiklerde, özellikle oksitlerde, su başlangıç maddelerini dönüştürmek için ana reaktant olarak bulunur [63].

Sol-jel prosesinde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir.

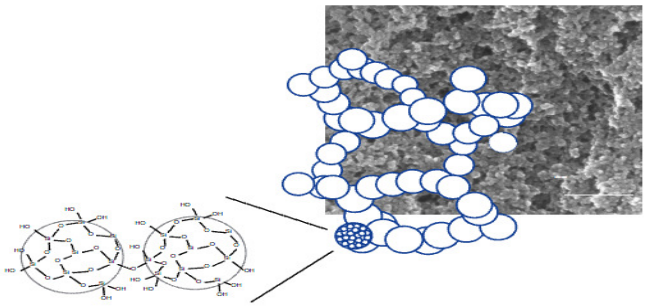
Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır.

Sol jel prosesinde bir veya birkaç bileşenin "sol" yapıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir. Genellikle inorganik metal tuzları veya metal alkoksit gibi metal organik bileşikler 'sol' hazırlamak için kullanılan başlangıç malzemeleridir.

Jel, Moleküler arası Van DerWalls ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır [64].

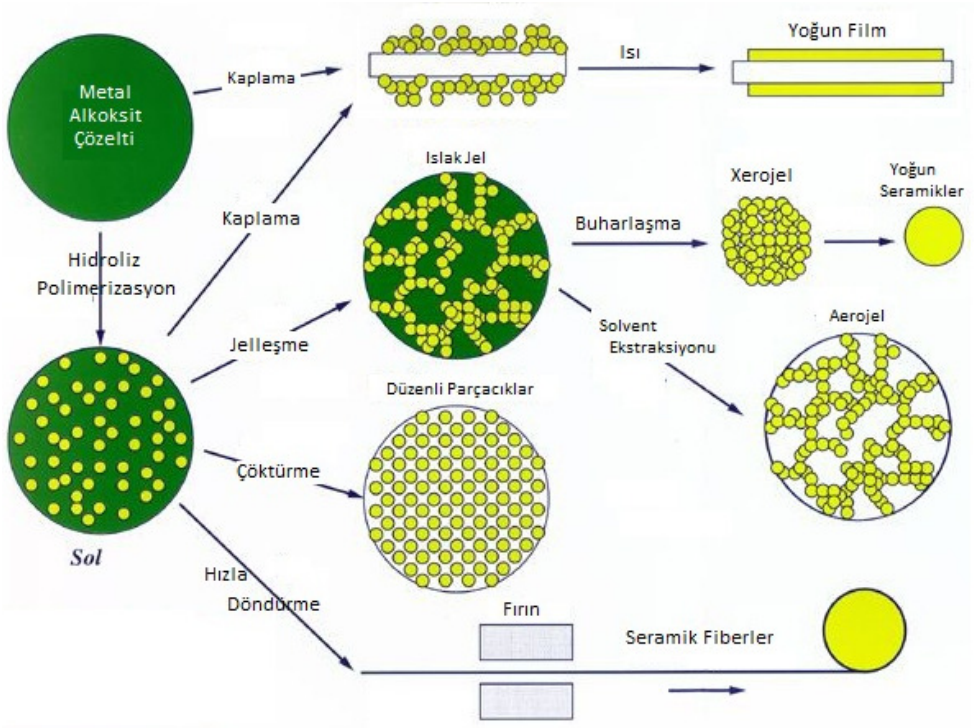
Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel işleminde sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapıları oluşur.

Xerojel; Jel oluşumunun en önemli adımı, elde edilen jelin çatlak yapı oluşturmasına imkân vermeden kurutulmalıdır. Kurutmada jel büzülür ve meydana gelen katı yüksek miktarda gözenekli bir yapı meydana getirir ve xerojel oluşur.



Şekil II.30 Silika Aerojel Şematik Yapısı ve SEM Görüntüsü [Ölçek = 200 nm] [67]

Sol Jel prosesinde; başlangıç maddesinin hidroliz ve polikondenjasyonuyla sol, sol'ün kalıba dökülüp jelleşmesi ile ıslak jel elde edilir. Jellerin çöktürülmesiyle düzenli parçacıklar, hızlı döndürmesi ve fırınlanmasıyla seramik fiberler, jellerin kurutulmasıyla katı halde elde edilen xerojellerden üstün özelliklere sahip yoğun filmler ve yoğun seramikler, ıslak jelin sıvı bileşeninin gazla yer değiştirmesiyle düşük yoğunluklu ve gözenekli bir katı olan aerojeller elde edilir. Şekil.II.30'da Silika aerojel şematik yapısı ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüsü, Şekil.II.31'de Sol-Jel türevli ürünlerin şematik görüntüsü görülmektedir.



Şekil II.31 Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü [65]

Sol-jel prosesinin kuşkusuz uygulama alanları sayılamayacak kadar çoktur. Sahip olduğu birçok avantaj sayesinde günümüzde birçok alanda rahatça kullanılmaktadır. Plastik ve porselen gibi malzemelerin kimyasal dayanıklılığının, nem direncinin, yüzey sertliği ve mukavemetin arttırılması, CO ve O_2 geçirgenliğinin azaltılması, metal malzemelerin korozyona karşı direncinin arttırılması, tarihi eserlerde zamanla oluşabilecek aşınma, korozyon ve yıpranmalara karşı direncinin arttırılması, camların mukavemetini arttırmak ve buğu oluşumunu engellemek gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Yapılan yeni araştırmalara göre sol-jel yöntemi ile kumaşlara su, kir, yağ iticilik, antimikrobiyallik, UV koruyuculuk ve benzeri çok fonksiyonel özellikler kazandırılarak kumaşların kullanım performansı artırılabilecektir [66].

Sol-jel prosesinin en çok kullanıldığı alanlardan birisi de kaplamacılıktır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarf edildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir.

II.4.2. Sol-Jel Sistemleri

Sol veya Jel yapıcıların elde edilmesi için başlıca iki sistem vardır: İlk sistem Kolloidal jellerin, ikincisi de Polimerik jellerin oluşturduğu sistemlerdir.

II.4.2.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Kolloidal jellerin oluşumu, kolloidal boyuttaki kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin (Sol) hazırlanması esasına dayanır. Bu sistemde amaç, sulu bir çözücü içerisine metal bileşiklerini, kendi başlangıç birimlerine disperse etmektir. Kolloidal dispersiyon yapmak için kullanılan partiküller, metal alkoksitleri kullanarak Sol-Jel tekniğiyle hazırlanabilirler. "Sol" adı verilen bu disperse edilmiş faz sonradan destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüşür. Jelleşme esnasında ortam tamamen viskoz olur ve yapışık bir partikül ağıyla katılaştırılır [68].

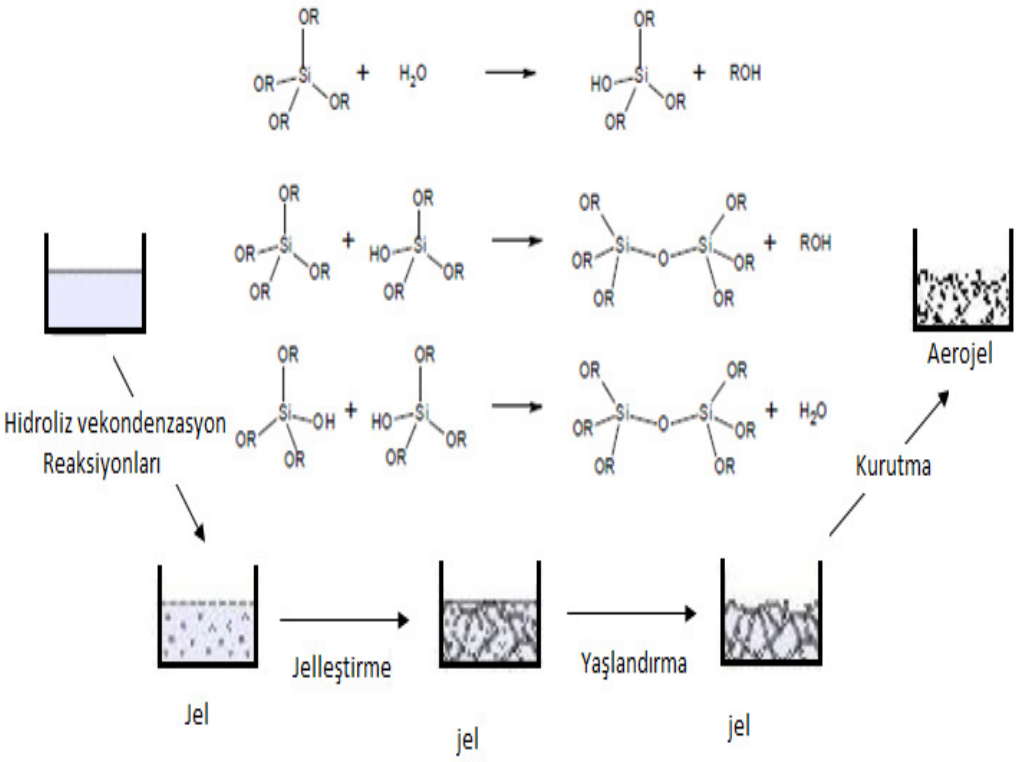
Aynı element için çözünürlük pH'a bağlıdır. Bu maddeler de, sol'den jele geçiş belirli konsantrasyon ve pH değerlerinde tersinir olabilmektedir [58].

Kolloidal olarak kullanılan partiküller 5.10^{-7} m ve daha altındaki boyutlara sahip partiküllerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

II.4.2.2. Polimerik Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Polimerik jeller, metal alkoksitlerden elde edilir. Bu sistem metalik veya metalik olamayan alkoksitlerin veya çeşitli alkoksit veya metal-organik bileşiklerin, genellikle alkol veya hekzan çözeltisinde, Hidroliz ve polikondensasyon sonucu polimerize bir yapıya dönüşmesine dayanır [58].

Metal alkoksitler su ile kolayca reaksiyona girmektedir. En çok kullanılan alkoksitler tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlardır. Bununla birlikte aluminate, titanate, borate TEOS ile kullanılan diğer alkoksitlerdendir [69].



Şekil II.32 Silisyum Alkoksit Monomerlerinin Sentezinden Silika Jellerin Elde Edilişi

Genellikle sol-jel işleminde önemli üç reaksiyon vardır. Bunlar; hidroliz, alkol ve su kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkânı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya bazik (örn. NH_3) katalizin varlığında dört fonksiyonlu silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller elde edilir [59] (Şekil II.32).

Hidroliz Reaksiyonu ; Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir.

$$\equiv Si - OR + H_2O \leftrightarrow \equiv Si - OH + ROH \qquad \text{(Hidroliz)}$$

Alkol Kondensayon Reaksiyonu; Silan gruplarının kondenzasyonuyla silokzan (Si-O-Si) bağlarının oluşumu ve alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkoliz tepkimesidir.

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + ROH \qquad \text{(Alkol kondenzasyonu)}$$

Su Kondenzasyon Reaksiyonu ; Silan gruplarının kondenzasyonuyla silokzan (Si-O-Si) bağlarının oluşumu su veren ileri tepkime ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \qquad \text{(Su Kondenzasyonu)}$$

II.4.3. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Metal Alkoksitler: Sol jel prosesinde sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Metal alkoksitler $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir. Bu bileşende M metalik kısmı, R CH_3 (metil), C_2H_5(etil) , C_3H_7(propil) veya C_4H_9 (bütil) gibi alkil grubunu, n; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksitler kolaylıkla su ile reaksiyona girmeleri sebebiyle en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir.

Katalizörler: Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal veya fiziksel yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir.

Asitik ve bazik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

1-Asitik Katalizörler;

a) İnorganik Asit: Minerallerden ve metal olmayan maddelerden yapılan asitlere, inorganik asitler adı verilir. nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit (HF) kullanılmaktadır.

b) Organik Asit : Organik asitler yapıları karbon iskeletine dayalı asitlerdir. Sol jel yönteminde Asetik asit (CH_3COOH) kullanılmaktadır.

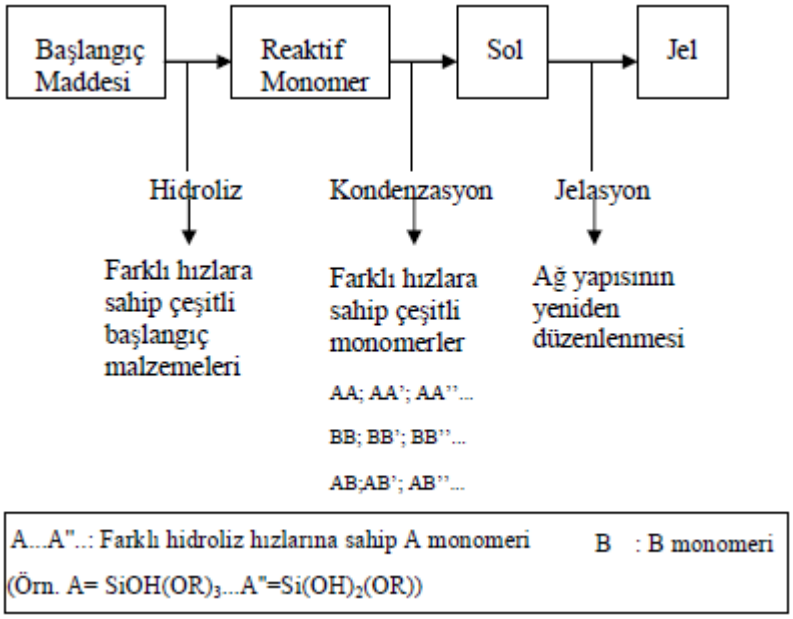
2- Bazik Katalizörler: Amonyum'dur.

Alkoller: Bir alkil (R) yada başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere denir. Genel yapıları $C_nH_{2n+1}OH$ şeklindedir. Alkoller metal alkoksit'i çözmek için kullanılırlar. CH_3OH metil alkol (metanol), C_2H_5OH etil alkol (etanol), C_3H_7OH propil alkol (propanol), C_4H_9OH butil alkol (butanol) gibi. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler.

II.4.4. Sol-Jel Oluşumu

Sol jel prosesinin hazırlanması hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile gerçekleşir.

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Hidroliz şartlarına göre OH ve OR'nin göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasındaki ayrışma, tepkime ortamı, kataliz türü, tepkime uzunluğu ve sıcaklık gibi parametreler metal alkoksitlerin hidrolitik polikondenzasyonunu etkiler [59].



Şekil II.33 Hidroliz, Kondenzasyon ve Hız Arasındaki Bağıntılar[59]

II.4.4.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Hidroliz/polikondensasyon mekanizması;

Metal atomuna bir hidroksil (OH)iyonunun bağlanmasıyla oluşan tepkime hidroliz tepkimesidir. Hidroliz ve polikondensasyon mekanizmalarında M(OR) metal alkoksiti (Al, Zr, Ti ya da Si, P …) ,R Alkil grubu (CH_3, C_2H_5, C_3H_7 …) göstermektedir.

Metal alkoksitler; su ile kolayca tepkimeye girmektedirler. Hidroliz tepkimesi su ve katalizör miktarına bağlı olarak alkoksit grup (OR) ile hidroksil grubu (OH) yer değiştirene kadar reaksiyon devam etmektedir. Tepkimede ROH alkol grubu bileşiğidir.

Hidroliz tepkimesi:

$$M(OR)_4 + H_2O \longrightarrow HO-M(OR)_3 + ROH$$

İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar ve eğer bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa aşağıdaki şekilde reaksiyonlar gerçekleşir.

Su veren kondenzasyon tepkimesi:

$$(OR)_3M-OR + HO-M(OR)_3 \longrightarrow (OR)_3-M-(OR)_3 + H_2O$$

Alkol veren kondenzasyon tepkimesi:

$$(OR)_3M-OR + HO-M(OR)_3 \longrightarrow (OR)_3-M-(OR)_3 + ROH$$

Reaksiyon sonunda $(OR)_3$ –M- $(OR)_3$ bağları oluşur, alkol ve su gibi küçük moleküller ortaya çıkar.

II.4.4.2. Jelleşme

Jel; sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı ağ yapılarının oluşmasıdır. Jeli oluşturan moleküller birbirlerine kuvvetli veya zayıf bağlarla bağlanmış olup aralarında sıvı fazın olduğu dokular oluşturmaktadır. Şekil.II.34'de Silisyum jel iskelet yapısı görülmektedir.



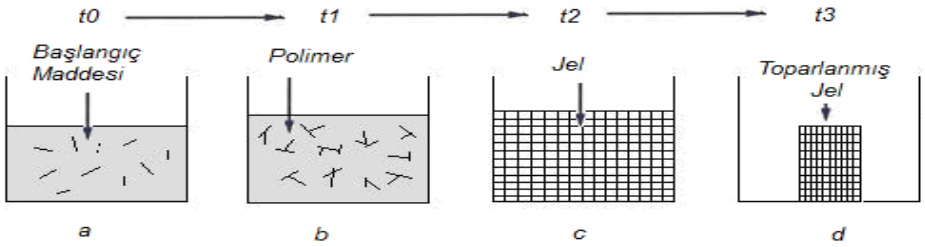
Şekil II.34 Silisyum Jel İskelet Yapısı ve Xerojel [62]

Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının oluşması ile gerçekleşmektedir. Jelleşme olayı, kolloidal taneciklerin şekilleriyle yakından ilgilidir.

Çözeltideki polimerler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının oluşmasıyla birbirlerine bağlanırlar ve bütün çözeltiyi kaplayana kadar geniş demetler halinde

birbirlerine bağlanmaya devam ederler. Sol jele tamamen dönüşerek çözeltinin vizkozitesinde ani bir artış meydana gelir. Bütün sollar jel olmayabilir. Jel için önemli olan kriter en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulma işlemin gerçekleşmiş olmasıdır.

Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır Hidroliz ve yoğunlaşma hızını kontrol ederek iyi bir jel elde edilir. Ayrıca su/alkoksit oranı iyi bir jel elde etmek için büyük önem taşımaktadır. Çözücünün seçimi reaksiyonunun tam olarak gerçekleşmesi açısından, pH değerleri ve ortamın sıcaklığı da jelleşme noktasının tespitinde önemli rol oynamaktadır. [70].



a: Başlangıç Maddesi +solvent +su + Katalizör
b: Sol yapı
c: Jel yapı
d:Kurutulduktan sonraki toparlanmış jel yapı

Şekil II.35 SiO_2 Jel Oluşumu Esnasındaki Hacim Değişimi [62]

Jel oluşumunun en önemli adımlarından biride jelin çatlak oluşumuna izin vermeden kurumasını sağlamaktır. Jellerde kurutma işlemi içerisinde bulunan çözücünün (alkol, su) fazlalığının giderilme işlemidir. Kurutma sırasında jel büzüşür ve ortaya çıkan yapı yüksek miktarda gözenekli katı xerojel yapıdır. Kurutma hızı parça boyutuna bağlıdır.

Jeldeki hacim değişimi buharlaştırılan çözücünün hacmine eşittir. Jel yapısı esnek bir yapıya sahiptir. Bütün gözenekler çözücü ile doludur ve sıvı-hava ara kuvvetleri yoktur. Kurutma işlemi ile jel yapısı esnekliğini kaybeder ve sıvının uzaklaştırılması ile ara kuvvetler ve gerilimler oluşur [71]. Şekil.II.35'de SiO_2 jel oluşumu esnasındaki hacim değişimi görülmektedir.

II.4.5. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplamalarında sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol jel yöntemi ile metal, plastik, cam ve seramik gibi altlıklara yapılan kaplamayla yüzey özellikleri iyileştirilerek altlığın zayıf kalan özellikleri kuvvetlendirilebilir.

Ayrıca optik, elektronik, mekanik ve kimyasal yeni üstün özellikler kazandırılabilinir.

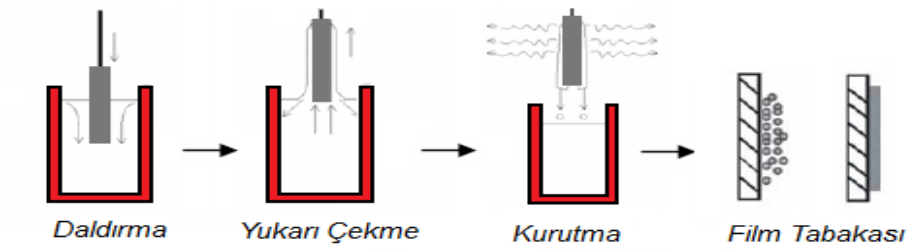
Kaplama prosesinin temeli alkollü çözelti içerisindeki metal birleşiklerinin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucu oksitlerine dönüşmesine dayanmaktadır. Kaplanacak olan cam, seramik, metal veya plastik altlıkların sol jel çözeltiyle iyi bir şekilde ıslatılması kaplama kalitesi açısından çok önemlidir. Ayrıca oluşan reaksiyonlar sonucu elde edilen çözeltinin kristallenme hızı reaksiyon hızından düşük olmalıdır. Eğer reaksiyon hızı çözeltinin kristallenme hızından yüksek olursa daha kaliteli ve şeffaf bir kaplama elde edilmiş olur. Bu yüzden hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonlarında alkoksit karışımları tercih edilmektedir.

Hidroliz reaksiyonu için gerekli olan su miktarı istenen hidroliz hızına bağlı olarak daha önceden kaplama çözeltisine ilave edilir. Bu çözeltilerde reaksiyonlar sürekli olduğundan su ilavesi çözelti ömrünü azaltır. Kaplama çözeltisi su ilave edilmeden bir kaç ay aktif olarak muhafaza edilebilir. Su ilave edilmediği durumda film oluşumu sırasında çözücü buharlaşırken su buharı reaksiyon ortamına diffüzlenir ve hidrolizi devam ettirir [64].

Sol-jel yöntemiyle yapılan kaplamalar, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine boya sektöründe de yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme, döndürme, akıtma, yerleştirme, elektroforez, termoforez vb. kaplama teknikleriyle kaplanabilmektedir. Sol-jel yöntemi kimyasal bir proses olup genelde daldırma, döndürme ve püskürtme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

II.4.5.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama

Daldırma yöntemiyle kaplama, homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemidir. Daldırma yöntemiyle kaplama işlemi daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma gibi 5 ana safhadan oluşmaktadır. (Şekil. II.36).



Şekil II.36 Daldırma Yöntemiyle Kaplama

Daldırma yöntemi, uygun koşullar altında altlık malzemenin çözelti içerisine daldırılması ve belirli bir hızla geri çekilmesinden oluşmaktadır. Çözelti içerisine daldırılan altlık kendisine tutulan sıvı filmle birlikte geri çekilir ve fazla olan çözelti, çözelti kabına geri akar. Çekme sırasında çözelti içerisinde ki çözücü buharlaşır. Ayrıca çözelti içerisinden çıkarılan altlık üzerindeki kaplama, altlığın çekişi boyunca sabit kalınlığa ulaşmaktadır. Elde edilecek olan kaplamanın kalınlığı geri çekilme hızına, katı içeriğine ve sıvının viskozitesine bağlı olarak değişmektedir. Altlık üzerine kaplanmış olan sıvı film tepkimelerle jel oluşturmaya başlar. Daha sonra uygun olarak seçilecek ısıl işlem ile altlık ile kaplama arasında önceden başlayan tepkimeler devam eder.

Çekme hızı, çözeltinin katı içeriği ve viskozitesinin uygun bir şekilde ayarlanması ile kaplama kalınlığı kontrol edilebilmektedir. Bu yöntem kullanılarak tek bir işlemle numunenin her iki yüzeyi de kaplanmaktadır [72].

Avantajları:

- Bir işlemle iki tarafın kaplanabilmesi,
- Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilir. Uygun viskozite seçimiyle kaplama kalınlığı 20 nm'den 50 μm'e kadar sağlanabilmektedir.
- Çevre koşullarına karşı dirençli kaplamalar elde edilir.
- Farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesidir
- İyi homojenliğe sahip kaplamalar elde edilir.

Dezavantajları:

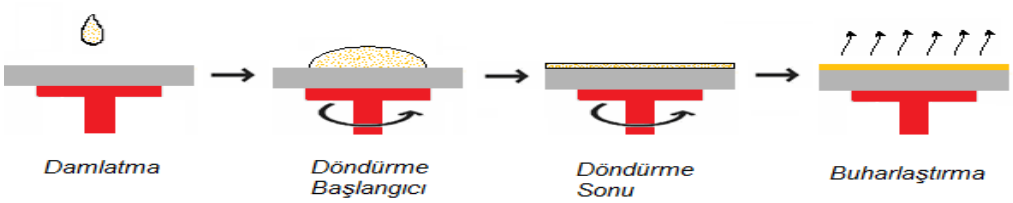
- Geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulur.
- Kaplama esnasında fazla miktarda çözeltiye ihtiyaç duyulur.
- Kübik veya prizma gibi şekilli yüzeylerin kaplanmasına elverişli değildir.

Daldırma ile kaplama yöntemi, güneş enerjisi kontrol sistemlerinde, çelik saçların galvaniz kaplanmasında, manyetik bantların kaplanmasında, dielektrik aynalarında, otomobil kasalarının koruyucu kaplamalarında ve camların yansıma önleyici ya da kızıl ötesi kontrol film ile kaplanması gibi pek çok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır.

II.4.5.2. Döndürme ile Kaplama

Döndürme ile film kaplama işlemi; kaplama, döndürme, döndürme sonu ve buharlaşma olarak 4 aşamadan oluşmaktadır. Döndürme kaplama ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Bu yöntem, numune kaplama alanına dik bir eksen etrafında döndürülürken çözeltinin yüzeyin ortasına damlatılması ve çözeltinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle altlığın ortasından kenarlarına yayılması esasına dayanmaktadır (Şekil.II.37).



Şekil II.37 Döndürme ile Kaplama İşlemi

Kaplamanın yüksek hızla döndürmesi fazla çözücünün uzaklaşmasını ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasını sağlar. Son olarak kurutma işlemi buharlaştırma ve jelleştirme yapılarak kaplama işlemi tamamlanır. Kaplama kalınlığı birkaç 100 nm'den 10 μm'ye kadar çeşitlilik gösterebilmektedir.

Döndürme yöntemiyle kaplama mikro elektronik, optik lensler ve gözlük camların kaplamasında kullanılmaktadır.

II.4.5.3. Püskürtme Yöntemiyle Kaplama

Bu teknikle el tabancası veya sabit püskürtme sistemleri ile düzgün olmayan yüzeyler kolaylıkla kaplanabilmektedir. Altlık üzerine püskürtülen sıvı damlaları yüksek reaktiviteleri nedeniyle yüzeyde bir film tabakası oluşturur. Son olarak yapılan buharlaştırma işlemi ile çözücü, çözelti içerisinden uzaklaştırılır ve uygun ısıl işlemlerle reaksiyon gerçekleştirilerek kaplama elde edilir. Kaplamanın kalınlığı, kullanılan tabancanın ağız büyüklüğü, çözelti viskozitesi, atış hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir.

Avantajları:

- Yapılacak kaplama kadar çözelti hazırlanmaktadır.
- Daldırma işlemine göre daha hızlı gerçekleşmektedir.
- Karmaşık şekiller kolayca kaplanabilir.

– Yüksek üretim hızına sahiptir.

– Düşük maliyet ve ucuz donanım maliyetine sahiptir.

Dezavantajları:

– Kaplama verimi %50 civarındadır ve homojen bir kaplama elde etmek için püskürtme şartlarının sağlanması zordur.

– Kalınlığın her zaman her yerde aynı olamayabilir.

Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler için kullanılmaktadır. Preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanmasında kullanılmaktadır.

II.4.6. Sol-Jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan birçok avantajının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

Avantajları:

– Sol-jel kaplama işleminde saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır.

– Sol-jel düşük sıcaklıkta yapılan bir prosestir. Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Birçok malzemede olduğu gibi özelikle camların ve optik cihazların kaplanması bu yöntemle mümkündür.

– Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını kolaylaştırmaktadır.

– Organik çözücüler kullanılabilmektedir [73].

– Büyük yada küçük yüzeylerin kaplanması daha kolay bir şekilde yapılabilmektedir.

– Sol-jel yöntemi ile düşük kırma indisine sahip kaplamalar yapılır. Yapılan kaplamada altlık malzemesinin her yerinde kaplamanın kalınlığı aynıdır. Elde edilen film saf ve homojendir.

–Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir [73].

– Kaplama yapabilmek için gerekli aletler ve makineler kolay bulunabilecek basitliktedir. Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.

– Enerji tasarrufu sağlar. Hava kirliliğine sebep olmaz.

Dezavantajları:

– Sol jel proses süresi uzunlundur ve çok aşamalı bir yöntemdir. Sol'u jelleşme sürecince sabit viskozitede tutmak zordur.

– Yapılan işlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.

– Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi kalır.

– Sol jel işleminin yapıldığı ortamda bulunan kalıntılar çözelti içerisine karışabilir ve ayrışması zordur.

– Çözeltinin ömrü kısadır. Çözeltinin kristallenme hızı reaksiyon hızından düşük olmalıdır.

– Kurutma ve ısıl işlemler aşamasında jelin büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir.

– Kullanılan bazı maddeler sağlığa zararlı olabilir.

II.4.7. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları

Sol jel prosesi sahip olduğu üstün özellikleri sayesinde birçok alanda tercih edilmektedir. Sol-jel yöntemiyle, çizilmeye ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar, elektronik amaçlı kaplamalar, optik amaçlı kaplamalar, yansıtıcı kaplamalar, yapışmayı arttırıcı kaplamalar, renkli kaplamalar ve mukavemeti arttırıcı koruyucu kaplamalar yapılmaktadır.

Uzun yıllardır Sol-jel kaplama yöntemi ile camlar kaplanmış ve incelenmiştir. Fakat genelde bu araştırmalar, camın optik özelliklerinin geliştirilmesi yönünde olmuştur. Son 10-15 yıldır bu yöntemle camlarda mukavemet arttırıcı çalışmalar yapılmıştır. Mukavemet arttırma çalışmalarının amacı daha hafif ürün elde etmek, aynı zamanda mukavemette bir düşüşün olmamasını sağlamaktır [68].

İleri teknoloji seramiklerin bir bölümü de sol jel yöntemiyle üretilmektedir. Çünkü modern seramiklerin üretiminde seramik tozlarının özellikleri seramik üretiminin en önemli faktörüdür ve bu yüzden çok ince ve homojen tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Sol jel yöntemiyle istenilen nitelikler karşılanarak modern seramikler üretilebilmektedir.

Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf, yoğun kompozitler elde edebilmek mümkündür. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahiptirler. Organik boyalar, bu özel optik özelliklere sahip kompozitler elde edilirken, jel çözeltileri içinde disperse edilmektedirler. Bu yeni kompozitler optik data bankalarının, renkli lazerlerin yapımında, foto iletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar [73].

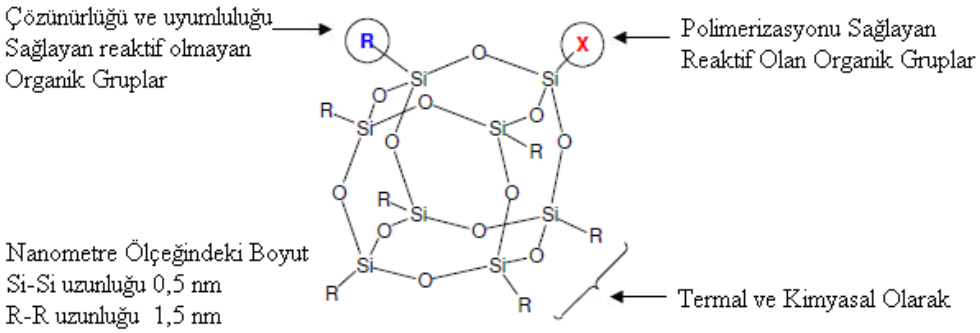
Endüstride birçok alan da tercih edilen sol-jel prosesinin en geniş uygulama alanı filmler ve kaplamalardır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarf edildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Uygulama alanlarından bazıları şöyledir: *Otomobil endüstrisinde*; dikiz aynaları için reflektif kaplamalar, çizilmeye karşı koruma ve mukavemet arttırıcı kaplamalar, *gözlük sektöründe;* gözlük camının güneşten korunması, fotokromik camlar, lenslerin üretimi, *elektrik ve elektronik sektöründe;* kamera lensleri, kamera aynaları, filtreler, tv kameraları, fırın camları için ısı reflektif kaplamalar ve *inşaat sektöründe*; binalar için antireflektif veya reflektif kaplamalar, mukavemet arttırıcı kaplamalar yapılmaktadır.

II.5. HİBRİT KAPLAMALAR

Yüksek performanslı yüzey kaplamaları tasarlamak için, kaplama formülasyonları sayısız polimerler arasından seçilmek zorundadır. Polimer uygulanacağı yüzeye, yüzeyden yapışarak, malzemenin içerisinden de kaynaşarak kaplama yüzeyini tutar. Uygun polimer seçimi kaplamanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, yanı sıra koruyucu özelliklerini belirleyen en önemli faktör olabilmektedir. İstenen özelliklerin eklenmesinin yanı sıra, her bir polimer malzemenin sahip olduğu zayıf yanları da vardır. Polimer üreticileri, malzemenin bu zayıf yanlarını telafi ederken, daha yüksek performans sınıfı oluşturması için sinerjik bir şekilde başka bir polimer türün avantajlarını birleştirerek hibrit polimer teknolojisini geliştirmiştir [74].

Hibrit malzemeleri organik veya inorganik bileşenlerden en azından birinin nanometrenin onda biri büyüklüğünde olduğu organik-inorganik bir sistem olarak tanımlayabiliriz. Yani bu tür malzemeler içerisinde organik türevli malzemeler ile inorganik moleküller kovalent yada birbirlerini tutacak kadar kuvvetli hidrojen bağları ile bir arada tutulmaktadır. Çoğunlukla bu etkileşim ile her iki malzemenin

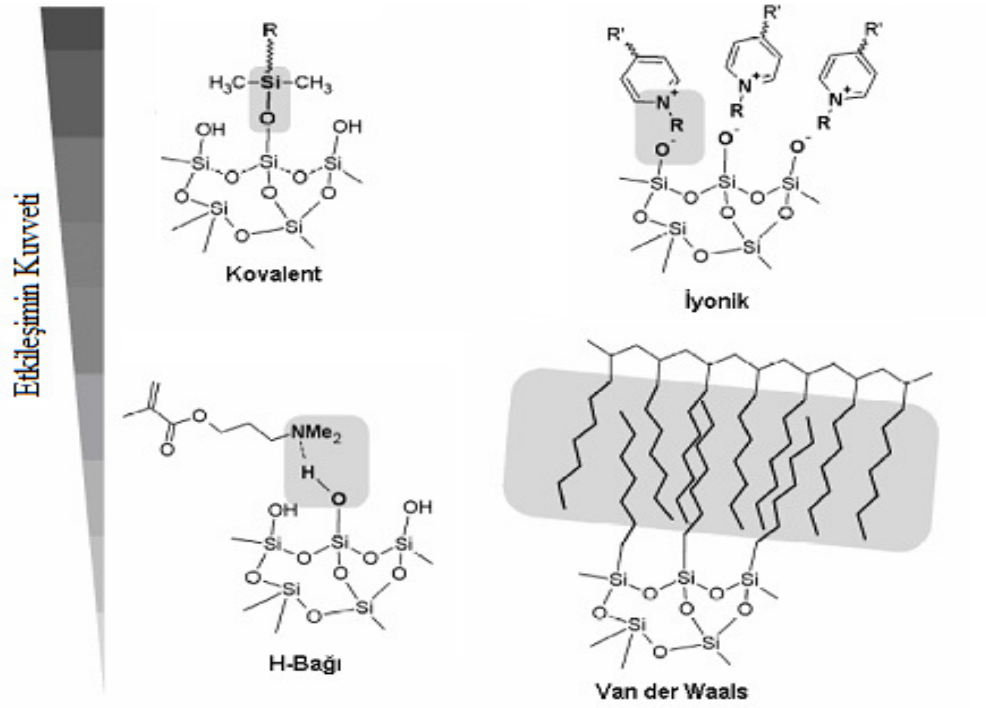
özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip yeni bir malzeme elde edilir. Bu nedenle bu yeni malzemeye hibrit adı verilmiştir [75].



Şekil II.38 Polimer Parçalarının ve Yumaklarının Moleküler Seviyede Güçlendirilmesiyle Oluşan 3 Boyutlu Yapılar [73]

Hibrit plastikler (Şekil.II.38), kolayca erimeyen ve yanmayan ve plastiklere göre kırılması daha zor olan yüksek performanslı plastiklerdir [76].

