

**T.C.**  
**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN ÇİZİLMEMEYE,  
AŞINMAYA VE KİRLENMEYE DAYANIKLI KAPLAMA  
MALZEMELERİ VE UYGULAMALARI**

**İlyas KARTAL**

**DOKTORA TEZİ**  
**METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**  
**METAL EĞİTİMİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR**

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

**İSTANBUL 2009**

**T.C.**  
**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN ÇİZİLMEMEYE,  
AŞINMAYA VE KİRLENMEYE DAYANIKLI KAPLAMA  
MALZEMELERİ VE UYGULAMALARI**

**İlyas KARTAL**  
**(141202220030053)**

**DOKTORA TEZİ**  
**METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI**  
**METAL EĞİTİMİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR**

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

**İSTANBUL 2009**

## ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamı yaptığım süreç içerisinde aktarmış olduğu bilgi birikimi, göstermiş olduğu ilgi ve vermiş olduğu destekten dolayı tez danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR'e ve yine bir o kadar emeği geçen ve bana yol gösteren hocam Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a;

Tez çalışmam esnasında bana yardımcı olan Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a, Doç. Dr. Mustafa ÖKSÜZ'e, Yrd. Doç. Dr. Halil DEMİRER'e, Arş. Gör. Dr. Mustafa ÇAKIR'a, Arş. Gör. Yalçın BOZTOPRAK'a, Sabancı Üniversitesi'nden Prof. Dr. Yusuf MENCELOĞLU'na;

Deneysel çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. A. İrfan YÜKLER'e ve M.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Gülay BAYRAMOĞLU ve Z. Seden AKDEMİR arkadaşlarıma; çeşitli test ve analizlerin yapılmasında emeği geçen Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'ne, Boğaziçi Üniversitesi Elektronik Mikroskopi Laboratuvarı'na, Orta Doğu Teknik Üniversitesi İleri Malzemeler Laboratuvarı'na;

FEN-DKR-120707-0157 (2006) nolu proje kapsamında destek veren BAPKO'ya;

Tüm yaşamım boyunca bana maddi-manevi destek veren anne-babama;

Tez çalışmam esnasında bana yardımcı olan ve moral veren sevgili eşime;

İÇTENLİKLE TEŞEKKÜR EDER, SAYGILARIMI SUNARIM.

**Haziran, 2009**

**İlyas KARTAL**

# İÇİNDEKİLER

|                                                  | SAYFA NO |
|--------------------------------------------------|----------|
| ÖNSÖZ.....                                       | i        |
| İÇİNDEKİLER .....                                | ii       |
| ÖZET.....                                        | vii      |
| ABSTRACT.....                                    | viii     |
| YENİLİK BEYANI.....                              | ix       |
| SEMBOLLER .....                                  | x        |
| KISALTMALAR .....                                | xi       |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                               | xii      |
| TABLO LİSTESİ.....                               | xv       |
| BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ .....                     | 1        |
| I.1. GİRİŞ .....                                 | 1        |
| I.2. AMAÇ.....                                   | 3        |
| BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER .....                   | 5        |
| II.1. AKRİLONİTRİL BUTADİEN STİREN .....         | 5        |
| II.1.1. ABS Polimeri Yapı ve Özellikleri .....   | 6        |
| II.1.2. ABS Polimeri Üretimi ve İşlenmesi .....  | 9        |
| II.1.3. Emülsiyon Polimerizasyonu .....          | 10       |
| II.1.4. Kütle Süspansiyon Polimerizasyonu .....  | 10       |
| II.1.5. Kütle Polimerizasyonu.....               | 10       |
| II.1.6. ABS Polimerinin Kullanım Alanları.....   | 12       |
| II.2. POLİMETİL METAKRİLAT.....                  | 12       |
| II.2.1. PMMA Polimeri Yapı ve Özellikleri.....   | 13       |
| II.2.2. PMMA Polimeri Üretimi ve İşlenmesi ..... | 16       |

|                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| II.2.3. Kütle Polimerizasyonu.....                              | 17        |
| II.2.4. Çözelti Polimerizasyonu .....                           | 18        |
| II.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu .....                         | 18        |
| II.2.6. Süspansiyon Polimerizasyonu.....                        | 19        |
| II.2.7. PMMA Polimerinin Kullanım Alanları.....                 | 20        |
| <b>II.3. SOL-JEL YÖNTEMİ .....</b>                              | <b>22</b> |
| II.3.1. Sol-Jel Yönteminin Tarihçesi .....                      | 23        |
| II.3.2. Sol-Jel Yönteminin Genel  zellikleri.....               | 23        |
| II.3.2.1. Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler.....         | 25        |
| II.3.2.2. Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler.....         | 25        |
| II.3.3. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler.....           | 26        |
| II.3.4. Sol-Jel Oluşumu.....                                    | 27        |
| II.3.4.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları .....          | 27        |
| II.3.4.2. Jelleşme .....                                        | 28        |
| II.3.5. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri .....                   | 29        |
| II.3.6. Sol-Jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları.....       | 30        |
| II.3.7. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları .....              | 31        |
| <b>II.4. HİBRİD KAPLAMALAR.....</b>                             | <b>32</b> |
| II.4.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrid Malzemeler ..... | 35        |
| II.4.1.1. İnorganik – Organik Polimerler .....                  | 35        |
| II.4.1.2. Organik – İnorganik Polimerler .....                  | 37        |
| II.4.2. Hibrid Kaplamaların Temel  zellikleri .....             | 38        |
| II.4.3. Hibrid Malzemelerin Avantajları.....                    | 41        |
| II.4.4. Hibrid Malzemelerin Kullanım Alanları.....              | 42        |
| <b>II.5. UV IŞINLARI ile SERTLEŞEBİLEN KAPLAMALAR .....</b>     | <b>43</b> |
| II.5.1. UV Lambaları .....                                      | 47        |
| II.5.2. Güvenlik.....                                           | 50        |
| II.5.3. Fotokimyasal Polimerizasyon Reaksiyonları.....          | 51        |
| II.5.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....                  | 51        |
| II.5.3.2. Katyonik Polimerizasyon.....                          | 52        |
| II.5.4. UV I ınlarıyla Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri ..... | 53        |
| II.5.4.1. Reaktif Oligomerler .....                             | 54        |
| II.5.4.2. Reaktif   z c ler .....                               | 57        |

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.5.4.3. Fotobaşlatıcılar.....                                         | 57        |
| II.5.5. Polimerizasyona Etki Eden Faktörler.....                        | 59        |
| II.5.6. UV Işınlarıyla Sertleşen Kaplamaların Kullanım Alanları .....   | 60        |
| II.5.7. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Avantajları .....        | 65        |
| II.5.8. UV Işınlarıyla Hazırlanan Kaplamaların Sorunları .....          | 66        |
| II.5.10.UV Kaplamaların Geleceği.....                                   | 67        |
| <b>II.6. FLOR İÇEREN KAPLAMALAR.....</b>                                | <b>68</b> |
| II.6.1. Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları.....                 | 69        |
| <b>II.7. KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU .....</b>               | <b>70</b> |
| II.7.1. Kaplama Öncesi Yüzeye Uygulanan Korona İşlemi .....             | 70        |
| II.7.2. Korona Prensibi .....                                           | 72        |
| II.7.3. Kaplanmış Yüzeylerde Yapılan Testler.....                       | 73        |
| II.7.4. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler.....                      | 76        |
| <b>BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                              | <b>77</b> |
| III.1. KULLANILAN MALZEMELER .....                                      | 77        |
| III.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....                                | 78        |
| III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER.....                                 | 81        |
| III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER .....                                         | 82        |
| III.4.1. Üretan Modifiye Floro Alkoksisilan Hazırlanması .....          | 83        |
| III.4.2. TEOS Hidrolizi .....                                           | 83        |
| III.4.3. ABS ve PMMA Test Levhalarının Yüzeylerinin Korona Edilmesi.... | 84        |
| III.4.4. Hibrid Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması .....           | 84        |
| III.4.5. FT-IR Spektroskopisi .....                                     | 84        |
| III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK                           |           |
| <b>KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI.....</b>                                   | <b>85</b> |
| III.5.1. Serbest Filmlerin Hazırlanması.....                            | 85        |
| III.5.1.1. Serbest Filmlere Uygulanan Testler.....                      | 85        |
| III.5.2. Kaplanmış Plakaların Hazırlanması .....                        | 86        |
| III.5.2.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler .....                  | 86        |
| <b>BÖLÜM IV. SONUÇLAR .....</b>                                         | <b>88</b> |
| IV.I. ÜRETAN MODİFİYE FLORO ALKOKSİ SİLAN HAZIRLANMASI                  |           |
| .....                                                                   | 88        |

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV.2. ÇİFT BAĞLARIN DÖNÜŞÜM ORANININ GERÇEK ZAMANLI IR</b>   |            |
| <b>SPEKTROFOTOMETRE İLE İNCELENMESİ .....</b>                   | <b>91</b>  |
| <b>IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU .....</b>     | <b>94</b>  |
| <b>IV.3.1 ABS Levha Üzerine Yapılan Kaplamalar.....</b>         | <b>94</b>  |
| <b>IV.3.1.1. Sarkaç Sertlik Testi.....</b>                      | <b>94</b>  |
| <b>IV.3.1.2. Kalem Sertlik Testi.....</b>                       | <b>95</b>  |
| <b>IV.3.1.3. Yapışma Testi .....</b>                            | <b>95</b>  |
| <b>IV.3.1.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi.....</b>     | <b>96</b>  |
| <b>IV.3.1.5. Taber Aşınma Testi .....</b>                       | <b>96</b>  |
| <b>IV.3.1.6. Parlaklık Testi.....</b>                           | <b>97</b>  |
| <b>IV.3.1.7. Temas Açısı Ölçümleri .....</b>                    | <b>98</b>  |
| <b>IV.3.1.8. Kirlenme Testi .....</b>                           | <b>101</b> |
| <b>IV.3.2 PMMA Levha Üzerine Yapılan Kaplamalar.....</b>        | <b>102</b> |
| <b>IV.3.2.1. Sarkaç Sertlik Testi.....</b>                      | <b>102</b> |
| <b>IV.3.2.2. Kalem Sertlik Testi.....</b>                       | <b>102</b> |
| <b>IV.3.2.3. Yapışma Testi .....</b>                            | <b>103</b> |
| <b>IV.3.2.4. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Testi.....</b>     | <b>103</b> |
| <b>IV.3.2.5. Taber Aşınma Testi .....</b>                       | <b>104</b> |
| <b>IV.3.2.6. Parlaklık Testi.....</b>                           | <b>104</b> |
| <b>IV.3.2.7. Temas Açısı Ölçümleri.....</b>                     | <b>105</b> |
| <b>IV.3.2.8. Kirlenme Testi .....</b>                           | <b>108</b> |
| <b>IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİMLERİN KARAKTERİZASYONU .....</b> | <b>109</b> |
| <b>IV.4.1. Jel İçeriği .....</b>                                | <b>109</b> |
| <b>IV.4.2. Çekme Deneyi .....</b>                               | <b>109</b> |
| <b>IV.4.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....</b>             | <b>112</b> |
| <b>IV.4.4. Si-NMR Analizi.....</b>                              | <b>114</b> |
| <b>IV.4.5. SEM Analizi .....</b>                                | <b>115</b> |
| <b>BÖLÜM V. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME.....</b>                  | <b>117</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                          | <b>121</b> |
| <b>EKLER.....</b>                                               | <b>130</b> |
| <b>EK I-Şekil 1 C Kontrol Numunesinin TGA Grafiği .....</b>     | <b>130</b> |
| <b>EK I-Şekil 2 S1 Kodlu Numunenin TGA Grafiği.....</b>         | <b>131</b> |
| <b>EK I-Şekil 3 S2 Kodlu Numunenin TGA Grafiği.....</b>         | <b>132</b> |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| <b>EK I-Şekil 4</b> S3 Kodlu Numunenin TGA Grafiği.....   | 133 |
| <b>EK I-Şekil 5</b> SF1 Kodlu Numunenin TGA Grafiği ..... | 134 |
| <b>EK I-Şekil 6</b> SF2 Kodlu Numunenin TGA Grafiği ..... | 135 |
| <b>EK I-Şekil 7</b> SF3 Kodlu Numunenin TGA Grafiği ..... | 136 |

## **ÖZET**

### **UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN ÇİZİLMEME, AŞINMAYA VE KİRLLENMEYE DAYANIKLI KAPLAMA MALZEMELERİ VE UYGULAMALARI**

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

Bu çalışmada, sol-jel tekniği ile UV ışınlarıyla sertleşebilen flor içeren organik-inorganik hibrid kaplamalar hazırlanmıştır. Perfloro alkol ve 3-izosyanatopropiltrimetoksilan reaksiyonu ile üretilen modifiye perfloro alkoksil silan sentezlenmiştir. Hazırlanan formülasyonlar polimetil metakrilat (PMMA) ve akrilonitril-butadien-stiren (ABS) panellerin üzerine uygulanarak UV ışınlarıyla sertleştirildi. Hibrid kaplamalar gerilme-uzama, aşınma, bant yapışma, sertlik gibi farklı özellikleriyle karakterize edildi. Ayrıca kaplamanın termal ve morfolojik özellikleri incelendi. Temas açısı testleri, hibrid sistemlere florlu silan ilavesiyle su iticiliğini geliştirdiğini göstermiş ve temas açısı 65°'den 106°'ye yükselmiştir. Sonuçta ABS ve PMMA yüzeylerinin aşınmaya, çizilmeye, ısıya ve kimyasallara karşı dayanımı artırılmıştır.

**Haziran, 2009**

**İlyas KARTAL**

## **ABSTRACT**

### **UV CURABLE SCRATCH STAIN AND ABRASION RESISTANCE COATING MATERIALS AND APPLICATIONS**

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

In this study UV-curable fluorinated organic-inorganic hybrid coatings were prepared by sol-gel technique. Perfluorinated urethane modified alkoxy silane was synthesized by the reaction between perfluoro alcohol and 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane. The prepared formulations were applied onto polymethyl methacrylate (PMMA) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plates and polymerized by UV-curing. The hybrid coatings were characterized by the analysis of various properties such as hardness, tape adhesion, abrasion, and stress-strain. The thermal and morphological properties of the coating were also evaluated. Contact angle tests have shown that the addition of fluorinated silane precursor to the hybrid system improved the water repellency and increased the contact angle from  $65^{\circ}$  to  $106^{\circ}$ . As a conclusion abrasion, thermal, scratch and chemical resistance of ABS and PMMA surfaces were improved.

**June, 2009**

**İlyas KARTAL**

## **YENİLİK BEYANI**

### **UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN ÇİZİLMEME, AŞINMAYA VE KİRLLENMEYE DAYANIKLI KAPLAMA MALZEMELERİ VE UYGULAMALARI**

Akrilonitrilbutadienstrien ısıya karşı dayanıklılık, boyutsal kararlılık, düşük sıcaklıklarda kullanılabilmesi, mükemmel kalıplanabilme, uzun süre yük altında kalabilme, gıda ile temas edebilme, kolay işlenebilirlik, yüksek dielektrik dayanım ve iyi mekanik özelliklere sahiptir. Polimetilmetakrilat çok iyi optik özelliklere (transparanlık, parlaklık, berraklık) sahip, atmosfer direnci iyi, hafif, üretimi kolay, ucuz, kolay alev alabilir gibi özelliklere sahiptir. ABS ve PMMA polimerleri birçok üstün özelliklerinden dolayı otomotiv endüstrisi, elektronik-bilgisayar endüstrisi, medikal ve laboratuvar ekipmanları, yapı ve inşaat sektörü başta olmak üzere oldukça geniş bir uygulama alanı vardır. Fakat ABS ve PMMA aşınmaya, çizilmeye ve kimyasallara karşı çok dayanıklı değildirler. Bu durum endüstrinin bazı alanlarında ABS ve PMMA kullanımını sınırlamaktadır veya ürünlerin kullanım ömrünü azaltmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ABS ve PMMA levhaları sol-jel tekniğiyle kaplayarak aşınmalara, çizilmelere, kimyasallara ve ısıya karşı daha dayanıklı hale getirmektir. Bu amaca yönelik olarak perfloro alkolden yola çıkılarak alkoksisilan sonlu üreten akrilat fonksiyonlu oligomer sentezlenerek sol-jel yöntemi ile hazırlanan organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonları ABS ve PMMA levhalara uygulandı ve UV ışınlarının etkisiyle sertleştirildi. ABS ve PMMA levhaların aşınmaya, çizilmeye, ısıya ve kimyasallara karşı dayanımı artırıldı.

Özgün çalışma olan bu tez, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumunda (Karabük, 2009) iki ayrı makale olarak sunulmuştur. Ayrıca European Polymer Journal (Elsevier) isimli dergiye gönderilmiştir.

**Haziran, 2009**

**Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR**

**İlyas KARTAL**

## SEMBOLLER

|                        |                                         |
|------------------------|-----------------------------------------|
| <b>R<sup>·</sup></b>   | : Radikal                               |
| <b>C=O</b>             | : Karbonil grubu                        |
| <b>C=C</b>             | : Karbon grubu                          |
| <b>M<sub>w</sub></b>   | : Ağırlıkça molekül ağırlığı ortalaması |
| <b>M<sub>n</sub></b>   | : Sayıca molekül ağırlığı ortalaması    |
| <b>N</b>               | : Newton                                |
| <b>M</b>               | : Metal                                 |
| <b>E</b>               | : Elastiklik modülü                     |
| <b>ε</b>               | : Uzama miktarı                         |
| <b>T<sub>g</sub></b>   | : Camsı geçiş sıcaklığı                 |
| <b>T<sub>m</sub></b>   | : Erime sıcaklığı                       |
| <b>λ<sub>max</sub></b> | : Işık dalga boyu                       |

## KISALTMALAR

|                |                                             |
|----------------|---------------------------------------------|
| <b>ABS</b>     | : Akrilonitril bütadien stiren              |
| <b>PMMA</b>    | : Polimetilmetakrilat                       |
| <b>UV</b>      | : Ultra viyole                              |
| <b>SAN</b>     | : Stiren akrilonitril                       |
| <b>NBR</b>     | : Nitril butadien kauçuğu                   |
| <b>SBR</b>     | : Stiren butadien kauçuğu                   |
| <b>PBL</b>     | : Polibutadien lateksi                      |
| <b>PVC</b>     | : Polivinil klorür                          |
| <b>TMOS</b>    | : Tetrametoksisilan                         |
| <b>VOC</b>     | : Organik uçucu bileşik                     |
| <b>PC</b>      | : Polikarbonat                              |
| <b>MEMO</b>    | : Metakrioiloksil propil trimetoksisilan    |
| <b>PET</b>     | : Polietilen tereftalat                     |
| <b>PTFE</b>    | : Politetrafloroetilen                      |
| <b>MEK</b>     | : Metiletilketon                            |
| <b>TEOS</b>    | : Tetraetoksisilan                          |
| <b>ICPTMS</b>  | : 3-izosiyanato propil trimetoksisilan      |
| <b>PTSA</b>    | : Paratoluen sülfonikası                    |
| <b>DBTDL</b>   | : Dibütildilaurat (T12)                     |
| <b>Irg-184</b> | : Irgacure 184                              |
| <b>PTSA</b>    | : Paratoluen sülfonikası                    |
| <b>FT-IR</b>   | : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi |
| <b>TGA</b>     | : Termal Gravimetrik Analiz                 |
| <b>SEM</b>     | : Taramalı Elektron Mikroskopisi            |
| <b>NMR</b>     | : Nükleer Magnetik Rezonans                 |
| <b>DIM</b>     | : Diiyodametan                              |
| <b>PI</b>      | : Fotobaşlatıcı                             |

# ŞEKİL LİSTESİ

## SAYFA NO

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil II.1</b> Akrilonitril Butadien Stiren Polimerinde Tekrarlanan Birim.....                                    | 5  |
| <b>Şekil II.2</b> Akrilonitril Butadien Stiren Polimerinin Şematik Oluşumu .....                                     | 6  |
| <b>Şekil II.3</b> ABS Polimerinde Bileşenlerinin Yapıya Etkisi .....                                                 | 8  |
| <b>Şekil II.4</b> ABS Üretimi.....                                                                                   | 9  |
| <b>Şekil II.5</b> Polimetil Metakrilat Polimerinde Tekrarlanan Ünite .....                                           | 12 |
| <b>Şekil II.6</b> Deney Sıcaklığının Polimetil Metakrilat Çekme Deney Eğrisi Üzerindeki Etkisi .....                 | 16 |
| <b>Şekil II.7</b> Aseton Siyanhidrinden Metil Metakrilat Elde Edilmesi .....                                         | 16 |
| <b>Şekil II.8</b> Metil Metakrilattan Polimetil Metakrilat Elde Edilmesi .....                                       | 17 |
| <b>Şekil II.9</b> Propilenden PMMA Elde Edilmesi .....                                                               | 18 |
| <b>Şekil II.10</b> Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü.....                                                  | 23 |
| <b>Şekil II.11</b> Modifiye Sol-Jel Partikülünün Şematik Gösterilmesi.....                                           | 24 |
| <b>Şekil II.12</b> Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü.....                                         | 25 |
| <b>Şekil II.13</b> Sol-Jel Sisteminde Gerçekleşen Hidrolitik Polikondensasyon Reaksiyonları .....                    | 26 |
| <b>Şekil II.14</b> Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Katalizörler .....                                                  | 27 |
| <b>Şekil II.15</b> Jel-Silika Cam Prosesi Aşamaları .....                                                            | 28 |
| <b>Şekil II.16</b> Sol-jel Yönteminin İnce Film Hazırlama Yöntemleri Arasındaki Yeri...29                            |    |
| <b>Şekil II.17</b> Hibrid Malzemelere Uygulanan Etkileşimler ve Kuvvetleri.....                                      | 32 |
| <b>Şekil II.18</b> Silikon Esaslı Sol-Jel Prosesinde Organik Olarak Fonksiyonelleşmiş Trialkoksisilanların Rolü..... | 34 |
| <b>Şekil II.19</b> Hibrid Malzemelerin Farklı Türleri .....                                                          | 35 |
| <b>Şekil II.20</b> Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan (Si-O-Si) İnorganik İskeleti .....                                 | 36 |
| <b>Şekil II.21</b> Hibrid Malzemelerin Organik Kısımının UV ve / veya Termal Yolla Çaprazlanması .....               | 36 |