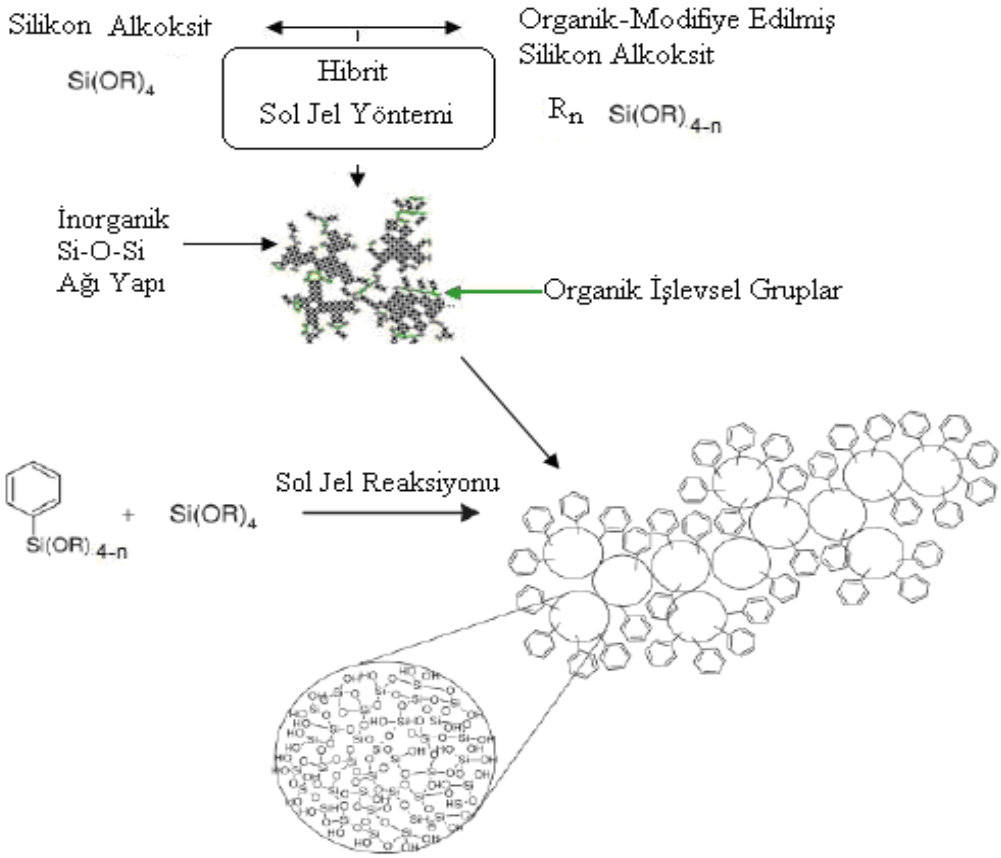
Hibrit malzeme, moleküler ölçekte iki ayrı grupların karışımlarını içeren bir malzemedir. Genellikle bu bileşiklerden biri inorganik diğeri ise organik yapıdadır. Hibrit malzemeler iki gruba ayrılır. 1. grup hibrit malzemeler Van der Waals, hidrojen bağı veya zayıf elektrostatik etkileşimler gibi iki faz arasında zayıf etkileşim gösterenler. 2. grup hibrit malzemeler ise bileşenler arasında güçlü kimyasal etkileşimler gösterenlerdir. Şekil.II.39'de hibrit malzemelere uygulanan etkileşimler ve kuvvetleri gösterilmiştir [77].



Şekil II.39 Hibrid Malzemelere Uygulanan Etkileşimler ve Kuvvetleri [77]

Tarihsel olarak, sol-jel sürecinin geliştirilmesi inorganik organik bileşiklerin birleşmesiyle başlamıştır. Sol-jel işlemi, organik-inorganik hibrit malzemelerin hazırlanması için en iyi bilinen tekniktir [78]. Organik gruplar çapraz bağlı sol-jel ağ yapısı içerisine konularak hibrit sol-jel malzemeler elde edilebilir. Bu tür malzemelerin elde edilmesi için birçok yöntem uygulanmaktadır [76,79].

1. grup modifiye edilmiş hibrit malzemelerde inorganik ağ yapı klasik sol jel tepkimesiyle, organik kısım R ise tepkime olmadan sadece malzemeye organik fonksiyonellik katarak hibrit oluşturur. Bu yöntemde seramik yapı ile organik yapı arasında kovalent bağ yoktur.

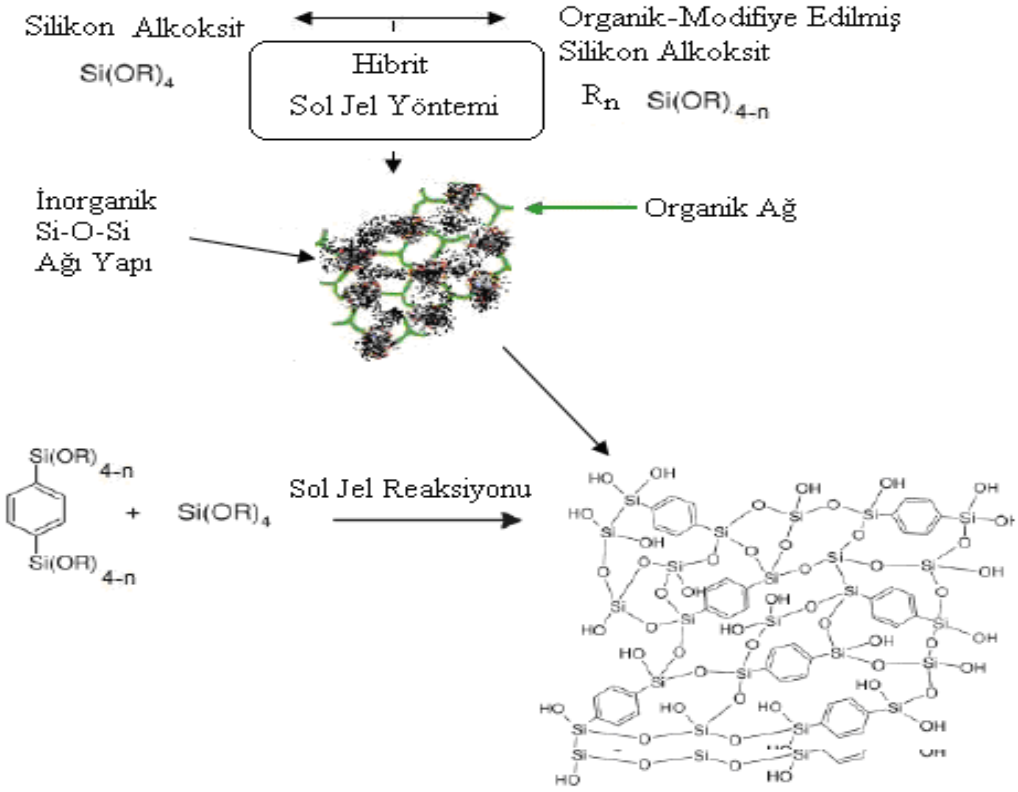


Şekil II.40 1.Grup Hibrit Sol-jel Reaksiyonu ve Şeması (Ağ yapı modife ediciler) [77]

Şekil II.40'da gösterildiği gibi oksit camların sahip olduğu gözenekli yapıdan dolayı organik gruplar bu boşluklara dolarak ağ yapı modife edici hibrit malzemeyi meydana getirirler.

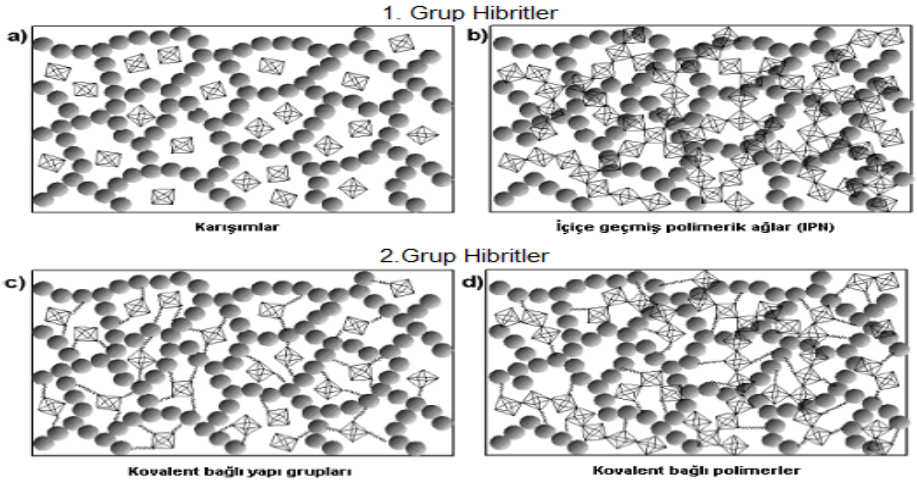
1.grup ağ yapı oluşturulmuş hibrit malzemeler, organik malzeme sol-jel tepkimesinde jelleşmeden önce sıvı olarak ilave edilir ve inorganik ağ yapının jelleşmesi ile organik grup bu ağ yapı içerisinde sıkışıp kalarak ve üç boyutlu bir ağ

yapı meydana getirir. Bu yöntemle yapılan hibritlerde organik malzeme ile iki faz arasında kovalent bağ gerçekleşmez. (Şekil.II.41)



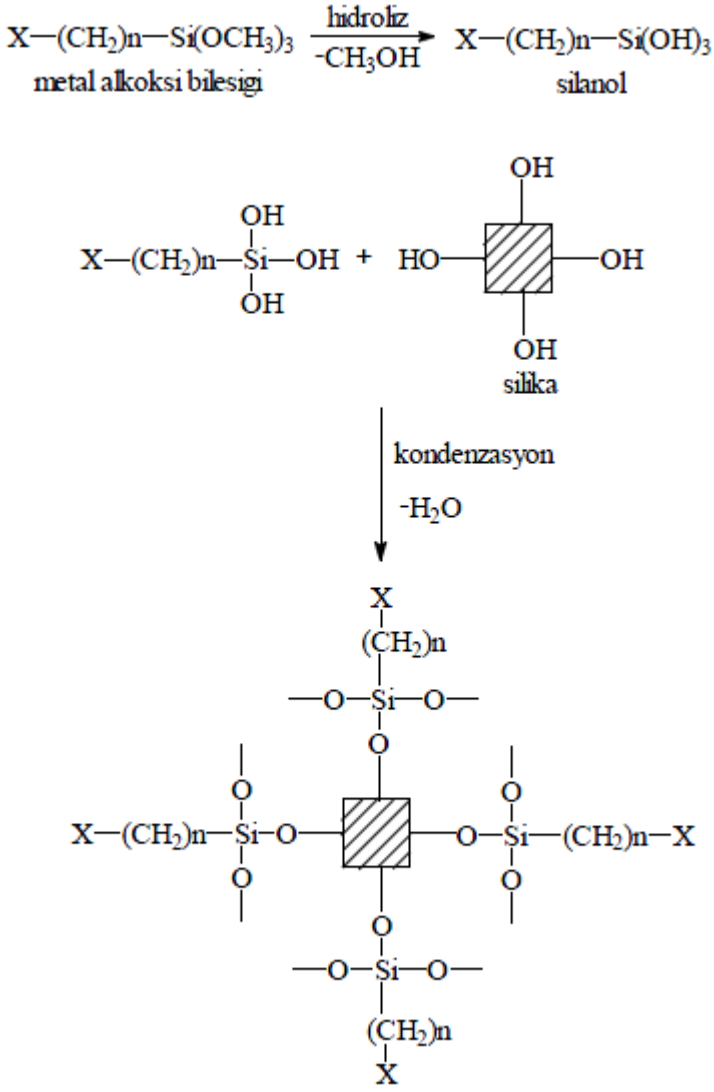
Şekil II.41 1. Grup Hibrit Sol-Jel Reaksiyonu ve Şeması (Ağ yapı oluşturucular) [77]

2. grup hibrit malzemeler ise, hibrit sol-jel malzemeler hazırlanırken işlevsel organik gruplar doğrudan inorganik ağ yapı içerisine katılırlar. Bu yöntemde, inorganik ve organik yapı arasında kovalent bağlanmalar oluşur [76]. Şekil II.42'de 1.ve 2. grup hibrit malzemelerin farklı türleri gösterilmiştir.



Şekil II.42 Hibrid Malzemelerin Farklı Türleri [77]

Sol-jel prosesi organik-anorganik malzemelerin hazırlanmasında büyük kolaylıklar sağlar; çünkü sol-jel sonuç ürün yapısında başlangıç metal alkoksit yapısına bağlı olarak Si-C bağları mevcuttur. Burada C atomu organik kısmın inorganik gruba bağlantı noktasını göstermektedir. Bu noktada organik yapıda değişiklikleri mümkün kılar. $RSi(OR')_3$ genel gösterimine sahip bir metal alkoksit bileşiği hidroliz polikondenzasyon tepkimesine uğratıldığında organik grupların yüzeyde yer aldığı organik-inorganik hibrit malzemeler hazırlanabilir [80].



Şekil II.43 Silika-Metal Alkoksit Bileşiği ile Ön Hibrit Malzemenin Hazırlanması [75]

Sol jel prosesi ile yapılan kaplama uygulamaları laboratuar düzeyinde ve büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Kaplama sonucunda malzemenin mükemmel özelliklere sahip olabileceği bir gerçektir. Elde edilen yeni özelliklere

sahip hibrit malzemeler oluşumunda bulunan bileşenlerin özelliklerine bağlı olarak polimer gibi düşük işleme sıcaklığına, silika gibi iyi termal dayanıklılığa ve cam gibi yüksek ışık geçirgenliğine sahip olup, bütün bu özellikleri aynı yapı altında toplamaktadır. Böylece elde edilen hibrit kaplama malzemesi, yüzeyine kaplama yapılacak ürüne organik polimerlerin tokluğunu, işlenebilirliğini, inorganik polimerlerin ise elastikliğini, yüzey enerjisini, gaz geçirgenliğini, sertliğini, kimyasal ve termal dayanıklılığını, şeffaflığını katmaktadır. Diğer kaplama malzemeleri ile karşılaştırıldığında hibrit malzemeler sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedir.

II.5.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Malzemeler

Organik veya inorganik maddenin dop edildiği sistemlerde iki faz söz konusudur ve bu fazlardan birine ana faz diğerine ise katkı yada güçlendirici faz adı verilir. Ana faz organik veya inorganik olabilmekte, dop edilecek madde ise %1 den az olmaktadır. Hibrit sistemlerde ise, tek bir faz söz konusudur. Malzeme temelde homojen görünümlüdür. Sistemi oluşturan bileşenlerin hepsi ana madde olarak düşünülmektedir. Bu fazlar özellikle SEM yada TEM (geçirimli elektron mikroskobu) teknikleri ile rahatlıkla görülebilmektedir [75].

Hibrit bileşenleri moleküller, oligomerler veya polimerlerden oluşabilmektedir. Bu hibrit malzemelerde bağlanma şekli ve bağlanan türlerden birisi 1-100 nonometre boyutunda olduğu için, bu malzemeler nanokompozit olarak da adlandırılabilir.

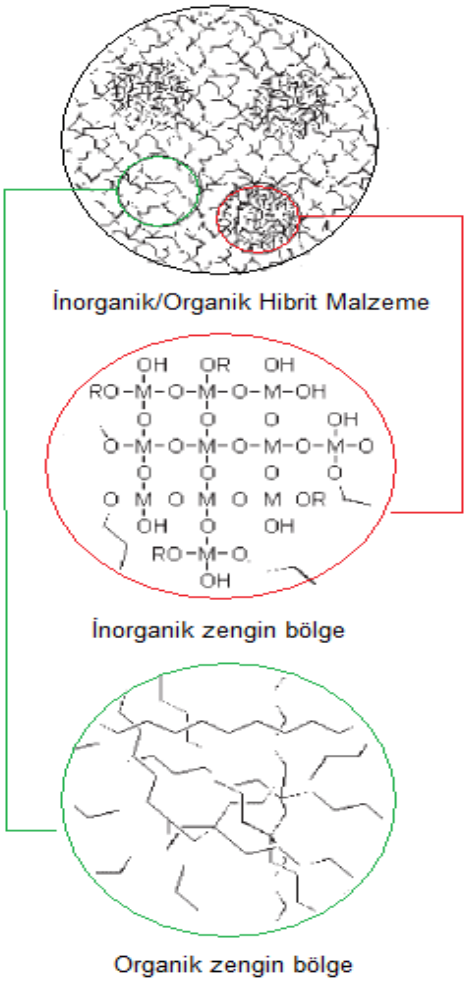
Polimerler için kimyasal kompozisyonlarına göre hibrid malzemeler iki grupta toplanır:

1- Organik-İnorganik Polimerler,

2- İnorganik – Organik Polimerler.

II.5.1.1. Organik-İnorganik Polimerler (OIP)

Organik / inorganik kaplamalar son 20 yılda çok ilgi görmüştür [77]. Bu tür malzemeler ana zincir üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı yan gruplarda inorganik element bulundurabilirler. Bu tür malzemelere Seramer adı verilmektedir. Seramer hem seramik hem de polimerik özelliklere sahip bir malzemedir.



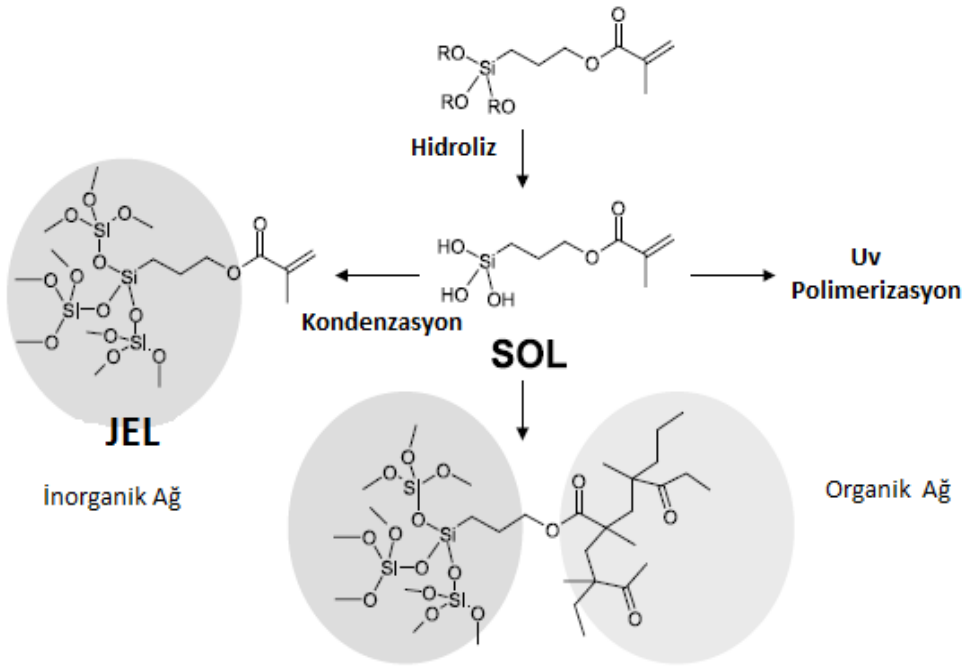
Şekil II.44 Seramer Yapı [77]

Geleneksel organik polimerler, sol jel prosesi ile oluşturulan organik bir faz ile kolloidal inorganik partiküllerin birleşimini içeren önemli ölçüde daha iyi fiziksel özelliklere sahip kesintisiz polimerik ağ kavramına dayanmaktadır. Elde edilen malzeme düşük kür sıcaklığında organik ve inorganik malzemenin her ikisi ile homojen olarak üretilip, hem seramik hem de polimerik malzemelerin fiziksel özelliklerini içeren bir kombinasyon oluşturur. Bu malzemeler genellikle yüksek sıcaklık uygulamalarındaki dayanma kabiliyeti nedeniyle yüksek performanslı malzeme olarak kabul edilmiştir [77] (Şekil.II.44). Polimer olarak kullanılan yapılara ait molekül ağırlıkları yaklaşık (Mw) 5000-13000 arasında bulunmaktadır [75].

Seramerlerin kullanım alanları, yüksek kırınımlı camlar (*high refractive index glasses*),dayanıklı seramik malzemeler ve kaplamalardır [81].

II.5.1.2. İnorganik-Organik Polimer (IOP)

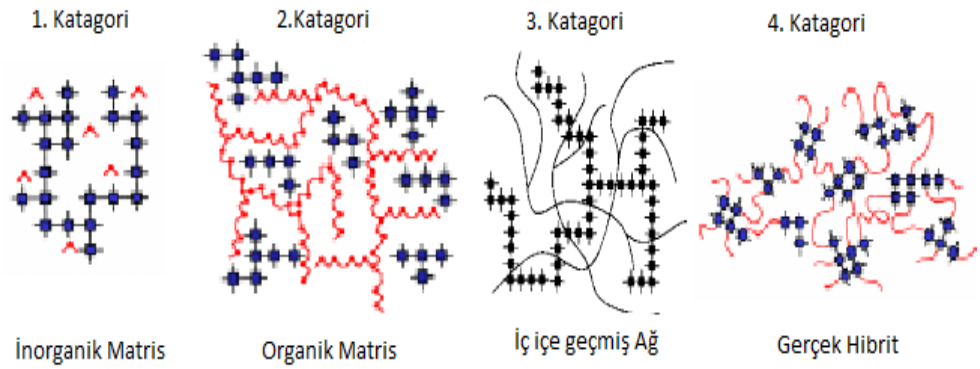
İnorganik/Organik hibrit polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik yan gruplar bulunması ile oluşur. Organik gruplar reaktif oldukları zaman çapraz bağlanması yada polimerizasyonları mümkün olmaktadır.



Şekil II.45 UV Kür ile Gerçekleşen Sol Jel Polimerizasyonu [22]

Kaplamalar yüksek bir inorganik içeriğe (ağırlık olarak% 95-40) ve düşük bir organik içeriğe (ağırlıkça% 5-60) sahiptir. Eğer modifiye metal alkoksitlerin klasik sol-jel prosesini bir organik polimerizasyon ya da çapraz bağlanma takip ediyorsa meydana gelen hibrid malzemelere ORMOSER (Organik modifiye seramikler) adı verilir [77]. Başlangıç olarak, inorganik bir ağ, organik modifiye Si alkoksitler veya diğer metal alkoksitler (Ti, Zr, Al alkoksitler) ile kontrol edilen hidroliz ve yoğunlaştırılması ile oluşturulmuştur. Bir sonraki adımda, polimerize gruplar UV veya termal olarak reaksiyon başlatılarak inorganik ağa çapraz bağlanır [82] (Şekil. II.45).

Ormoser materyallerde kullanılan teknoloji, geleneksel kompozitlerden biraz farklıdır. Geleneksel kompozitler saf bir organik matrise sahiplerken, ormoserler polikondenzasyonla oluşmuş inorganik ve organik ağ matrisine sahiplerdir. Doldurucu partiküller çapraz bağlı organik ve inorganik matris ağı içerisine gömülmüşlerdir [83].



Şekil II.46 Organik ve İnorganik Hibrit Yapılar

Kimyasal kompozisyonlarına göre 2'ye ayrılan organik ve inorganik hibritlerin farklı morfolojik kombinasyonları, aşağıda değişik kategorilerle gösterilmiştir:

1.Kategori: İnorganik *matris*, inorganik bir polimer içinde gömülü olan organik maddelerden oluşur.

Örneğin; çinko silikat kaplamalar bir inorganik matris içine organik ürünlerin ufak miktarlarda dahil edilmesi ile elde edilmektedir.

2. Kategori: *Organik matris*; organik bir polimer içerisine inorganik maddelerin gömülmesi ile elde edilir. Bu kategori en eski ve tanınmış organik / inorganik hibritlerdir.

Örneğin; Bazı organik bağlayıcıların içine inorganik pigmentlerin dispersiyonu ile boya sanayinde kullanılması.

3. Kategori: *İç içe geçmiş Ağ*; İnorganik ve organik polimerik ağlar ortak kimyasal bağ olmadan bağımsız olarak oluşur.

Örneğin; Organik polimer yapılar içine inorganik makromoleküler sol-jel ağlarının eklenmesi

4. Kategori: *Gerçek hibritler*: Ortak kimyasal bağlar ile inorganik ve organik polimerik sistemler oluşur. (Şekil II.46)

Özellikle bu gerçek hibritler yüksek teknoloji organik-inorganik hibrit polisiloksan bazlı kaplamalarda kullanılır [84].

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

1. Zayıf Bağlarla Bağlanan Hibrit Polimerler

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

2. Kuvvetli Bağlarla Bağlanan Hibrit Polimerler

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

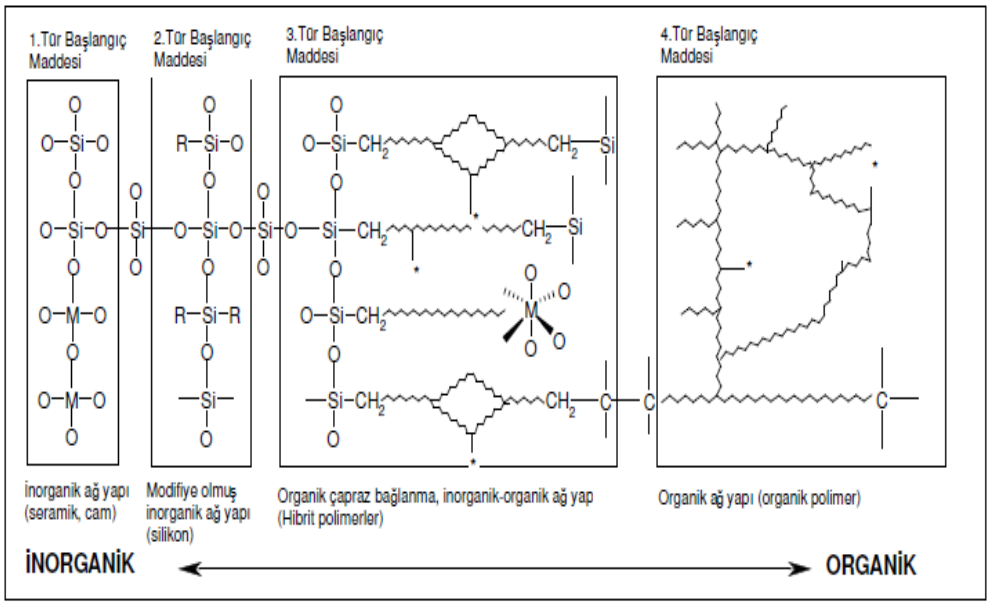
Formül, metal alkoksitlerden (metal atomu genellikle Si) ve organik molekül (R')'nin C atomunun aralarında oluşturduğu kovalent bağlardan meydana gelen hibrit yapısını göstermektedir. Organik kısım (R'), inorganik ağa kovalent olarak bağlı olan kısım içerisinde kalacaktır. Bu organik kısım, malzemenin geniş bir performansa sahip olmasını sağlar [2].

Tablo II.5 Organik ve İnorganik Hibrit Yapıların Genel Özellikleri [81]

Özellikler	**Organik malzemeler (Polimerler)**	**İnorganik malzemeler [SiO2],**
Bağ yapısı	Kovalent (C=C), Van der Waals, H bağlanma	İyonik veya İyono-kovalent
Tg	Düşük (-120 ºC – 200 ºC)	Yüksek (≥200 ºC)
Termal Kararlılık	Düşük (<350 ºC – 450 ºC)	Yüksek (≥100 ºC)
Yoğunluk	0.9 – 1.2	2.0 – 4.0
Kırılma İndeksi	1.2 – 1.6	1.15 – 2.7
Mekanik Özellikler Elastiklik	Elastiklik Plastisite Kauçuksu (Tg'ye bağlı)	Sertlik Dayanıklılık Kırılganlık
Hidrofilite	Hidrofilik/hidrofobik	Hidrofilik
Geçirgenlik	hidrofilik ± gaz geçirebilir	Düşük gaz geçirgenliği
Elektronik Özellikler	Yalıtkan/İletken	Yalıtkan/Yarı iletken (SiO_2, TMO)manyetik özellikler
İşlenebilirlik,	Yüksek (Kalıplama, döküm, film oluşturma)	Tozlar için düşük, Sol-jel kaplamalar için yüksek

II.5.2. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri

Hibrit polimerler, inorganik camlar ile karbon esaslı, polimerlere benzeyen ve yüksek oranda organik ağ yapı içeren kompozisyonlar arasında değişen yapısal birimlerden oluşmaktadır. Tüm yapısal birimler birbirlerine kuvvetli kovalent bağla ile bağlanmışlardır. Hibrit polimerlerin yapı prensipleri, değişik türlerdeki başlangıç maddelerine bağlıdır. Başlangıç maddeleri, ağ yapılarının oluşturulması veya modifiye edilmesindeki görevlerine göre sınıflandırılabilir. Çeşitli polikondenzasyon, polimerizasyon ve çapraz bağ reaksiyonları mümkündür. Temel olarak 4 farklı tipteki başlangıç maddesi polimer sentezinde kullanılabilir [85].



Şekil II.47 İnorganik-Organik Hibrit Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Malzemeleri[85].

1.İnorganik Ağ Yapı Oluşturucular;

Si(Tetrametoksisilan, Tetraetoksisilan), Al(Al-tri-sec-butilat), Ti (Ti-izopropilat), Zr (Zr-butilat) alkoksitleri gibi…

2. Organik Reaktif Olmayan Modifikasyon ile İnorganik Ağ Oluşturucular;

Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapının modifiye edilmesi için 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 ana bileşenleridir.

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

İnorganik kaplamalar ağırlıklı olarak silikon esaslı bağlayıcılar ile formüle edilmiştir. Su ve solvent bazlı silikat, silikon reçineler, silanlar, silikat ve silikon ile organik bağlayıcıların karışımları gibi…[84].

II.5.3. Hibrit Kaplamaların Temel Özellikleri

Endüstriden gelen taleplere göre malzemelerin kimyasal, fiziksel ve işleme davranışlarını geliştirmek amacıyla üstün özellikleri nedeniyle polimer esaslı koruyucu kaplamalar birçok alanda tercih edilmektedir. Koruyucu kaplamalar

yüzeyin maruz kalacağı yıkıcı unsurları sert bir koruyucu kalkan oluşturarak, esnek ve dayanıklı hale getirir. Polimer kaplamalar yüzeye üstün özellikler katarken bu işlemi ekonomik şekilde sağlamaktadır. Koruyucu kaplamalar düşük kalınlıkta daha iyi kaplama performansı, daha düşük kürleme sıcaklığı ve düşük VOC (uçucu organik bileşik) emisyonu sağlamak zorundadır [86].

Hibrit malzemelerin çalışma aralığı çok geniş olduğu için uygulama potansiyeli de çok fazladır. İnorganik kaplamalar ısı ve hasara karşı yüksek direnç gösterir, ancak bu kaplamaların çok kırılgan olduğu bilinmektedir. Organik kaplamalar ise kolayca modifiye edilebilir yada fonksiyonlaştırılabilir, ayrıca organik malzemeler yüzeye iyi yapışır ve esnektir, fakat yüksek ısı veya hasar direnci yoktur [78]. Kaplamada ortaya çıkan bu problemleri organik ve inorganik malzemelerin bir araya getirildiği hibrit kaplamalarla giderebilmekteyiz. Böylelikle kaplama organik malzemeden polimerlerin kolay işlenebilme, esneklik ve iyi yapışma gibi özelliklerini alırken, inorganik malzemeden de sertlik, yüksek darbe ve ısıl direnç gibi özelliklerini almaktadır. Böylelikle ortaya üstün özelliklere sahip kaplamalar çıkmaktadır.

Kaplama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, sert, aşınmaya karşı dayanıklı ve şeffaf kaplamaların yeterince geliştirilmemesidir. Bu alanda etkili kaplama malzemesi olarak organik-inorganik hibrit kaplamalar kullanılmaktadır [2].

Hibrit kaplamalar genelde şeffaf formdadır, düşük dielektrik sabitine sahip olup, uygulandıkları yüzeylere iyi bir yapışma sergilerler. Hibrit kaplamalar cam, metal ve polimer yüzeylerin yapışma özelliğini artırmak için kullanılmaktadır. Yalıtkan özelliğe sahip oldukları için elektrik sektöründe tercih edilmektedirler.

Polimer esaslı koruyucu kaplamalar talebi karşılayan kimyasal, fiziksel ve işleme davranışı gibi üstün özellikleri nedeniyle dış mekân uygulamalarında cazip bir seçenektir. Hibrit kaplamalar yüzeyin görünümünü iyileştirip korurken ayrıca sonradan oluşacak hasarlara karşı ekonomik önlem alınmasını sağlamaktadır.

Hibrid malzemeler ile elyafların, filmlerin, kaplamaların işlenmesi daha kolaylaştırılabilir; organik komponent, inorganik komponentin mekanik özelliklerini modifiye edebilir; hidrofilik/hidrofobik denge ayarlanarak gözenek yapısı kontrol edilebilir ve malzemelere yeni optik veya elektriksel özellikler kazandırılabilir [2].

II.5.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları

- Yüksek aşınma dayanımına sahip olması,
- Aşınma dayanımlarının yanında anti statik ve antireflektif gibi özelliklere sahip olması,
- Yalıtkan olup yüksek elektriksel dirençleri (düşük dielektrik)
- Nemli ortamlara yüksek direnç göstermesi,
- Homojen ve şeffaf bir yapıya sahip olması,
- Cam seramik ve polimer gibi yüzeylere iyi şekilde yapışması,
- Ekonomik olması,
- Yapılacak kaplama işleminde klasik yöntemlerle kolayca kaplanabilmesi,
- 200^{o} C den düşük sıcaklıklarda kür edilebilme,
- Organik polimerlerin tokluğunu, işlenebilirliğini, inorganik polimerlerin ise elastikliğini, yüzey enerjisini, gaz geçirgenliğini, sertliğini, kimyasal ve termal dayanıklılığını, şeffaflığını katarak istenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi,
- Toksik madde içermediğinden çevreye sağlığa zarar vermemesi,
- Bünyesine çeşitli pigmentler, boyar maddeler ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesidir.

II.5.5. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

- Dekoratif amaçlı renkli kaplamalarda,
- Otomotiv sektöründe,
- Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası yapımında
- Sensör teknolojisinde,
- Diş komponentlerinin yapımında,
- Korozyon önleyici yüzey kaplamalarında,
- Elyaf yapımında,
- Cam, metal, polimer gibi birçok yüzeye aşınma çizilme ve çeşitli deformasyonlara karşı koruyucu kaplama malzemesi olarak,
- Antistatik / yansıma önleyici kaplamalarda,
- Kromatografi ve katalistler için gözenekli malzeme olarak,
- Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalarda,
- Çizilmeye aşınmaya karşı kaplamalar,

- İnşaat sektörü için malzemelere yangın geciktirici olarak,
- Dekoratif amaçlı kaplamalarda,
- Kontak lenslerde,
- Sağlık sektöründe,
- Yaşam kalitesini yükseltmek için çok fonksiyonlu tekstil ürünlerde,
- Yarı iletken lityum pil uygulamalarında,
- Nanokompozit bazlı diş dolgu malzemesi olarak, elektronik ve optoelektronik uygulamalar için nanokompozit tabanlı cihazlar, ışık yayan diyotlar, güneş hücreleri, gaz sensörleri ve alan etkili transistörler.

II.6. FLOR İÇEREN KAPLAMALAR

6 Nisan 1938 yılında Dupont laboratuarlarında yürütülmekte olan soğutucu gazlarla ilgili bir çalışma sırasında Roy Plunkett tarafından tesadüfen bulunan politetrafloroetilen (PTFE) ile floroplastik çağı başlamıştır. Endüstriyel adı, DuPont tarafından Teflon® olarak belirlenmiştir.

Fluoro plastikleri oluşturan monomerde tüm veya bazı hidrojen atomlarının yerine flor atomları bulunur. Bu ailedeki plastikler, politetrafloroetilen, florlu etilen propilen (FEP), perfloroalkoksi (PFA) reçine, poliklorotrifloro etilen (PCTEF), etilen-klorotrifloroetilen (ECTFE) kopolimer, etilen tetrafloroetilen (ETFE) kopolimer, poliviniliden florür (PVDF) ve polivinilflorür(PFV)'dür. Florokarbonlu yapılar genel olarak iki kategoridedir: [6].

1-Ana zincir yapısında sadece karbon ve flordan oluşan florlu florokarbon polimerler (PTFE, FEP,PFA gibi),

2- Ana zincir yapısında flor ve klor veya hidrojen gibi diğer atomlar bulunduran kısmen florlu floro polimerler (PVF,ETFE,PVDF gibi) [87].

Hiçbir plastik malzemenin bir arada sahip olamadığı esneklik, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal direnç, nem ve ortam şartlarından etkilenmeme, yapışmayan yüzey, geniş çalışma sıcaklığı, kimyasal direnç, sıcaklık direnci ve üstün dielektrik özellikleri floroplastikleri endüstrinin vazgeçemediği malzeme yapmıştır. İnsan vücudundan uzaya kadar her alanda giderek artan bir kullanıma ulaşmışlardır.