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil II.22</b> Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Örnek Bir Mekanizma.....                                        | 37 |
| <b>Şekil II.23</b> Hibrid İnorganik - Organik Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Bunları Hazırlamak İçin Kullanılan Metal Alkoksit (Öncül) Tipleri..... | 39 |
| <b>Şekil II.24</b> UV ile Sertleşmiş Organik-İnorganik Hibrit Ağ Yapısı Modeli .....                                                                   | 40 |
| <b>Şekil II.25</b> UV ve Isı İle Sertleşebilen Yapıların Karşılaştırılması .....                                                                       | 44 |
| <b>Şekil II.26</b> UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi .....                                                                                  | 45 |
| <b>Şekil II.27</b> UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Sertleştirilmesi.....                                                                             | 47 |
| <b>Şekil II.28</b> UV Işını Üreten Lambanın Şematik Olarak Gösterilmesi.....                                                                           | 48 |
| <b>Şekil II.29</b> UV Işınlınının Diğer Işınımlar Arasındaki Yeri.....                                                                                 | 49 |
| <b>Şekil II.30</b> UV Enerjisinin Kaplamanın Bazı Özellikleri Üzerindeki Etkisi .....                                                                  | 50 |
| <b>Şekil II.31</b> Fotokimyasal Reaksiyonun Başlama, Çoğalma ve Sonlanma Aşamaları                                                                     | 51 |
| <b>Şekil II.32</b> Akrilat Esaslı Oligomer Türleri Arasında Bazı Özelliklerin Karşılaştırılması .....                                                  | 55 |
| <b>Şekil II.33</b> Serbest Radikal Tipi Bazı Fotobaşlatıcı Türleri .....                                                                               | 58 |
| <b>Şekil II.34</b> Katyonik Esaslı Fotobaşlatıcı Türleri.....                                                                                          | 58 |
| <b>Şekil II.35</b> Otomotiv Endüstrisinde UV Işınlarıyla Sertleşebilen Robotik Kaplama Uygulaması .....                                                | 61 |
| <b>Şekil II.36</b> Polimer Tabakasının Yüzeyinin Hazırlanması ve Aktive Edilen Yüzeye UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Gerçekleşmesi .....            | 62 |
| <b>Şekil II.37</b> Korona İşlemi Mekanizması .....                                                                                                     | 72 |
| <b>Şekil II.38</b> Korona Cihazı.....                                                                                                                  | 73 |
| <b>Şekil II.39</b> Çapraz Kesilmiş Kaplamalarda (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri .....                                                                   | 74 |
| <b>Şekil II.40</b> Gerilme - % Uzama Grafiği .....                                                                                                     | 76 |
| <b>Şekil III.1</b> Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Cam Kalıp .....                                                                             | 80 |
| <b>Şekil III.2</b> Üretan Modifiye Floro Alkoksil Silan Sentezi .....                                                                                  | 83 |
| <b>Şekil III.3</b> TEOS'un Hidroliz Edilmesi.....                                                                                                      | 84 |
| <b>Şekil IV.1</b> Üretan Modifiye Floro Alkoksil Silan Sentezi.....                                                                                    | 88 |
| <b>Şekil IV.2</b> Hazırlanan Hibrid Formülasyon Polimerizasyonu .....                                                                                  | 89 |
| <b>Şekil IV.3</b> 3-izosiyanatopropil trimethoksisilan (ICPTMS) FT-IR Spekturumu .....                                                                 | 89 |
| <b>Şekil IV.4</b> Perfloro Alkolün FT-IR Spekturumu .....                                                                                              | 90 |
| <b>Şekil IV.5</b> Reaksiyonun 1 Saat Sonra Çekilen FT-IR Spekturumu .....                                                                              | 90 |
| <b>Şekil IV.6</b> Üretan Modifiye Floro Alkoksil Silanın FT-IR Spektrumu .....                                                                         | 91 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil IV.7</b> Silisyum İçeren Numuneler İle Organik Yapı İçeren Numunelerin RT-IR Çift Bağ Dönüşüm Profili.....          | 93  |
| <b>Şekil IV.8</b> Flor ve Silisyum İçeren Numuneler ile Organik Yapı İçeren Numunelerin RT-IR Çift Bağ Dönüşüm Profili ..... | 93  |
| <b>Şekil IV.9</b> ABS Üzerindeki Kaplamaların Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı .....                                          | 97  |
| <b>Şekil IV.10</b> ABS Yüzeylerinde Su Kullanılarak Tespit Edilen Temas Açısı Görüntüleri .....                              | 99  |
| <b>Şekil IV.11</b> ABS Yüzeylerinde DIM Kullanılarak Tespit Edilen Temas Açısı Görüntüleri.....                              | 100 |
| <b>Şekil IV.12</b> PMMA Üzerindeki Kaplamaların Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı ...                                          | 104 |
| <b>Şekil IV.13</b> PMMA Yüzeylerinde Su Kullanılarak Tespit Edilen Temas Açısı Görüntüleri.....                              | 106 |
| <b>Şekil IV.14</b> PMMA Yüzeylerinde DIM Kullanılarak Tespit Edilen Temas Açısı Görüntüleri .....                            | 107 |
| <b>Şekil IV.15</b> Florlu Bileşik Miktarının Çekme Mukavemetine Etkisi .....                                                 | 111 |
| <b>Şekil IV.16</b> Sol-Jel Miktarının Çekme Mukavemetine Etkisi .....                                                        | 111 |
| <b>Şekil IV.17</b> Modifikasyon Yüzdesinin Bir Fonksiyonu Olarak Sıcaklığa Karşı Ağırlık Kaybı .....                         | 113 |
| <b>Şekil IV.18</b> SF <sub>2</sub> Numunesi İçin Katı Hal <sup>29</sup> Si NMR Spektrumu .....                               | 115 |
| <b>Şekil IV.19</b> S2 ve SF <sub>2</sub> Kodlu Hibrid Kaplama Numunelerin SEM Görüntüleri ...                                | 116 |

# TABLO LİSTESİ

|                                                                                                  | <u>SAYFA NO</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Tablo II.1</b> ABS'nin Genel Özellikleri .....                                                | 7               |
| <b>Tablo II.2</b> PMMA'nın Genel Özellikleri .....                                               | 14              |
| <b>Tablo II.3</b> Hibrid Malzemelerin Kompozisyon ve Yapısının Farklı Olasılıkları.....          | 33              |
| <b>Tablo II.4</b> Organik ve İnorganik Malzemelerin Genel Özelliklerinin Karşılaştırılması ..... | 38              |
| <b>Tablo II.5</b> Plastikler İçin Kaplama Türlerinin Karşılaştırılması .....                     | 46              |
| <b>Tablo II.6</b> Radikalik Ve Katyonik Esaslı Formülasyonların Karşılaştırılması .....          | 53              |
| <b>Tablo II.7</b> UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri .....               | 54              |
| <b>Tablo II.8</b> Reaktif Oligomerlerin Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması .....              | 56              |
| <b>Tablo II.9</b> Baskı Üstü Şeffaf Vernik Üretim Sisteminin Yatırım Maliyeti .....              | 65              |
| <b>Tablo II.10</b> Bazı Malzemelerin Yüzey Gerilimi .....                                        | 71              |
| <b>Tablo III.1</b> Hazırlanan Hibrid Formülasyonların Kompozisyonu .....                         | 85              |
| <b>Tablo IV.1</b> Hibrid Kaplamadaki Teorik SiO <sub>2</sub> ve Flor İçeriği .....               | 94              |
| <b>Tablo IV.2</b> Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri .....                             | 94              |
| <b>Tablo IV.3</b> Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri .....                              | 95              |
| <b>Tablo IV.4</b> ABS Levhalar Üzerine Hibrid Kaplamaların Yapışma Etkisi .....                  | 96              |
| <b>Tablo IV.5</b> Kaplanmış ABS Levhaların Solvent Direnci Test Sonuçları .....                  | 96              |
| <b>Tablo IV.6</b> Kaplamalara Uygulanan Parlaklık Test Sonuçları .....                           | 97              |
| <b>Tablo IV.7</b> ABS Levhalardaki Temas Açıları .....                                           | 101             |
| <b>Tablo IV.8</b> ABS Levhaların Kirlenme Test Sonuçları .....                                   | 101             |
| <b>Tablo IV.9</b> Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri .....                             | 102             |
| <b>Tablo IV.10</b> Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri .....                             | 102             |
| <b>Tablo IV.11</b> PMMA Levhalar Üzerine Kaplamaların Yapışma Etkisi .....                       | 103             |
| <b>Tablo IV.12</b> Kaplanmış PMMA Levhaların Solvent Direnci Test Sonuçları .....                | 103             |
| <b>Tablo IV.13</b> Kaplamalara Uygulanan Parlaklık Test Sonuçları .....                          | 105             |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo IV.14</b> PMMA Levhalardaki Temas Açıları .....                 | 108 |
| <b>Tablo IV.15</b> PMMA Levhaların Kirlenme Test Sonuçları .....         | 109 |
| <b>Tablo IV.16</b> Polimerik Filmlerin Jel İçeriği .....                 | 109 |
| <b>Tablo IV.17</b> Gerilme-Uzama Analizi .....                           | 110 |
| <b>Tablo IV.18</b> Hibrid Yapılı Polimerlerin TGA Analiz Sonuçları ..... | 114 |

## **BÖLÜM I**

### **GİRİŞ ve AMAÇ**

#### **I.I. GİRİŞ**

ABS (akrilonitril butadien stiren) polimeri akrilonitril, butadien ve stiren monomerlerinin reaksiyonu ile elde edilen bir terpolimer olup adını bu üç monomerin ilk harflerinden alır. Amorf termoplastikler sınıfındadır ve iki faza sahiptir. Matriks faz stiren-akrilonitril kopolimeri ile kauçuk faz butadien esaslı elastomerik polimerden oluşur.

Isıya karşı dayanıklılık, boyutsal kararlılık, düşük sıcaklıklarda kullanılabilmesi, mükemmel kalıplanabilme, uzun süre yük altında kalabilme, gıda ile temas edebilme, kolay işlenebilirlik, yüksek dielektrik dayanım ve iyi mekanik özellikler ABS'nin üstün özelliklerindendir.