Tablo II.6. Floro Polimerlerin Kaplama İstatistikleri [88]

Floropolimer Kaplama İstatistikleri	
Çekme Dayanımı (ASTM D1708)	4000 - 5000 psi
Uzama (ASTM D1457)	% 50
Darbe Dayanımı (ASTM D256)	13 ft - LB /in
Sertlik (ASTM D2240)	60 - 90 HB (Shore D)
Aşınma Direnci (Tabor)	> 15 mg
Sürtünme katsayısı (ASTM D1894)	0.15 -0.35 Statik
Dielektrik mukavemeti (ASTM149)	1.400 volt
Kullanım Sıcaklığı	max - 100 ° F ile 500 ° C
Kimyasal Direnci (ASTM D543)	iyi
Su Absorbsiyonu (ASTM D570)	<% 0.03
Kalınlık	0.0008 "-0.002"

PTFE dışında tüm floroplastikler normal teknolojilerle kalıplanabilir [89]. Yüksek ergime sıcaklığına sahip olan PTFE toz metalürjisine benzeyen basınç-ve-sinter metotları veya yağlamalı ekstrüzyon ve sinterleme ile işlenebilirler.

Birçok floro plastik, bilinen organik çözücülerde çözünmezler. Sıcak asit ve baz gibi kimyasal maddelerden etkilenmezler. Bazıları çok düşük sıcaklıklarda bile kullanılabildikleri gibi 150°C ve daha yüksek sıcaklıklarda mekanik ve elektriksel özellikleri bozulmadan dayanıklı olabilirler [6].

Floropolimer reçineler ve nihai ürünler, geniş bir elektrik ve elektronik uygulama yelpazesinin gerektirdiği yüksek ve düşük sıcaklık direnci, kimyasal ve çevresel direnci, yapışmazlık özellikleri ve dielektrik ve ateşe dayanıklılık özellikleri gibi benzersiz fiziksel özellikleri sayesinde birçok kritik uygulamada hayati rol oynamaktadır [90]. Floro polimerlerin kaplama istatistikleri Tablo II.6'da gösterilmektedir:

Kaplama uygulamalarında flor içeren monomer ve oligomerlerin kullanımı artmaktadır. Florun sahip olduğu üstün özellikler sebebiyle kaplama sektöründe birçok alan da kullanılmaktadır. Floropolimer kaplamalar herhangi bir malzeme yüzeyine uygulandığında kimyasal ve solvent direncini artırması, dielektrik kararlılığı göstermesi, sürtünme katsayısını düşürmesi, sıcaklık direncini artırması, ısıyı sabitlemesi bakımından önemli rol oynamaktadır [91].

Yüzeyler florlu yapılarla kaplandığında hidrofobik olmakta ve ıslanmaya direnç göstermektedir. Kolay ve mükemmel şekilde temizlenebilmekte hatta birçok uygulamada yüzeyler kendi kendini temizlemektedir [2].

Dünya' daki başlıca üretici firma ve kullanılan ticari isimleri sırasıyla DuPont (Teflon),Hoechst (Hostaflon TF), Rhone-Poulenc (Doneflon), Montecatini (Algoflon), Nitto Chemical-Japan (Tetraflon) ve Daikin Kogyo-Japan (Polyflon)'dır.

II.6.1. Floropolimer Kaplama Çeşitleri

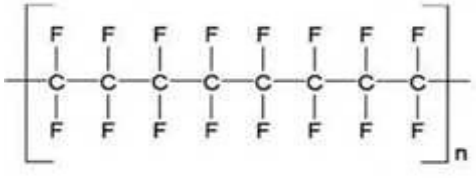
Florlu yapıların kaplamada kullanılmasının en önemli nedenlerinden bazıları; kaplamanın aşınma direncini arttırmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek, teflon etkisi yaparak yapışmayı önlemek, yüzeyin kolayca temizlenebilmesini sağlamak gibi özellikler kazanmasını sağlamaktır.

Floropolimer kaplamalar, cam, cam fiber kompozitler, bazı kauçuklar ve plastikler gibi metalik olmayan malzemelere uygulanabildiği gibi alüminyum, çelik, paslanmaz alaşımlar, magnezyum ve pirinç üzerine de kaplanabilmektedirler. Optimum yapışma, kaplamanın uygulandığı malzeme yüzeyinin pürüzlülüğüne bağlı olmaktadır.

Floropolimer kaplamaların üretimi Tetrafloretilen (TFE) yapısının kopolimerizasyonunun geliştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Tetrafloretilen'in kopolimeri olan florlu etilen propilen (FEP), PTFE'ye oranla daha düşük sıcaklıkta kullanılmaktadır. Kullanım sıcaklığının düşük olmasının sebebi olarak daha düşük mekanik özelliklere sahip olması gösterilebilir. Perfloralkol (PFA), FEP' e benzer şekilde malzeme yüzeyinde yapışmaya dayanıklı bir yüzey tabakası oluşturmaktadır. Etilen tetra floroetilen (ETFE)'in mekanik özellikleri, hem FEP hem de PFA' dan daha yüksektir. Çünkü FEP ve PFA düşük kimyasal dirence, düşük kullanım sıcaklığı aralığına, yüksek sürtünme katsayısına sahiptir [92].

Floropolimer Kaplama Çeşitleri:

II.6.1.1. Politetrafloretilen (PTFE)



Şekil II.48 Politetrafloretilen Tekrarlanan Ünite Yapısı

Roy Plunkett tarafından bulunan ve Teflon® olarak adlandırılan PTFE flor atomları ile doymuş uzun bir lineer karbon zincirinden oluşan molekül yapısı ve flor atomlarının karbon atomları ile çok kuvvetli bağlar oluşturması ile oluşur. Bu nedenle diğer plastiklerin hiçbirinde bir arada bulunmayan mükemmel özellikleri kendi bünyesinde barındırır. Kimyasal formülü ~$(CF2\text{-}CF2)_n$~ şeklindedir.

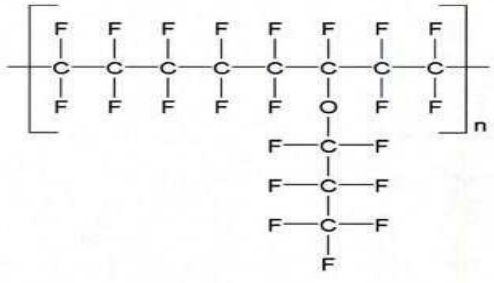
PTFE plastikleri opak, kristalin ve sünektirler. Sanayide kullanılan bütün kimyasal maddelere, neme ve ortam şartlarına tam süresiz dayanıklılığının yanı sıra bilinen bütün katılar içinde en düşük statik ve dinamik sürtünme katsayısına sahip oluşu, üstün dielektrik dayanımı, yüzeyine hiçbir malzemenin yapışmaması, yanmama ve yeterli mekanik özelliklere sahip olması nedeni ile PTFE birçok kullanım alanında diğer malzemelere tercih edilmekte ve çoğu durumda ise sadece PTFE kullanımı mümkün olabilmektedir [89]. 290 °C'ye kadar sıcaklıklarda kullanılabilmektedir.

Ancak PTFE'nin aşınma dayanımı ve yük altında deformasyona karşı direnci düşük, ısıl genleşme katsayısı ise yüksektir. PTFE'nin özelliklerini iyileştirmek, iletkenliğini artırmak ve önemli özellikler kazandırabilmek için içerisine belli oranlarda cam elyaf, karbon, grafit, bronz, alümina, molibden disülfür ilave edilebilmektedir.

PTFE'nin sürtünme katsayısı yük arttıkça azalır, hız arttıkça artar, ancak sıcaklık ve çevre koşullarından hemen hemen hiç etkilenmez [89].

PTFE yapışmayan kaplamalar, ara kaplama ve son kaplama olmak üzere iki kat kaplama tabakasından oluşmaktadır. PTFE kaplamalar, 290 °C' ye kadar sıcaklıklarda kullanılabilmektedir [93]. PTFE reçineleri basınçlı kalıplama için granüller toz, yağlamalı ekstrüzyon için toz ve daldırmalı kaplama için sulu çözelti halinde bulunurlar.

II.6.1.2. Perfloroalkol (PFA)



Şekil II.49 Perfloroalkol Tekrarlanan Ünite Yapısı

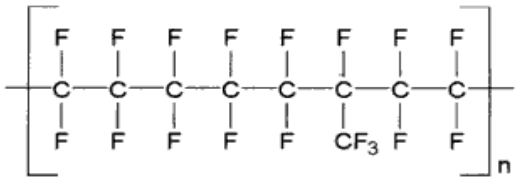
Du Pont tarafından 1972 yılında bulunan bir polimerdir. Kimyasal formülü ~(CF_2=$CFOCF_2CF_2CF_3$)$_n$~ şeklindedir.

PFA mükemmel kimyasal direnç şeffaflık ve dielektriksel özelliklere, düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu için PTFE' nin kullanımının zorlaştığı durumlarda rahatlıkla kullanılmaktadır. Önemli kullanım alanları vardır. Özellikle karmaşık parçaların kaplanması, korozif ortamlarda kullanılacak malzemeler ve laboratuar malzemeleri bu alanlardan bazılarıdır [95]. PFA' dan imal edilen ürünler 260°C (500°F)'ye kadarki sıcaklıklarda sürekli hizmet sunabilirler.

PFA floropolimer reçineleri geleneksel ergimiş ekstrüzyon teknikleri ile ve enjeksiyon, kompresyon, transfer, rotasyon ve hava basınçlı kalıplama süreçleriyle işlenir [92].

Yüksek performanslı yalıtım özelliği dolayısıyla kablo ve tel kaplamalarında, yapışmayan yüzey uygulamalarında, korozyon direncinin istendiği ekipmanlarda film veya tüp şeklinde kullanılabilmektedir.

II.6.1.3. Florlu etilen propilen (FEP)



Şekil II.50 Florlu Etilen Propilen Tekrarlanan Ünite Yapısı

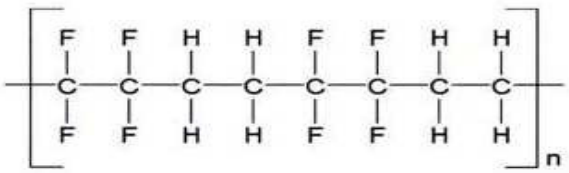
Küçük taneler halinde olabileceği gibi stabilize sulu dispersiyonlar şeklinde de mevcuttur.

FEP'den imal edilmiş ürünler mükemmel kimyasal dayanıklılıklara, üstün elektriksel özelliklere ve 200°C (392°F)'ye kadar yüksek sıcaklık dayanıklılığına sahiptirler. Ayrıca FEP düşük sıcaklıkta mükemmel dayanıklılık ve eşsiz alev direnci özelliği sunmaktadır.

Floropolimer reçineleri geleneksel ergimiş ekstrüzyon teknikleri ile ve enjeksiyon, kompresyon, transfer ve hava basınçlı kalıplama (blow-molding) teknikleriyle işlenir.

FEP çok iyi elektriksel özelliğe sahip olması nedeniyle elektrik-elektronik alanında tel ve kablo izolasyonun da kullanılabilmektedir. Bant ve film şeklinde diğer malzeme yüzeylerine yapıştırılabilme özelliğine sahip olmaktadır [91].

II.6.1.4. Etilen Tetrafloroetilen (ETFE)



Şekil II.51 Etilen Tetrafloroetilen Tekrarlanan Ünite Yapısı

ETFE, bir etilen ve tetrafloretilen kopolimeridir. ETFE, yalnızca toz formda bulunmaktadır.

ETFE'nin molekül yapısının ağırlık olarak % 75'inin PTFE'den oluşmaktadır. ETFE'nin PTFE 'den hem daha hafif, hem de daha kolay şekillendirilebilir olması, ayrıca aşınma ve radyoaktivite dayanımının PTFE'den daha iyi olması nedeni ile kullanım sıcaklığının 180°C'nin altında kaldığı korozif ortam uygulamalarının çoğunda rahatlıkla kullanılabilmektedir. ETFE 200°C dereceye kadar birçok çözücü tarafından etkilenmemektedir [89].

Floropolimer arasında kimyasal dirence en dayanıklı olandır. Yüksek aşınma ve darbe direncine dayanıklıdır. Örneğin, oda sıcaklığında yapılan izod darbe deneyinde numune kırılmamaktadır [96]. Özellikle elektriksel özelliğin istendiği, yüksek performanslı kablo yalıtımında kullanılmaktadır. Paslanmaya dayanıklı kap ve parçaların imalatında ve korozif ortam uygulamalarında da sıkça kullanılmaktadır [92].

II.6.2. Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları

Floro plastikler düşük dielektrik sabitine, iyi gerilme dayanımına, yüksek hacimsel ve yüzeysel dirence sahiptirler. Floro plastiklerden özelikle perflorluların sürtünme katsayısı diğer maddelerden daha düşük olduğundan bu polimerler daha iyi yapışmazlık özeliği göstermektedirler. Birçok floro plastiklerin oksijen indisleri 30' dan büyüktür. Bu nedenle bu maddelerden yapılan ürünler, yanmayı artırıcı yönde etki göstermedikleri gibi yakıldıkları zaman alev almamaktadırlar [91].

Floro plastiklerin sahip olduğu kimyasal direnç, nem ve ortam şartlarından etkilenmeme, esneklik, geniş çalışma sıcaklığı aralığı, düşük sürtünme katsayısı, yapışmayan yüzey ve üstün dielektrik özellikleri sayesinde insan vücudundan uzaya kadar her alanda giderek artan bir kullanıma ulaşmışlardır. Floro plastikler çelik yapılar, mimari, inşaat, otomotiv, nakliye, sanayi, endüstriyel, havacılık, uzay ve

denizcilik alanları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle ve otomotiv endüstrisinde özel uygulamalar için Teflon kaplamalar tercih edilmektedir

Floro karbonların kullanım alanları arasında; dış giyim, tente, askeri giysiler, tıbbi giysiler, döşemelik kumaşlar, perdeler, kâğıt, deri, halı ve otomotiv sektöründe kullanılan kumaşlar yer almaktadır.

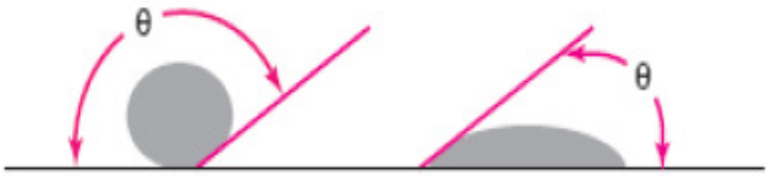
Floro plastikler kaplama ve kimyasal proses ekipmanlarında sorunsuz kullanılmaktadırlar. Kimyasal direnç özelliği laboratuar araç ve gereçlerde de kullanılmasını yaygınlaştırmış. Mükemmel kimyasal direnci, ısı direnci ve düşük sürtünme katsayısı sayesinde rulmanlarda, yalıtım bantlarında, conta ve pompalarda, tepsi, tava, tencere gibi mutfak eşyası yapımında yapışmayan yüzey kaplamalarında kullanılmaktadır. Valflar, pompalar, boru ve fitingler, yüksek sıcaklık tel ve kabloların izolasyonları, priz ve bağlantılar, uçak iç bölümündeki ateşe dayanıklı laminasyonlar, mekanik mühürler, endüstriyel aletler, çiftlik makineleri ve bisiklet yapımında kullanılmaktadırlar. Plastik enjeksiyon kalıpları, yapışmayı ve kalıp aşınmasını önlemek için Teflon ile kaplanmaktadır.

II.7. KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

II.7.1. Kaplama Öncesi Yüzeye Uygulanan Korona İşlemi

Plastik ve metallerde dayanıklı ve sağlam yapıştırma elde etmek için birinci öncelik doğru şartların sağlanmasıdır. İyi bir yapışma sadece bağ oluşturulacak yüzeylerin uygun şekilde hazırlanması ile elde edilebilir.

Genellikle plastikler kimyasal olarak inert, düşük yüzey gerilimli ve gözeneksiz yüzeylere sahip oldukları için kaplama, mürekkep baskısı, boya ve yapıştırma gibi yüzey işlemlerinde üzerindeki malzemeyle iyi bağ kuramazlar. Polietilen, Polipropilen gibi çeşitli plastikler yüzey enerjileri çok düşük olduğu için çoğunlukla yapışma özelliklerinin gelişmesi için yüzey işlemine tabi tutulurlar. Yüzey işlemleri sadece bu iki malzeme için geçerli değildir, hemen hemen tüm plastik malzemelerin ve bazı plastik olmayan malzemelerin de yapışma kabiliyetlerini iyileştirmek için kullanılabilir [97].



Şekil II.52 Parçanın Yüzey Gerilimi ile Kaplamanın Yüzey Gerilimi Arasındaki Bağıntı

1. parça yüzey gerilimi < kaplama yüzey gerilimi (yüzeyi kapatmama)
2. parça yüzey gerilimi > kaplama yüzey gerilimi (yüksek örtücülük)

Kaplamanın kalitesini kaplama formülasyonu ile kaplama yapılacak malzeme arasındaki uyumluluk belirlemektedir. Yüzey enerjisi bir yapıştırıcının veya boyanın yüzeye tutunurluğunun tespit edilmesindeki en önemli ölçüdür. Plastiklerin yapıştırılabilir, kaplanabilir veya boyanabilir olmaları yüzey enerjilerinin yüksekliğine bağlıdır. Ancak plastiklerin yüzey gerilimi çoğu zaman düşüktür ve bundan dolayı uygun bir yüzey hazırlama gerekmektedir.

Bir sıvının yüzey gerilimi; sıvının, yüzeyine yakın ya da yüzeyindeki moleküler kuvvetlerinin hareketinden ortaya çıkar. Eğer bu gerilim materyalin yüzey enerjisinden büyükse sıvı (kaplama) uygulanan yüzey (polimer levha) üzerinde yayılmak yerine yüzeyde damlacık oluşturmaya başlar [98] (Şekil II.52).

Malzeme yüzeyinde kaplama, düşük yüzey enerjili bölgeden yüksek yüzey enerjili bölgeye doğru bir kaçış gösterir. Yüzey gerilimi düşük olan kaplama, yüzeyi daha iyi kapatır. Yüksek yüzey gerilimine sahip kaplamanın aynı kapatma özelliğine sahip olabilmesi için kaplanacak yüzey alanının küçültülmesi gerekir. Eğer yüzey hazırlama işlemi doru uygulanmamış ise bu yayılım nedeniyle üniform bir kaplama elde edilemez. Üstelik bazı bölgelerde gölgeli alanların oluşması kaçınılmaz olur.

Polistiren , Polipropilen ve Polyester vb. polimerik malzemelerin düşük olan yüzey enerjilerini arttırmak için yüzey ön işlemleri, yani diğer adıyla korona işlemi uygulanır. Teflon, Naylon, PET malzemelerin yüzey enerjileri düşükken, seramik, cıva, elmas gibi malzemelerin yüzey enerjileri oldukça yüksektir. Bazı malzemelerin yüzey gerilimleri TabloII.7'de gösterilmiştir.

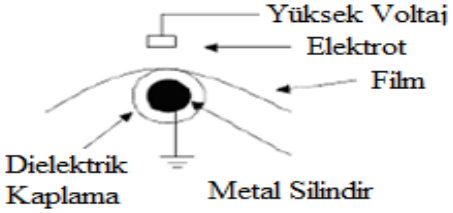
Tablo II.7 Malzemelerin Yüzey Gerilimi [99]

Malzeme	Yüzey Gerilimi, dyne/cm	Malzeme	Yüzey Gerilimi, dyne/cm
PE	33 - 37	PET	41 – 44
PMMA	< 36	ABS	35 – 42
PS	39 - 41	Naylon	33 – 46
PP	29-30	Toluen	29
PVC	42	Su	73
Epoksi reçineler	45-52	Alüminyum	40
Poliüretanlar	36 - 39	Çelik	50
Polyester	41 – 44	Civa	425,41
ABS	35 – 42	ABS	35 – 42
PTFE	19 – 20	PTFE	19 – 20

Kaplamanın yüzeye iyi bir şekilde yapışmasını elde etmek için yapılan en yaygın yöntem yüzey oksidasyon işlemidir. Yüzey işlemleri, kimyasal bileşimini değiştirmek yüzey enerjisini arttırmak, kristal morfolojisi ve yüzey topografisini değiştirmek veya kirletici ve zayıf sınır tabakalarını kaldırmak için kullanılan işlemlerdir. Korona işlemi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu süreçte, malzemenin bütün özellikleri etkilenmeden, ince bir yüzey tabakasında fiziksel ve kimyasal değişim gerçekleştirilir [100].

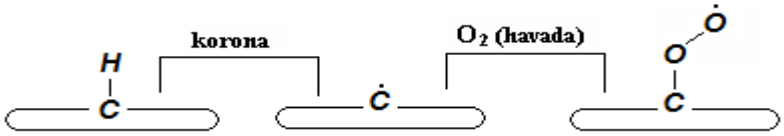
II.7.2. Korona İşlemi

Korona işleminde yüzey yüksek voltaja maruz bırakılmış olan sabit elektrotun altındaki rulo üzerinden geçer ve arada oluşan elektrik alan etkisiyle elektron bombardımanına maruz kalır. Korona ekipmanı bir adet yüksek frekans jeneratörü, yüksek voltaj kaynağı, sabit elektrot ve son olarak yalıtkan rulodan oluşur. İşlem sırasında film ile elektrot arasındaki hava boşluğunda bulunan oksijen atomları yüksek voltaj altında aktifleşir. Uyarılan bu oksijenler polar fonksiyonel grupların oluşmasına yola açar ve oluşan bu gruplar film yüzeyine yapışarak film yüzeyini değiştirirler. Başka bir deyişle film yüzeyini polarize ederler [101].



Şekil II.53 Korona Boşalmasının Şematik Gösterimi [102]

Korona boşalması tam bir plazma değildir, iyonlaşma etkisi ile elektronlar ve iyonlar oluşmaktadır. Ayrıca, boşalma enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır [96].



Şekil II.54 Korona İşlemi Mekanizması

Korona işlemi sırasında polimerik filmlere uygulanan elektrik arkı, havadaki molekülleri aktif gruplara dönüştürerek, yüzeyde karbonil, hidroksil, nitrat ve nitrat esteri gibi iyonların oluşmasını sağlar. Oluşan bu gruplar yüzeyde ara faz katmanı oluşturarak adezyon kuvvetini arttırır [103].

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 [2].

Yüzeye aşırı enerji yüklemesi yapılması polimer zincirini parçalayarak düşük molekül ağırlıklı zayıf sınır katmanlarının oluşmasına sebep olacaktır. Teoride adezyonun iyi olmasına rağmen, polimer bağ kuvvetleri zayıflaması nedeniyle uygulamada zayıf adezyon veya arka verme sorunlarının yaşanmasına yol açar. Aşırı korona yüklemesi oluşacak polar moleküller nedeniyle nem direncinin ve ısıl yapışma kabiliyetinin de düşmesine yol açacaktır. Yüzeye uygulanan korona işlemi sırasında az enerji verilmesi kadar fazla enerji verilmesi de adezyon üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır [103].

Polimerik yüzeylerde performans arttırıcı olarak kullanılan antioksidan ve kayganlaştırıcılar gibi yardımcı malzemeler korona işlemi sırasında bu maddeleri oksitleyecek ve zayıf sınır katmanlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı yüzeyin adezyonunun olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır.

II.7.3. Kaplanmış Yüzeylerde Yapılan Testler

II.7.3.1. Yapışma Testi (Tape Adhesion Test)

İstenen amaçlar doğrultusunda, kaplanan altlık ile kaplama arasında yeterli bir yapışmanın olması gerek dekoratif gerekse endüstriyel kaplama için oldukça önemlidir. Dekoratif kaplamalarda, nesne üzerine hafif gerilim uygulandığında kaplamanın yerinde kalmasına yetecek bir yapışma yeterli olurken, endüstriyel kaplamalarda kaplamanın yoğun gerilim altında yerinde tutulması gerekmektedir.

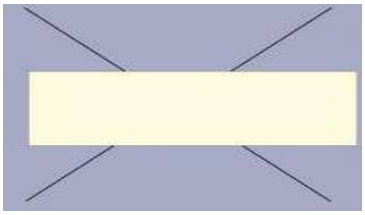
Yapışma testleri kaplama ile kaplanan altlık arasındaki yapışma bağının iyi olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Yapışma aşınmaya ilişkin olarak önemli bir özelliktir, çünkü kaplama güçlü biçimde tabana yapışmadığı takdirde, günlük kullanımlarda meydana gelen küçük gerilmeler sonucunda sıyrılmaya ve soyulmaya uğrayabilir. Kaplamanın yüzeye yapışma özelliği, yüzeyde oluşan filmin yüzeyden koparılması için gerekli olan kuvvet olarak tanımlanmaktadır.

Yapışmadaki bozukluklar malzeme yüzeyinde, film yüzeyinde veya filmin içinde meydana gelebilir. Yapışma özelliğini bozan etkenler; kalın film tabakası, kaplanacak malzemenin yüzeyindeki kirlenmeler, polimerizasyon esnasındaki fazla büzülmeler ve kaplamanın içerisinde yer alan gözenekler olarak sıralanabilir [2].

Kaplama üzerine uygulanan bant yapışma testleri:

1- Çapraz Çizgi Yöntemi

Yapışma özelliği kısmen zayıf olan kaplamalar için kullanılmaktadır. Kaplama üzerinde 1,5 –2 cm uzunluğunda kesik ile 45 ° veya 90 ° lik açılı (+) artı veya çarpı (x) şeklinde iki çapraz çizgi çizilir. Çizgi üzerine yan kenarları 135°lik açıların karşısına gelecek şekilde yapışkan bant yapıştırılır. (Şekil II.55).

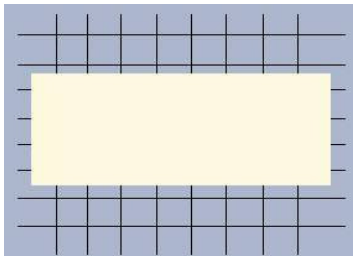


Şekil II.55 Çapraz Çizgi Yöntem Şeması [104]

Bantla kaplama arasında kalan hava kabarcıkları parmakla ovularak giderilir. Yapışkan bandın bir ucu serbest bırakılarak bu ucundan tutulan bant ani bir hareketle yüzeye dik olarak çekilir. Test bölgesinin görünüşü, test sonuçlarını sınıflandırmak amacıyla incelenir

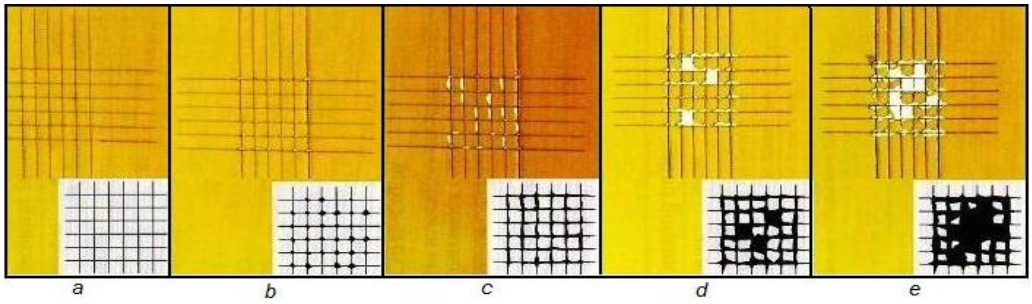
2-Tarama Yöntemi

Genellikle yapışma testlerinde bu yöntem tercih edilmektedir. Kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine cross-cut cihazı (çapraz kesme cihazı) aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilmesi ve çizilen yerlere yapışkan bant yapıştırılarak bandın belirli açıda ve hızda çekilmesi ile yapılan işlemdir.



Şekil II.56 Tarama Yöntemi Şeması[104]

Sonuçlar banda yapışarak kopan karelerin toplam alana oranı (%) olarak hesaplanmaktadır. Ancak bunu ölçme işlemi pratik olmadığından, pratik değerlendirme şu ifadelerle tayin edilir:



Şekil II.57 Çapraz Kesilmiş Kaplamalarda (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri

Yapışma dereceleri aşağıda verilmiştir [105] :

a: ISO 0 /ASTM 5 B

b: ISO 1 /ASTM 4B

c: ISO 2 /ASTM 3B

d: ISO 3 /ASTM 2B

e: ISO 4 /ASTM 1B

a)Mükemmel veya 0: Çiziklerin kenarları tamamen muntazam, tarama ile meydana getirilen karelerin hiçbiri sökülmemiş kaplamalar için,

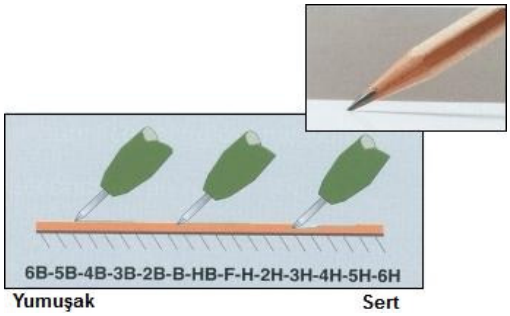
b)Çok iyi veya 1: Sadece çiziklerin kesim noktalarında çok az miktarda kaplama sökülmüş. Sökülmüş alan, toplam alanın % 5'ni geçmeyen kaplamalar için,

c)İyi veya 2: Yatay ve düşey çizikler boyunca ve kesim yerlerinde kaplama sökülmüş, birkaç kare kısmen boşalmış, kaplamasız alan toplam alanın% 15'ni geçmeyen boyalar için,

d)Orta veya 3: Çizikler boyunca ve kesim yerlerinde kaplama sökülmüş, birkaç kare kısmen veya tamamen boşalmış, kaplamasız kalan alan toplam alanın % 35'ni geçmeyen boyalar için,

e)Kötü veya 4: Çizikler boyunca geniş bantlar halinde kaplamalar sökülmüş, birçok kare kısmen veya tamamen boşalmış, kaplamasız alan toplam alanın % 65'ni geçmeyen kaplamalar için.

II.7.3.2. Kalem Sertliği (Pencil Hardness)



Şekil II.58 Kalem Sertlik Dereceleri

Kaplama filminin yüzey sertliğini, standart sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak belirlemeye yarayan basit ve zaman almayan bir yöntemdir. ASTM D–3363 standardına göre yapılır. Kalem sertliği testlerinde, yumuşaktan serte doğru 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H şeklinde 45° lif açı ile kaplama yüzeyi çizilir. Yüzeye zarar veren en yumuşak sertlikteki kalemin derecesi, o kaplamanın kalem sertliğini belirlememizi sağlar.

II.7.3.3. Solvent Ovma Testi (Metil Etil Keton Ovma Testi)



Şekil II.59 Ovma Testi

Kaplamaların solvent direncini ve kür derecesini ölçmek için ASTM D4752 standardına göre yapılan test yöntemidir. Genellikle solvent olarak metil etil keton (MEK) kullanılarak yapılmaktadır.

Mek ovma testi; kaplanmış yüzey üzerine MEK sürülmüş standart bir bez parçasıyla kaplamanın üzerinde aşınma oluşana kadar, ileri geri bir tur olacak şekilde aynı mesafede sabit hızla ovularak gerçekleşen test yöntemidir [106].

II.7.3.4. Taber Aşınma Testi

Aşınma testi malzemenin türüne, sürtünen yüzeylerin biçimine, sürtünme koşullarına ve çevrenin kimyasal etkilerine bağlı olarak sürtünen yüzeyden malzeme kaybını öğrenebilmek için yapılmaktadır. Aşınma sürtünen yüzeylerde meydana gelen malzeme kaybıdır. Aşınma nedeniyle ortaya çıkan kayıplar son derece önemli ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Aşınmayı tamamen önlemek olanaksızdır [107].

Malzeme kaybına;

a) Adezif Aşınması (Yapışma aşınması) ,

b) Abrazif Aşınması (Aşındırıcı ile aşınma),

c)Korozyon aşınması,

d)Yüzey Yorulması,

şeklinde neden olan dört tür aşınma türü vardır.

Adezif Aşınması (Yapışma Aşınması) ;

Adezif aşınma yapışma aşınması olarak da bilinir. Eğer bir yüzey diğer yüzey üzerinde hareket halindeyse kaynamanın olduğu bölgeler tamamen ve kısmen parçalanır.

Abrazif Aşınması (Aşındırıcı ile Aşınma);

İki yüzeyden birinin çok sert ve yüzeyinin pürüzlü olduğu şartlarda oluşan aşınmadır. Benzer davranış çok sert aşınma ürünlerinin ve yabancı parçacıkların daha yumuşak yüzeyi kazıması ve çizmesiyle de görülmektedir. Adezif aşınmadan dolayı ortaya çıkan malzeme aşınma ürünü oluşturarak düşebilir veya yüzeyler arasında kalırsa abrazif aşınmaya sebep olabilir.

Korozyon Aşınması;

Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonun çevresel olarak fazla olması durumunda meydana gelen aşınma şeklidir. Korozif aşınma genellikle aşınmanın

hafif şeklidir fakat yüksek sıcaklıklarda veya nemli ortam içinde aşırı hal alabilir. Oksitleyici aşınma bir korozif aşınma şeklidir. Oksijenle kimyasal reaksiyon veya baskın bir oksitleyici ortamın olması durumunda görülür.

Yüzey Yorulması;

Malzemelerde oluşan bir diğer aşınma türü de yorulma aşınmasıdır. Yorulma aşınması ısıl ve mekanik olmak üzere iki şekilde oluşur. Isıl yorulmaya tekrarlı ısıtma ve soğutma neticesinde değişken gerilmelerin ve aşırı ısıl gradyanın oluşması sebep olur. Mekanik yorulmaya ise malzemeye uygulanan tekrarlı gerilmeler neden olur [108].

Kaplamaların aşınma direncini ölçmek için başvurulan bu test; döner bir tabla üzerine yerleştirilen kaplanmış numunenin, üzerine belirli bir kütle yerleştirilmiş olan aşındırıcı tekerleğe sürtülmesiyle yapılır. Belli sayıda dönüşün ardından, kaplanmış numune tartılarak aşınmayla eksilen ağırlık miktarı belirlenir.

II.7.3.5. Lekelenme Testi

Kaplanmış levhaların üzerine pipetle çay ve kahve(16 saat), Asetik Asit(%30 - 10 dk) , NaOH(%25 -10 dk) , H_2O_2 (%20 - 10 dk) damlatılarak belirli saatler arasında temas ettirilir. Bu süre sonunda yüzeyler su ile temizlenir ve yüzeydeki renk bozuklukları veya görünüşlerindeki değişimler izlenir.

Lekelenme testi için kaplamanın etkilenme dereceleri:



Şekil II.60 Lekelenme Testi Dereceleri

Lekelenme Testi Değerlendirme Dereceleri:

1= Koyu kahve renkli lekelenme var. .

2 = Açık kahve renkli lekelenme var.

3 = Sarı renkli lekelenme var.

4 = Beyazlaşmış, çerçeve oluşmuş.

5 = Beyaz çerçeve oluşmuş

6 = Uçuk kenar

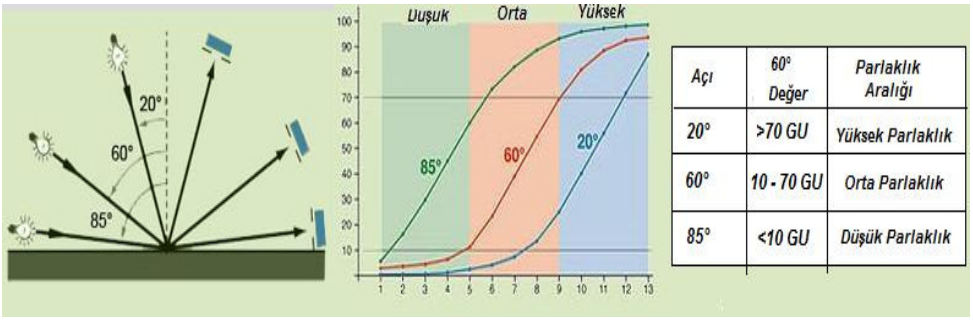
7= Değişme Yok

II.7.3.6. Parlaklık Testi

Bir yüzeyin parlaklığı, yüzeye gelen ışın yoğunluğunun, yüzeyden yansıyan ışın yoğunluğuna oranıdır. Işığın yansıma kabiliyeti yüzey pürüzlülüğü ve düzensizlikleri gibi yüzey özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Yüzeyde bulunan makro veya mikro boyuttaki düzensizlikler gelen ışığı değişik açılarda yansıtarak dağıtması, cismin yüzeyinin donuk gözükmesine sebep olmaktadır. Malzemenin özelliğine bağlı olarak, yüzeye gelen ışınlar cisim tarafından kısmen kırılmasından dolayı yansıtma kabiliyetini azaltır. Tam yansımada ise, yüzeye gelen ışın demeti yönünü geldiği açıyla tamamen değiştirdiğinden maksimum parlaklık elde edilir [109].