Akrilik polimerlerin en önemli grubunu akrilatlar ve metakrilatlar oluşturur. Akrilik terimi genellikle polimetil metakrilat (PMMA) için kullanılır. PMMA çok iyi optik özelliklere (transparanlık, parlaklık, berraklık) sahip, atmosfer direnci iyi, hafif, üretimi kolay, ucuz, iyi mekanik özelliklere sahiptir. Kolay alev alabilir, kendiliğinden yanmaya devam edebilir,  $T_g$  değeri 105 °C civarında olduğu için 90 °C'ye kadar kullanılabilir, kaynak yapılabilir, yapıştırılabilir bir polimerdir. PMMA ataktik zincir yapısına sahip amorf yapılı bir polimerdir.

ABS ve PMMA bu üstün özelliklere sahip olmasına rağmen çizilmeye, aşınmaya ve kimyasallara karşı dayanımlarının zayıf olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. ABS ve PMMA yüzeyinin kaplanarak aşınmaya, çizilmeye ve kimyasallara karşı dayanıklı hale getirilmesi suretiyle bu dezavantajların üstesinden gelmek mümkündür.

Birçok alanda çeşitli kaplama sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama endüstrisinde karşılaşılan problemlerden biri sert, aşınmaya karşı dayanıklı ve şeffaf kaplamaların yeterince geliştirilmemesidir. Bu alanda etkili kaplama malzemesi olarak organik-inorganik hibrid kaplamalar kullanılmaktadır. Kaplama konusunda yapılan çalışmaların birçoğunun UV ile sertleşebilen sol-jel yüzey kaplama malzemeleri kullanılarak mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla sert kaplamaların elde edilmesine yönelik çalışmalardır.

Farklı kompozisyonda olabilen ve istenen biçim ve özellikte kaplamalar yapılmasını sağlayan sol-jel kaplamalar polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımını arttırmasının yanı sıra yüzeyine antireflektif, antiadhesif, antistatik, hidrofilik, hidrofik ve oleofobik gibi özelliklerin kazandırılmasına da önemli katkılar sağlamaktadır.

Hibrid malzemelerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem, polimer ağ içerisinde çapraz bağlı inorganik silika elde edilmesini sağlayan sol-jel tekniğidir. Hibrid malzemelerin sol-jel yöntemiyle hazırlanmasında genellikle alkoksisilanlar kullanılmakta olup bunların kontrollü hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerleştirilmesi ile cam benzeri malzemelerin oluşturulması sağlanmaktadır.

Hibrid malzemeler inorganik polimerlerin elastikliğini, yüzey enerjisini, gaz geçirgenliğini, kimyasal ve ısısal dayanıklılığını, şeffaflığını, seramik veya camların sertliğini; organik polimerlerin ise tokluk, işlenebilirlik gibi özelliklerini aynı yapıda bir araya getirebilirler.

Literatürde hibrid malzemelerin birçoğunun termal olarak sertleştiğine dair çok sayıda çalışmalar mevcuttur. Hibrid malzemeler alternatif olarak UV ışınlarıyla sertleşebilen bağlayıcı bir sistemin kullanılmasıyla hazırlanabilir. UV ışınlarıyla sertleşme teknolojisi diğer konvensiyonel termal tekniklere göre; hızlı sertleşebilme, düşük enerji gereksinimi, oda sıcaklığında çalışılabilmeye olanak vermesi, solvent içermeyen formülasyona sahip olması, düşük maliyete sahip olması gibi birçok avantajı vardır. UV ile sertleşen hibrid formülasyonlar bir ve birden fazla ışığa duyarlı organik gruplar içerir. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplama formülasyonları, UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon-karbon çift bağına ( $C=C$ ) sahip ışığa duyarlı fonksiyonel gruplar içerirler.

UV ışınları ile sertleştirilen kaplama formülasyonunda genellikle oligomer (film oluşumunu ve temel özellikleri belirleyen), reaktif seyreltici (çapraz bağlanma

için) ve fotobaşlatıcıdan oluşur. Dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri de ilave edilebilir. Kaplama; oligomer türü ve reaktif seyreltici türü ve oranına bağlı olarak farklı viskozitelerde olup sıvı halde yüzeye uygulanır. Kaplama formülasyonu uygulanan yüzey, uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılır ve fotobaşlatıcı türüne bağlı olarak serbest radikal veya katyonik mekanizma ile sertleşme gerçekleşir. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır. Sertleşme esnasında hiçbir şekilde uçucu bileşen içermediği için bu tür kaplamalar evre dostu olarak da bilinirler.

Birçok yüzey dekoratif ve yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla kaplama veya boya ile işlem görmektedir. Yaygın olarak kullanılan sentetik, su bazlı ve toz kaplamaların yanında 1970'li yıllar sonrası UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamaların kullanımı güncel hale gelmiştir. Üstün avantajlara sahip olması dolaylı dünya çapındaki kullanımı her geçen gün artmaktadır.

UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar başlıca; kağıt, plastik, ahşap, metal, optik fiberlerin kaplamalarında kullanılır. Bununla beraber ısıya karşı duyarlı lens, elektronik devreler gibi özel kaplama uygulamaları da vardır.

## **I.2. AMAÇ**

ABS ve PMMA yukarıda sıralanan üstün özelliklerinin yanısıra çizilmeye, aşınmaya ve kimyasallara karşı dayanımının yüksek olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Özellikle darbelere ve tozlu ortamlara maruz kalan ABS ve PMMA rnler, kolayca izilebilmekte ve optik özelliklerini önemli ölçüde yitirmektedirler. Bununla beraber özellikle ester ve keton gibi polar solventlerle üzülürler, diğer bazı solventlerden (klorlu hidrokarbon, izopropanol, formik asit gibi) etkilenirler. Uzun süre güneş ışınlarının etkisi altında kaldığında rengi değişebilir, darbe mukaveti ve sünekliği azalabilir.

Bu çalışmanın amacı, ABS ve PMMA'yı UV ışınlarıyla sertleşebilen sol-jel tekniğiyle kaplayarak aşınmalara, çizilmelere, kimyasallara ve ısıya karşı daha dayanıklı hale getirmektir.

Bu amaca yönelik olarak perfloro alkolden yola çıkılarak alkoksisilan sonlu üretan akrilat fonksiyonlu oligomer yapı sentezlenerek sol-jel yöntemi ile hazırlanan organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonları ABS ve PMMA levhalara

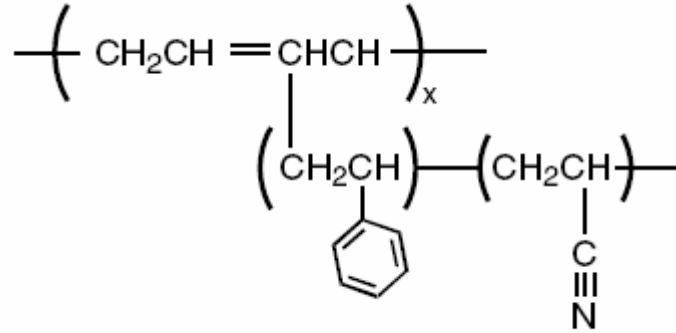
uygulanarak UV ışınlarının etkisiyle sertleştirilmiştir. Sonuçta ABS ve PMMA'ın aşınmaya, çizilmeye, ısıya ve kimyasallara karşı dayanımı arttırılmıştır. Bu sonuçların ışığı altında, kaplanan ABS ve PMMA'ın ekonomik kullanım süresi ve performansının artacağı tahmin edilmektedir.

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

#### II.1. AKRİLONİTRİL BUTADİEN STİREN

Akrilonitril butadien stiren (ABS) üretimi 1940 ortalarında, II. dünya savaşı sırasında kurşungeçirmez plastik tabakaların üretimi ile başlamıştır. Sonraki yıllarda modifiye ürünlerin hazırlanması ile ABS hızla önem kazanmış ve günümüzde en yaygın olarak kullanılan termoplastikler içinde yer almıştır[1].

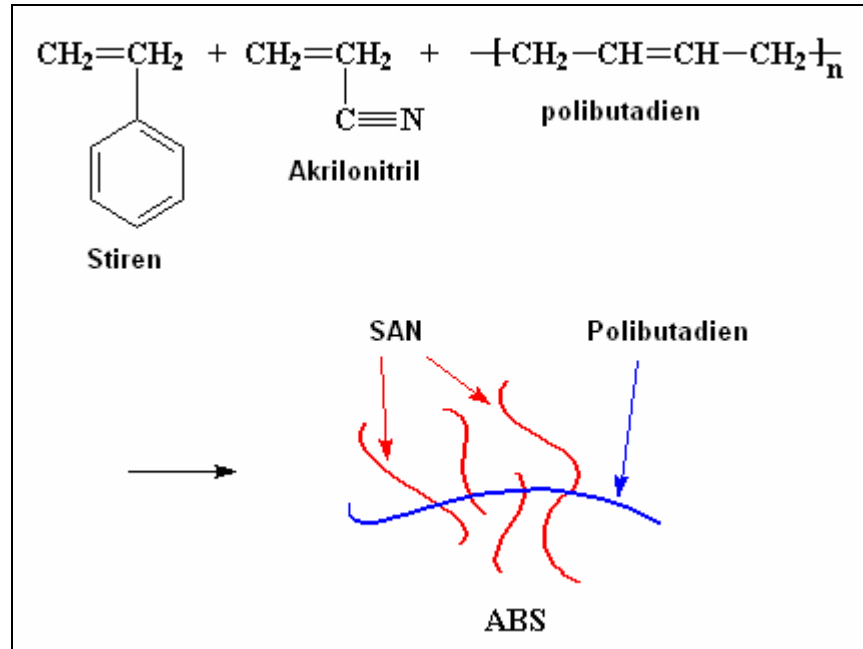


**Şekil II.1** Akrilonitril Butadien Stiren Polimerinde Tekrarlanan Birim

ABS polimeri akrilonitril, butadien ve stiren monomerleri reaksiyonu ile elde edilen bir terpolimer olup adını bu üç monomerin ilk harflerinden alır. Amorf termoplastikler sınıfında olup iki faza sahiptir. Matriks faz stiren-akrilonitril (SAN) kopolimeri ile kauçuk faz butadien esaslı elastomerik polimerden oluşur. Ağırlıkça toplam kompozisyonun % 50-95'ini reçine kısmı, % 50-55'ini kauçuk kısım

oluşturur[2]. Şekil II.1’de ABS yapısındaki tekrarlanan birim ve şekil II.2’de ABS polimerinin şematik oluşumu gösterilmiştir.

Akrilonitril yüksek dayanım, termal ve kimyasal kararlılık; butadien düşük sıcaklıklarda tokluğu ve darbe dayanımını takviye edici; stiren ise kolay işlenebilirlik, parlaklık ve rijitlik gibi özellikler sağlar. Kauçuk fazın toplam yapı içindeki bağıl miktarı, boyutları ve bu fazdaki polimerin çapraz bağ yoğunluğu değiştirilerek ABS özelliklerini istenilen yönde modifiye etmek mümkündür. ABS ürün özellikleri yapıya çeşitli katkılar ve dolgu maddeleri ilavesi ile veya ABS’nin diğer polimerlerle karışımlarının hazırlanmasıyla da değiştirilir. Örneğin hem yüksek darbe dayanımına sahip hem de düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı gösteren ABS yapıları geliştirilebilir[3].



**Şekil II.2** Akrilonitril Butadien Stiren Polimerinin Şematik Oluşumu

### II.1.1. ABS Polimeri Yapı ve Özellikleri

ABS üretiminde en yaygın olarak kullanılan matriks malzemesi ağırlıkça % 20–35 akrilonitril içeren SAN kopolimerinden oluşur. Akrilonitril artışı kimyasal direnci ve mekanik dayanımı artırır ancak akış özellikleri ve termal direnç azalır, dolayısıyla akrilonitrilin % 35’den daha yüksek olmaması istenir. SAN’ın ağırlıkça molekül ağırlığı ortalaması 50000–150000 ve polidispersitesi ise ( $M_w/M_n$ ) 2–3 arasındadır. Molekül ağırlığının artmasıyla mekanik dayanıklılık ve kimyasal direnç

artar, eriyik vizkozitesi artar böylece işlenebilirlik azalır. SAN matriksinin camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  108 °C civarındadır[4].

ABS’de elastomer faz olarak kullanılan kauçuk olabildiğince düşük  $T_g$ ’ye sahip olmalıdır. Diğer kauçuklarla karşılaştırıldığında polibutadien ( $T_g$ :80 °C) en uygun olanıdır. Butadienin stiren ile kopolimeri (SBR kauçuğu) ve nitril butadien kauçuğu (NBR) daha yüksek  $T_g$  değerine sahip olup özel tiplerdeki ABS üretimi için kullanılırlar. Kauçuk fazın bağıl miktarı, fazda kullanılan elastomerik polimerin zincir yapısı (aşılanmış olup olmaması/aşılanmışsa aşılama yüzdesi ve çapraz bağlı olup olmaması/çapraz bağlı ise çapraz bağ yoğunluğu) ve partiküllerin (kauçuk fazdan oluşan) boyut ve boyut dağılımları ürün özelliklerini etkileyen önemli yapısal özelliklerdir[1].

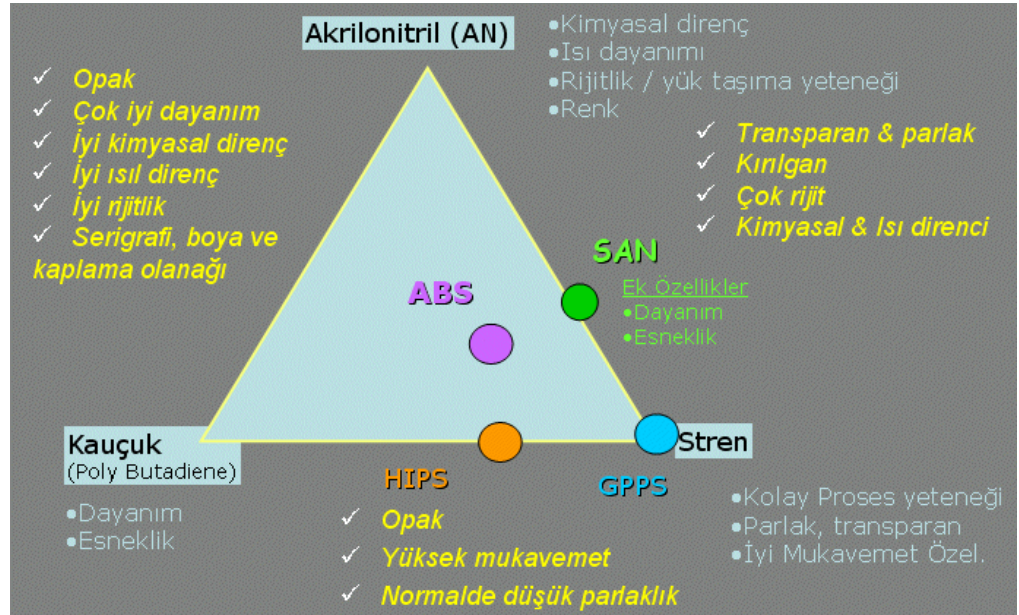
**Tablo II.1** ABS’nin Genel Özellikleri[1]

| Özellik                        | Test Yöntemi | Birim             | Değer                   |
|--------------------------------|--------------|-------------------|-------------------------|
| Yoğunluk                       | D792         | g/cm <sup>3</sup> | 1,01–1,04               |
| Çekme Mukavemeti               | D638         | MPa               | 31–44                   |
| Çekme Modülü                   | D638         | MPa               | 1650–2270               |
| Elastik Modül                  | D638         | MPa               | 1035 - 2415             |
| Uzama                          | D638         | %                 | 2,8–3,5                 |
| İzod Darbe Direnci             | D256         | J/m               | 347–534                 |
| Sertlik                        | D785         | Rockwell          | 85–105                  |
| Camsı Geçiş Sıcaklığı          | D3418        | °C                | 100–110                 |
| Bozunma Sıcaklığı              | D648         | °C                | 96–105                  |
| Vicat Yumuşama Noktası         | D1525        | °C                | 91–106                  |
| Isıl Genleşme Katsayısı        | D696         | mm/mm/C           | 9,5–11x10 <sup>-5</sup> |
| Su Absorpsiyonu<br>(24 saatte) | D570         | %                 | 0,20–0,45               |
| Berraklık                      | D1003        | % Geçirgenlik     | Opak                    |
| Dış Ortamda Aşınma             | D1435        |                   | Orta                    |
| Dielektrik Direnci             | D149         | kW/mm             | 16–31                   |
| Dielektrik Sabiti              | D150         |                   | 2,4–3,8                 |

ABS reçineleri genellikle opak veya yarı saydam olabildikleri gibi çeşitli renkte de üretilirler. Enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplamada, şişirme kalıplamada, kalenderleme ve vakum şekillendirmede yaygın olarak kullanılmaktadır[5].

 zelliklerini iyileştirmek için ABS farklı polimerler ile harmanlanabilir; örneğın ısı ve darbe özelliklerini dengelemek için polikarbonatla kullanılabilir, PVC'nin rijidliğini değiştirebilir. Farklı elyaflarla takviye edilerek de kullanılabilir. Tablo II.1'de ABS polimerinin genel özellikleri verilmiştir.

ABS polimeri iyi çekme, darbe ve aşınma mukavemetinin yanı sıra boyutsal kararlılığı, yüzey sertliği, kimyasal direnci ve elektriksel özellikleri vardır. Yüksek gerilmelerde plastik akma davranışı gösterirler; bu nedenle elastik sınırın ötesinde kırılmadan b k lebilirler. Çok iyi darbe mukavemetine sahip olan ABS'nin yüksek deformasyon hızlarında gösterdiği akmadan dolayı darbe kırılması gevrek olmaktan çok sünektir. Uzun süre güneş ışınlarının etkisi altında kaldığında rengi değişir, darbe mukavemeti ve sünekliği azalır. Bunu önlemek için çeşitli kaplama sistemleri kullanılır. Sıcak ortam şartlarında ABS iyi bir kararlılık gösterir. şekil II. 3'te ABS polimerinde bileşenlerin yapıya etkisi verilmiştir.



**şekil II.3** ABS Polimerinde Bileşenlerinin Yapıya Etkisi [8]

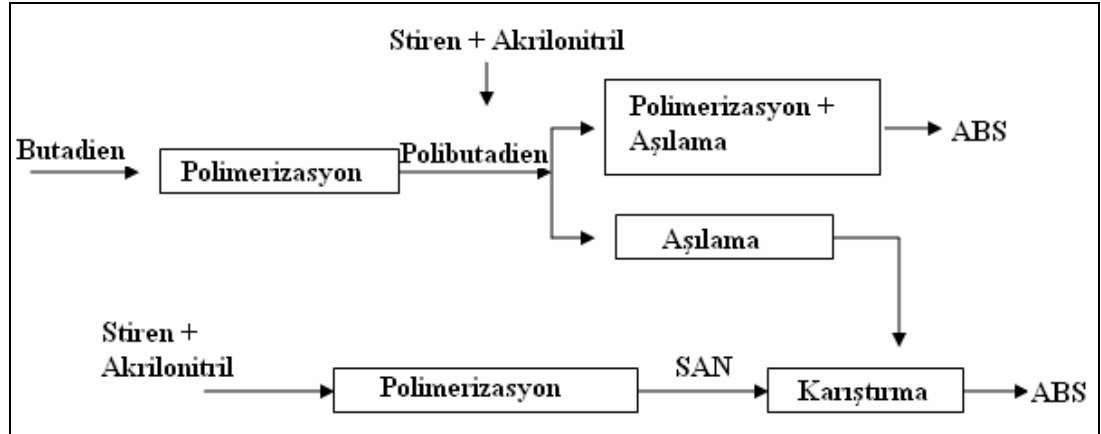
Kalıplanmış ABS parçaları su, tuzlar, inorganik asitler ve alkaliler tarafından etkilenmezler. ABS reçineleri, ester ve ketonlarda      r, bazı klorlanmış hidrokarbonatlar ve aldehitlerde yumuşar veya şişerler[6].

ABS reçineleri üstün kimyasal ve mekanik özellikleri vardır. Bu zelliklerin yanı sıra ısıya karşı dayanıklılık, boyutsal kararlılık, düşük sıcaklıklarda kullanılabilmesi, mkemmek kalıplanabilme, uzun süre yük altında kalabilme, gıda ile temas edebilme, kolay işlenebilirlik, yüksek dielektrik dayanım ve katılık ABS'nin üstün özelliklerindendir. ABS polimerinin en önemli özelliği 5  C ve altındaki yüksek darbe dayanımı olup -40  C ile +110  C arasında sürekli olarak kullanılabilir[5,7,8].

ABS'nin bu kadar üstün özelliklerinin yanı sıra yüksek yoğunluk/ağırlık, düşük yanma direnci, su absorblaması ve poliolefinlere göre yüksek maliyete sahip olması, kullanma sıcaklığının 100  C'nin altında olması gibi dezavantajları da vardır[9].

### II.1.2. ABS Polimeri retimi ve İşlenmesi

ABS retiminde değişik basamaklarda yığın, zlti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon yöntemleri kullanılabilir. şekil II. 4'te görüldüğü gibi ABS retiminde esas olarak iki yöntem vardır. Birinci yöntemde polibutadien, stiren ve akrilonitril monomerleri ile polimerizasyon ve aşılama reaksiyonu sonucunda ABS rn 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[10].



şekil II.4 ABS retimi[3]

ABS polimeri ticari olarak, emülsiyon ve ktle süspansiyon polimerizasyonu ile üretilir. Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen ABS polimeri, ktle süspansiyon prosesi ile üretilmiş polimerden daha yüksek darbe dayanımı sergiler.

### **II.1.3. Emülsiyon Polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonu farklı türlerde ABS reçineleri üretilebilen bir proses olup yaygın olarak kullanılmaktadır. Sürekli bir proseste birden çok reaktör kullanılır. Her bir reaktöre monomerler, suda çözülebilen başlatıcı, zincir transfer ajanları, emülsiyon ajanları ilave edilir. ABS emülsiyon prosesi için stiren/akrilonitril kopolimeri (SAN) ile polibutadien lateksi (PBL) ayrı olarak hazırlanır. Farklı boyutlarda kauçuk partikülleri paralel üretim hattı kurularak hazırlanan PBL graft edilir. Sonra SAN lateks ile karıştırılıp kurutularak son ürün haline gelmiş olur[11].