Parlaklı testi ile metal, kâğıt, plastik ve boya kaplamalı malzemelerin yüzeyleri üzerine parlaklık ölçümü yapılmaktadır. Bu konuda birçok araştırmalar yapılmış ve standartlar geliştirilmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde, yüzeyin normali 20°, 60° ve 80°'lif açıyla yapılan ölçümlerin en uygun sonuçları verdiği görülmüştür.

Parlak test yüzeyine belirli bir açıda bir ışık yönlendirir ve eş zamanlı olarak yansıtma miktarı Glossmeter olarak bilinen bir parlaklık ölçme cihazı kullanılarak ölçülür.



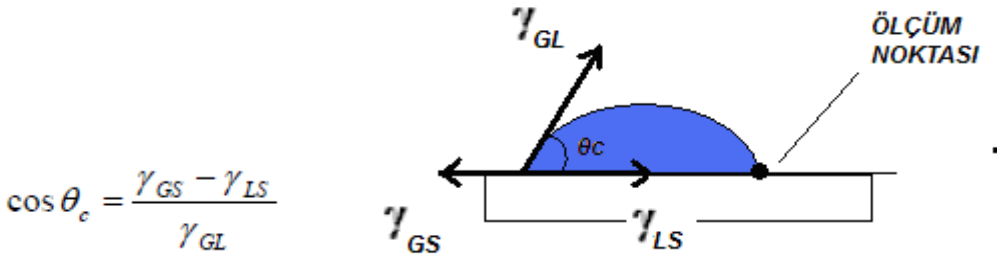
Açı	60° Değer	Parlaklık Aralığı
20°	>70 GU	Yüksek Parlaklık
60°	10 - 70 GU	Orta Parlaklık
85°	<10 GU	Düşük Parlaklık

Şekil II.61 20°, 60° ve 80° Parlaklık Testi Karşılaştırılması

II.7.3.7. Temas Açısı Ölçümü

Polimerik yalıtkanların kullanım ömürlerini belirlemede yüzey özellikleri önemli bir parametredir. Yüzey özelliklerini belirlemede kullanılan yöntemlerden biride yüzeyin su tutma (hidrofob), su emme (hidrofil) gibi özelliklerinin belirlenmesidir. Polimerik yalıtkanların hidrofob ya da hidrofil olduğunun belirlenmesi temas açısı ölçümü ile mümkün olmaktadır [110].

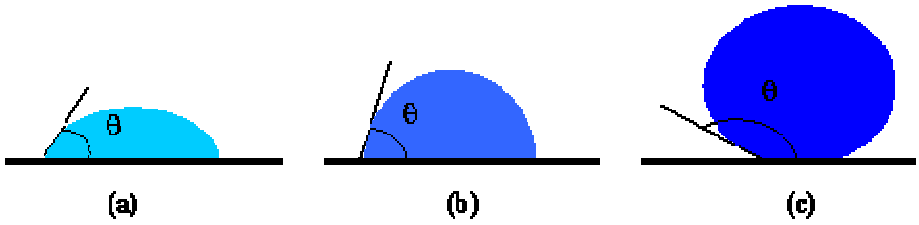
Katı bir yüzeye sıvı damlatıldığında damla yüzeyde yayılır. Su damlasının şekli damlatılan katı malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekil alır. Su damlası hareket edene kadar 3 fazın yüzey gerilimleri toplamı sıfırdır. Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki bağıntı aşağıda verilmektedir:



Şekil II.62 Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı Arasındaki Bağıntı

Burada θc, temas açısı γGS, gaz-sıvı arasındaki yüzey gerilimi, γLS sıvı-katı yüzey gerilimi ve γGL gaz-sıvı yüzey gerilimidir [111].

Mükemmel bir ıslatma için temas açısının q=0° olması gerekir. Bu durumda sıvı katı yüzey üzerine ince bir film halinde yayılır. q=180° durumu pratikte gözlenmez. Damla üzerine etki eden yerçekim kuvveti damlayı katı yüzeyine çeker. Teflon üzerinde su, cam üzerinde civa bu duruma örnektir. Eğer q<90° ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı, q>90° ise ıslatmadığı söylenebilir. q<20° güçlü bir ıslatma, q>140° ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir [112].



Şekil II.63 Yüzeyin Islanma Dereceleri

Şekil II.65'de (a)'da katı bir yüzeyi ıslatan, (b)'de yarı ıslatan, (c)'de ise ıslatmayan sıvı örnekleri gösterilmektedir.

Temas açısı ile yapılan çalışmalar yalıtkanın yalnız hidrofob karakteristiğini belirtmekle kalmayıp, aynı zamanda yüksek gerilim altında kullanılan yalıtkanlarda, su damlalarının yalıtkan üzerine uygulanabilecek DC elektrik alan değişimi hakkında bilgi edinmek içinde kullanılmaktadır [113].

II.7.4. Serbest Film Üzerine Yapılan Testler

II.7.4.1. Çekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi)

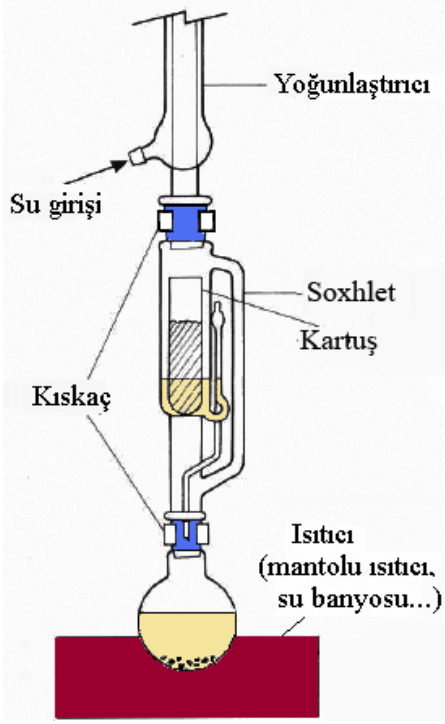
Malzemelerin mukavemeti hakkında esas dizayn bilgilerini saptamak ve malzemelerin özelliklere göre sınıflandırılmasını sağlamak amacı ile geniş çapta yapılan deneydir. Çekme deneyi standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin tek eksende, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılıncaya kadar çekilmesidir.

Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulandığında, aynı esnada da numunenin uzaması kaydedilir.

Kaplama formülasyonlarından hazırlanan filmin mekanik özelliklerini tespit etmek için en çok kullanılan deney türüdür. Çekme deneyi kaplamanın dayanım ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi almamızı sağlar.

II.7.4.2. Shoxlet Ekstraksiyonu

Soxhlet metodu bir katının sıcak çözücü ile ekstraksiyonunda kullanılır. Ekstraksiyon işlemi, bir çözelti ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi, çözen fakat çözelti ya da süspansiyondaki çözücü ile karışmayan bir başka organik çözücü yardımıyla ayırmaktır. Katı-sıvı ekstraksiyonunda katının içerdiği maddelerden biri veya bir bölümü uygun bir çözücü ile ekstrakte edilir. Katıların ekstraksiyonu genellikle uzun zaman aldığı için sürekli ekstraksiyon yöntemleri tercih edilir. Maddenin katı içinden diffüzlenmesi yavaş bir işlem olduğu için katı örnek ince toz haline dönüştürüldükten sonra ekstrakte edilmelidir. Böylece maddenin çözücü ile daha fazla teması sağlanır. Katı-sıvı ekstraksiyonda ise Soxhlet ekstraktörü denen bir cihaz kullanılmaktadır.



Şekil II.64 Shoxlet Aleti

Kimya mühendisliğinde biyolojik, inorganik ve organik maddelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan katı-sıvı ekstraksiyonu için günlük yaşamdan verilebilecek en güzel örnek çay veya kahve yapımıdır. Endüstriyel boyutta ise, şeker pancarından şeker, yağlı tohumlardan yağ elde edilmesi katı-sıvı ekstraksiyonuna verilebilecek örneklerdendir [114].

Düzenek, dibi yuvarlak şilifli cam balon (250 mL), soxhlet ekstraktörü (250mL), yoğunlaştırıcı ve bir ısıtıcıdan oluşmaktadır. Uygun miktarda tartımı bilinen örnek ekstraktöre yerleştirilir. Uygun çözelti seçilerek 200 mL alınır ve cam balona koyularak kaynama noktasına kadar ısıtılır. Çözücü buharları yoğunlaştırıcıya ulaştığında damlalar halinde kartuşun üzerine dökülmeye başlar. Soxhlet ekstaktörü çözücü ile dolduğunda sifon yaparak tekrar balona boşalır. Gereken sayıda sifon yapılması beklendikten sonra çözücü cam balondan alınır. Döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında çözücü buharlaştırılır. Katıdan ekstrakte edilen madde balonda kalır [115].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN MALZEMELER

ABS ve PMMA Levhalar

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik- inorganik hibrit kaplama formülasyonları 2 mm kalınlığında 70 mm x100 mm boyutlarında ABS ve PMMA levhalar üzerine kaplanmıştır ve yapılan testlerle performansları değerlendirilmiştir. Aypa Plastik Sanayi'den temin edilen ABS levhalar, Işık Plastik Sanayi'den temin edilen PMMA'lar 2 mm kalınlığında ve 11 mm çapında aşınma testi için numuneler kesilerek hazırlanmıştır. Üzerleri dış etkenlerden dolayı olaşabilecek olan aşınma nedeniyle üretici firma tarafından geçici olarak koruyucu polyester film ile kaplanmıştır.

III.2.KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Florolink D

Üretici Firma: ABCR

Molekül Formülü: $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p\ (CF_2)_qCF_2CH_2OH$

Molekül Ağırlığı: 2000 (1980-2020) g/mol

Camsı geçiş sıcaklığı: -110°C

Yüzey Gerilimi (20°) : 24 dynes /cm

Yoğunluk: 1,810 g/cm3

Flor içeriği: % 62

Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

3-İzosiyanatpropil trimetoksi silan (ICPTMS)

Üretici Firma: ABCR

Molekül Formülü: $C_7H_{15}NO_4Si$

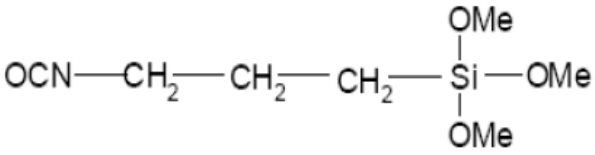
Molekül Ağırlığı: 205,29 g / mol

Kaynama Noktası: 210 ° C

Saflığı: %95

Yoğunluk: 1.084 g / cm^3

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Tetraetoksisilan (TEOS)

Üretici Firma: Aldrich Chemical

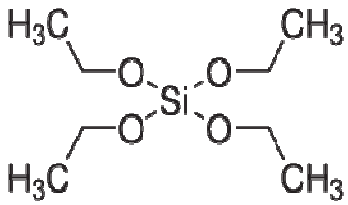
Molekül Formülü: $Si(OC_2H_5)_4$

Molekül Ağırlığı: 208,33 g/mol

Yoğunluk: 20 ° C 0.933 g / mL

Saflığı: % 99.999

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat

Üretici Firma: Aldrich Chemical

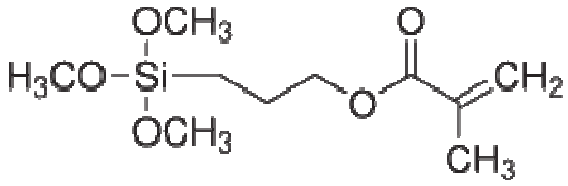
Molekül Formülü: $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

Molekül Ağırlığı: 248,35

Yoğunluk: 25 °C 1.045 g/mL

Saflığı: % 98

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

1H,1H,2H,2H-Perfloro Oktil Trietoksisilan

Üretici Firma : Aldrich Chemical

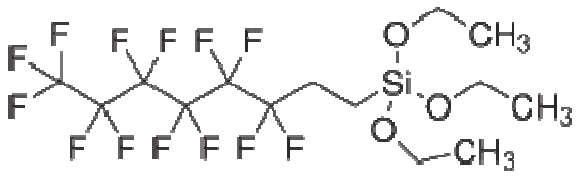
Molekül Formülü: $C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$

Molekül Ağırlığı: 510.36 g/mol

Yoğunluk: 25 °C 'de 1.3299 g/mL

Saflığı: %98

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

p-Toluensülfonik asit (PTSA)

Üretici Firma: Aldrich Chemical

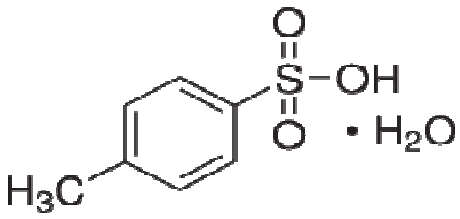
Molekül Formülü: $CH_3C_6H_4SO_3H - H_2O$

Molekül Ağırlığı: 190.22 g/ mol

Erime Noktası: 103-106 °C

Saflığı: % ≥98.5

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

4,4′-(Hekzaflor izopropil)diphenol

Üretici Firma: Aldrich Chemical

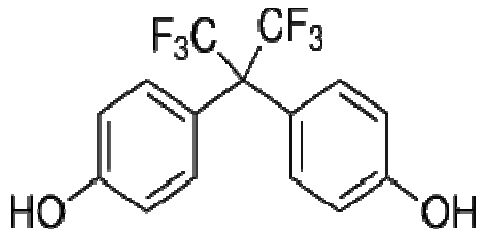
Molekül Formülü: $(CF_3)_2C(C_6H_4OH)_2$

Molekül Ağırlığı: 336.23 g/ mol

Erime Noktası: 160-163 °C

Saflığı: % 97

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Dibutiltin dilaurat (Katalizör)

Üretici Firma: Aldrich Chemical

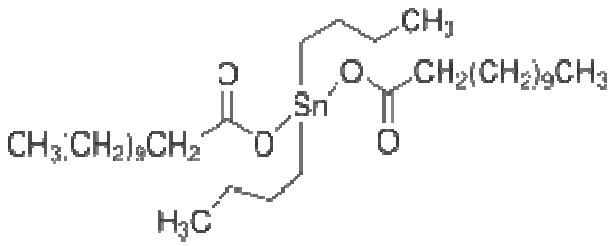
Molekül Formülü: $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_2$

Molekül Ağırlığı: 631.56 g/ mol

Yoğunluk: 25 °C 'de 1.066 g/mL

Saflığı: % 95

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Etanol

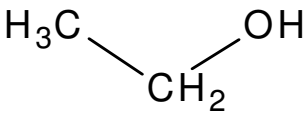
Üretici Firma: Aldrich Chemical

Molekül Formülü: CH_3CH_2OH

Molekül Ağırlığı: 46.07 g/ mol

Saflığı: % ≥99.5

Yapı Formülü



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Reaktif Reçine

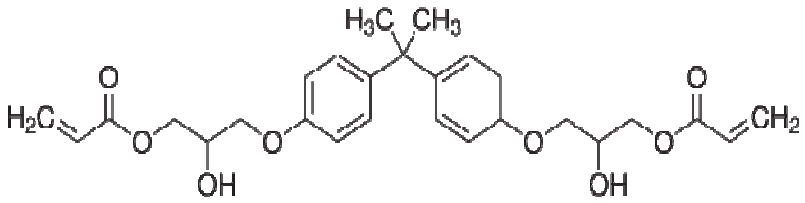
Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate

Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: $C_{27}H_{32}O_8$

Moleküler Ağırlığı: 484.54

Yapı Formülü:



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı**.**

Reaktif Çözücü

1,6 Hekzandiol diakrilat

Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: $H_2C{=}CHCO_2(CH_2)_3O$

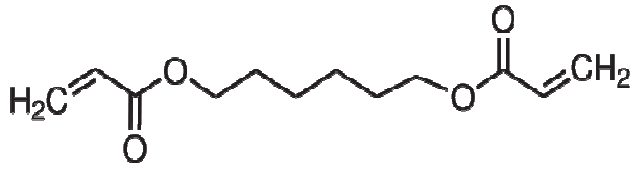
Moleküler Ağırlığı: 226,27 g /mol

Saflık Değeri : % 80

Yoğunluk: 1,01g /mL-25^oC (lit.)

Kırılma İndeksi: 20n/D 1,456 (lit.)

Yapı Formülü



Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Fotobaşlatıcı

1-Hidroksi-siklohekzil-fenil-keton

Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: HOC6H10COC6H5

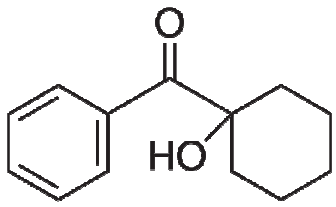
Moleküler Ağırlığı: 204.26

Saflığı: %99

Kaynama Noktası: 175 °C/15 mmHg(lit.)

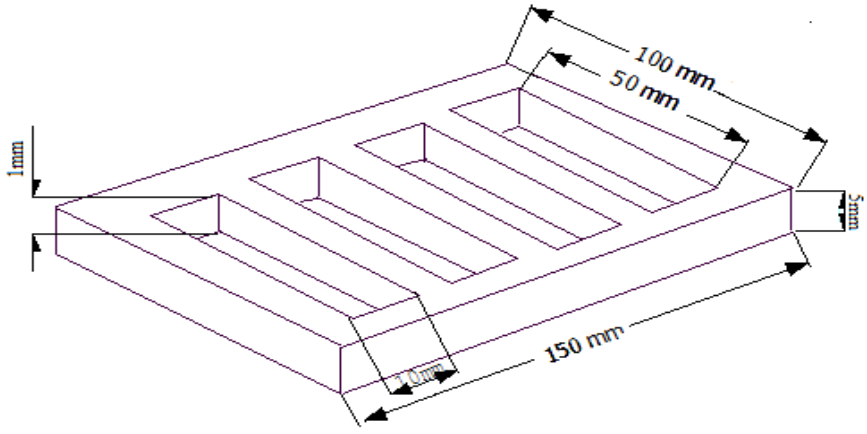
Erime Noktası: 47-50 °C(lit.)

Yapı Formülü



Kalıp

150 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki teflon kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm boyutlarında 1 mm derinliğinde numune yuvaları açılmıştır. Hazırlanan kaplama formülasyonları kalıp içerisine dökülerek, testlerde kullanılacak serbest film numuneler elde edilmiştir (Şekil.III.1) .



Şekil III.1 Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp

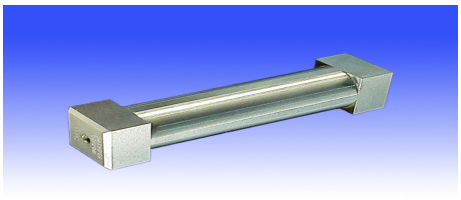
III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER

FT-IR Spektrofotometre Cihazı

Shimadzu marka 8300 model FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Yaş Film Uygulama Aparatı (Aplikatörler)

ABS ve PMMA levhalar üzerine hazırlanan kaplama formülasyonlarını homojen bir şekilde istenilen kalınlıkta uygulayabilmek için 4 taraflı aplikatör kullanılmıştır. Sol-jel kaplamaların ABS ve PMMA levha yüzeyine yayılmasında 30µ kalınlığındaki aplikatör yüzü kullanılmıştır.



Şekil III.2 Yaş Film Uygulama Aparatı

Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinesi



Şekil III.3 Raycon Marka Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinesi

ABS ve PMMA levhalar üzerine uygulanan kaplamaların sertleştirilmesi işleminde, Raycon marka laboratuar tipi UV kurutma makinesi ile gerçekleştirildi.

Makinenin özellikleri:

- UV Lambası: 600 W/cm gücünde, lamba değeri 320–390 nm dalga boyunda orta basınçlı civa ark lambası.
- Reflektör: Özel dizayn edilmiş eliptik alüminyum reflektör.

– Lamba gücü 3,24 kW.

– Konveyör bant.

– Kontrol Paneli: Lamba saat-metre, güç arttırıcı, kontrol butonları ve konveyör hız ayarlayıcıdan oluşmaktadır.

– Hava soğutmalı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sabit basınçta kontrollü ısı/zaman programına maruz bırakarak sıcaklıklarını ve ısı akışlarını ölçmek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Joel marka JSM-5910LV serisi SEM cihazı kullanılarak hazırlanan hibrit malzemelerin morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Çekme Cihazı

UV ile sertleştirilen serbest filmlerin mekanik özellikleri, çekme deneyi ile belirlenmiştir. Zwick marka Z010/TN2S model test cihazının kullanımı ile 25°C oda sıcaklığında 2 mm/dk hızla çekilerek ölçüm yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda filmlerin maksimum çekme gerilmesi (σ) ve kopma uzaması (ε) ölçülmüştür.

Taber Aşınma Cihazı

Taber 5135 Rotary Platform Abraser model aşınma cihazı CS10 aşındırıcı kullanılarak ABS ve PMMA üzerine kaplanmış kaplamanın aşınma verileri elde edilmiştir

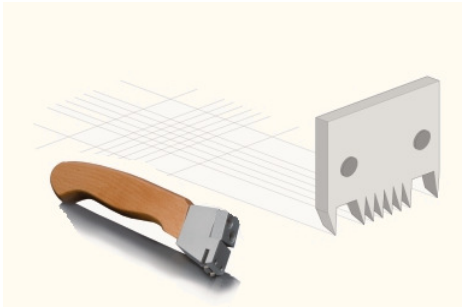


.

Şekil III.4 Taber 5135 Rotary Platform Abraser Model Aşınma Cihazı

Çapraz-Kesme Testi Cihazı (Cross-Cut Adhesion Tester)

Yapışma testi BYK Gardner marka çapraz-kesme cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kaplamanın çekilme işleminde ise Tesa bant kullanılmıştır.



Şekil III.5 Byk Marka Cross Cut Cihazı ve Ağız Yapısı

Kalem Sertliği

1 H'dan 6 H'a kadar olan değişik sertliklerdeki kalemler kullanılmıştır.

60° Parlaklık Testi

BYK Marka 60° parlaklık ölçme cihazı kullanılmıştır.



Şekil III.6 BYK Marka 60° Parlaklık Ölçme Cihazı

Temas Açısı Ölçümü

Kaplamaların temas açısı ölçümü PG-X2 marka temas açısı ölçüm cihazıyla yapılmıştır.



Şekil III.7 PG-X2 Marka Temas Açısı Ölçüm Cihazı

III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER

III.4.1. ABS ve PMMA Test Levhalarının Koronalanması

ABS ve PMMA test levhaları, üzerindeki koruyucu tabaka kaldırıldıktan sonra 2-propanol ile temizlendi. Kaplama malzemesi ile yüzey arasında yapışmanın iyi olması için yüzeye kaplama yapılmadan önce levhaların yüzeyine oda sıcaklığında, 1.5 KW'lık güç ve atmosferik basınç altında korona jeneratörü ile korona uygulandı

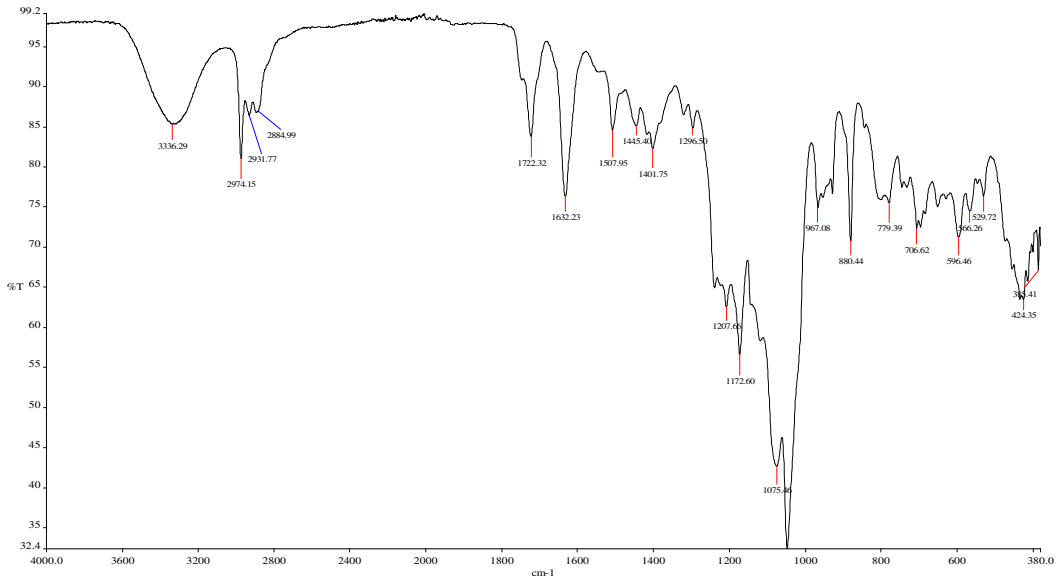
III.4.2. Hibrit Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

III.4.2.1. Florolink D + ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hazırlanması

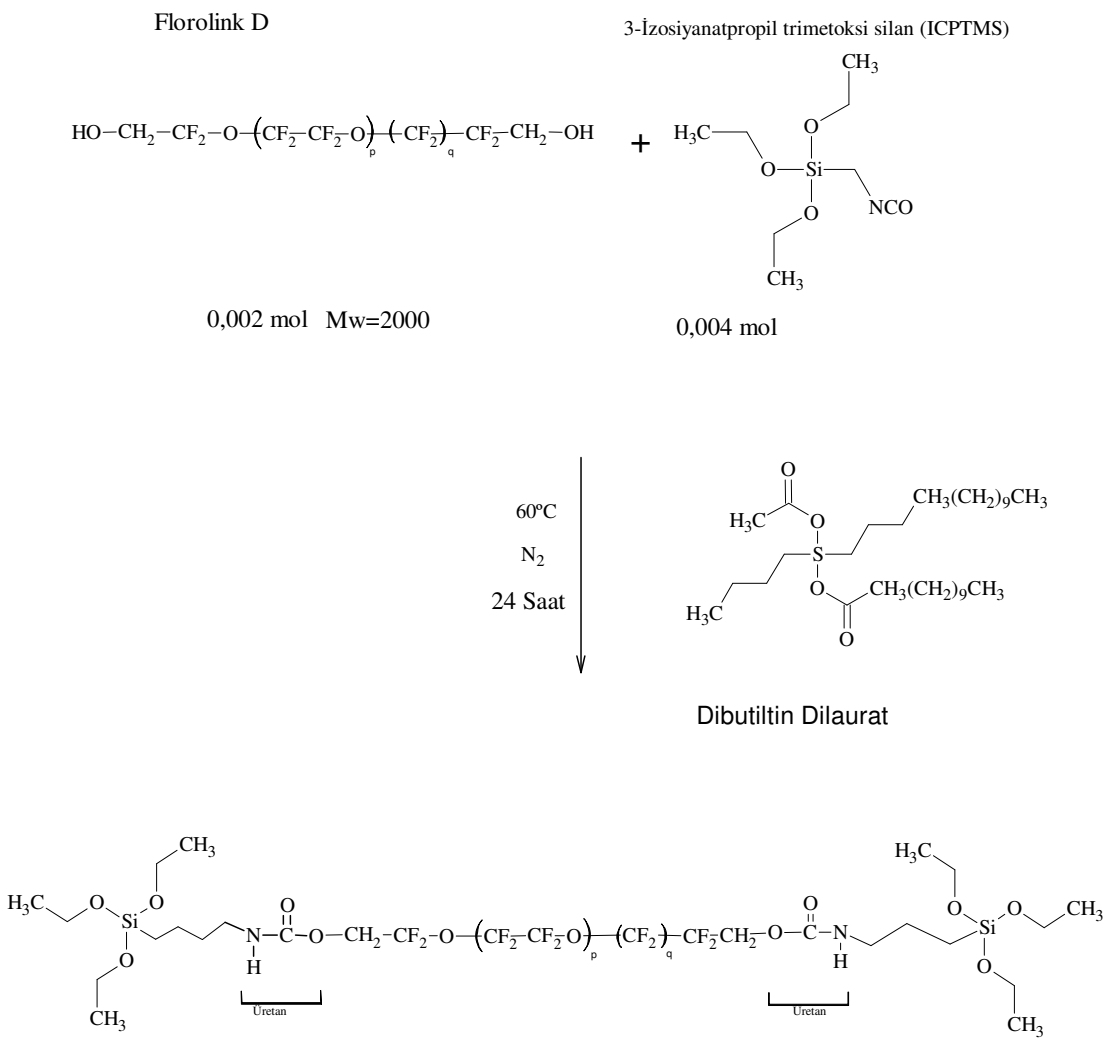
<u>Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Sentezi</u>

Azot gaz girişi bulunan üç boyunlu 100 ml'lik balon içerisine 2 gr Florolink-D ile 0,7357 gr 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (ICPTMS) 60º C sıcaklıkta N_2 ortamında % 0,5 Dibutiltin dilaurat (T12) katalizörü katılarak 24 saat süreyle karışım yağ banyosu içinde manyetik karıştıcı ile karışmıştır. Reaksiyon şeması Şekil.III.9'da verilmiştir. Elde edilen ürün kullanılana kadar buzdolabında +4 °C de saklandı.

Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan oligomer yapının sentezinin takibi, FT-IR spektrumunda 2275 cm^{-1}'de –NCO pikinin zamanla azalarak kaybolması ile izlendi.(ŞekilIII.8)



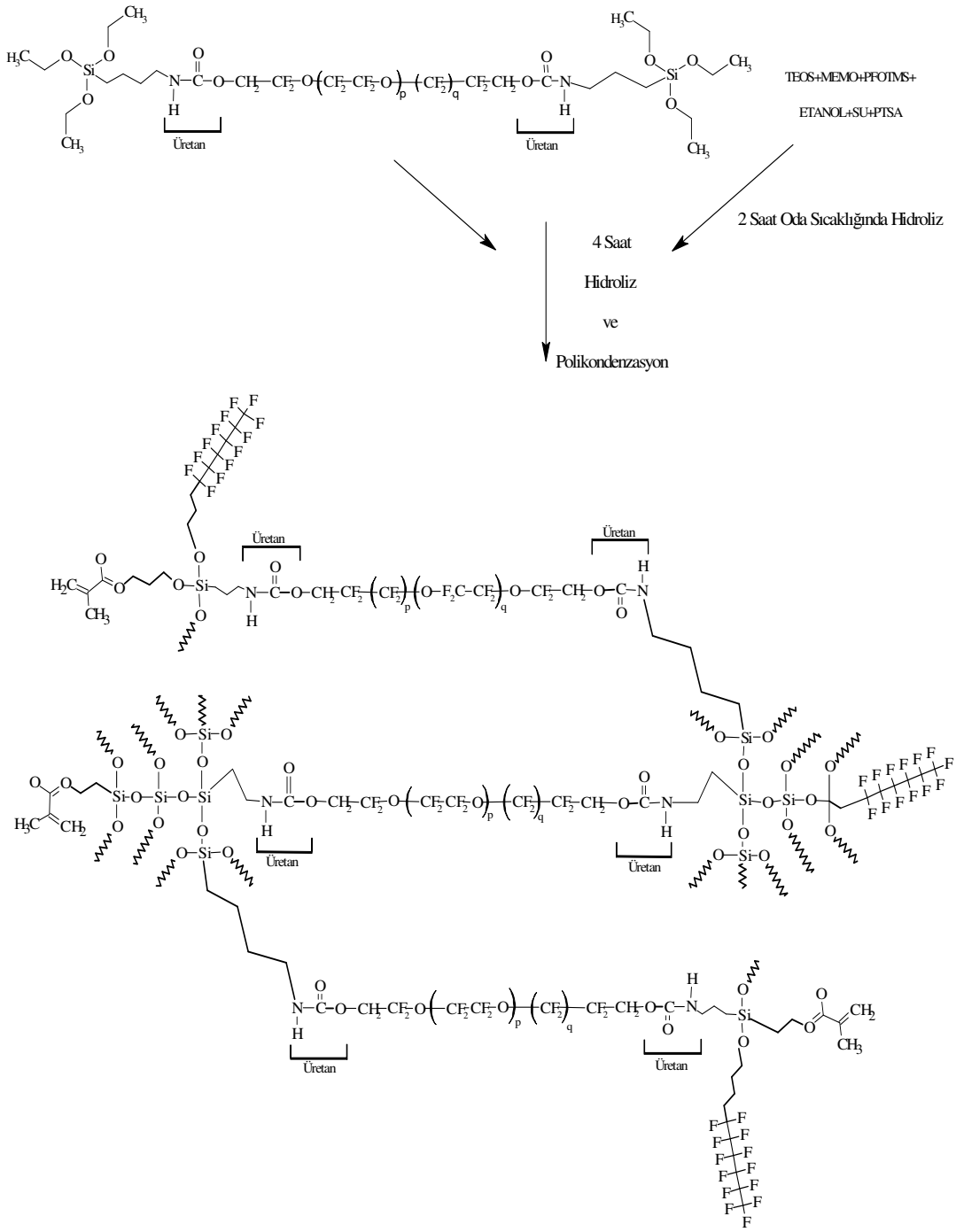
Şekil III.8 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapının FT-IR Spektrumu



Şekil III.9 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapısı

Hidroliz ve Polikondenzasyon Reaksiyonları

Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı, 0,8333gr TEOS, 1,9708gr MEMO, 2,0414gr PFOTMS, 1,7348gr Etanol, 0,576gr Su ve %2 PTSA ile 4 saat karıştırılarak hidroliz ve polikondenzasyon işlemleri gerçekleştirildi.



Şekil III.10 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapının Hidroliz ve Polikondenzasyon Aşaması

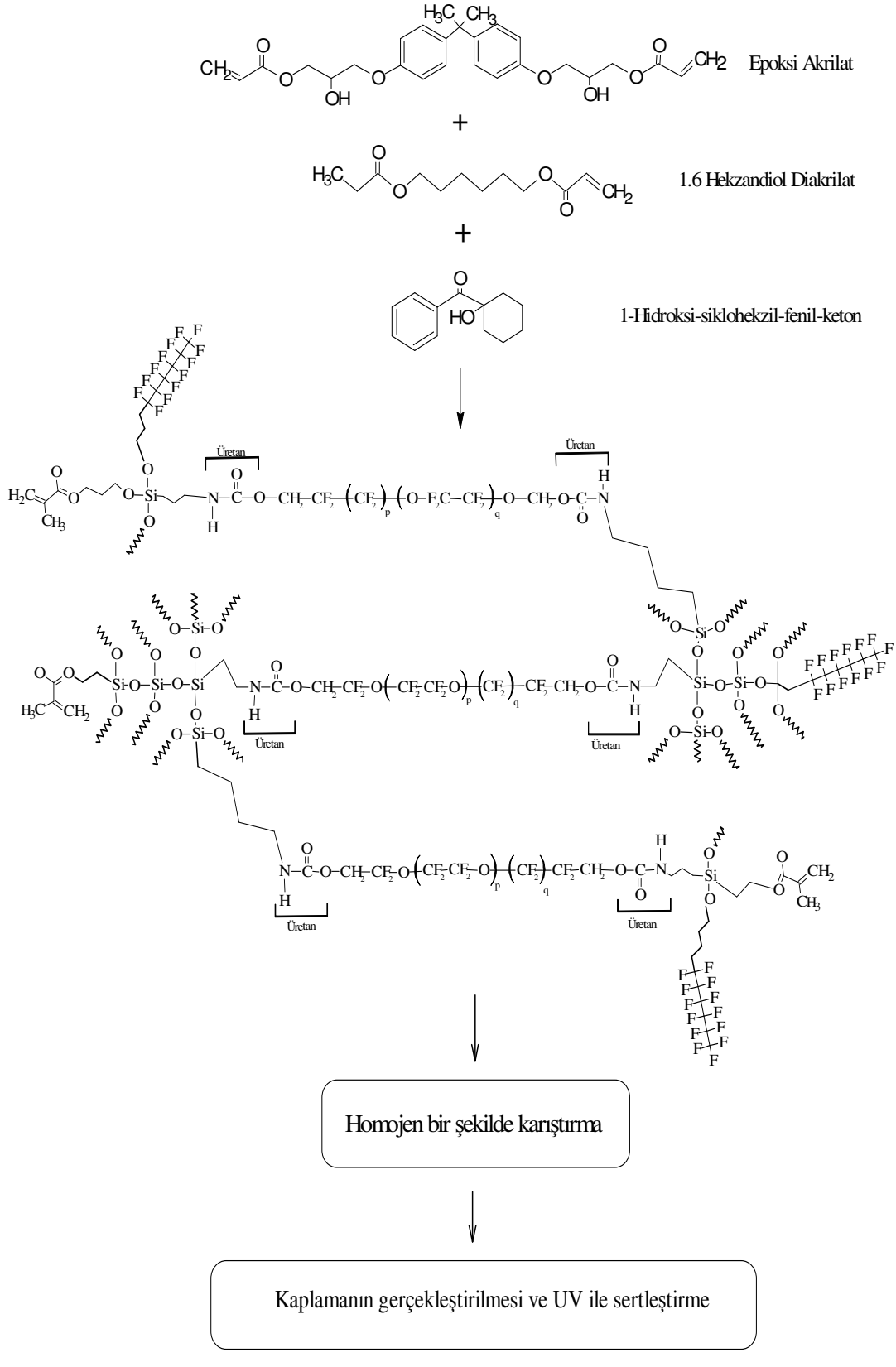
Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Elde edilen inorganik yapı %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında epoksi akrilat reçinesi, UV başlatıcı ve 1,6 Hekzandiol diakrilat içerisine karıştırılarak UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonlar hazırlandı. Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan hibrit kaplama formülasyonu FD koduyla kodlanmıştır. Şekil.III.11'de hazırlanan organik-inorganik hibrit kaplama formülasyonu şematik olarak gösterilmiştir.

Farklı yüzdelere ait formülasyonlar 25 ml'lik beher içerisinde homojen bir karışım elde edilene kadar uygun karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek için beher 5 dakika vakum altında tutulduktan sonra akışkanlığı sağlamak üzere 35 ºC'ye kadar ısıtıldı. Tablo III.1'de hazırlanan hibrit kaplama formülasyonlarının içeriği gr olarak verilmektedir.

Tablo III.1 Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hibrit Kaplama Formülasyonun gr Olarak İçeriği

		FD				
KOD PMMA	KOD ABS	İnorganik Kısım Oranı	Epoksi Akrilat	FD Oranı	Reaktif Çözücü (HDDA)	UV Başlatıcı
		%	gr	gr	gr	gr
PMMA-0	ABS-0	0%	3		2	0,3
PMMA-FD-1	ABS-FD-1	1%	2,97	0,05	1,98	0,3
PMMA-FD-2	ABS-FD-2	2%	2,94	0,1	1,96	0,3
PMMA-FD-3	ABS-FD-3	3%	2,91	0,15	1,94	0,3
PMMA-FD-4	ABS-FD-4	4%	2,88	0,2	1,92	0,3
PMMA-FD-5	ABS-FD-5	5%	2,85	0,25	1,9	0,3



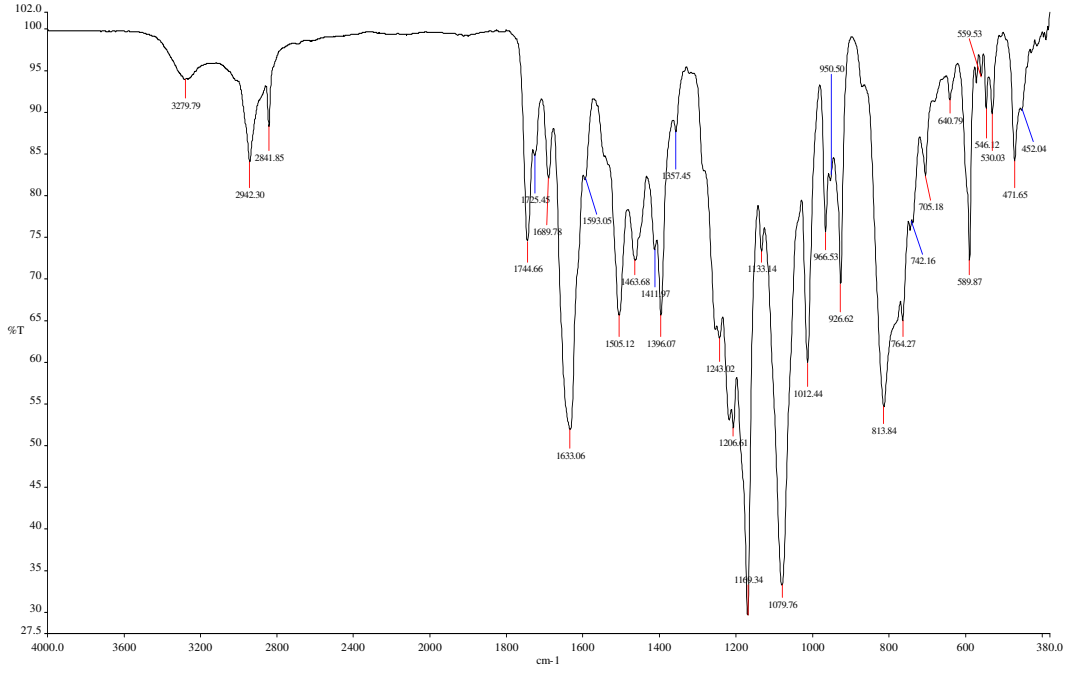
Şekil III.11 Florolink D +ICPTMS Esaslı İnorganik Yapı ile Epoksi Akrilat Esaslı Organik Yapının Homojen Karışımıyla Kaplama Formülasyonun Hazırlaması ve UV ile Sertleştirilmesi

III.4.2.2. 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hazırlanması

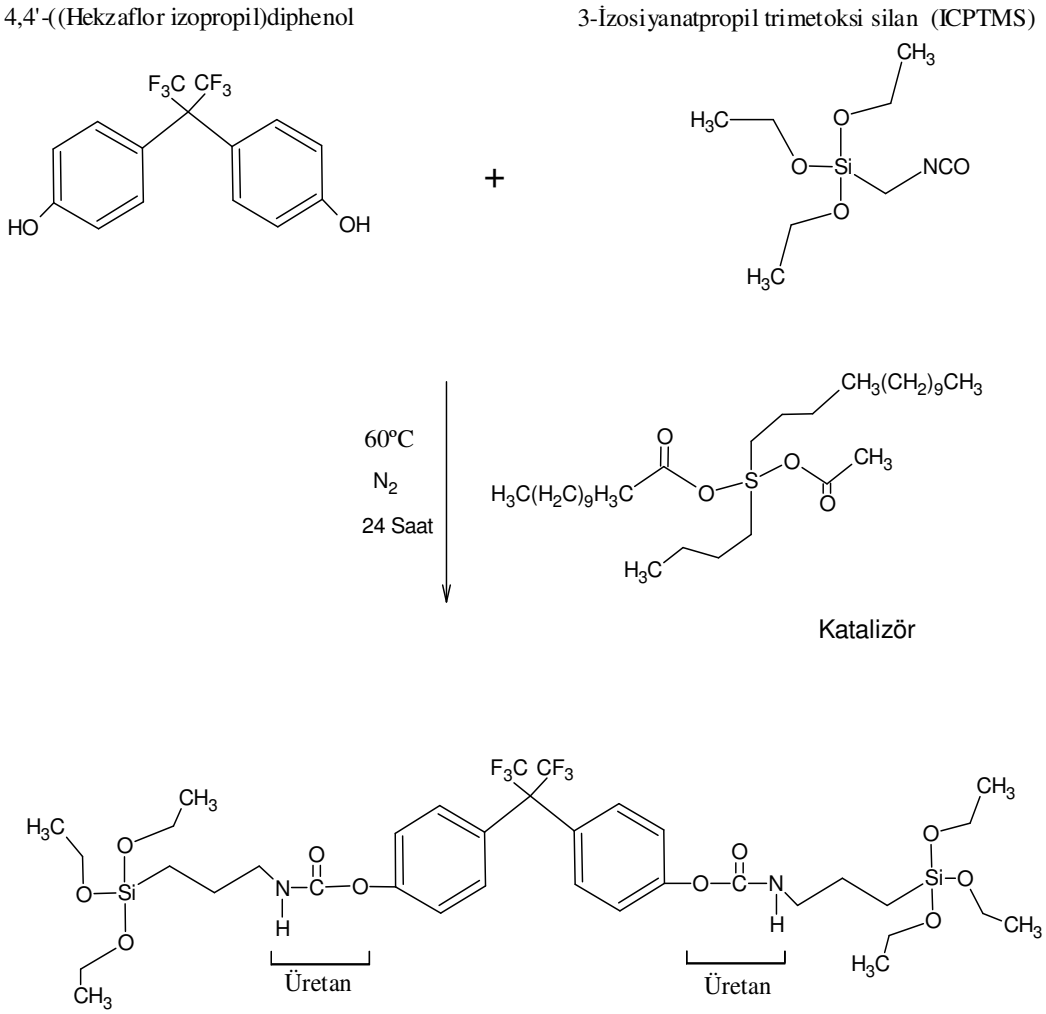
6F-BFA + ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Sentezi

Azot gaz girişi bulunan üç boyunlu 100 ml'lik balon içerisine 0,5gr 4,4′-(hekzafloroizopropil)difenol (6F-BFA) ile 0,7357 gr 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (ICPTMS) 60º C sıcaklıkta N_2 ortamında ilave edildi. 0,0061 gr dibutiltin dilaurat (T12) katalizörü katılarak 24 saat manyetik karıştıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon şeması Şekil.III.13'de verilmiştir. Elde edilen ürün kullanılana kadar azot gazı dolu halde buzdolabında +4 °C`de saklanmıştır.

6F-BFA + ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan oligomer yapının sentezinin takibi, FT-IR spektrumunda 2275 cm^{-1}'de –NCO pikinin zamanla azalarak kaybolması ile izlendi. (ŞekilIII.12)



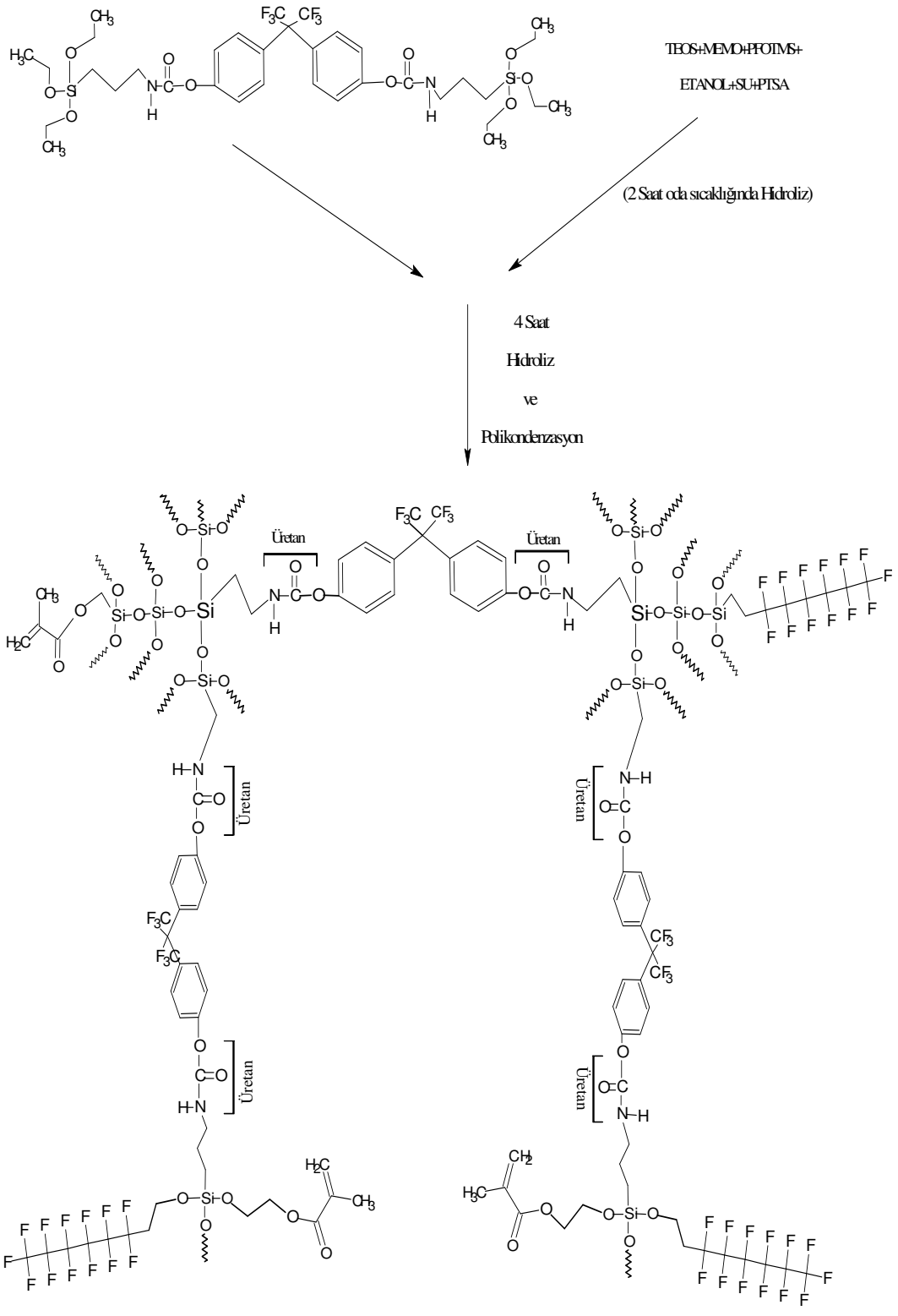
Şekil III.12 6F-BFA + ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Oligomer Yapının FT-IR Spektrumu



Şekil III.13 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Yapı

Hidroliz ve Polikondenzasyon Reaksiyonları

6F-BFA +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı, 0,6196 gr TEOS, 0,7326 MEMO, 1,5718 gr PFOTMS, 0,9184 gr etanol, 0,1606 su ve 0,0574 gr PTSA ile 4 saat karıştırılarak, hidroliz ve polikondenzasyon işlemleri gerçekleştirildi.



Şekil III.14 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Yapının Hidroliz ve Polikondenzasyon Aşaması

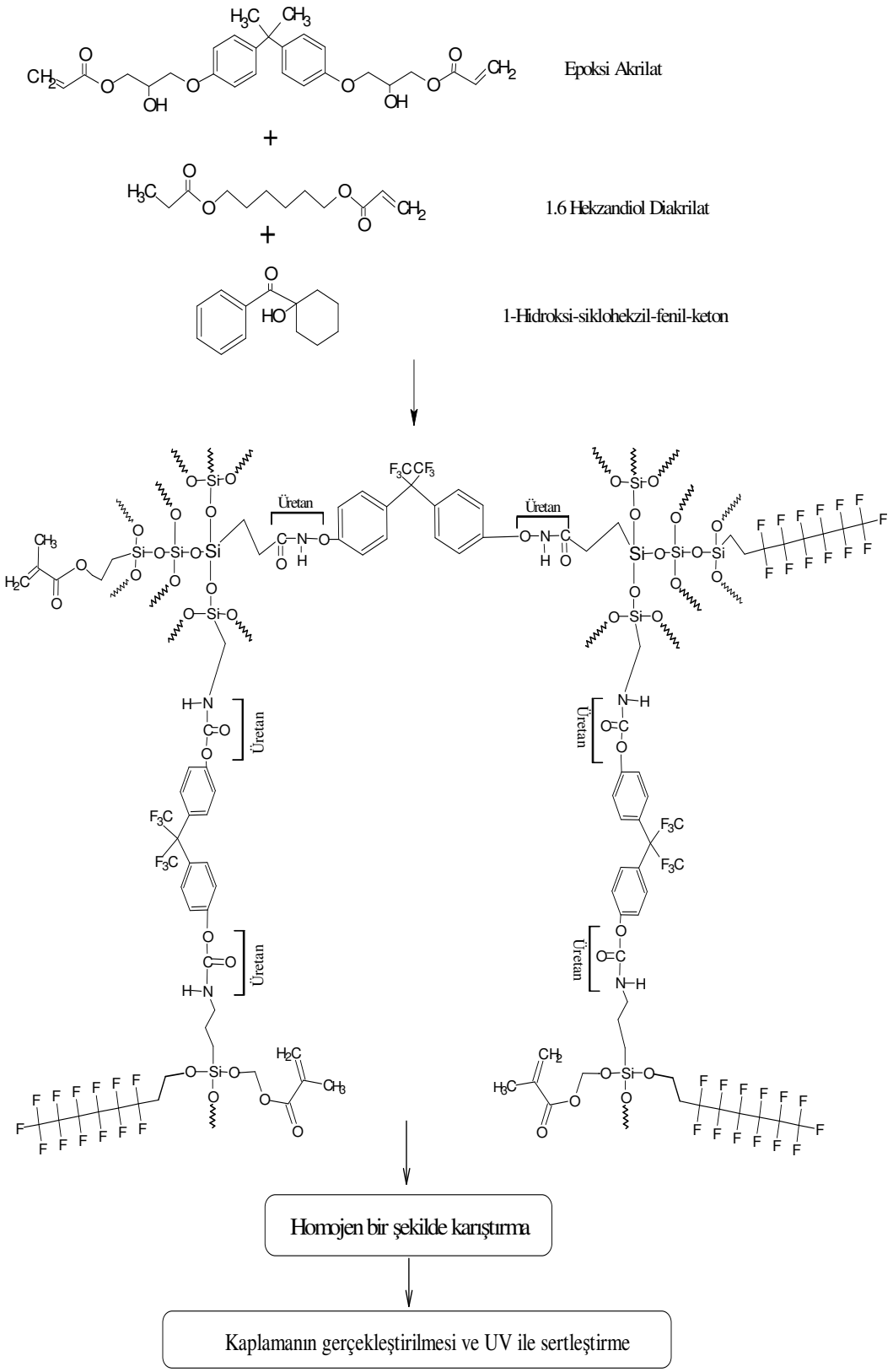
Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Elde edilen inorganik yapı epoksi akrilat reçinesi UV başlatıcı ve 1.6 Hekzandiol diakrilat ile %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında karıştırılarak UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonlar hazırlandı. 6F-BFA +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan hibrit kaplama formülasyonu 6F koduyla kodlanmıştır. Şekil III.15' de hazırlanan organik-inorganik hibrit film formülasyonu şematik olarak gösterilmiştir.

Farklı yüzdelere ait formülasyonlar 25 ml'lik beher içerisinde homojen bir karışım elde edilene kadar uygun karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek için beher 5 dakika vakum altında tutulduktan sonra akışkanlığı sağlamak üzere 35 ºC'ye kadar ısıtıldı. Tablo III.2'de hazırlanan hibrit kaplama formülasyonların içeriği gr olarak verilmektedir.

Tablo III.2 6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Hibrit Kaplama Formülasyonun gr Olarak İçeriği

6F						
KOD PMMA	KOD ABS	İnorganik Kısım Oranı	Epoksi Akrilat	6F Oranı	Reaktif Çözücü (HDDA)	UV Başlatıcı
		%	gr	gr	gr	gr
PMMA-0	ABS-0	0%	3		2	0,3
PMMA-6F-1	ABS-6F-1	1%	2,97	0,05	1,98	0,3
PMMA-6F-2	ABS-6F-2	2%	2,94	0,1	1,96	0,3
PMMA-6F-3	ABS-6F-3	3%	2,91	0,15	1,94	0,3
PMMA-6F-4	ABS-6F-4	4%	2,88	0,2	1,92	0,3
PMMA-6F-5	ABS-6F-5	5%	2,85	0,25	1,9	0,3

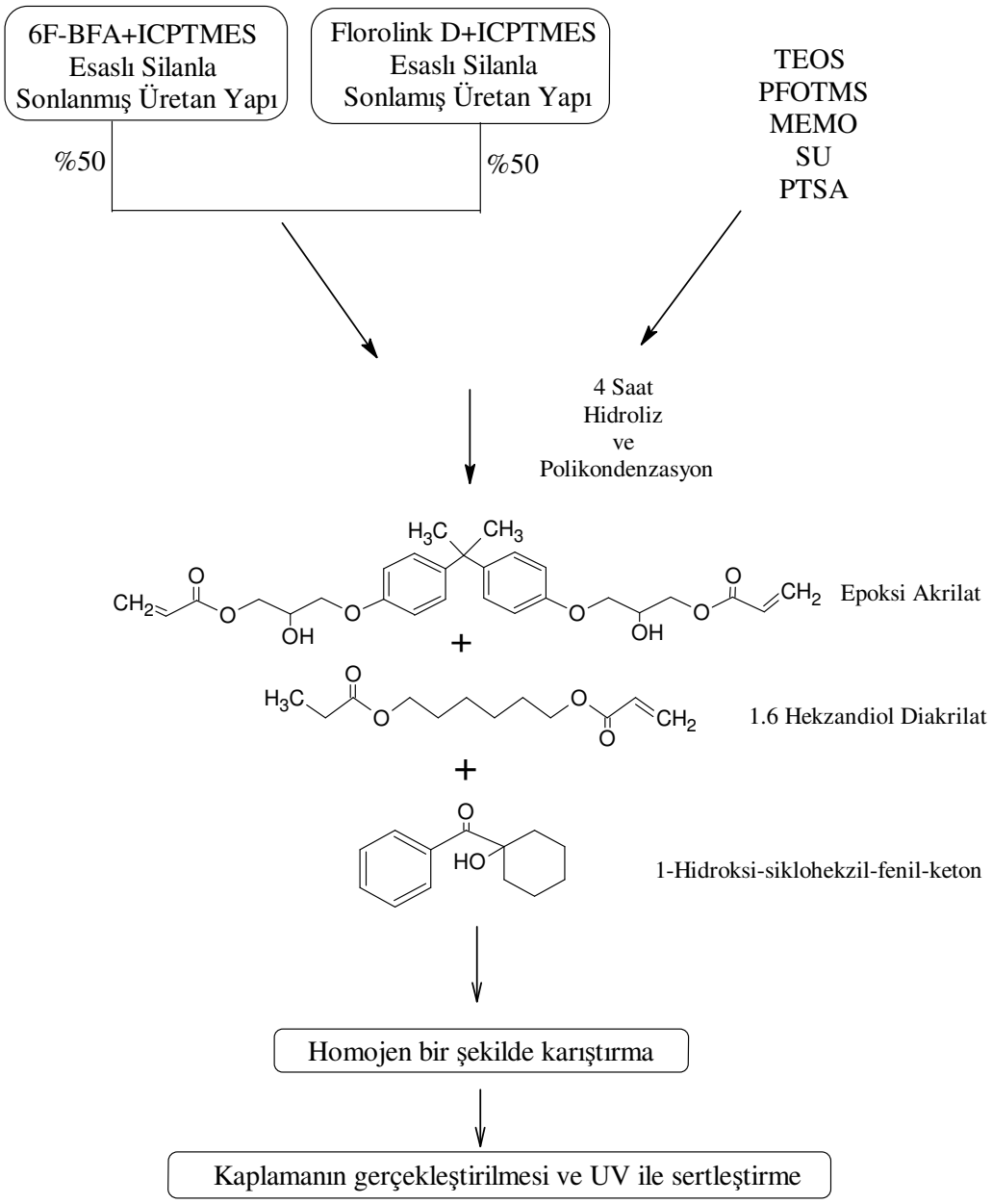


Şekil III.15 6F-BFA +ICPTMS Esaslı İnorganik Yapı ile Epoksi Akrilat Esaslı Organik Yapının Homojen Karışımıyla Kaplama Formülasyonun Hazırlaması ve UV ile Sertleştirilmesi

III. 4.2.3 6F-BFA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Sentezi

Reaksiyonlar sonucu elde edilen 6F-BFA+ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı ile Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan yapı %50 oranında katılarak 4 saat hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleşmiştir. Elde edilen karışım epoksi akrilat reçinesi UV başlatıcı ve 1.6 Hekzandiol diakrilat ile %1, %2, %3, %4, %5 oranlarında karıştırılarak UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonlar hazırlandı. 6F-BFA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS esaslı kaplama formülasyonu 6F+FD koduyla kodlanmıştır. Şekil.III.16 'da hazırlanan organik-inorganik hibrit film formülasyonu şematik olarak gösterilmiştir.

Farklı yüzdelere ait formülasyonlar 25 ml'lik beher içerisinde homojen bir karışım elde edilene kadar uygun karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek için beher 5 dakika vakum altında tutulduktan sonra akışkanlığı sağlamak üzere 35 ºC'ye kadar ısıtıldı. Tablo.III.3 'de hazırlanan hibrit kaplama formülasyonların içeriği gr olarak verilmektedir.



Şekil III.16 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı İnorganik Kısmın Kaplama Formülasyonunun Hazırlanması

Tablo III.3 6F-BFA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Kaplama Formülasyonunun gr Olarak İçeriği

6F+FD							
KOD PMMA	KOD ABS	İnorganik Kısım Oranı	Epoksi Akrilat	FD Oranı	6F Oranı	Reaktif Çözücü (HDDA)	UV Başlatıcı
6F+FD	6F+FD	%	gr	gr	gr	gr	gr
PMMA-0	ABS-0	0%	3			2	0,3
PMMA-1	ABS-1	1%	2,97	0,05	0,05	1,98	0,3
PMMA-2	ABS-2	2%	2,94	0,1	0,1	1,96	0,3
PMMA-3	ABS-3	3%	2,91	0,15	0,15	1,94	0,3
PMMA-4	ABS-4	4%	2,88	0,2	0,2	1,92	0,3
PMMA-5	ABS-5	5%	2,85	0,25	0,25	1,9	0,3

III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI

III.5.1. Kaplanmış Plakaların Hazırlanması

70 mm x 100 mm x 2 mm boyutlarındaki Aypa Plastik Sanayi'den temin edilen ABS levhalar, Işık Plastik Sanayi'den temin edilen PMMA'lar üzerlerinde geçici olarak yapıştırılan polyester filmler çıkarılarak, 2-propanol ile ıslatılmış lif bırakmayan bir bezle temizlendikten sonra koronalandı ve daha sonra kaplama işleminin gerçekleşeceği düz ve temiz bir yüzey üzerine yerleştirildi. Hazırlanan formülasyonların her birinden yüzeyi kaplayacak miktarda levhalar üzerine dökülerek 30μ'luk aplikatörün sabit hızla çekilmesiyle yüzeyin kaplanması sağlandı. Hazırlanan kaplanmış levhalar konveyör hızı 2 m/dk olan ve potansiyometre ile 150 w/cm ye ayarlanan civa lambaya sahip UV kurutma makinesinden 2 kez geçirilerek sertleştirildi.

III.5.1.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler

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.

Metil Eter Keton (MEK) ile Ovma Testi

Bu test ASTM D–5402 standartlarına göre yapılmıştır.

Taber Aşınma Testi

Bu test ASTM D–4060 standartlarına göre yapılmıştır. CS10 aşındırıcı disklerin her biri 500 gr ağırlığındadır.

Lekelenme Testi

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

III.5.2. Serbest Filmlerin Hazırlanması

Elde edilen formülasyonlar 50 mm x 10 mm x 1 mm boyutlarındaki teflon kalıba dökülerek UV kür makinesinden 2 kere geçirilerek Hibrit serbest filmler elde edildi.

III.5.2.1. Serbest Filmlere Uygulanan Testler

Çekme Deneyi

Hazırlanan serbest film numuneleri, çeneler arası mesafe numunelerin 1/3'ü oranında olacak şekilde ayarlanarak çekme cihazının çeneleri arasına tutturuldu. Standartlara uygun olarak oda sıcaklığında yapılan deneyin çekme hızı 2 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme deneyine numune kopuncaya kadar devam edildi.

Shoxlet Ekstraksiyonu

Hazırlanmış olan serbest filmlerden alınan test numuneleri tartılarak soxhlet aparatındaki kartuşa yerleştirildi ve 8 saat boyunca aseton ile ekstraksiyon yapıldı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10^{-1} mmHg, 40° C) ağırlık sabitleninceye kadar kurutuldu ve bu sürenin sonunda numuneler hassas terazide tartıldı. Kalan kısım % jel içeriği olarak hesaplandı.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1. FLOROLİNK D+ ICPTMS ESASLI SİLANLA SONLANMIŞ ÜRETAN İLE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

IV.1.1. ABS ve PMMA Levhalar Üzerine Yapılan Kaplamalar

Üzerine hibrit kaplama yapılmış ABS ve PMMA levhalara uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

IV.1.1.1. Kalem Sertlik Testi

Kalem sertlik testi neticesinde ABS üzerine uygulanmış olan ABS-0 yani Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan formülasyonu eklenmemiş organik kısımlı karışımın yapıldığı kaplamanın değeri 4H çıkmıştır. Florolink D +ICPTMS esaslı Silanla Sonlanmış Üretan formülasyonlu hibrit kaplamaların ise kalem sertliğinin 5H değerinde olduğu görülmüştür. PMMA üzerine yapılmış olan PMMA-0 kaplamasının sertlik değeri 6H çıkmıştır ve çizilme meydana gelmiştir. Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan formülasyonlu hibrit kaplamaların kalem sertlik değeri 6H çıkmıştır fakat kaplama üzerinde herhangi bir çizilme meydana gelmemiştir. Tablo IV.1'de ABS ve PMMA üzerine yapılan hibrit kaplamaların kalem sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo IV.1 ABS-FD ve PMMA-FD Numunelerin Kalem Sertlik Değerleri

NUMUNE KODU	FD						NUMUNE KODU	FD					
	H	2H	3H	4H	5H	6H		H	2H	3H	4H	5H	6H
ABS-0	-	-	-	X	-	-	PMMA-0	-	-	-	-	-	X
ABS-FD-1	-	-	-	-	X	-	PMMA-FD-1	-	-	-	-	-	X
ABS-FD-2	-	-	-	-	X	-	PMMA-FD-2	-	-	-	-	-	X
ABS-FD-3	-	-	-	-	X	-	PMMA-FD-3	-	-	-	-	-	X
ABS-FD-4	-	-	-	-	X	-	PMMA-FD-4	-	-	-	-	-	X
ABS-FD-5	-	-	-	-	X	-	PMMA-FD-5	-	-	-	-	-	X

IV.1.1.2. Yapışma Testi

1- Çapraz Çizgi Yöntemi

D3359-97 standardına göre yapılan çapraz çizgi yöntemi ile kesilmiş yüzeylerde bant ile yapılan yapışma testleri PMMA ve ABS hibrit kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu göstermiştir. Elde edilen veriler aşağıdaki tablolarda gösterilmektedir.

Tablo IV.2 ABS-FD Numunelerin Yapışma Etkisi

FD	
ABS-0	Hafif kalkma meydana geldi
ABS-FD-1	Kaplama kalkmadı
ABS-FD-2	Kaplama kalkmadı
ABS-FD-3	Kaplama kalkmadı
ABS-FD-4	Kaplama kalkmadı
ABS-FD-5	Kaplama kalkmadı

Tablo IV.3 PMMA-FD Numunelerin Yapışma Etkisi

FD	
PMMA-0	Hafif Kalkma meydana geldi
PMMA-FD-1	Kaplama kalkmadı
PMMA-FD-2	Kaplama kalkmadı
PMMA-FD-3	Kaplama kalkmadı
PMMA-FD-4	Kaplama kalkmadı
PMMA-FD-5	Kaplama kalkmadı

IV.1.1.3. Cross Cut Testi- Tarama Yöntemi

BYK Gardner Cross Cut aletiyle kaplama üzerine yapılan kesme işlemi sonucu elde edilen verilerde ABS-0 ve PMMA-0 kaplamalarda çizgilerin birleşim noktalarında hafif bir kaplama kalkması meydana gelmiştir. Hibrit kaplamanın yapıldığı PMMA ve ABS numunelerin üzerinde herhangi bir deformasyon meydana gelmemiştir. Elde edilen sonuca göre %100'lük bir yapışma olduğu görülmüştür.

Tablo IV.4 ABS-FD ve PMMA-FD Numunelerin Yapışma Etkisi

FD					
PMMA			ABS		
NUMUNE KODU	ISO	ASTM	NUMUNE KODU	ISO	ASTM
PMMA-0	1	4B	ABS-0	1	4B
PMMA-FD-1	0	5B	ABS-FD-1	0	5B
PMMA-FD-1	0	5B	ABS-FD-2	0	5B
PMMA-FD-1	0	5B	ABS-FD-3	0	5B
PMMA-FD-1	0	5B	ABS-FD-4	0	5B
PMMA-FD-1	0	5B	ABS-FD-5	0	5B

IV.1.1.4. 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 PMMA numuneler için 500'ün üzerinde çıkmıştır. Organik yapı içeren PMMA-0 kodlu numunenin MEK dayanımı hibrit kaplamaların değerlerine oranla düşük çıkmıştır. ABS numunelerden elde edilen verilere göre ise çift ovma sayısı PMMA numunelere oranla daha düşüktür. ABS-0 numunesinin dayanımı hibrit kaplamaların dayanımından düşüktür.

Tablo IV.5 ABS-FD ve PMMA-FD Kodlu Numunelerin Solvent Direnci Sonuçları

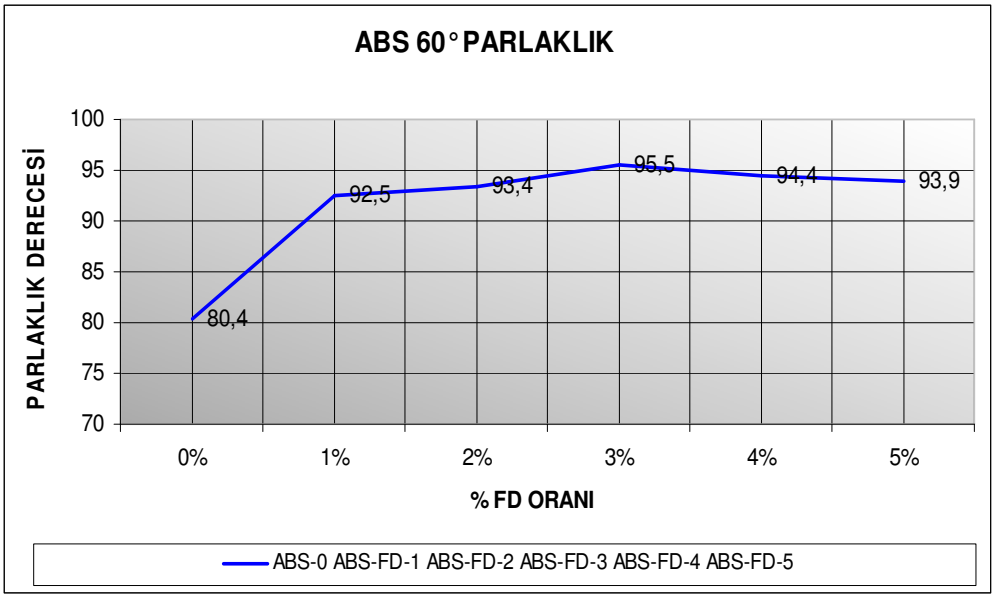
Numune Kodu	Ovma Sayısı	Numune Kodu	Ovma Sayısı
ABS-0	50	PMMA-0	400
ABS-FD-1	200	PMMA-FD-1	500+
ABS-FD-2	200	PMMA-FD-2	500+
ABS-FD-3	200	PMMA-FD-3	500+
ABS-FD-4	200	PMMA-FD-4	500+
ABS-FD-5	200	PMMA-FD-5	500+

IV.1.1.5. Parlaklık Testi

ABS numunelerinden alınan sonuçlara göre parlaklık oranı ABS-0 numunesine göre artış göstermiştir. İnorganik yapı miktarı %3 lük orana sahip ABS-FD-3 kodlu numunede en yüksek değere ulaşmıştır. Ancak flor ve silan oranı arttıkça belli bir oranda azalma görülmüştür. Buna rağmen organik malzeme kaplı numune olan ABS-0 numunesinden daha yüksek parlaklık oranı elde edilmiştir. ABS ve PMMA yüzeylerine yapılan 60° parlaklık ölçümlerine göre parlaklık testi sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Tablo IV.6 ABS-FD Kodlu Numunelerin 60° Parlaklık Sonuçları

NUMUNE KODU	60°Parlaklık
ABS-0	80,4
ABS-FD-1	92,5
ABS-FD-2	93,4
ABS-FD-3	95,5
ABS-FD-4	94,4
ABS-FD-5	93,9

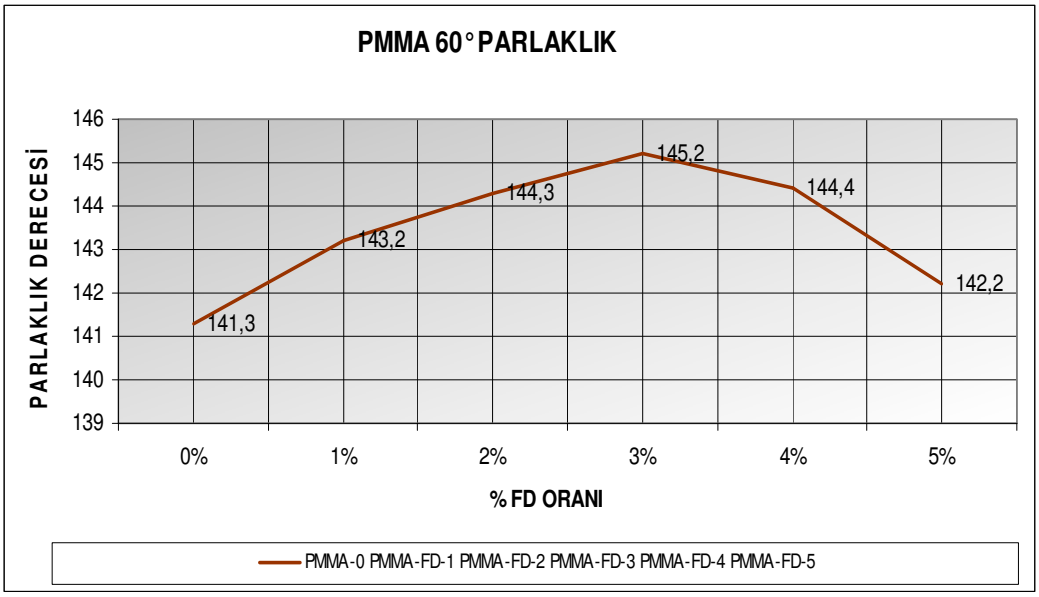


Şekil IV.1 ABS-FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği

PMMA yüzeyi üzerine yapılan kaplamalara uygulanan 60° parlaklık ölçümüne göre %3'lük orana kadar artış görülmektedir. Fakat daha sonra flor ve silan oranı arttıkça parlaklık oranında azalma meydana gelmiştir.