### **II.1.4. Kütle Süspansiyon Polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonuna göre daha az maliyetlidir. Kütle süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen ABS düşük darbe dayanımı, zayıf yüzey parlaklığı, zayıf atmosfer direnci gibi özellikler sergiler. Ergime akış karakteristiği daha iyidir. Bu proses iki basamaklı olup ilk olarak % 5–15 kauçuk (yaklaşık % 75 butadien içeren SBR veya polibutadien) başlatıcısız 98–115 °C’de stiren ve akrilonitril ile graft edilir. İkinci aşamada süspansiyon polimerizasyon reaktörüne transfer edilerek organik başlatıcı(lar)ın ilavesi ile 80–150 °C sıcaklıkta reaksiyon gerçekleşir[4].

### **II.1.5. Kütle Polimerizasyonu**

Kütle polimerizasyonu termal olarak veya organik peroksitler yardımıyla başlatılır. Polimerizasyon sıcaklığı emülsiyon polimerizasyonuna göre yüksek olup sıcaklık kademeli olarak artar (100–240 °C). Sürekli bir proseste graft edilmiş kauçuk ve monomerler reaktöre ilave edilen ajanlarla reaksiyon gerçekleşir[11].

ABS polimeri enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, şişirme kalıplama veya kalenderleme yöntemleriyle işlenebilir.

Enjeksiyonla kalıplama yönteminin avantajı istenildiği kadar çok sayıda parçanın oldukça düşük maliyetle son ürün olarak üretilmesidir. Genel olarak ABS polimeri için proses sıcaklıkları 200–265 °C arasındadır. Enjeksiyon kalıplamada parlaklık, estetik gibi gelişmiş özellikler polimer yapısına ve kalıplama koşullarına bağlıdır.

Bazı ABS çeşitleri standart metal işleme aletleri ile soğuk olarak şekillendirilebilir. İlk çekmede % 45’e varan oranda, bunu takip eden çekmelerde ise %35’lik çapta azalma elde etmek mümkündür[12].

### **II.1.6. ABS Polimerinin Kullanım Alanları**

Termoplastik polimerler içinde ABS düşük maliyete sahip polimerler grubundadır. ABS polimeri dünya polimer üretimi içinde % 3–3,5 gibi bir orana sahip olup yıllık ortalama büyüme hızı % 3'e yakındır[14].

ABS polimeri birçok üstün özelliklerinden dolayı otomotiv endüstrisinden elektronik-bilgisayar endüstrisine, oyuncaklardan medikal sektöre kadar oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Doğalgaz dağıtım şebekesinde, kuyulardan çıkan boruların toplanmasında, su boruları, atık ve tahliye sistem boruları, tuzlu su boruları, havalandırma boru ve dirsekleri, musluklar, pencere, küvet ve duş çevresi gibi yapı endüstrisinde ABS uygulamaları mevcuttur.

Otomotiv teknolojisinde direksiyon kılıfı, ızgaralar, otomobil far yuvaları, iç düzen aksesuarları, bazı otomobil motor parçaları, otoyol güvenlik ekipmanları, aynalar, radyatör ızgarası gibi kullanım alanı vardır. Monitörler, bilgisayar kabini ve klavyesi, dizüstü bilgisayarlar gibi bilgisayar teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pürüzsüz bir yüzeye sahip olması ve kolayca renklendirilebilmesi nedeniyle telefon, elektrik süpürgesi, bavul, çanta, mobilya, koruyucu başlıklar, paket malzemesi, sulama malzemeleri, emniyet şapkası, saç kurutma makinesi, ev aletleri, kadın ayakkabı topuğu, buzdolabı iç ve dış parçaları, televizyon aksesuarları, cep telefon gövde ve aksesuarları, ışık panelleri, bahçe ekipmanları, oyuncaklar, spor eşyaları sıklıkla kullanılan diğer uygulamalardır[3,8,15].

Antioksidantların yapıya ilavesi ile ABS'nin oksitlenme kararlılığı artırılarak uzun süreli açık hava uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yanma geciktirici katkıları 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].

Polikarbonat-ABS karışımlarında ABS bileşeni karışıma kolay işlenebilirlik, düşük sıcaklıkta çarpma direnci, daha iyi kimyasal direnç ve düşük fiyat sağlarken; polikarbonat termal direnç, dayanıklılık, çarpma direncinin ve yanma geciktirici

özelliğinin daha iyi olmasına yol açar. Ev aletleri, aydınlatma, elektrik-elektronik, taşımacılık gibi alanlarda uygulamaları vardır.

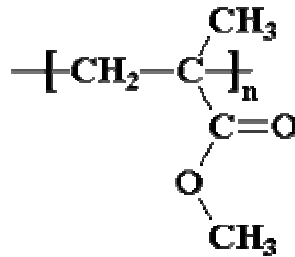
Polivinilklorür-ABS iyi uyuşan bir karışım olup ABS yüksek çarpma direnci ve termal direnç, iyi işlenebilirlik ve düşük özgül ağırlık özelliklerini; PVC ise yanmaya karşı direnç ve özellikle düşük fiyat sağlar. Ayrıca çentik hassasiyeti fazla olan PVC'nin sertliğini arttırmak amacı ile ABS kullanılmaktadır.

Termoplastik poliüretan-ABS karışımları ise aşınma ve yanma direnci, darbe direnci ve düşük özgül ağırlık gibi iyi dengelenmiş özelliklere sahiptir.

Metil metakrilat ile modifiye edilerek çok iyi parlaklık ve darbe direnci gösterir. Film ve koruyucu kaplama gibi uygulama alanı vardır. Bu karışım türleri ile beraber poliamid-ABS, poliolefin-ABS, poliüretan-ABS, polisülfon-ABS, polistiren-ABS, poliamid-ABS, polibutilen teraftalat-ABS gibi farklı uygulamaları da vardır[1,13,14].

## II.2. POLİMETİL METAKRİLAT

Akrilik veya metakrilik asitten yola çıkılarak elde edilen polimer ailesi akrilikler veya poliakrilatlar olarak bilinirler. Akrilik grubunun en önemli ailesini polimetil metakrilat (PMMA) oluşturur. İlk olarak 1930'lu yılların başında ticari amaçlı üretilmeye başlanmıştır. 1932 yılında metil metakrilatın polimerize edilmesiyle transparan levhalar geliştirilmiştir. Kısa süre sonra da termoplastik olarak işlenebilen kalıplanabilen PMMA bazlı yapılar geliştirilmiştir. Akrilik polimerlerinin dünya çapındaki üretiminin yaklaşık % 50'sini akrilik camlar ve kalıplanan PMMA yapıları oluşturur. Akrilik ürünlerin yüzeyleri modifiye edilebilmesiyle istenilen renk ve özellikte geniş çaplı kullanımı söz konusudur[16].



**Şekil II.5** Polimetil Metakrilat Polimerinde Tekrarlanan Ünite

Akrilikler (CH<sub>2</sub>CHR) 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[3]. Şekil II.5'te polimetil metakrilat polimerinde tekrarlanan ünite verilmiştir.

Polimetil metakrilat akrilik aside dayanan ve akrilikler grubunun en önemli üyesidir. Akrilik terimi genellikle polimetil metakrilat için kullanılır. PMMA çok iyi optik özelliklere (transparanlık, parlaklık, berraklık) sahip, atmosfer direnci iyi, hafif, üretimi kolay, ucuz, iyi mekanik özelliklere sahiptir. Kolay alev alabilir, alevin dışında kendiliğinden yanabilir (oksijen indeksi 17), 90 °C'ye kadar kullanılabilir, kaynak yapılabilir, yapıştırılabilir bir polimerdir. Yüzeyin aşınma direnci zayıf olup yapılan kaplamalarla aşınma direnci artırılır[17].

PMMA ataktik zincir yapısına sahip amorf yapılı bir polimerdir. Yan grupların büyüklüğü nedeniyle kristalleşmesi mümkün değildir. İzotaktik ve sidiyotaktik polimetil metakrilatta yapılabilir, ancak yaygın olarak kullanılan ataktik zincir yapısına sahip olmaktadır.

### **II.2.1. PMMA Polimeri Yapı ve Özellikleri**

Akrilik polimerleri amorf yapıda olup iyi derecede optik özelliklere sahiptir. Işık iletme kapasitesi % 92 ve kırılma indeksi 1,49'dur; bu nedenle lens, gözlük ve diğer optik aparatlarda geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Ayrıca 360 nm ve daha düşük ultraviyole enerjiyi filtre eden, UV ışığına opak veya kısmi opak olan türleri vardır. Elektrostatik yüklemelere karşı iyi derecede yalıtım, yüksek sertlik, yüksek parlaklık ve renksizlik, dış hava şartlarına dayanıklılık, iyi derecede mekanik özellikler, kolay işleme ve şekillenebilme gibi özelliklere sahiptir.

Kısa süreli yüklemelerde yüksek mekanik özelliklere sahip olan bu reçinelerin uzun süreli yüklemelerde mukavemet düşer. Yüksek darbe mukavemetine sahip olan PMMA sıcaklığın düşmesi ile darbe mukavemeti de azalır.

Bu polimerin değeri optik camların yerine kullanılabilir olmasından kaynaklanır. Düzgün enjeksiyon şartlarında diğer bütün plastiklerden hatta camdan daha saydam fakat camdan daha hafif bir yapı elde edilebilir. Camdan esnek oldukları için PMMA'dan yapılan eşyalar yere düşse de kırılmazlar. Atmosfer koşullarına dayanıklı oldukları için pencere camı yerinede kullanılabilirler. PMMA

camdan 6–17 kat daha toktur. Tokluğu kalıplama sırasında moleküllerin yönlenmesiyle iyileşir.