Tablo IV.7 PMMA-FD Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları

NUMUNE KODU	60°Parlaklık
PMMA-0	141,3
PMMA-FD-1	143,2
PMMA-FD-2	144,3
PMMA-FD-3	145,2
PMMA-FD-4	144,4
PMMA-FD-5	142,2



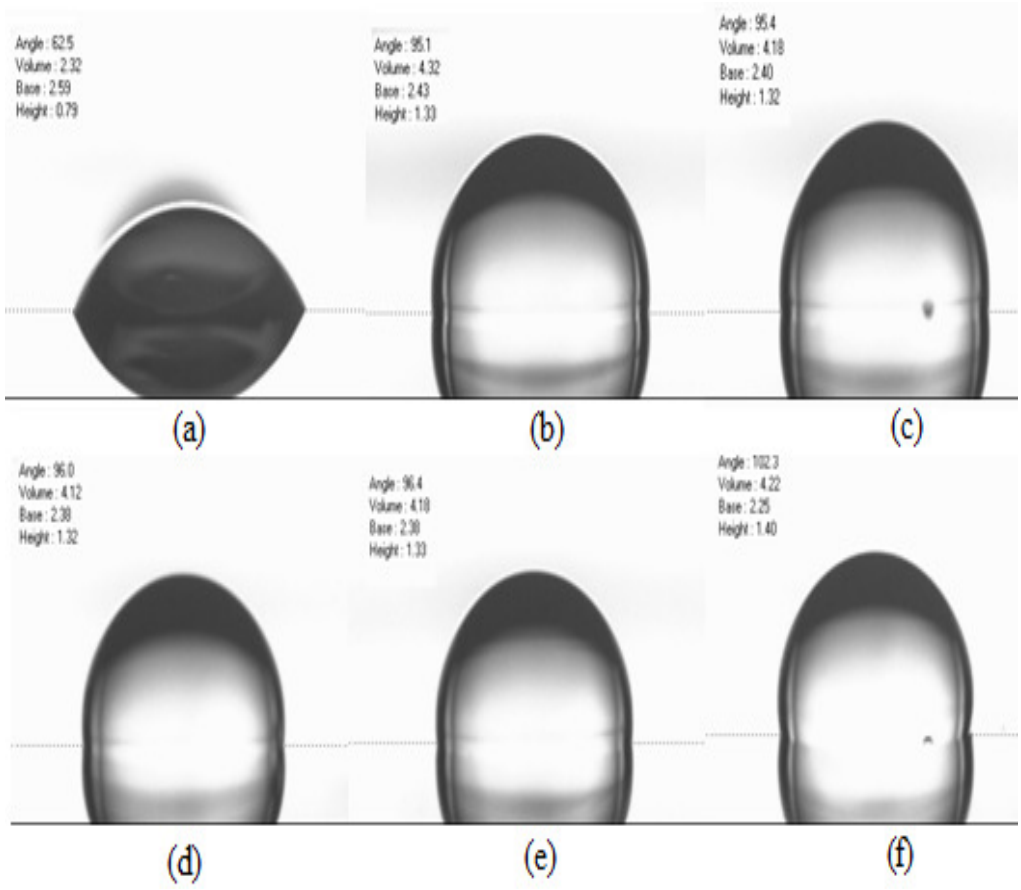
Şekil IV.2 PMMA-FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği

IV.1.1.6. Temas Açısı Ölçümleri

ABS numune üzerine yapılan organik kaplamanın temas açısı 62,5º bulunmuştur. Kaplama formülasyona katılan inorganik kısım oranı arttıkça kaplama üzerindeki suyun tutunma açısı da büyümüştür. ABS numuneler için %5 oranında inorganik yapı içeren numune 102,3° açı ile en büyük değeri vermiştir. ABS numuneler için PG-X2 marka temas açısı ölçüm cihazıyla yapılan temas açı sonuçları ve görüntüleri Tablo IV. 8'de görülmektedir.

Tablo IV.8 ABS-FD Numunelerin Temas Açısı Sonuçları

NUMUNE KODU	Temas Açısı
ABS-0	62,5
ABS-FD-1	95,1
ABS-FD-2	95,4
ABS-FD-3	96
ABS-FD-4	96,2
ABS-FD-5	102,3



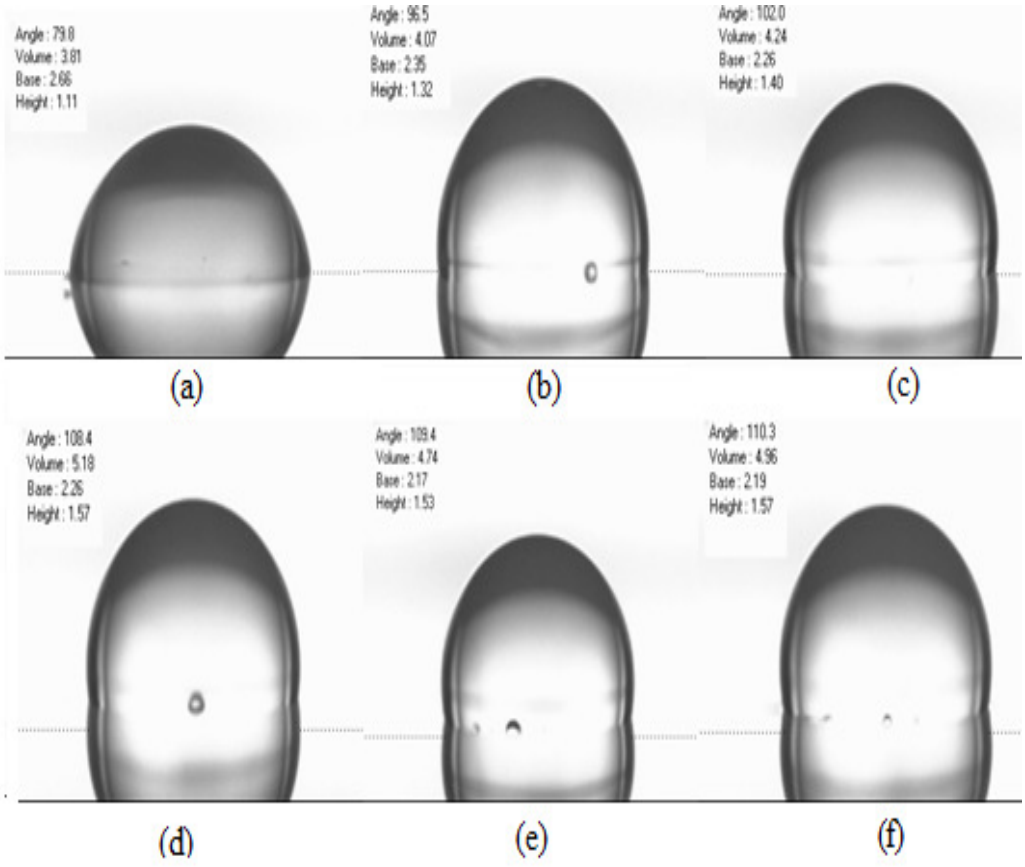
Şekil IV.3 ABS-FD Yüzeylerinde Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri

a) ABS-0, b)ABS-FD-1, c)ABS-FD-2, d)ABS-FD-3, e) ABS-FD-4, f)ABS-FD-5

PMMA numune üzerine yapılmış organik kaplamanın su ile ölçülen temas açısı 79,8° olarak görülmektedir. PMMA üzerine yapılmış hibrit kaplamaların temas açısı flor oranı arttıkça artmaktadır. En büyük temas açısı %5'lik orana sahip PMMA-FD-5 kodlu numunede 110,3° olarak elde edilmiştir. PMMA numunelerden elde edilen veriler ABS numunelerinden yüksek çıkmıştır. PMMA numuneler için temas açı sonuçları ve görüntüleri Tablo IV.9'da görülmektedir.

Tablo IV.9 PMMA-FD Numunelerin Temas Açısı Sonuçları

NUMUNE KODU	Temas Açısı
PMMA-0	79,8
PMMA-FD-1	96,5
PMMA-FD-2	102
PMMA-FD-3	108,4
PMMA-FD-4	109,4
PMMA-FD-5	110,3



Şekil IV.4 PMMA-FD Yüzeyi Üzerinde Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri a) PMMA-0, b)PMMA-FD-1, c)PMMA-FD-2, d)PMMA-FD-3, e) PMMA-FD-4, f)PMMA-FD-5

IV.1.1.7. Lekelenme Testi

ABS ve PMMA levhalara yapılan lekelenme testi sonuçları Tablo IV.10 ve Tablo.IV.11'de verilmiştir. Lekelenme ajanlarına göre verilen sürelerde beklenilmiştir. Bekleme süresi sonunda kaplamaların tümünün NaOH, çay, kahve ve sirkeden etkilenmediği görülmüştür. Hibrit malzeme ile kaplı olan kaplamalar, sadece organik yapı içeren malzeme ile kaplanmış olan kaplamalardan daha kolay temizlenmiştir. Bu kaplamalar, üzerlerinde bulunan kirliliklerden mükemmel bir şekilde su ile kolayca temizlenmiş, yüzeylerinin uygulanan lekelenme ajanlarını tutmadığı görülmüştür.

Tablo IV.10 ABS-FD Numuneler Üzerine Yapılan Lekelenme Testi Sonuçları

Kirlilik Ajanı	Temas Süresi	ABS-0	ABS-FD-1	ABS-FD-2	ABS-FD-3	ABS-FD-4	ABS-FD-5
Çay	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Sirke	18 saat	7	7	7	7	7	7
NaOH %25	10 dk	7	7	7	7	7	7

Tablo IV.11 PMMA-FD Numuneler Üzerine Yapılan Lekelenme Testi Sonuçları

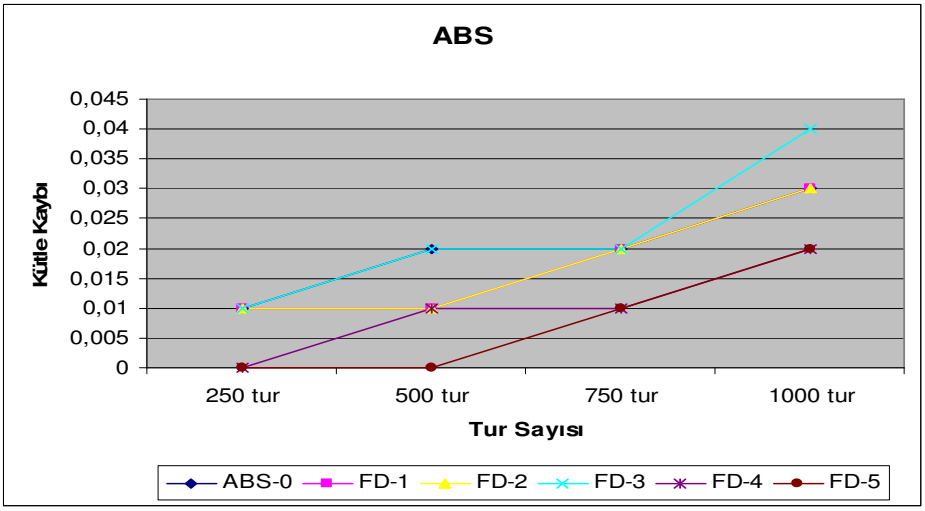
Kirlilik Ajanı	Temas Süresi	PMMA-0	PMMA-FD-1	PMMA-FD-2	PMMA-FD-3	PMMA-FD-4	PMMA-FD-5
Çay	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Sirke	18 saat	7	7	7	7	7	7
NaOH %25	10 dk	7	7	7	7	7	7

1:Koyu kahve,2: Açık kahve,3:Sarı renkli,4:Beyazlaşmış, 5:Beyaz çerçeve, 6:Uçuk kenar,7:Değişme Yok

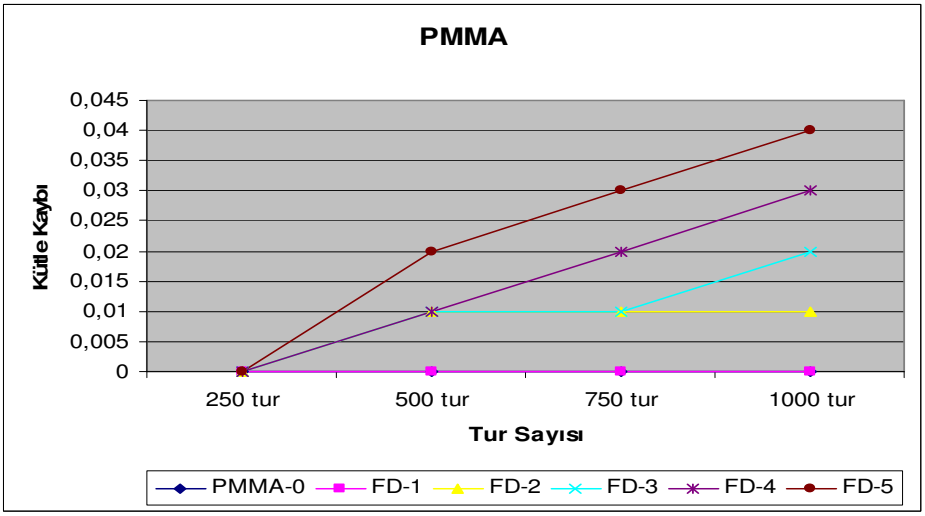
IV.1.1.8. Taber Aşınma Testi

Taber Marka 5131 Abraser model cihazda CS10 aşındırıcı ile 500 gr yükte uygulanarak polimerlerin aşınma dayanımı karakterize edilmiştir. Şekil IV.5 ve Şekil IV.6'da ABS ve PMMA levhalar üzerine yapılmış kaplamaların CS10 aşındırıcı disklerin kullanılmasıyla 250, 500, 750 ve 1000 tur sonraki kütle kaybını göstermektedir.

ABS ve PMMA numuneler üzerinde tur sayılarına göre izlenen aşınma miktarları oldukça düşüktür. Hibrit malzemenin % oranı arttıkça kaybedilen kütle miktarı da azalmıştır. Kaplamaların aşınması yok denecek kadar azdır. Bünyesinde sahip olduğu silan ve flor oranı arttıkça aşınma direnci olumlu yönde etkilenmiş ve büyük bir direnç göstermiştir.



Şekil IV.5 ABS-FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı



Şekil IV.6 PMMA-FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı

IV.2. 6F-BFA+ICPTMS ESASLI SİLANLA SONLANMIŞ ÜRETAN İLE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

6F-BFA +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan sentezi sentezinde reaksiyon takibi FT-IR spektrumunda takip edildi (bkz Şekil.III.12).

IV.2.1. ABS Ve PMMA Levhalar Üzerine Yapılan Kaplamalar

Üzerine hibrit kaplama yapılmış ABS ve PMMA levhalara uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

IV.2.1.1. Kalem Sertlik Testi

Kalem sertlik testi neticesinde bütün PMMA üzerine yapılan 6F-BPA+ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan kaplamaların sertliğinin 6H değerinde olduğu ABS üzerine yapılan kaplamaların kalem sertlik değerinin ise 5H olduğu görüldü. PMMA üzerine yapılan hibrit kaplamalarda 6H değerinde herhangi bir çizilme meydana gelmemiştir.

Tablo IV.12 ABS-6F ve PMMA-6F Numunelerin Kalem Sertlik Değerleri

NUMUNE KODU	6F						NUMUNE KODU	6F					
	H	2H	3H	4H	5H	6H		H	2H	3H	4H	5H	6H
ABS-0	-	-	-	X	-	-	PMMA-0	-	-	-	-	-	X
ABS-6F-1	-	-	-	-	X	-	PMMA-6F-1	-	-	-	-	-	X
ABS-6F-2	-	-	-	-	X	-	PMMA-6F-2	-	-	-	-	-	X
ABS-6F-3	-	-	-	-	X	-	PMMA-6F-3	-	-	-	-	-	X
ABS-6F-4	-	-	-	-	X	-	PMMA-6F-4	-	-	-	-	-	X
ABS-6F-5	-	-	-	-	X	-	PMMA-6F-5	-	-	-	-	-	X

IV.2.1.2. Yapışma Testi

1-Çapraz Çizgi Yöntemi

Çapraz kesilmiş yüzeylerde bant ile yapılan yapışma testleri sonucunda PMMA ve ABS malzemeleri üzerine yapılan bütün hibrit kaplamalarda % 100 yapışma olduğu görülmüştür.

Tablo IV.13 ABS-6F Numunelerin Yapışma Etkisi

	6F
ABS-0	Hafif kalkma meydana geldi
ABS-6F-1	Kaplama kalkmadı
ABS-6F-2	Kaplama kalkmadı
ABS-6F-3	Kaplama kalkmadı
ABS-6F-4	Kaplama kalkmadı
ABS-6F-5	Kaplama kalkmadı

Tablo IV.14 PMMA-6F Numunelerin Yapışma Etkisi

	6F
PMMA-0	Hafif kalkma meydana geldi
PMMA-6F-1	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F-2	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F-3	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F-4	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F-5	Kaplama kalkmadı

IV.2.1.3. Cross Cut Testi- Tarama Yöntemi

BYK Gardner Cross Cut aletiyle kaplama üzerine yapılan kesme işlemi sonucu elde edilen verilerde ABS-0 ve PMMA-0 kaplamalarda çizgilerin birleşim noktalarında hafif bir kaplama kalkması meydana gelmiştir. Hibrit kaplamanın yapıldığı PMMA ve ABS numunelerin üzerinde herhangi bir deformasyon meydana gelmemiştir. Elde edilen sonuca göre %100'lük bir yapışma olduğu görülmüştür.

Tablo IV.15 PMMA-6F ve ABS-6F Numunelerin Yapışma Etkisi

6F					
PMMA			ABS		
NUMUNE KODU	ISO	ASTM	NUMUNE KODU	ISO	ASTM
PMMA-0	1	4B	ABS-0	1	4B
PMMA-6F-1	0	5B	ABS-6F-1	0	5B
PMMA-6F-1	0	5B	ABS-6F-2	0	5B
PMMA-6F-1	0	5B	ABS-6F-3	0	5B
PMMA-6F-1	0	5B	ABS-6F-4	0	5B
PMMA-6F-1	0	5B	ABS-6F-5	0	5B

IV.2.1.4. 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 PMMA numuneler için 500'ün üzerinde çıkmıştır. Organik yapı içeren PMMA-0 kodlu numunenin MEK dayanımı hibrit kaplamaların değerlerine oranla düşük çıkmıştır. ABS numunelerden elde edilen verilere göre ise çift ovma sayısı PMMA numunelere oranla daha düşüktür. ABS-0 numunesinin dayanımı hibrit kaplamaların dayanımından düşüktür.

Tablo IV.16 ABS-6F ve PMMA-6F Numunelerin Ovma Testi Sonuçları

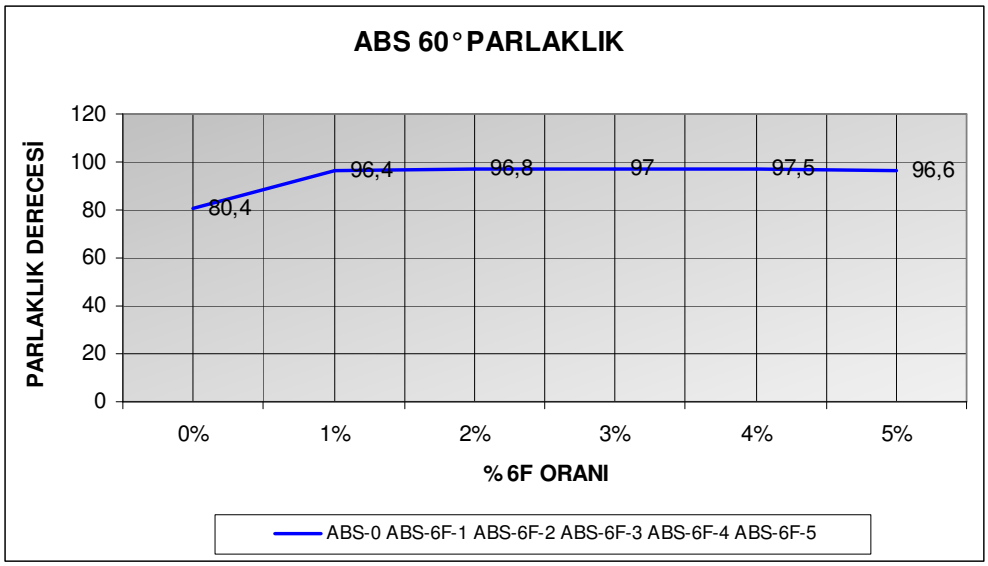
Numune Kodu	Ovma Sayısı	Numune Kodu	Ovma Sayısı
ABS-0	50	PMMA-0	400
ABS-6F-1	100	PMMA-6F-1	500+
ABS-6F-2	100	PMMA-6F-2	500+
ABS-6F-3	100	PMMA-6F-3	500+
ABS-6F-4	100	PMMA-6F-4	500+
ABS-6F-5	100	PMMA-6F-5	500+

IV.2.1.5. Parlaklık Testi

ABS levhalar üzerine yapılan 60°Parlaklık testine göre elde edilen veriler birbirine yakın çıkmıştır. Flor ve silan oranı arttıkça parlaklık oranı belli bir miktar artmıştır. En yüksek değeri ABS- 6F-4 kodlu %4 lük oranda inorganik kısım içeren numune vermiştir.

Tablo IV.17 ABS-6F Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları

NUMUNE KODU	60°Parlaklık
ABS-0	80,4
ABS-6F-1	96,4
ABS-6F-2	96,8
ABS-6F-3	97
ABS-6F-4	97,5
ABS-6F-5	96,6

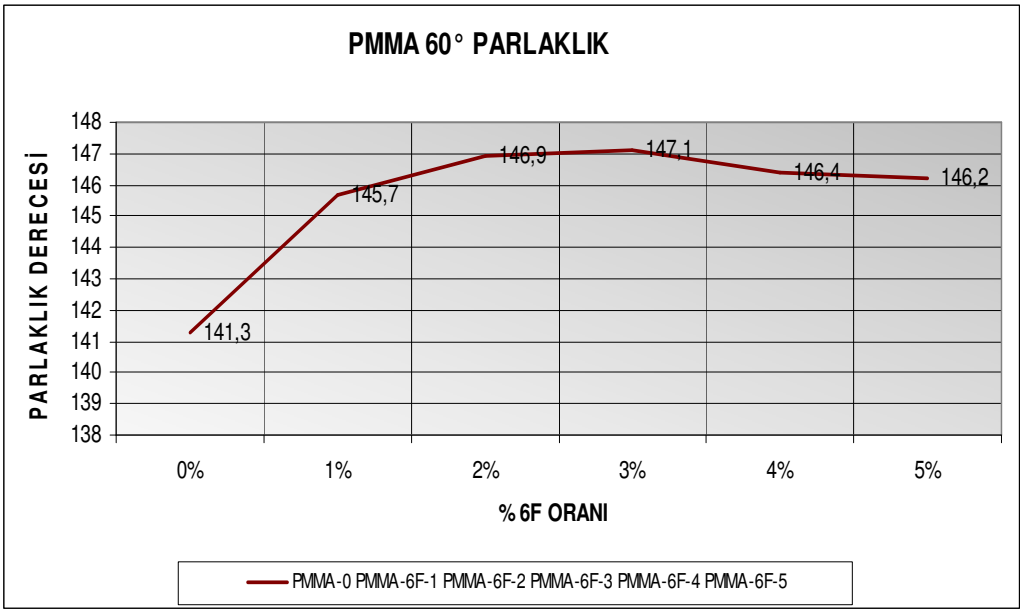


Şekil IV.7 ABS-6F Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği

PMMA numuneler de ise ABS numunelerine göre daha yüksek bir parlaklık elde edildiği görülmektedir. İnorganik kısım oranı arttıkça parlaklıkta belli bir artış görülmektedir. Fakat oran artmaya devam ettiği sürece parlaklıkta çok az oranda bir düşme meydana gelmiştir.

Tablo IV.18 PMMA-6F Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları

NUMUNE KODU	60°Parlaklık
PMMA-0	141,3
PMMA-6F-1	145,7
PMMA-6F-2	146,9
PMMA-6F-3	147,1
PMMA-6F-4	146,4
PMMA-6F-5	146,2



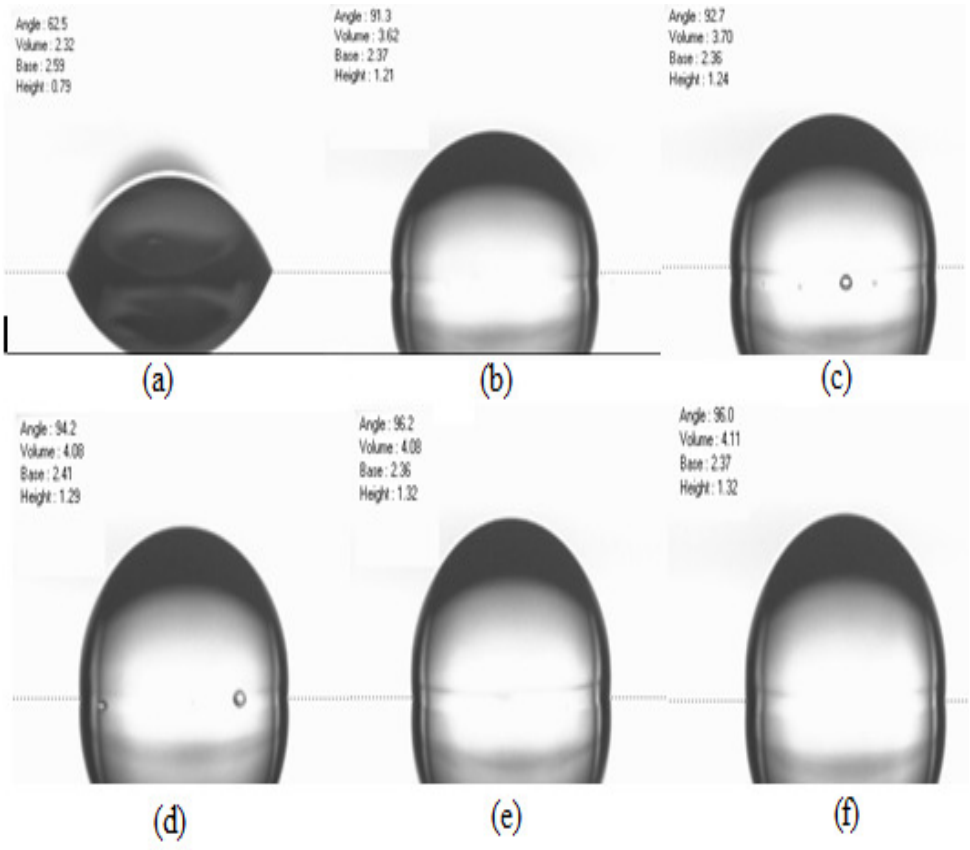
Şekil IV.8 PMMA-6F Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği

IV.2.1.6. Temas Açısı Ölçümleri

ABS numune üzerine yapılan organik kaplamanın temas açısı 62,5º bulunmuştur. Kaplama formülasyona katılan inorganik kısım oranı arttıkça kaplama üzerindeki suyun tutunma açısı da büyümüştür. ABS numuneler için %5 oranında Flor içeren numune 96,2° açı ile en büyük değeri vermiştir. ABS numuneler için PG-X2 marka temas açısı ölçüm cihazıyla yapılan temas açı sonuçları ve görüntüleri Tablo IV.19'da görülmektedir.

Tablo IV.19 ABS-6F Numunelerin Temas Açı Sonuçları

NUMUNE KODU	Temas Açısı
ABS-0	62,5
ABS-6F-1	91,3
ABS-6F-2	92,7
ABS-6F-3	94,2
ABS-6F-4	96
ABS-6F-5	96,2

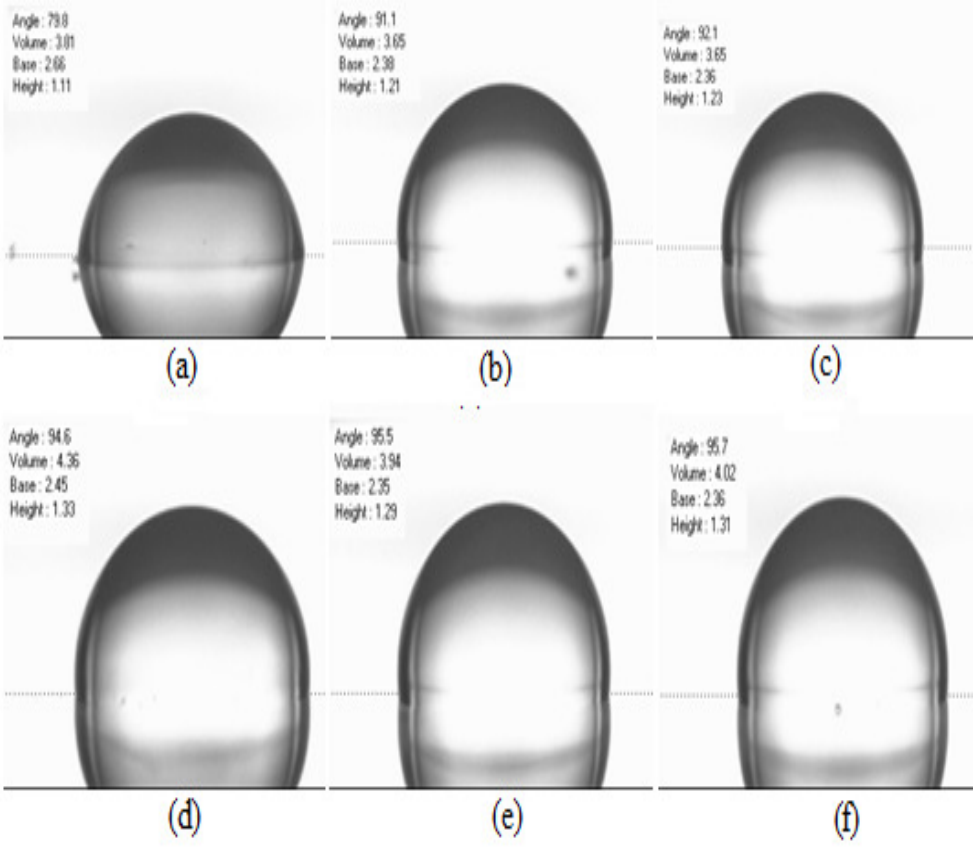


Şekil IV.9 ABS-6F Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri
a) ABS-0 b)ABS-6F-1c)ABS-6F-2 d)ABS-6F-3 e) ABS-6F-4 f)ABS-6F-5

PMMA numune üzerine yapılmış organik kaplamanın su ile ölçülen temas açısı 79,8° olarak görülmektedir. PMMA üzerine yapılmış hibrit kaplamaların temas açısı İnorganik kısım % oranı arttıkça artmaktadır. En büyük temas açısı %5'lik orana sahip PMMA-FD-5 kodlu numunede 95,7° olarak elde edilmiştir. PMMA levhalar için temas açı sonuçları ve görüntüleri Tablo IV.20'de görülmektedir.

Tablo IV.20 PMMA-6F Numunelerin Temas Açı Sonuçları

NUMUNE KODU	Temas Açısı
PMMA-0	79,8
PMMA-6F-1	91,1
PMMA-6F-2	92,1
PMMA-6F-3	94,5
PMMA-6F-4	94,6
PMMA-6F-5	95,7



Şekil IV.10 PMMA-6F Numunelerin **Su** ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri a)PMMA-0, b)PMMA-6F-1, c)PMMA-6F-2, d)PMMA-6F-3, e) PMMA-6F-4 f)PMMA-6F-5

IV.2.1.7. Lekelenme Testi

ABS ve PMMA levhalara yapılan lekelenme testi sonuçları Tablo. IV.21 ve Tablo.IV.22'de verilmiştir. Lekelenme ajanlarına göre verilen sürelerde beklenilmiştir. Bekleme süresi sonunda kaplamaların tümünün NaOH, çay, kahve ve sirkeden etkilenmediği görülmüştür. Hibrit kaplama ile kaplı olan levhalar sadece organik kısımla kaplanmış olan levhalardan su ile daha kolay şekilde temizlenmiştir.

Tablo IV.21 ABS-6F Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları

Kirlilik Ajanı	Temas Süresi	ABS-0	ABS-6F-1	ABS-6F-2	ABS-6F-3	ABS-6F-4	ABS-6F-5
Çay	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Sirke	18 saat	7	7	7	7	7	7
NaOH %25	10 dk	7	7	7	7	7	7

Tablo IV.22 PMMA Numunelerin LekelenmeTesti Sonuçları

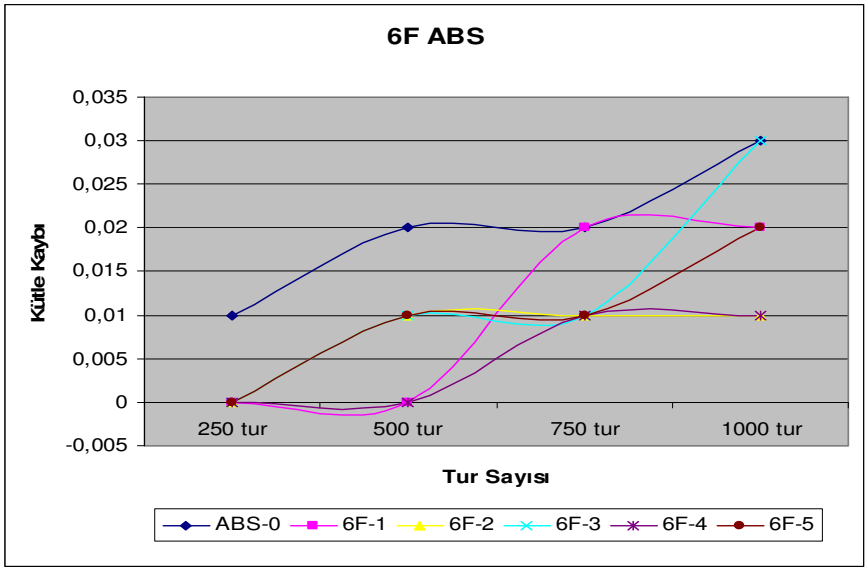
Kirlilik Ajanı	Temas Süresi	PMMA-0	PMMA-6F-1	PMMA-6F-2	PMMA-6F-3	PMMA-6F-4	PMMA-6F-5
Çay	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Sirke	18 saat	7	7	7	7	7	7
NaOH %25	10 dk	7	7	7	7	7	7

1:Koyu kahve,2:Açık kahve,3:Sarı renkli, 4:Beyazlaşmış, 5:Beyaz çerçeve, 6:Uçuk kenar,7:Değişme Yok

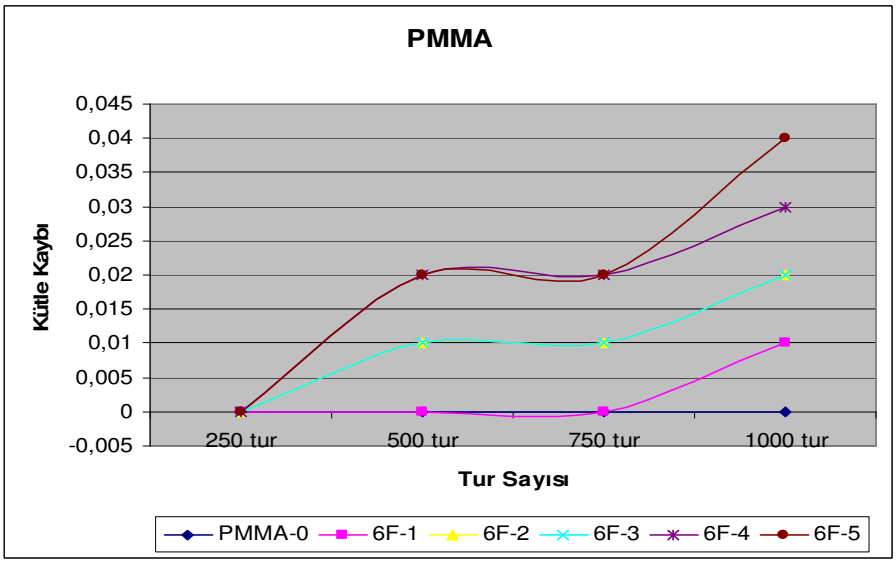
IV.2.1.8. Taber Aşınma Testi

Şekil. IV.11 ve Şekil. IV.12'de ABS ve PMMA levhalar üzerine yapılmış kaplamaların kütle kaybı CS10 aşındırıcı ile 500 gr yükte 250, 500, 750 ve 1000 tur sonraki kütle kaybı gösterilmiştir.

ABS ve PMMA numuneler üzerinde tur sayılarına göre izlenen aşınma miktarları oldukça düşük ve birbirlerine çok yakındır. Elde edilen verilere göre kaplamaların aşınması yok denecek kadar azdır.



Şekil IV.11 ABS -6F Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı



Şekil IV.12 PMMA-6F Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı

IV.3. 6F-BPA+ICPTMS +FLOROLİNK D +ICPTMS ESASLI SİLANLA SONLANMIŞ ÜRETAN İLE HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

IV.3.1. ABS ve PMMA Levhalar Üzerine Yapılan Kaplamalar

Üzerine hibrit kaplama yapılmış ABS ve PMMA levhalara uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

IV.3.1.1. Kalem Sertlik Testi

6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan kaplamaların kalem sertlik değerleri Tablo. IV.23'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre ABS-0 kodlu numunenin 4H çıkan sertlik değeri hibrit kaplamanın yapıldığı kaplamalarda 6H'a kadar çıkmıştır ve 6H değerinde numunelerde herhangi bir çizilme meydana gelmemiştir. PMMA üzerine yapılan kaplamaların kalem sertlik değerleri 6H olarak görüldü ve kaplamalar üzerinde herhangi bir hasar meydana gelmedi.

Tablo IV.23 ABS-6F+FD Numunelerin Kalem Sertlik Değerleri

NUMUNE KODU	6F+FD						NUMUNE KODU	6F+FD					
	H	2H	3H	4H	5H	6H		H	2H	3H	4H	5H	6H
ABS-0	-	-	-	X	-	-	PMMA-0	-	-	-	-	-	X
ABS-6F+FD-1	-	-	-	-	-	X	PMMA-6F+FD-1	-	-	-	-	-	X
ABS-6F+FD-2	-	-	-	-	-	X	PMMA-6F+FD-2	-	-	-	-	-	X
ABS-6F+FD-3	-	-	-	-	-	X	PMMA-6F+FD-3	-	-	-	-	-	X
ABS-6F+FD-4	-	-	-	-	-	X	PMMA-6F+FD-4	-	-	-	-	-	X
ABS-6F+FD-5	-	-	-	-	-	X	PMMA-6F+FD-5	-	-	-	-	-	X

IV.3.1.2. Yapışma Testi

1-Çapraz Çizgi Yöntemi

Çapraz çizgi yöntemi ile kesilmiş yüzeylerde bant ile yapılan yapışma testleri PMMA ve ABS hibrit kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu göstermiştir. Elde edilen veriler aşağıdaki tablolarda gösterilmektedir.

Tablo IV.24 ABS -6F+FD Numunelerin Yapışma Etkisi

6F+FD	
ABS-0	Hafif Kalma meydana geldi
ABS-6F+FD-1	Kaplama kalkmadı
ABS-6F+FD-2	Kaplama kalkmadı
ABS-6F+FD-3	Kaplama kalkmadı
ABS-6F+FD-4	Kaplama kalkmadı
ABS-6F+FD-5	Kaplama kalkmadı

Tablo IV.25 PMMA -6F+FD Numunelerin Yapışma Etkisi

6F+FD	
PMMA-0	Hafif Kalma meydana geldi
PMMA-6F+FD-1	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F+FD-2	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F+FD-3	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F+FD-4	Kaplama kalkmadı
PMMA-6F+FD-5	Kaplama kalkmadı

IV.3.1.3. Cross Cut Testi- Tarama Yöntemi

BYK Gardner Cross Cut aletiyle kaplama üzerine yapılan kesme işlemi sonucu elde edilen verilerde ABS-0 ve PMMA-0 kaplamalarda çizgilerin birleşim noktalarında hafif bir kaplama kalkması meydana gelmiştir. Hibrit kaplamanın yapıldığı PMMA ve ABS numunelerin üzerinde herhangi bir deformasyon meydana gelmemiştir. Elde edilen sonuca göre %100'lük bir yapışma olduğu görülmüştür.

Tablo IV.26 ABS-6F+FD ve PMMA-6F+FD Numunelerin Yapışma Etkisi

6F+FD					
PMMA			ABS		
NUMUNE KODU	ISO	ASTM	NUMUNE KODU	ISO	ASTM
PMMA-0	0	5B	ABS-0	0	5B
PMMA-6F+FD-1	0	5B	ABS-6F+FD-1	0	5B
PMMA-6F+FD-2	0	5B	ABS-6F+FD	0	5B
PMMA-6F+FD-3	0	5B	ABS-6F+FD	0	5B
PMMA-6F+FD-4	0	5B	ABS-6F+FD	0	5B
PMMA-6F+FD-5	0	5B	ABS-6F+FD	0	5B

IV.3.1.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi

Uygulanan MEK ile ovma testinde çift ovma (bir gidiş-bir geliş) sayısı PMMA numuneler için 500'ün üzerinde çıkmıştır. Organik yapı içeren PMMA-0 kodlu numunenin MEK dayanımı hibrit kaplamaların değerlerine oranla düşük çıkmıştır. ABS levha üzerine yapılan hibrit kaplamaların ovma testi sonuçları ABS-0 üzerine yapılan organik kaplamanın ovma testi sonucundan oldukça yüksek değer çıkmıştır. ABS üzerine yapılan hibrit kaplama sonucu levhanın MEK dayanımı artmıştır. PMMA ve ABS numunelerinin ovma testi sonuçları Tablo. IV.27'de görülmektedir.

Tablo IV.27 ABS-6F+FD ve PMMA -6F+FD Numunelerin Solvent Direnci Sonuçları

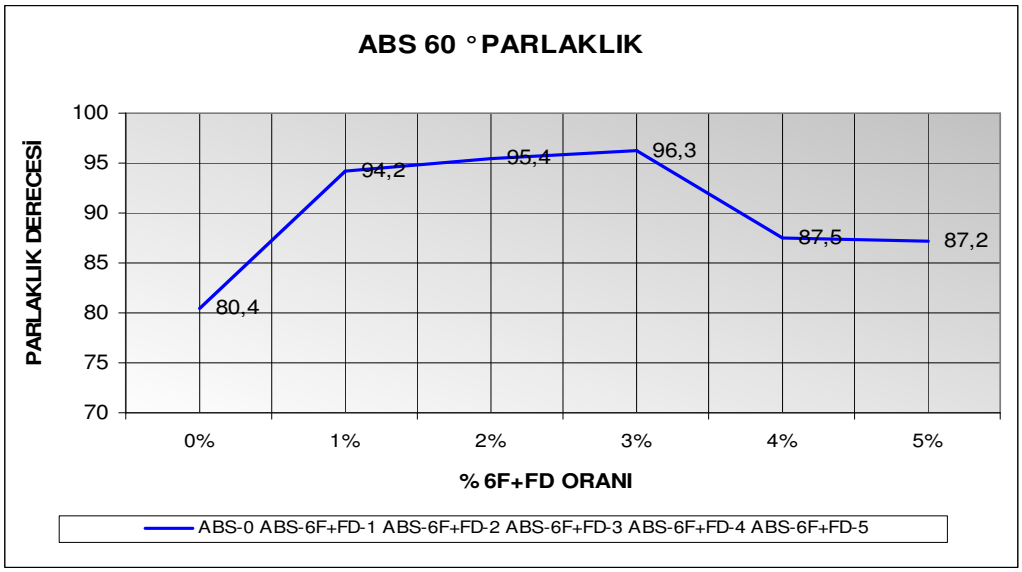
Numune Kodu	Ovma Sayısı	Numune Kodu	Ovma Sayısı
ABS-0	50	PMMA-0	500
ABS-6F+FD-1	500+	PMMA-6F+FD-1	500+
ABS-6F+FD-2	500+	PMMA-6F+FD-2	500+
ABS-6F+FD-3	500+	PMMA-6F+FD-3	500+
ABS-6F+FD-4	500+	PMMA-6F+FD-4	500+
ABS-6F+FD-5	500+	PMMA-6F+FD-5	500+

IV.3.1.5. Parlaklık Testi

ABS numunelerinden alınan sonuçlara göre parlaklık oranı ABS-0 numunesine göre artış göstermiştir. Hibrit kaplamanın yapıldığı %3 lük orana sahip ABS-FD-3 kodlu numunede en yüksek değere ulaşılmıştır. Ancak flor ve silan oranı arttıkça belli bir oranda azalma meydana gelmiştir. Buna rağmen organik malzeme kaplı numune olan ABS-0 numunesinden daha yüksek parlaklık oranı elde edilmiştir. ABS yüzeylerine yapılan 60° parlaklık ölçümlerine göre parlaklık testi sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Tablo IV.28 ABS -6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları

NUMUNE KODU	60°Parlaklık
ABS-0	80,4
ABS-6F+FD-1	94,2
ABS-6F+FD-2	95,4
ABS-6F+FD-3	96,3
ABS-6F+FD-4	87,5
ABS-6F+FD-5	87,2

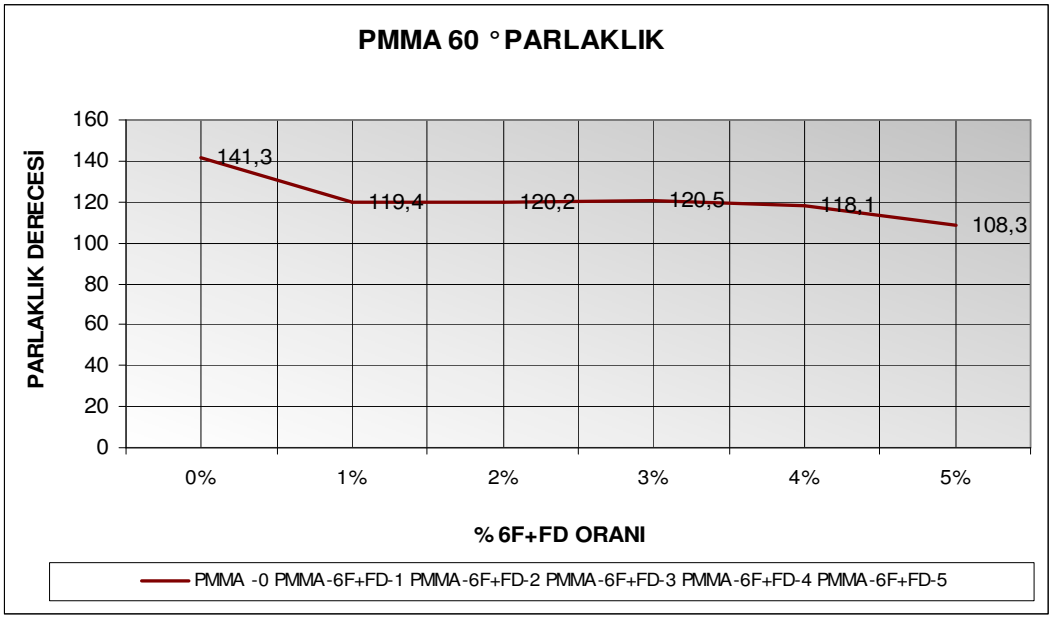


Şekil IV.13 ABS -6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği

PMMA numuneler de ise ABS numunelerine göre daha yüksek bir parlaklık elde edildiği görülmektedir. İnorganik kısım oranı arttıkça parlaklıkta belli bir artış olmuştur. Fakat oran artmaya devam ettiği sürece parlaklıkta çok az oranda bir düşme meydana gelmiştir. En yüksek değer %3'lük oranla yapılan kaplamada elde edilmiştir.

Tablo IV.29 PMMA-6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Sonuçları

NUMUNE KODU	60°Parlaklık
PMMA -0	141,3
PMMA-6F+FD-1	119,4
PMMA-6F+FD-2	120,2
PMMA-6F+FD-3	120,5
PMMA-6F+FD-4	118,1
PMMA-6F+FD-5	108,3



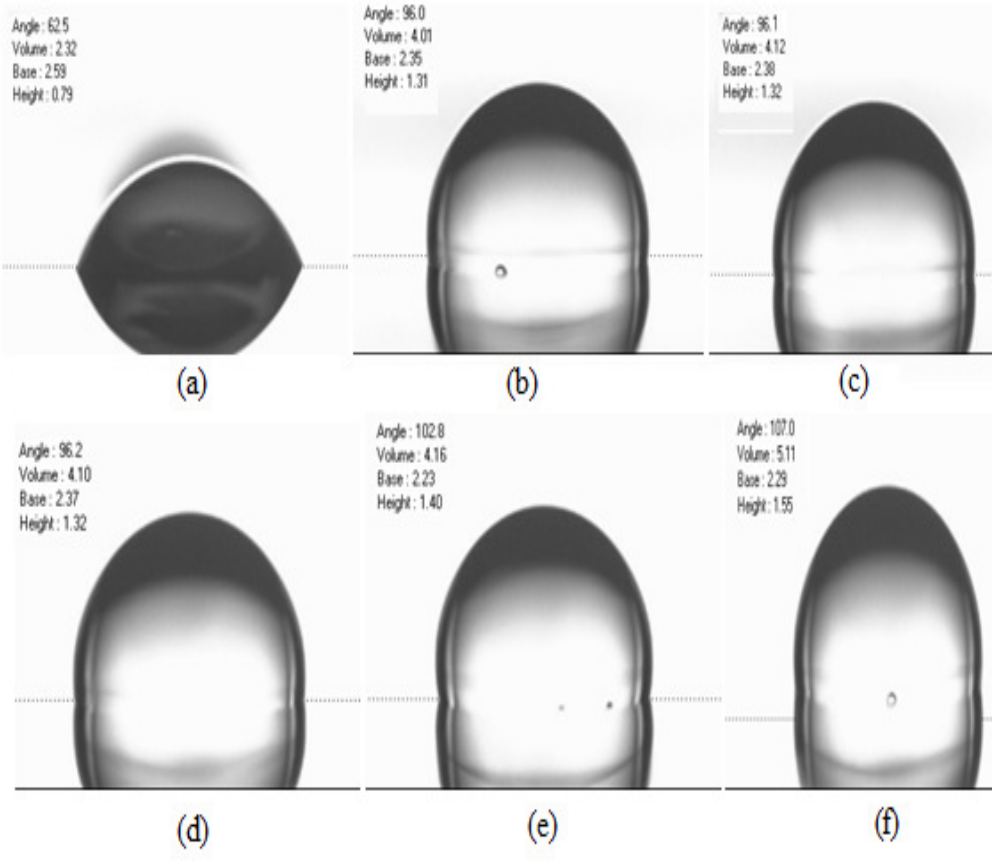
Şekil IV.14 PMMA-6F+FD Numunelerin 60°Parlaklık Grafiği

IV.3.1.6. Temas Açısı Ölçümleri

ABS numune üzerine yapılan organik kaplamanın temas açısı 62,5º bulunmuştur. Kaplama formülasyonuna katılan inorganik kısım oranı arttıkça kaplama üzerindeki suyun tutunma açısı da büyümüştür. ABS numuneler için %5 oranında inorganik yapı içeren numune 107° açı ile en büyük değeri vermiştir. ABS numuneler için PG-X2 marka temas açısı ölçüm cihazıyla yapılan temas açı sonuçları ve görüntüleri Tablo III.30'da görülmektedir.

Tablo IV.30 ABS-6F+FD Numunelerin Temas Açı Sonuçları

NUMUNE KODU	Temas Açısı
ABS-0	62,5
ABS-6F+FD-1	96
ABS-6F+FD-2	96,1
ABS-6F+FD-3	96,2
ABS-6F+FD-4	102,8
ABS-6F+FD-5	107



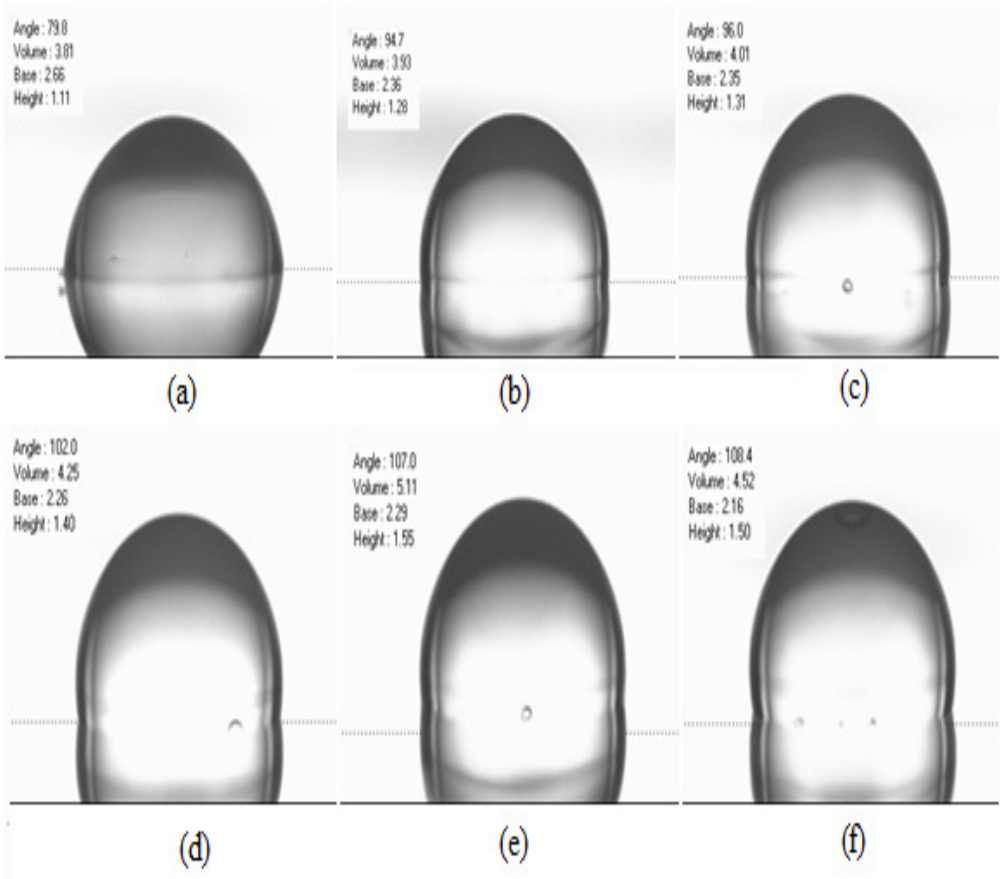
Şekil IV.15 ABS-6F+FD Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri

a) ABS-0, b)ABS-6F+FD-1, c)ABS-6F+FD-2, d)ABS-6F+FD-3, e) ABS-6F+FD-4, f)ABS-6F+FD-5

PMMA numune üzerine yapılmış organik kaplamanın su ile ölçülen temas açısı 79,8° olarak görülmektedir. PMMA üzerine yapılmış hibrit kaplamaların temas açısı İnorganik kısım % oranı arttıkça artmaktadır. En büyük temas açısı %5'lik orana sahip PMMA-FD-5 kodlu numunede 108,4° olarak elde edilmiştir. PMMA levhalar için temas açı sonuçları ve görüntüleri Tablo IV.31'de görülmektedir.

Tablo IV.31 PMMA -6F+FD Numunelerin Temas Açı Sonuçları

NUMUNE KODU	Temas Açısı
PMMA-0	79,8
PMMA-6F+FD-1	94,7
PMMA-6F+FD-2	96
PMMA-6F+FD-3	102
PMMA-6F+FD-4	107
PMMA-6F+FD-5	108,4



Şekil IV.16 PMMA -6F+FD Numunelerin Su ile Ölçülen Temas Açı Görüntüleri a)PMMA-0, b)PMMA-6F+FD-1, c)PMMA-6F+FD-2, d)PMMA-6F+FD-3, e)PMMA-6F+FD-4, f)PMMA-6F+FD-5

IV.3.1.7. Lekelenme Testi

ABS ve PMMA levhalara yapılan lekelenme testi sonuçları Tablo IV.32 ’de ve Tablo IV.33'de verilmiştir. Lekelenme ajanlarına göre verilen sürelerde beklenilmiştir. Bekleme süresi sonunda kaplamaların tümünün NaOH, çay, kahve ve sirkeden etkilenmediği görülmüştür. Hibrit kaplama ile kaplı olan levhalar sadece organik kısımla kaplanmış olan levhalardan su ile daha kolay şekilde temizlenmiştir.

Tablo IV.32 ABS-6F+FD Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları

Kirlilik Ajanı	Temas Süresi	ABS-0	ABS-6F+FD-1	ABS-6F+FD-2	ABS-6F+FD-3	ABS-6F+FD-4	ABS-6F+FD-5
Çay	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Sirke	18 saat	7	7	7	7	7	7
NaOH %25	10 dk	7	7	7	7	7	7

Tablo IV.33 PMMA-6F+FD Numunelerin Lekelenme Testi Sonuçları

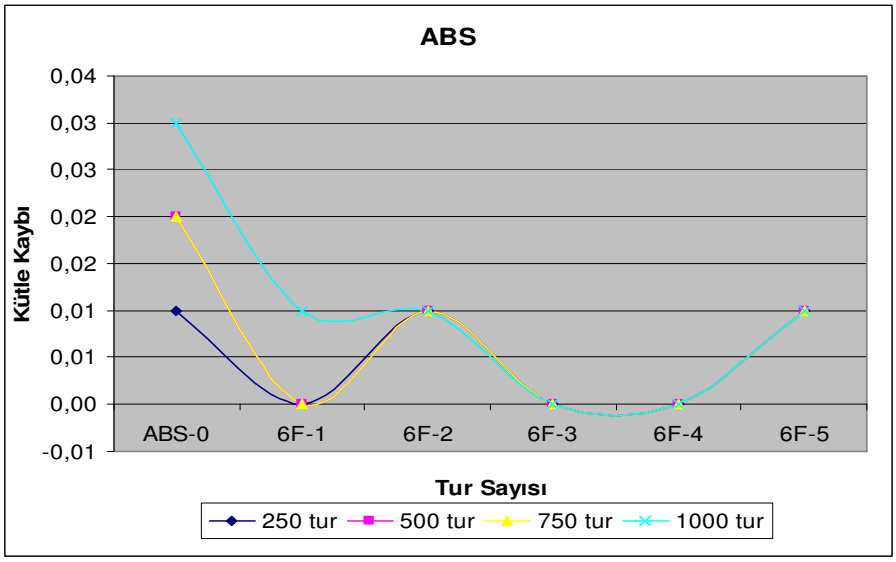
Kirlilik Ajanı	Temas Süresi	PMMA-0	PMMA-6F+-FD-1	PMMA-6F+-FD-2	PMMA-6F+-FD-3	PMMA-6F+-FD-4	PMMA-6F+-FD-5
Çay	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Kahve	24 Saat	7	7	7	7	7	7
Sirke	18 saat	7	7	7	7	7	7
NaOH %25	10 dk	7	7	7	7	7	7

1:Koyu kahve,2:Açık kahve,3:Sarı renkli, 4:Beyazlaşmış, 5:Beyaz çerçeve, 6:Uçuk kenar,7:Değişme Yok

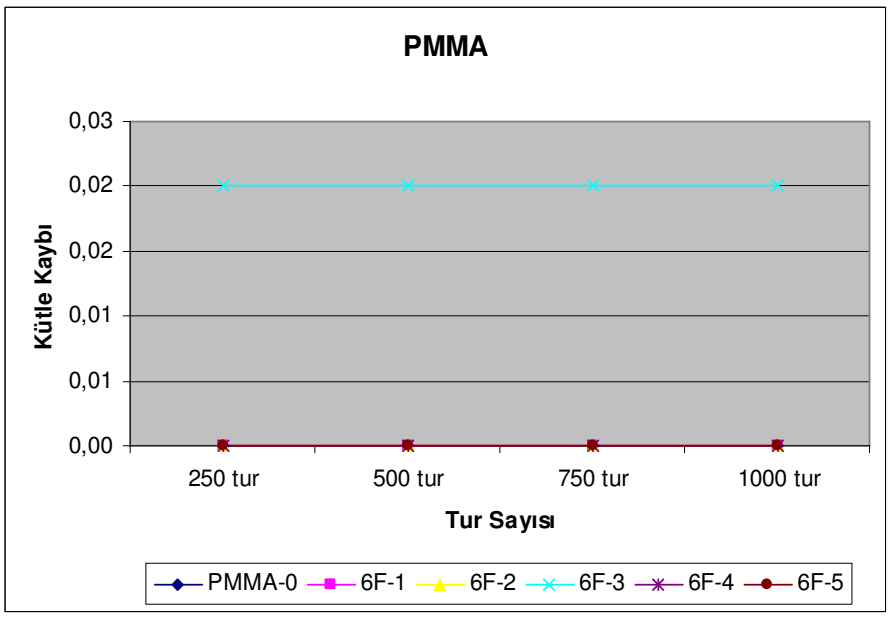
IV.3.1.8. Taber Aşınma Testi

Şekil IV.17 ve Şekil IV.18'de ABS ve PMMA levhalar üzerine yapılmış kaplamaların kütle kaybı CS10 aşındırıcı ile 500 gr yükte 250, 500, 750 ve 1000 tur sonraki kütle kaybı gösterilmiştir.

ABS ve PMMA numuneler üzerinde tur sayılarına göre izlenen aşınma miktarları oldukça düşük ve birbirlerine çok yakındır. Elde edilen verilere göre kaplamaların aşınması yok denecek kadar azdır.



Şekil IV.17ABS-6F+FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı



Şekil IV.18 PMMA-6F+FD Numunelerin Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı

IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

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

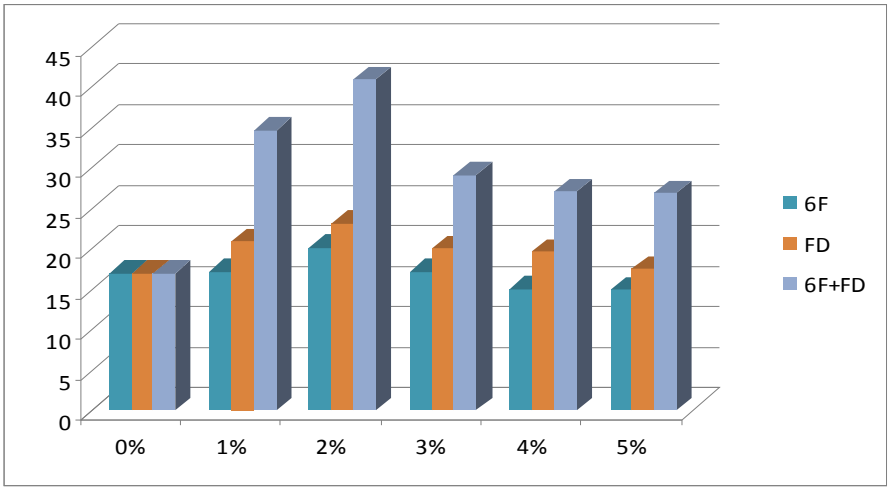
IV.4.1. Çekme Deneyi

Tablo IV.34'de UV ışınları ile sertleştirilen ve sonrasında termal işlem uygulanmış filmlerin çekme dayanımı değerleri verilmiştir.

Elde edilen verilere göre sadece organik kısmın olduğu film numunelerinin çekme değerleri inorganik kısım katılmış numunelerin değerlerinden düşük çıkmıştır. İnorganik kısmın ilave edilmesiyle 6F, FD ve 6F+FD kodlu numunelerin % oranlarına göre %2'lik inorganik orana sahip numunelerin verileri en yüksek çıkmıştır. Daha sonra inorganik kısmın artmasıyla belli oranda bir mukavemet düşüşü meydana gelmiştir. Yani % silan ve flor oranı artmaya devam ettikçe çekme mukavemeti düşmüştür. %50 6F ve %50 FD kodlu formülasyonların karışımı olan 6F+FD serbest filmler en yüksek değerleri vermiştir. Aynı şekilde % 2'lik inorganik kısıma sahip numuneye kadar çekme değeri artmış, daha sonra diğer numuneler gibi inorganik kısım arttıkça azalma meydana gelmiştir.

Tablo IV.34 Serbest Filmlerin Çekme Deneyi Sonuçları (MPa)

%ORAN	6F	FD	6F+FD
0%	16,97	16,97	16,97
1%	17,22	20,94	34,67
2%	20,17	23,11	40,88
3%	17,14	20,06	33,63
4%	15,05	19,59	28,08
5%	14,91	18	26,89



Şekil IV.19 Çekme Sonuçları Grafiği

IV.4.2. Shoxlet Ekstraksiyonu (Jel Tayini)

Shoxlet deney sonucunda numunelerin ilk ölçüm ve son ölçümleri arasındaki reaksiyon oranları Tablolarda gösterilmiştir. Numunelerin reaksiyon sonuçlarına bakıldığında numunelerde herhangi bir kayıp olmamaktadır.

IV.4.2.1. Florolink D+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Serbest Filmlerin Jel Tayini

Tablo IV.35 Florolink D+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin İlk ve Son Ağırlık Değerleri

FD		
%ORAN	İLK ÖLÇÜM	SON ÖLÇÜM
%0	0,4953	0,4953
FD-1	0,7688	0,7674
FD-2	0,3817	0,3803
FD-3	0,4901	0,4706
FD-4	0,5633	0,559
FD-5	0,326	0,324

Tablo IV.36 Florolink D+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin Çözünmeme Oranı

%ORAN	0	FD-1	FD-2	FD-3	FD-4	FD-5
Çözünmeme Oranı	%100	%99	%99	%99	%99	%99

IV.4.2.2. 6F-BFA+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Serbest Filmlerin Jel Tayini

Tablo IV.37 6F-BFA+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin ilk ve Son Tartım Değerleri

6F		
% ORAN	İLK ÖLÇÜM	SON ÖLÇÜM
%0	0,4953	0,4953
6F-1	0,3342	0,3341
6F-2	0,3403	0,3403
6F-3	0,1996	0,1995
6F-4	0,2615	0,2599
6F-5	0,1982	0,1982

Tablo IV.38 6F-BFA+ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin Çözünmeme Oranları

%ORAN	0	6F-1	6F-2	6F-3	6F-4	6F-5
Çözünmeme Oranı	%100	%99	%99	%99	%99	%100

IV.4.2.3. 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Filmlerin Jel Tayini

Tablo IV.39 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin ilk tartım ve Son Tartım Değerleri

6F+FD		
% ORAN	İLK ÖLÇÜM	SON ÖLÇÜM
%0	0,4953	0,4953
6F-1	0,3185	0,3184
6F-2	0,3396	0,3388
6F-3	0,5213	0,5204
6F-4	0,3004	0,298
6F-5	0,3972	0,3967

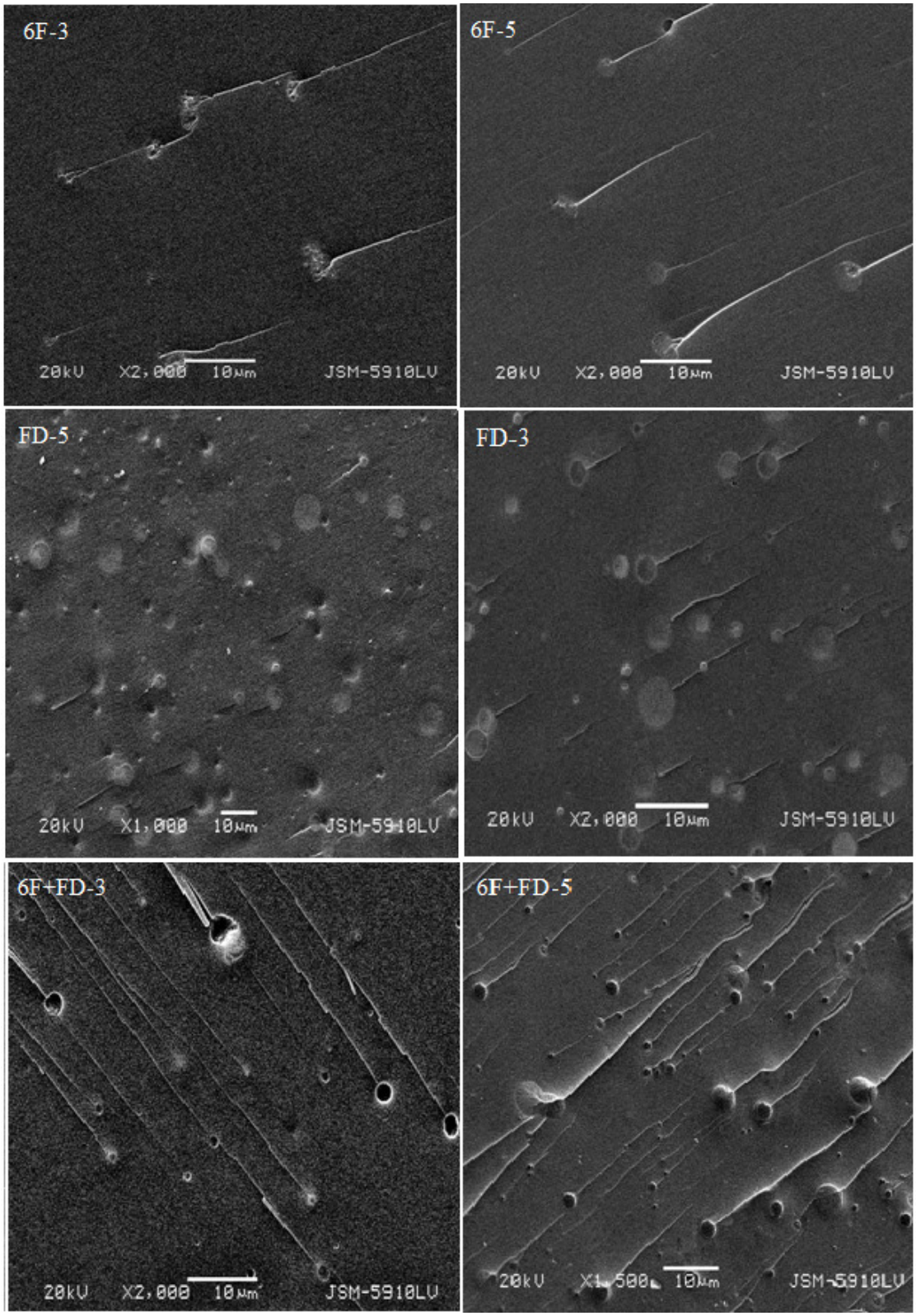
Tablo IV.40 6F-BPA+ICPTMS +Florolink D +ICPTMS Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Esaslı Silanla Sonlanmış Üretan Numunelerinin Çözünmeme Oranları

%ORAN	0	6F-1	6F-2	6F-3	6F-4	6F-5
Çözünmeme Oranı	%100	%99	%99	%99	%99	%99

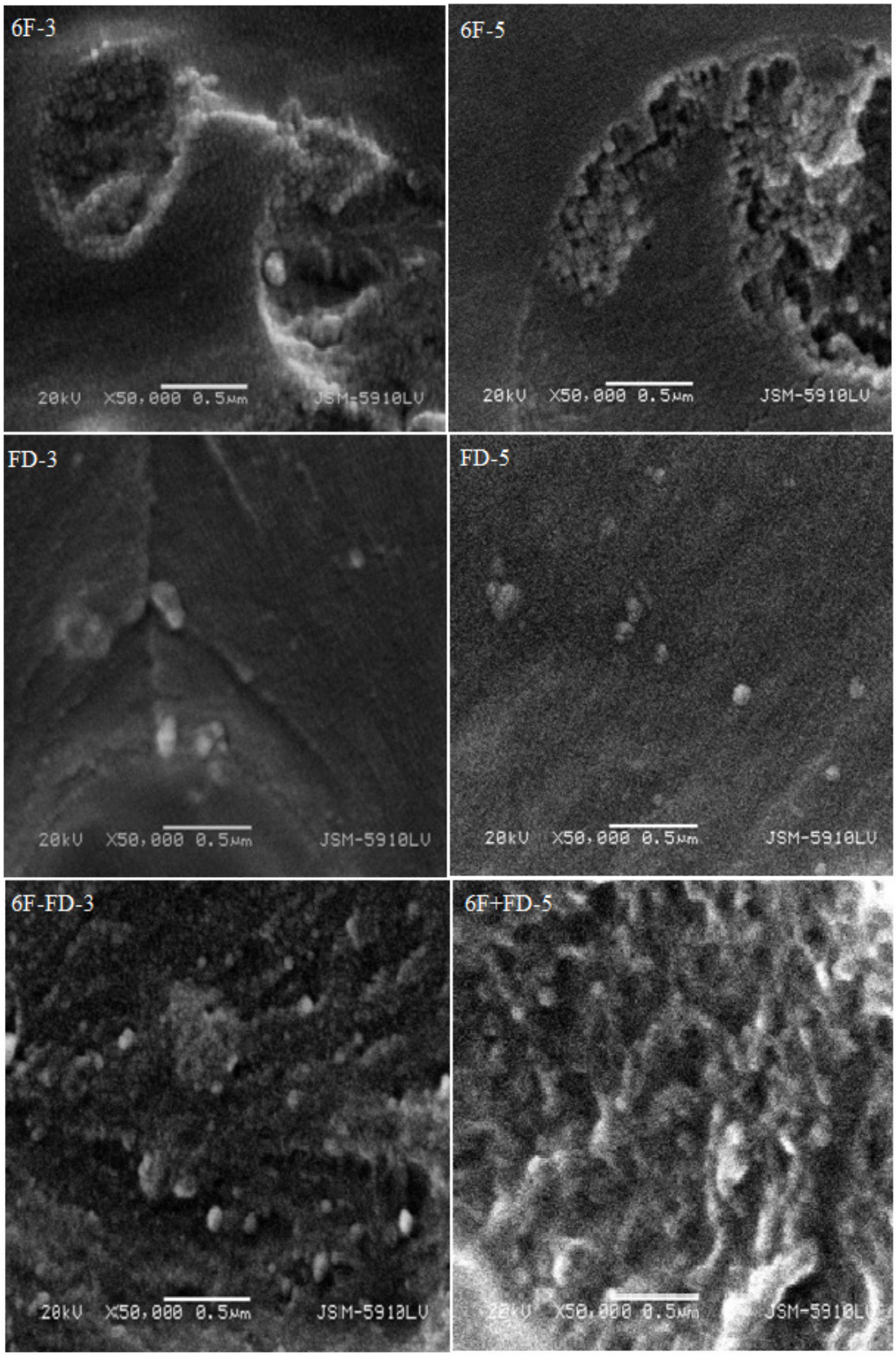
IV.4.3. SEM Analizi

Şekil IV.20'de ve Şekil IV.21'de 6F, FD ve 6F+FD kodlu %3'lük ve %5'lik oranlara sahip hibrit kaplamaların morfolojileri görülmektedir. Şekil IV.20'de %3'lük ve %5'lik oranlara sahip hibrit kaplamaların serbest numunelerinin kırılma yüzeyleri üzerinden SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi kırılmanın meydana geldiği yüzeyde kırılma çizgileri oluşmuş ancak bu kırık hatları nanopartiküllerle karşılaştığında son bulmuştur. Tanecikler kırığın ilerlemesini engellemiş ve çatlak oluşumunu durdurmuştur. 6F, FD ve 6F+FD kodlu numunelerin hiçbirinde çatlak ilerlemesi gerçekleşmemiş, partiküllerle karşılaştığında durmuştur. Böylece kaplamanın mekanik özelliklerinde gözlenen artış, kırığın ilerlemesini önleyen üstün özellikli partiküller sayesinde gerçekleşmiştir.