**Tablo II.2** PMMA’nın Genel Özellikleri

| Özellik                          | Test Yöntemi | Birim             | Değer        |
|----------------------------------|--------------|-------------------|--------------|
| Yoğunluk                         | D792         | g/cm <sup>3</sup> | 1,15–1,19    |
| Çekme Mukavemeti                 | D638         | MPa               | 47–78        |
| Çekme Modülü                     | D638         | GPa               | 2,2–3,8      |
| Elastik Modül                    | D638         | GPa               | 3–3,5        |
| Uzama                            | D638         | %                 | 2–10         |
| İzod Darbe Direnci<br>(çentikli) | D256         | j/cm              | 0,12–0,2     |
| Sertlik                          | D785         | Rockwell          | 63–97        |
| Camsı Geçiş Sıcaklığı            | D3418        | °C                | 100–105      |
| Ergime Akış İndeksi              |              | g/10 dk           | 0,9–27       |
| Vicat Yumuşama Noktası           | D1525        | °C                | 47–117       |
| Su Absorpsiyonu<br>(24 saatte)   | D570         | %                 | 0,3–2        |
| Berraklık                        | D1003        | % Geçirgenlik     | 92           |
| Kırılma İndisi                   |              |                   | 1,49         |
| Güç Kaybı Katsayısı              |              |                   | 0,03–0,05    |
| Dielektrik Direnci               | D149         | kW/mm             | 17,7–60      |
| Dielektrik Sabiti                | D150         |                   | 2,8–4        |
| İşleme Sıcaklığı                 |              | °C                | 243–250      |
| Kalıp Çekme Oranı                |              | cm/cm             | 0,003–0,0065 |
| Ergime Noktası                   |              | °C                | 130          |
| Oksijen İndeksi                  | UL94         | %                 | 17           |

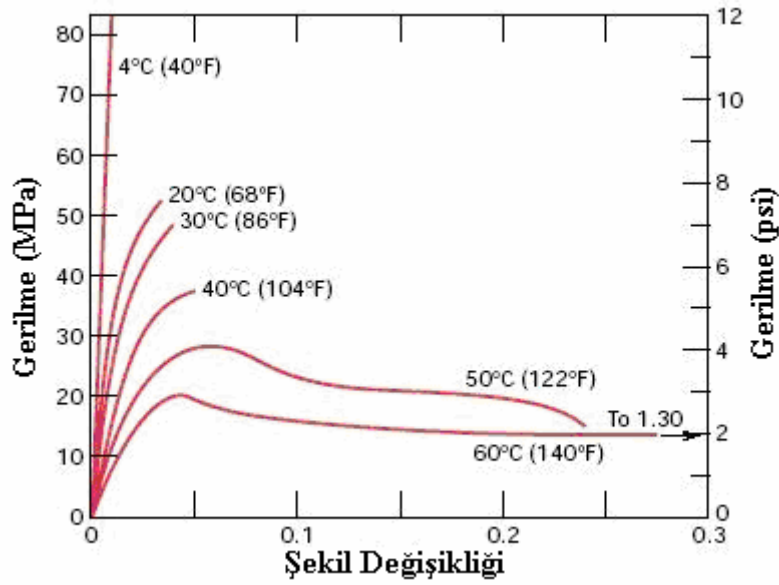
Tablo II.2’de PMMA’nın genel özellikleri verilmiştir. Bununla beraber akrilik ailesinin güneş ışığına, çevre koşullarına ve suni ışık kaynaklarına karşı yüksek dayanımları vardır. Özellikle antişok akrilikleri hava şartlarına dayanıklılıkları az olmasına karşın kolay kolay sararmazlar. Yüzey cilasını, görünüşünü ve fiziksel özelliklerini 4 yıl ışık kaynağına maruz kalmasına rağmen korurlar. Yüksek gerilme

ve bükülme dayanımları varsa da uzun süre düşük seviyede gerilime maruz kaldığında yüzeyde sır çatlaması olur. Bu nedenle polimere uygulanacak yük 1500 psi'yi geçmemelidir. Kısa sürede uygulanacak daha yüksek gerilme kuvvetinin bir etkisi yoktur. Isı altında bükülme sıcaklığı 73–98 °C arasındadır. Tavlama işlemi ile bu değer artırılabilir. Düz yatay levhada, zamanla kendi ağırlığı ile şekil bozukluğuna sebep olabilir[18].

Polimetil metakrilat, aromatik hidrokarbon, klorlu hidrokarbon, ester, keton (metil etil keton), etanol, izopropanol, formik asit, nitroetan gibi polar solventlerden etkilenir. İnorganik asit ve alkalilere, deterjan çözeltileri gibi temizleme malzemelerine karşı dayanıklıdır[19]. Saydamlığı, parlaklığı ve boyut kararlılığı yıllarca korozif ortamda dahi bozulmaz. Ayrıca floresans lambaların ışınları ile yıpranmaz veya renklerini kaybetmezler; ancak 265 nm altında bulunan UV ışınlarının etkisi altında renklerini kaybederler.

Yapısında bulunan C=O grubu sebebiyle UV radyasyonunu iyi bir şekilde absorbe etme özelliğine sahiptir. Dolayısıyla UV katkısına gerek yoktur. Diğer birçok polimerlerin (polivinil klorür, polistiren gibi) tersine tamamıyla kararlıdır ve uzun süre güneş ışığında kalsa bile bozunmazlar.

Polimetil metakrilat üzerine kaplanan ince filmler (özellikle çok katmanlı) tortu bırakır. Bunun başlıca sebeplerden biri PMMA'nın gaz geçişine imkan veren ve nem absorbe edebilen mikroyapısal gözeneklere sahip olmasıdır. Akrilik yapıların termal genleşme katsayısı ile konvansiyonel ince film malzemeleri arasında büyük bir fark olması da kaplamada problem teşkil eder. Kaplanan filmde tortu oluşursa filmin aşınma direnci ve yapışma özellikleri düşer. Böylece film çatlar, kabarır ve delaminasyon oluşur. Bu yüzden film malzemesi ve PMMA birbirlerine uyumlu olmalıdır. PMMA esnek ve sıcaklığa duyarlı olması da kaplama seçiminde önemli faktörlerdir. Yüzeye yüksek sıcaklıkta rijit bir kaplama yapılamaz[20,21].

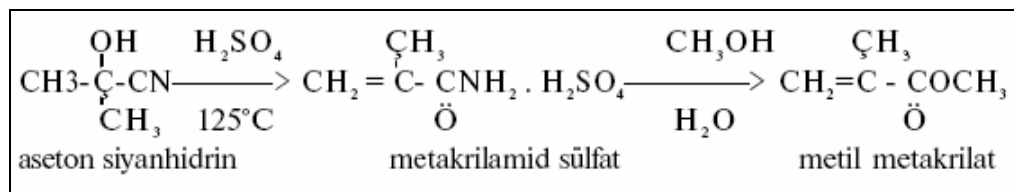


**Şekil II.6** Deney Sıcaklığının Polimetil Metakrilat Çekme Deney Eğrisi Üzerindeki Etkisi[22]

Akrilik filmleri çeşitli kalınlıklarda ve genişliklerde, berrak ve renkli olarak bulunurlar. Enjeksiyon ve ekstrüzyon mamullerin yüksek molekül ağırlıklı çeşidi düşük bir akma hızına fakat yüksek bir ısı mukavemetine sahiptir. Düşük molekül ağırlıklı çeşidi kolay akabilen ve dolayısıyla komplike parçaların yapımında kullanılan ancak ısı mukavemeti düşük olan bir reçinedir. Şekil II.6'da deney sıcaklığının PMMA çekme deney eğrisi üzerindeki etkisi verilmiştir.

### II.2.2. PMMA Polimeri Üretimi ve İşlenmesi

Polimetil metakrilat, akrilat esterinden metil metakrilatın elde edilmesi, sonra da bunun polimerizasyonu ile 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.7'de aseton siyanhidrinden metil metakrilat elde edilmesi, Şekil II.8'de ise metil metakrilattan polimetil metakrilat elde edilmesi gösterilmiştir.



**Şekil II.7** Aseton Siyanhidrinden Metil Metakrilat Elde Edilmesi[23]

PMMA polimerinin üretiminde akrilonitril, akrilik asit, metil, etil ve butil akrilatlar, metakrilonitril, metakrilamit, metakrilik asit, metil, etil veya butil metakrilat, akrolein, metakrolein, akrilamid, 2-etilhekzil akrilat, ketil metakrilat vb. monomerler kullanılır. Bu polimerler radikal veya anyonik polimerizasyon ile elde edilir. Sentez için kullanılan monomer veya monomerlerin tipine, polimerizasyon şartları ve uygulanan prosedüre bağlı olarak ürün özellikleri geniş bir aralıkta belirlenebilir. Akrilat ve metakrilatların polimerizasyonları esnasında büyük miktarda ısı kaybıyla beraber hacimde önemli azalma olur. Polimerizasyon için kullanılan MMA % 99,9 saflıkta olmalıdır ve su, metanol, asit kalıntıları gibi kirlilikler ihtiva etmemelidir[24].



**Şekil II.8** Metil Metakrilattan Polimetil Metakrilat Elde Edilmesi

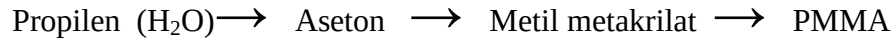
Kütle polimerizasyonu son ürün olarak özellikle levha (organik cam), çubuk, boru veya blok ürün üretmek amacıyla tercih edilir. Çözelti polimerizasyonu özellikle kaplama ve yapıştırıcılar için kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonu enjeksiyon kalıplama, toz boyutundaki polimerlerin üretimi ve basınç altında işlenen kopolimerler gibi farklı uygulamalar için kullanılır. Ekstrüzyon prosesi ve dişçilik uygulamaları için kullanılan akrilik polimerler süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Bu polimerler yüksek molekül ağırlığı, iyi optik özelliklere ve yüksek derecede saflığa sahiptir.

### II.2.3. Kütle Polimerizasyonu

Bu proses radikal bir mekanizma ile peroksitler (benzoil peroksit) veya azo (azobisisobutironitril) başlatıcılar 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.

Genel bir formülasyonda, MMA'nın yanı sıra % 0,1 oranında başlatıcı, % 5 oranında plastikleştirici ve % 0,05 oranında renklendirici vardır. Ön polimerizasyon 100 °C'de gerçekleşir, prosesin süresi ön polimerin viskozitesine bağlıdır. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra ön polimer nitrojen basıncı altında filtre edilir.

Polimerizasyon kalıpları silikat camından yapılır. Proses egzotermal bir reaksiyon olup yüksek kalitede parçaların üretimi için reaksiyon ısı gereklidir. Polimerizasyon sıcaklığı, levha kalınlığı, başlatıcı konsantrasyonu ve ön polimer tipinin bir fonksiyonu olup 30–130 °C arasında değişir[25]. Şekil II.9'da propilenden PMMA elde edilmesi gösterilmiştir.



**Şekil II.9** Propilenden PMMA Elde Edilmesi[3]

#### **II.2.4. Çözelti Polimerizasyonu**

Metakrilik esterin çözelti polimerizasyonu kütle polimerizasyonundan daha az sıklıkta tercih edilir. Çoğunlukla lak üretimi için tercih edilir. Lak viskozitesi polimerin molekül ağırlığına bağlıdır. Monomer konsantrasyonunun artması ile beraber moleküler ağırlık artar. Çözelti polimerizasyonu 200.000'e kadar moleküler ağırlığa sahip polimerlerin sentezi için uygundur. Çözelti polimerizasyonu 75–110 °C arasında, aromatik solvent (benzen veya toluen) içinde, bir keton (MEK) veya su-metanol karışımı, % 40 civarında MMA ve % 0,2–1 oranında başlatıcı ile gerçekleşir. Prosesin sonucu olarak PMMA'nın % 40–60 çözelti hali elde edilir.