Şekil IV.22'de görülen SEM görüntülerinde partiküllerin reçine içinde homojen olarak dağılmış olduğu görülmektedir.



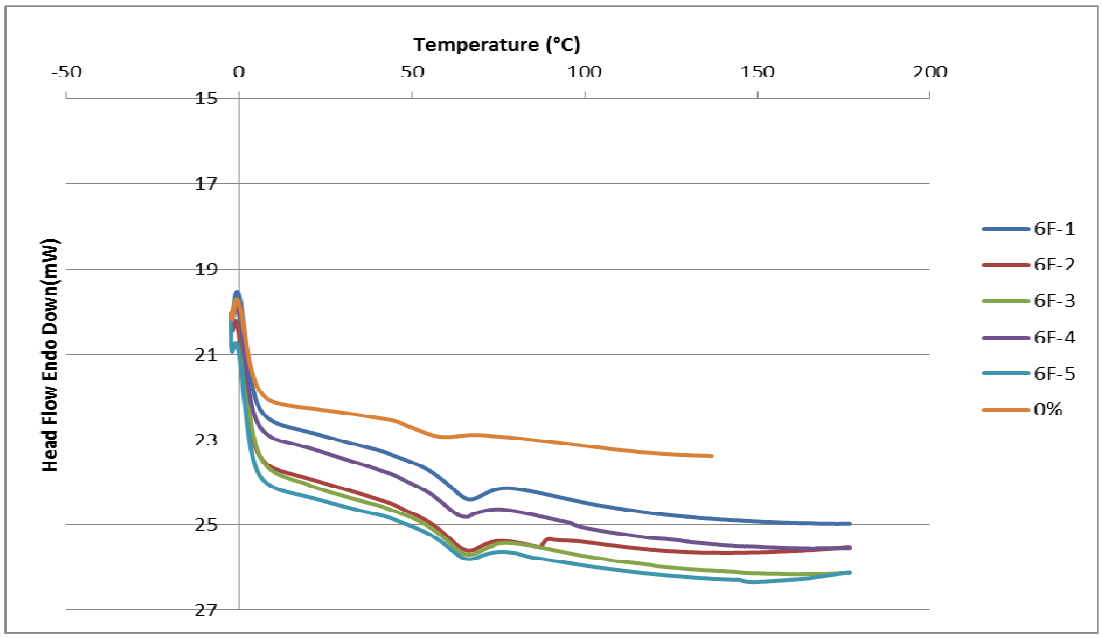
Şekil IV.20 6F,FD ve 6F+FD Kodlu %3 ve %5'lik Orana Sahip Hibrit Kaplama Numunelerinin Kırılma Hatlarının SEM Görüntüleri



Şekil IV.21 6F,FD ve 6F+FD Kodlu %3 ve %5'lik Orana Sahip Hibrit Kaplama Numunelerinin Nano Boyuttaki Taneciklerinin SEM Görüntüleri

IV.4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

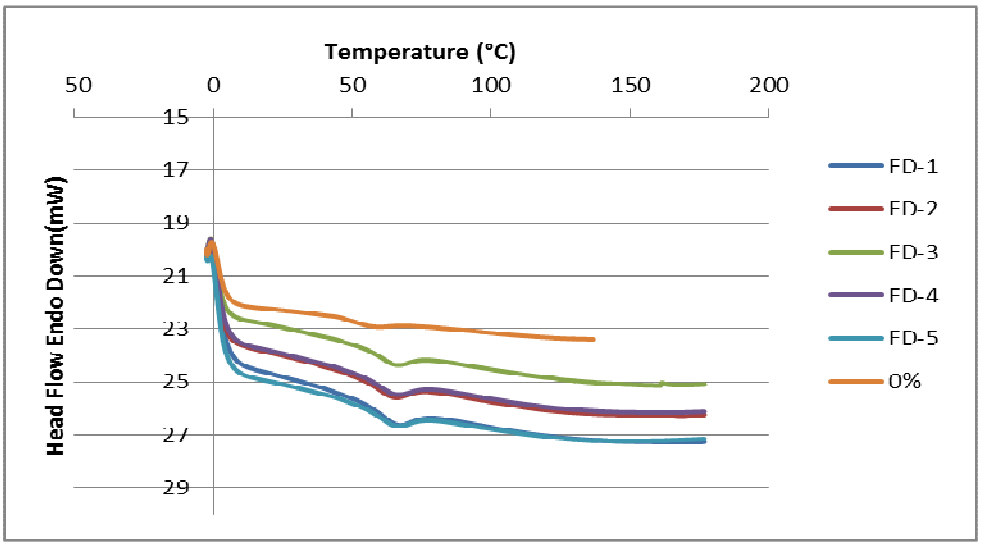
Polimerler malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı, o polimerin kullanım alanına ışık tuttuğu için önemlidir. Diferansiyel taramalı kalorimetre, camsı geçiş sıcaklığını ve kristalin erime geçiş sıcaklığını tanımlamada önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Kristalin erime geçiş sıcaklığı, polimer içerisindeki kristalin yada yarı kristal bölgelerin eridiği sıcaklıktır. Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı ise polimerin amorf bölgeleri içerisindeki polimer zincirinin yeterli termal enerji ile hareket edebileceği sıcaklıktır. Camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde, polimer camsı malzemeden kauçuğumsu malzeme halinde geçer. DSC termal karakterizasyonu -2, -136°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızında deney yapılarak incelenmiştir.Elde edilen veriler aşağıda belirtilmiştir.



Şekil IV.22 Hazırlanan 6F-Hibrit Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları

Tablo IV.41 Hazırlanan 6F-Hibrit Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları

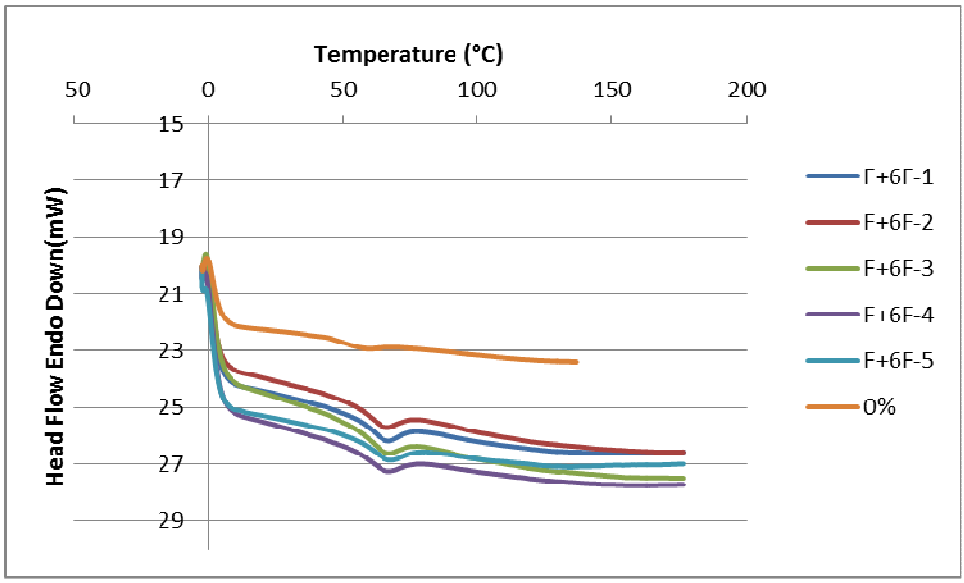
6F	%0	%1	%2	%3	%4	%5
Camsı geçiş Sıcaklığı(Tg)	55.21 °C	63.6°C	63.44°C	63.97°C	64°C	64.9°C



Şekil IV.23 Hazırlanan FD-Hibrit Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları

Tablo IV.42 Hazırlanan FD- Hibrit Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları

FD	%0	%1	%2	%3	%4	%5
Camsı geçiş Sıcaklığı(Tg)	55.21°C	63.33°C	62.29°C	63.3°C	63.64°C	64.68°C



Şekil IV.24 Hazırlanan 6F+FD-Hibrit Polimerlerin DSC Analiz Sonuçları

Tablo IV.43 Hazırlanan 6F+FD Hibrit Kaplamaların Camsı Geçiş Sıcaklıkları

6F+FD	%0	%1	%2	%3	%4	%5
Camsı geçiş Sıcaklığı(Tg)	55.21°C	63.28°C	63.58°C	63.62°C	63.91°C	64.95°C

BÖLÜM V

TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

3 grup halinde yaptığımız bu çalışmada, ilk grupta Florolink-D ile 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (ICPTMS) 60º C sıcaklıkta N_2 ortamında % 0,5 Dibutiltin dilaurat (T12) katalizörü katılarak, Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan oligomer yapı elde edilmiştir.

İkinci grupta 4,4′-(hekzafloroizopropil)difenol (6F-BFA) ile 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (ICPTMS) 60º C sıcaklıkta N_2 ortamında ilave edildi, dibutiltin dilaurat (T12) katalizörü katılarak, 6F-BFA +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan oligomer yapı elde edilmiştir.

Üçüncü grupta ise Florolink D +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan oligomer yapı ile 6F-BFA +ICPTMS esaslı silanla sonlanmış üretan oligomer yapı %50 oranında birleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda –NCO grupların reaksiyon takibi FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. 2275 cm^{-1}'de bulunan –NCO pikinin kaybolması ile –NCO gruplarının tamamı reaksiyona girdiği gözlenmiştir.

Bu 3 grup daha sonra ayrı ayrı TEOS, MEMO, PFOTMS, Etanol, su ve PTSA ile 4 saat boyunca hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonuna sokulmuştur. Elde edilen gruplar epoksi akrilat reçinesi, UV başlatıcı ve reaktif çözücüyle birleştirilerek organik -inorganik hibrit kaplamalar elde edilmiştir.

Elde edilen kaplamalar oranlarına göre ABS ve PMMA altlıkların üzerine kaplama olarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi yapılmadan önce yapışmanın daha iyi bir şekilde gerçekleşmesi için ABS ve PMMA altlıklar korona işleminden geçmiştir. En son işlem olarak UV makinasından, yapılan kaplamalar geçirilerek sertleştirme işlemi tamamlanmıştır.

ABS ve PMMA levhaların üzerine uygulanan ve UV ile sertleştirilen organik-inorganik hibrit kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. 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 [2].

ABS ve PMMA levhalar üzerindeki hibrid kaplamalara yapılan kalem sertlik testi sonuçlarına göre levhaların üzerindeki kaplamaların sertliğinin 6F ve FD kodlu ABS numunelerinde 5H, PMMA numunelerinde 6H değerinde olduğu görülmüştür. 6F+FD kodlu numunelerin bütün oranları için sonuç ABS ve PMMA için 6H değerinde çıkmıştır. % 0 oranında ABS ve PMMA üzerine yapılmış olan organik kaplamanın değeri ABS numuneler için 4H, PMMA numuneler için ise 6H elde edilmişti. Buna göre kalem sertlik değerinde inorganik kaplamaya göre artış meydana gelmiştir.

Çapraz kesilmiş yüzeylerde bant ile yapışma testleri bütün organik inorganik hibrid kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu göstermiştir. Bütün kaplamaların bant yapışma ve çapraz kesme testinde herhangi bir kaplama kaybı görülmezken, sadece organik yapı içeren kaplamada çapraz kesilme testinde kısmi kayıplar görüldü. Bu sonucun elde edilmesini sağlayan en büyük avantajlardan birisi yüzeylerin korona işleminden geçirilerek kaplamanın daha iyi yapışmasını sağlamak olmuştur.

MEK ile ovma testi yapılarak kaplamaların solvent direnci icelenmiştir. ABS ve PMMA numuler yapılan test kuvvetli çözücülere dayanamazken, ABS ve PMMA levhalar üzerine yapılan flor ve silan içeren hibrit kaplamalarda oran arttıkça kimsayala karşı gösterilen dirençte artmıştır. ABS numuneleri ilk 2 grupta düşük değerler verirken 3. grupta en yüksek değerini vermiştir. Yüksek flor ve silan oranına sahip üçüncü grup kimyasallara karşı daha dirençli çıkmıştır.

Yapılan kaplamaların aşınma dayanımı taber aşınma metodu ile karakterize edilmiştir. CS10 aşındırıcı ile 500 gr yükte 250, 500, 750 ve 1000 tur sonraki kütle kaybı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kütle kayıpları yok denecek kadar az çıkmıştır.

ABS ve PMMA levha üzerine hazırlanan kaplamalarda flor ve silan oranlarının artmasıyla parlaklıkta belli bir orana kadar artma meydana gelirken belli bir süre sonra parlaklıkta düşme olmuştur. Ancak %0'lık orana sahip numunelerden elde edilen parlaklık oranı, düşmenin meydana gelmesine rağmen diğer verilerden düşük kalmıştır.

Kaplama formülasyonu içerisinde bulunan flor oranı artıkça elde edilen yapının hidrofobluk özelliğinde artma meydana gelmiştir. Böylece yüzeyde yapılan lekelenme testi sonucunda kaplamada herhangi bir lekelenme meydana gelmemiş, aksine daha rahat ve kolay temizlenme gerçekleşmiştir. Böylece flor içeren

kaplamalar, ABS ve PMMA numunelerin yüzeylerini hidrofobik yaparak ıslanmaya karşı direnç göstermesini sağlamıştır.

Temas Açısı ölçümlerinde, temas açısı değerinin 80°'den küçük olması suyun katı yüzeyi iyi ıslattığını büyük olması ise zayıf ıslattığını ifade etmektedir. Bu veriye göre, sadece organik kaplamanın yapıldığı %0 orana sahip ABS için 62,5 çıkarken, ABS-6F kodlu numunelerde 96,2^{o,} ABS-FD kodlu numunelerde 93,9^{o}, ABS-6F+FD kodlu numunelerde 107^{o} çıkmıştır. PMMA numuneler için ise %0 orana sahip organik kaplamanın değeri 79,8^{o} çıkarken, PMMA-FD kodlu numunenin 110,3^{o}, PMMA-6F kodlu numunenin 95,7^{o}, PMMA-6F+FD kodlu numunenin108,4^{o} çıkmıştır. Florlu yapının artmasıyla değerler oldukça yükselmiştir.

Serbest filmlerden elde edilen verilere göre; sadece organik kısmın katıldığı film numunelerinin çekme değerleri, inorganik kısım katılmış numunelerin değerlerinden düşük çıkmıştır. İnorganik kısmın ilave edilmesiyle 6F, FD ve 6F+FD kodlu numunelerin % oranlarına göre %2'lik inorganik orana sahip numunelerin verileri en yüksek çıkmıştır. Daha sonra inorganik kısmın artmasıyla belli oranda bir mukavemet düşüşü meydana gelmiştir. Silan ve florun artışı yapıya sert, kırılgan bir özellik verdiği görülmüştür.

Jel tayini sonucunda numunelerin ilk ölçüm ve son ölçümleri arasındaki reaksiyon oranları arasında fazla bir fark çıkmamıştır. Numunelerin reaksiyon sonuçlarına bakıldığında numunelerde herhangi bir kayıp olmamaktadır.

SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi kırılmanın meydana geldiği yüzeyde kırılma çizgileri oluşmuş, ancak bu kırık hatları nanopartiküllerle karşılaştığında ilerleme son bulmuştur. Böylece tanecikler kırığın ilerlemesini engellemiş ve çatlak oluşumunu durdurmuştur. 6F, FD ve 6F+FD kodlu numunelerin hiçbirinde çatlak ilerlemesi gerçekleşmemiş, partiküller ilerlemeye engel olmuştur. Böylece kaplamanın mekanik özelliklerinde gözlenen artış, kırığın ilerlemesini önleyen üstün özellikli partiküller sayesinde gerçekleşmiştir.

UV ışınlarıyla sertleştirilen numunelerden elde edilen verilere göre, ABS ve PMMA malzemelerin fiziksel ve kimyasal dirençleri artmıştır. Çizilmeye, darbelere karşı dirençli sert ve mukavemetli, keton esaslı kimyasallardan etkilenmeyen, kir tumayan, yüksek hidrofobik özelliğe sahip, iyi bir parlaklığa sahip kaplamalar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Can, C.: ”Plastik Enjeksiyon Kalıplamada Termoplastik Malzemelerin Modelleme ve Analizleri” ,*Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne , Türkiye, (**2008**) 6.

[2] Kartal, İ.: “Uv Işınlarıyla Sertleşebilen Çizilmeye, Aşınmaya ve Kirlenmeye Dayanıklı Kaplama Malzemeleri ve Uygulamaları”, *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (**2009**) 5-76.

[3] Ekşi, O.: “Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Edirne , Türkiye (**2007**) 38.

[4] http://tr.wikipedia.org/wiki/Akrilonitril_b%C3%BCtadien_stiren (**2012**).

[5] Yaşar, H.: *Plastikler Dünyası*, MMO Yayınları; Ankara, Türkiye, (**2001**).

[6] “Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, Petro Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu”, **(2001)**, www.dpt.gov.tr/DocObjects/Download/3294/oik579.pdf, (**2012**).

[7] Farel Plastik Enjeksiyon Kalıpçılığında Temel Bilgiler Eğitim Notları, (**2004**) .

[8] Erdem, S.: “Çatıda Kullanılan Polimer Kökenli Levhaların Karşılaştırılmalı Analizi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , Türkiye, (**2008**) 15-21.

[9] Charles, A. H.: Modern Plastics Handbook, *McGraw-Hill Company*, New York (**1999**) .

[10] Beşergil, B.: "Endüstri Polimerleri", *Celal Bayar Üniversitesi* , http://www.bayar.edu.tr/besergil/endustri _polimerleri.pdf **(2012)** 17.

[11] “Megep Kimya Prosesleri Benzen Türevleri ve Prosesleri”, *Megep Yayınları* Ankara, (**2007**) , http://bogm.meb.gov.tr/.../kimya/moduller/BenzenTurevleriVeProsesleri.pdf **(2012)** 44-48.

[12] http://www.chemsystems.com (**2012**).

[13] http://www.ihs.com (**2012**).

[14] Vahapoğlu V.:"Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk", *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(1) **(2006)** 53.

[15] SAVRAN, Ö., H.:" Elastomer Teknolojisi 2, Temel Elastomerler", *Kauçuk Dernegi Yayınları*, İstanbul **(2001)** 158.

[16] Keskin, Ş.: Plastikler, *Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol* , TMMOB Kim. Müh. Odası, (**1996**) 139-145.

[17] Bayrak, Ö.: "Silikon Yağı İlave Edilen PMMA Protez Kaide Materyalinin Mekanik ve Mikrobiyolojik Özelliklerinin Araştırılması", *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (**2007**) 18-22.

[18] http://www.polimernedir.com/kutuphane/polimetil-metakrilat/ (**2012).**

[19] http://www.polymerprocessing.com (**2012**).

[20] Tanglumlert, W.; Prasassarakich, P.; Supaphol P.; Wongkasemjit, S.; "Hard-Coating Materials For Poly(Methyl Methacrylate) From Glycidoxypropyl trimethoxysilane-Modified Silatrane Via A Sol-Gel Process", *Surface &Coatings Technology, 200* **(2006)** 2784-2790.

[21] Akçay, D.:"Poli (Metil Metakrilat)/ Bentonit Nanokompozitin Kütle Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (**2006**) 45-46.

[22] Reinhold, S.: Uv coatings Basics, Recent Developments and New Aplications , *Elsevier Science Inc.* (**2006**) 2-22.

[23] http://plastikdunyasi.blogcu.com/akrilik-polimerler -nedir/11530493 (**2012**)

[24] Kantar Ö. : "Polimerik Yüzek Kaplamaları", http://kimya.balikesir.edu.tr/okantar.pps **(2012).**

[25] Delibaş, A.:"(Aril)oksikarbonil ve (Aril)amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", *Doktora Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, Türkiye, (**2008**) 14.

[26] "Megep Kimya Teknolojisi Polimer Eldesi", *Megep Yayınları* (**2008**), hbogm.meb.gov.tr /modulerprogramlar/.../kimya/.../PolimerEldesi.pdf **(2012).**

[27] İnan Yılmaz, T.: "UV Işınları İle Sertleşebilen Polimerik Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , Türkiye, (**1999**)

[28] http://www.electronics.ca/presscenter/articles/1782/1/Global-Coatings-Market-to-Reach-87-Billion-Gallons-and-US107-Billion-by-the-year-2017/Page1.html (**2012**).

[29] http://www.prweb.com/releases/architectural_coatings/OEM_special_purpose/ prweb9264 512.htm (**2012**).

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

[31] "Understand UV Curing Process In Simple Way" **(2010),** http://bhargavmistry.wordpress.com/2010/03/29/understand-uv-curing-process-in-simple-way/ (**2012**).

[32] http://www.hhv.in/uv-reflectors (**2012**).

[33] http://www.ist-uv.com/fileadmin/user_upload/UV-Einsatzmoeglichkeiten /pdf/01 _ General_GB.pdf (**2012**).

[34] http://www.fusionuv.com/WorkArea/linkit.aspx?LinkIdentifier=id&ItemID=21 0 (**2012**).

[35] http://hilltech.com/products/uv_components/UV_reflectors.html (**2012**).

[36] http://astom.omu.edu.tr (**2012**).

[37] http://tr.wikipedia.org (**2012**).

[38] Perinçek, S.; Duran, K.; Körlü, A.; Bahtiyari, İ.: "Ultraviyole Teknolojisi", *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi* 4, (**2007**) 219-222.

[39] http://www.atguv.com (**2012**).

[40] http://www.emagroup.net/tr/sektorler_tr.htm#ema5 **(2012**).

[41] İmamoğlu, T.: "Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrilat Oligomerlerin Foto Çapraz Bağlanması", *Doktora Tezi*, Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , Türkiye (**2001**) 11-35.

[42] Kalabalıkoğlu, Ö.: "Nanoparçacık İçeren UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (**2008**) 23-50.

[43] http //www.light-sources.com (**2012**).

[44] www.primarc.com/English_Home_Page/U_V__Technology/u_v__technology. html (**2012**).

[45] http://www.primarc.com/English_Home_Page/U_V__Technology/u_v__techn ology.html (**2012**).

[46] "Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi" **(2011)**, www.das.org.tr/2011/ (**2012**).

[47] Taşkesen, E.: "Redoks Yöntemi İle Poliakrilonitril Makrofotobaşlatıcının Sentezi , Karakterizasyonu ve Blok Kopolimer Eldesinde Kullanılması",

Yüksek Lisans Tezi , Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Şanlıurfa, İstanbul (**2008**) 8.

[48] Hicri, Ş.: "Ce(IV) - 2-Hidroksi-1-[4-(2-Hidroksietoksi)Fenil].-2-Metil-1-Propanon Redoks Sistemi İle Başlatılan Akrilomid Polimerizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye (**2007**) 8.

[49] SERHATLI, E.: "Polymerization of Acrylamide Initiated by the Redox SystemCe(IV)-4,4'-azobis (4-cyano pentanol)", *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, Türkiye, İstanbul Türkiye Teknik Üniversitesi (**1990**).

[50] Saçak, M.: *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları; Ankara (**1998**) 8-15.

[51] Doğancı, H.: "Epoksit Reçinesinin Çeşitli Glisit Eter ve Esterlerle Modifikasyonu ve Elde Edilen Kompozit Materyallerinin Özelliklerinin Araştırılması", *Yüksek Lisans Tezi* , Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Entitüsü, Konya,Türkiye **(2006)** 14-19.

[52] Holman, R.: "Radcure Coatings are the Environmentally Acceptable Tegnology, The Coating Agenda" (**1996)** 182-183.

[53] Mark, J. E.: *Silicon Based Polymer Science*, American Chemical Society, 224(**1990)**.

[54] Baxter, J.R.; Davidson, R.S.; Hegeman, H.J.; Overeem,T.: "Photoinitiators And Photoinitiation, The Photoinduced α-Cleavage Of Acylphosphine Oxides. Identification Of The İnitiating Radicals Using A Model Substrate", *Makromoleculare Chemistry and Physics* 12, **(1988**) .

[55] Carlini, C.; Angiolini; L.: *Polymers As Free Radicals Photoinitiators*, Adv. Polym. Sci., 123 (**1995**) 123-214.

[56] Akbulut, M. A.: "Redoks Yöntemi ile Poli(metil metakrilat) Makrofotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Blok Kopolimer Eldesinde Kullanılması", *Yüksek Lisans*, Harran Üniversitesi; ŞanlıUrfa, Türkiye, (**2008**) 4-27.

[57] http://www.ankara-reklam.com/baski-terimleri/muerekkep-ve-laklar/470-uv-laklar.html (**2012**).

[58] Atay, B.: "Nanofilm Fotokromik Kaplamalar", *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (**2008**) 19-23.

[59] Budakoğlu, R.: "Cam Yüzeylerine Sol Jel Prosesiyle Hidrofob ve Oleofob Özelliklerin Kazandırılması", *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul , Türkiye, (**2006**) 3-8.

[60] Bardakçı S. : "Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanan TiO2 İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Sakarya, Türkiye, (**2007**) 12-19.

[61] Jorgensen, C. K.; Reisfeld, R.: *Structure and Bonding*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (**1996**) 2-10.

[62] Evcin, A. :"Sol-Jel Prosesleri Ders Notları", **(2012)**, http://www2.aku.edu.tr/~evcin/powder/solgel.pdf (**2012**).

[63] Evcin, A.: " Toz Üretim Teknikleri Ders Notları**", (2012),** http://www2.aku.edu.tr/~evcin/powder/powder.pdf **(2012).**

[64] Gökgöz, E.E: "Renklendirilmiş Organik TiO2 ile Kaplanmış Renklendirilmiş Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi,* Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, (**2010**) 21-29.

[65] "Sol Gel Tecnology", **(2008)**, http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology/, (**2012**).

[66] Onar, N.: "PAÜ'den Nano Kumaş", **(2012)**, http://www.denizli20.net/haber/9360-pau39den-nano-kumas.html, (**2012**).

[67] Gómez Romero, P.; Sanchez, C.: *Functional Hybrid Materials* ,Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co.KgaA, (**2003**) 59-90.

[68] Kırtay, S.: "Camlarda sol-jel yöntemiyle Yapılan Yüzey Kaplamalarının Mekanik Özelliklere Etkisi", *Doktora Tezi* ,İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , Türkiye, (**2004**) 4-12.

[69] Kaşlılar, D. : "Camların Sol-Jel Yöntemi İle Yansıtıcı TiO2 Kaplanması", *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, (**2002**).

[70] Davis, L.W.; Bradstreet, S.W.; *Metal and Ceramic Matrix Composites*, Chaners Publishing Company, USA, (**1970**) 1-15,101-117.

[71] Eserci D. : " Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması" ; Yüksek Lisans ;Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , (**2007**) 12.

[72] Menning, M.; Schmidt, H.: "Wet Coating Technologies for Glass Sheet Courses", *3rd International Conference On Coatings On Glass*, (**2000**) .

[73] http://reocities.com/CapeCanaveral/campus/3335/solgel.htm (**2012**).

[74] http://www.pcimag.com/articles/acrylic-hybrid-technology **(2012**).

[75] Köytepe, S.: "Hibrit Poliimidlerin Piridin Temelli Monomerlerden Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi,* İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye, (**2007**) 16-22.

[76] Kıvılcım, N.: "Hibrid Poliimid Nanokompozitlerin Poss Temelli Nanomalzemeler ile Hazırlanması ve Fizikokimyasal Tanımlanması", *Doktora Tezi* , İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye, (**2008**) 29-30.

[77] Kickelbick, G.: *Hybrid Materials , Synthesis, Characterization, and Applications* , Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co.KgaA, **(2007)** 436.

[78] Frings, S.: *Organic- İnorganic Hybrid Coatings Based on Polyester Resins and İn-Situ Formed Silica* , Universiteitsdrukkerij TU Eindhoven, (**1999**) 4.

[79] Rytwo, G.; Serban, C.; Nir, S.; Margulies, L.: " Use of Methylene Blue and Crystal Violet for Determination of Exchangeable Cations in Montmorillonite", *Clays & Clay Minerals*, 39(5) (**1991**) 551-555.

[80] Kartaca, S.: "Silan Türevli İşlevsel Gruplar Kullanılarak Metal-Polimer Malzemelerinin Sentezi ve Uygulamalarının Araştırılması", *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, (**2001**).

[81] Brinker J. C.; Scherer, W. G.: *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,* Academic Press Inc., (**1998**) 117.

[82] http://www.isc.fraunhofer.de/Synthesis-of-ORMOCER-R-s.ormocer_ ynthese.0.html? L=1 (**2012**).

[83] Ergün, G.: "Restoratif Kompozitlerin Farklı Kaynakları Kullanılarak Cam Fiberle Güçlendirilmiş Kompozit Materyaline Bağlantı Dirençlerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi*, 19 Mayıs Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, (**2005**) 16.

[84] Keijman, J.M. : " Properties and Use Of İnorganic Polysiloxane Hybrid Coatings For The Protective Coatings İndustry", *Jornadas Da Revista Corrosão E Protecção de Materiais*, Lisboa, (**2000**) 1-3.

[85] Haas, H. K., Rose, K.: "Hybrid İnorganic/Organic Polymers With Nanoscale Building Blocks: Precursors, Processing, Properties and Aplications", *Rev. Adv. Mater. Sci*. 5, Germany, (**2003**) 47-52.

[86] Dutta, N.; Choudhury, N.: "Nanostructured Organic-İnorganic Hybrid For Protective Surface Coating" , http://w3.unisa.edu.au/iwri/futurestudents/phdprojects/nanostructuredorganic.asp **(2012)**.

[87] Chodák, I.; Lacík, I. ; Meisel, I.; Kniep, C. S.; Spiegel, S.; Grieve, K.: *Thermoplastics-Based Blends and Composites*, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co.KgaA, US (**2000**) 149.

[88] http://www.metcoat.com/fluoropolymer-coatings.htm (**2012**).

[89] http://www.cadcamokulu.com/dersler/malzeme-bilgisi/plastik-malzemeler/299-fluoro-plastikler.html (**2012**).

[90] www.genx.dupont.com (**2012**).

[91] Çobanoğlu, E.: "Otomotiv Endüstrisinde Yer Alan Poliüretan Parçaların Üretilmesinde Kullanılan Kalıpların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi* , Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, (**2008**) 29-34.

[92] http://www2.dupont.com/Products/tr_TR/Teflon_industrial.html (**2012**).

[93] Akıncı, A.; Akbulut, H.; Yılmaz, F.: "Floropolimer (Teflon) Kaplamaların Yapı ve Özellikleri" *Sakarya Üniversitesi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 133 **(2003)** 2-5.

[94] "Du Pont Teflon Industrial Coatings", Du Pont Licensed Industrial Applicator Program, USA, **(1997).**

[95] http://www.zeusinc.com/extrusionservices/materials/pfa.aspx (**2012**) .

[96] http://www.bilesim.com.tr/yazdir.php?t=3&id=2576&sn=0 (**2012**).

[97] David A. Markgraf ; "Corona Treatment: An Overview" , http://www.enerconind.com/files/7f/7fb3c045-dee6-461c-b508-259b816d0bf4.pdf **(2012)**.

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

[99] Lawrence C.: "Coating Plastics - Some Important Concepts from a Formulators Perspective", *Van Technologies, Inc.,* **(2011),** http://www.greenlightcoatings.com/PDF/Coating%20Plastics.pdf **(2012)**.

[100] Lahri, J.; Tuominen, M.: "The Effects of Corona and Flame Treatment: Part 1. PE-LD Coated Packaging Board" , *European Place Conferance*, **(2007)**

[101] Gerilakan, A. : " Flekso ve Gravür Baskıda Kullanılan Likit Mürekkeplerin Yüzey Gerilimi ve Yüzey Gerilimini Etkileyen Faktörler", DYO *Matbaa Mürekkepleri San. ve Tic. A.S.* , İzmir Türkiye .

[102] Karahan, A.; Demir, A.; Özdoğan, E.; Öktem, T.; Seventekin, N.: " Tekstil Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler" , *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 4* (**2007**) 249.

[103] http://www.budin.com.tr/_upload/dosya/11032011-171358-budin-masterbatch-konsantre- boya- murekkep.pdf (**2012**) 5.

[104] http://www.paintinganddecoratingconcourse.com/articles/6.html (**2012**).

[105] http://www.inkmixer.de/en/html/cross_cut_test.html (**2012**).

[106] http://www.trl.com/services/materialstesting/paint_solvent.html (**2012**).

[107] Onaran, K. : *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, (**2000**) .

[108] "Sürtünme Ve Aşınma Deneyi" *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, http://www.muhfak.ktu.edu.tr/metalurji/lab_foyler/surtunme%20deneyi.pdf (**2012**).

[109] Dönmez, S. ; Sarı, Y. : " Sayısal Görüntü Analizi Tabanlı Bir Yüzey Parlaklık Ölçüm Sistemi", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3 (**2005**) 401.

[110] Shastry, A.; Epilepsia, A. ; Case, M. J. ; Abbasi, S. ; Böhringer, K. F. : "Bounds On Contact Angle Hysteresis Of Textured Super-Hydrophobic Surfaces", *The 10th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences,* Japan, (**2006**) 122–124.

[111] Ersoy, A. ; Kuntman, A.: "Polimerik Yalıtkanlarda Yüzey Özelliklerinin Temas Açısı İle Ölçülmesi" , http://www.emo.org.tr/ekler/90deea0dd3e0b27_ek.pdf **(2012).**

[112] http://atanesa. atauni.edu.tr/NesneGor.aspx?NesneId=2739 (**2012**).

[113] Roero, C. : " Contact Angle Measurements Of Sessile Drops Deformed By A DC Electric Field" *High Voltage Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, CH-8092 Zürich, Switzerland,* http://www.eeh.ee.ethz.ch/uploads/tx_ethpublications/roero_Contact_angle_measurements_of_sessile.pdf **(2012).**

[114] Gülbaran, E. : "Kimya Mühendisliği Ünit Operasyonları Cilt-III Kütle İletimi ve Uygulamaları", *İTÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları 137*, İstanbul , (**1981**).

[115] http://www.mm.anadolu.edu.tr/kimya/deneyler2/Deney5.pdf (**2012**).

[116] http://www.scribd.com/doc/6705875/25/Poli-Akrilonitril-Butadien-Stiren-ABS **(2012).**

ÖZGEÇMİŞ

Bilge Hilal ALKIŞ, 1985 yilinda Samsun' da dünyaya geldi. 2001 yilinda İstanbul Denizcilik ve Su Ürünleri, Meslek Lisesi'nden mezun olduktan sonra girdigi Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Öğretmenliği Bölümünden 2008 yilinda mezun oldu. 2009 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Ana Bilim Dalina yüksek lisans ögrencisi olarak kabul edildi.