#### **II.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu**

Bu proses ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaz. Bununla beraber belirli yüzey kaplamaları için susuz olarak kullanılabilir. Etil akrilatın polimerizasyonu çoğunlukla emülsiyon içinde gerçekleşir. Polimerizasyon 85 °C'de başlar ve emülsiyon monomerinin ilavesinden sonra reaktördeki sıcaklık 95 °C'ye çıkmasıyla proses tamamlanır. Butil akrilatın emülsiyon polimerizasyonu dibenzoil peroksitin yağ çözeltisi, amonyumperoksit disülfatın sulu çözeltisinden daha hızlıdır. Akrilik polimerleri için bu proses dışılıkta yapıştırıcı uygulaması olarak kullanılır.

PMMA'nın sulu dispersiyonları tekstil, boya, kağıt, zemin cilası ve deri endüstrisinde kaplama veya bağlayıcı olarak kullanılır.

### II.2.6. Süspansiyon Polimerizasyonu

Akrilik monomerlerinin süspansiyon polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna benzeyen bir proses olup su içinde disperse olmuş monomer damlları ile proses gerçekleşir. Genelde peroksit kökenli başlatıcılar (benzoil peroksit veya asetil peroksit) kullanılır. Başlatıcı oranı % 0,5-1 miktarında olup MMA süspansiyon polimerizasyonu yaklaşık 1-4 saat süresinde ve 75-110 °C’de gerçekleşir.

Akrilik monomerlerinin kopolimerleri genel olarak üç gruptur: akrilik ester kopolimerleri, akrilik ester-vinil monomer kopolimerleri ve akrilik ester-tetrafonksiyonel komponent kopolimerleri. İlk grup kopolimerler oda sıcaklığında elastik ve yumuşak bir yapıda olup transparan levhalar olarak işlenir. İkinci grup kopolimerler metil metakrilat, vinil pridin, stiren, vinil asetat ve vinil klorit ile tercih edilir ve yüksek termal kararlılığa sahip elastomerler olarak pazarda yer alır.

PMMA polimeri genel olarak iki farklı tipte üretilir. Enjeksiyonda kullanılmak üzere moleküler ağırlığı 60.000 olan granül halinde ve levha-çubuk imalatı için dökme halinde üretilir. İkinci grup malzeme monomer halinde piyasaya sunulur. Şurup halindeki malzeme kalıba döküldükten sonra daha önce başlamış olan polimerleşme düşük sıcaklıkta yavaş bir şekilde devam eder. Ayrıca özel hazırlanmış karışımları da mevcut olup dış dolgularında kullanılmaktadır.

Döküm olarak elde edilen levhalar 3x3,65 m yüzey büyüklüğünde, 0,1–108 mm kalınlığında, ekstrüzyon levhaları ise 3x180 m ve en çok 9,5 mm kalınlığa kadar yapılabilmektedir. Dökümle elde edilen levhalar diğerine göre daha berrak ve yüzey düzgünlüğü daha iyidir. Şekillendirilmesi enjeksiyon, ekstrüzyon, döküm ve basınçta ısı ile (levhalar) yapılabilir. Akrilik levhalar ısıtılan direnç teliyle veya sıcak su ile yumuşatılarak şekillendirilir. Levhalar keskin uçla ardarda çizilerek sonradan eğerek kesilebilir. Yapıştırmak gerektiğinde de % 8’lik kendi malzemesinin karbon tetraklorid veya kloroformdaki dispersiyonundan yararlanılabilir[23].

Diğer termoplastiklere uygulanan teknikler, akrilikler için de uygulanır. PMMA ısıtılarak camsı geçiş noktasının üzerine çıkıldığında lastiksi bir kütle ve daha yüksek sıcaklıklarda enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplama işlemlerine uygun bir ergiyik hale gelir. Akrilik granüller, kalıplanabilir veya ekstrüde edilebilir. Enjeksiyonla kalıplama sıcaklığı 200–270 °C’dir. Enjeksiyonla kalıplamada tek kat veya ön plastikleştirme, plançek ve karşı hareketli burgu makineleri kullanılabilir.

Formülasyon, makinenin özellikleri, ürün tasarımı ve parça boyutu gibi faktörler kalıplama şartlarını etkiler. Levha ve profiller, tek veya iki katlı makinelerde yapılabilir. Oluk veya diğer kesme ve şekil verme işlemleri proses sonunda yapılır.

#### **II.2.7. PMMA Polimerinin Kullanım Alanları**

Polimetil metakrilat polimeri birçok üstün özelliklerinden dolayı otomotiv endüstrisi, elektronik-bilgisayar endüstrisi, medikal ve laboratuvar ekipmanları, yapı ve inşaat sektörü başta olmak üzere oldukça geniş bir uygulama alanı vardır. İyi mekanik özelliklere sahip olması, yüzeylerinin pürüzsüz olması ve çok iyi optik özelliklere sahip olması, hafif ve ucuz olması PMMA'nın kullanım alanlarını genişletmiştir.

PMMA gözlük camı ve lens yapımında sıklıkla kullanılır. Bununla beraber ışıklı reklam panoları, oto iç lambaların camları, helikopter ön üst kısmı, banyo ekipmanları, elektrikli ev aletleri, jet uçakların kabin camları, boncuk-küpe gibi süs eşyaları, televizyon ve bilgisayar ekran filtreleri, saatlerin sararmayan camları, güneş gözlüğü camı, otomobillerde sinyal lambası merceklerinde, vitrin camı, tabak, fırça, çatal, otomobil camı, şeffaflık isteyen her çeşit camsı kaplamalar ve parçalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Diş dolgu malzemesi, takma diş gibi medikal uygulamaları da vardır.

Diğer büyük kullanım alanı da yapı sektörüdür. Şekil verilmiş levhadan pano ve sütun korneji, havalandırma ihtiyacını azaltmak için gerekli güneş siperlikleri, yüzme havuzu aparatları, kapalı alanlarda ışıklandırma montajı, ışıklandırılmış tavanlar, difüzör ve siperliklerin yapımında kullanılır. Alet panoları, isim levhaları, müze, sergi ve dükkanlardaki teşhir kabinlerinde, şeffaf demonstrasyon modellerinde, mobilya aparatları, tuvalet ve küvet gibi sıhhi donanımların üretiminde cam destekli, yüksek dirençli levha olarak, özellikle akrilik/PVC alaşım levhaları halinde sıklıkla kullanılır.

Akrilik sadece kimyasallara dayanım konusunda yetersiz olmakla birlikte, uygun fiyat aralığı, darbe dayanımının yüksek olması, çizilmelere karşı uzun süre dayanabilmesi, opak ve renkli olarak üretilebilmesi, suya ve havaya direncinin iyi olması nedenleriyle çatı malzemesi olarak tercih edilen bir polimerdir[26].

PMMA'nın kalıplanabilme özelliği ile kompleks optik parçaların üretimi ucuz ve kolay bir şekilde yapılır. Otomotiv sektöründe arka kısmında kullanılan kompleks yansıtıcı mercekler PMMA'dan yapılır.

PMMA özellikle ortopedi, ortodonti ve oftalmolojide yaygın olarak kullanılan biyomalzemedir. Polimerin biyolojik çevre ile yüzey etkileşimini optimize etmek amacıyla yüzeyi modifiye edilerek kullanılır[27].

Kemik kırıklarının iyileştirilmesi amacıyla kemik ile metal parça arasında dolgu malzemesi olarak PMMA bazlı kemik çimentosu kullanılır. Daha çok diz ve kalça uygulamaları olarak uygulanan bu yapı metil metakrilat içinde PMMA toz şeklinde hazırlanırlar. Bu malzeme hastaya uygulanmasında belirli bir süre sonra çekme davranışı göstermektedir ve bu ise hastanın tekrar tedavi olmasını gerektirir. Bunu önlemek için kemik çimentosunun içerisine farklı özelliklere sahip, farklı boy ve miktarlarda tekstil lifleri katılır. Doktorlar dahili kemik kırıklarına lokal bir reaksiyon ile PMMA'yı ilave ederler. Monomer karışımının ilavesinde ve fotopolimerizasyonunda daha az cerrahi müdahale gerektirmektedir. PMMA'nın mekanik özellikleri gerçek canlı ortamdaki yüklemelerdeki gerilmeleri yeterli düzeyde taşıyabilmektedir. Fakat reaksiyon ekzotermik olduğundan sıcaklık artışını kontrol etmek zor olup kemik çimento yüzeyindeki sıcaklığın 90 °C'ye ulaşması hücre ölümlerini yol açması bu uygulamanın dezavantajıdır. Ayrıca kemik çimento için kullanılmakta olan PMMA'lar kendi kendine polimerleşen biçimsiz bir polimerdir[28].

Estetik, ekonomik, yapımı ve tamiri kolay olan polimetil metakrilat protez malzemesi olarak yaygın kullanıma sahiptir. Darbe ve yorulma dirençlerinin zayıf olmasından dolayı protez kırıkları olabilmektedir. Bu sebeple kimyasal yapı modifiye edilerek ve çeşitli elyaflar ile takviyelendirilerek kullanılır. Genelde takviyelendirici olarak karbon, aramid, safir, polietilen ve cam gibi çeşitli fiberler kullanılmaktadır. Son yıllarda polietilen fiberle takviye edilerek protez malzemesi çalışmaları ağırlık kazanmıştır[29].

Kontak lens üretiminde çok çeşitli lensler kullanılır; temel olarak sert ve yumuşak lens olmak üzere iki tiptir. Sert lensler PMMA yapıda olup 1960 yıllarında geliştirilmiştir, günümüzde nadiren kullanılmaktadır. Günümüzde metakrilat, akrilat ve dimetakrilatlardan yapılan yumuşak lensler daha çok tercih edilmektedir. Dünya çapında yaklaşık olarak 16 milyon kişi katarakt rahatsızlığı sebebiyle kör olmaktadır.

Katarak ameliyatlarında intraocüler lensler uygulanarak tedavi edilmeye çalışılmaktadır[30].

PMMA bazı metal, ahşap yapılarda deterjan-solvent direnci, korozyon ve nem direnci, aşınma ve atmosfer koşullarına karşı direncini arttırmak, mobilya ve mutfak alanlarında görselliği arttırmak gibi amaçlarla kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca basınca duyarlı ve laminasyon yapıştırıcılarında da kullanıldığı gibi son 10 yıldır su bazlı mürekkeplerin formülasyonlarında tercih edilen bir yapıdır[31].

### II.3. SOL-JEL YÖNTEMİ

Malzemenin kendisinin gerekli koşulları sağlayamadığı durumlarda yüzeyleri modifiye edilerek uygun özellikler kazandırılır. Bunlar; kaplama, fiziksel işlemler uygulama, yüzeye atom, iyon ya da moleküllerin implantasyonu gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Uygulanan yöntemlerden biri de sol-jel yöntemidir[32]. 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[33].

Sol-jel, ince film hazırlamada uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan ve ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yönetime gösterilen ilginin sebeplerindendir. Bu alanda uzun yıllardır birçok çalışma yapılmıştır[34,35].

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

Sol-jel prosesi sıvı fazdan (koloidal sol) katı faza (jel) geçiş sistemini içerir. Bu proses ile ultra ince tozlar, tekil seramik ve camlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar, aerogel gibi oldukça farklı özelliklere sahip malzemeler üretilebilir. Sol-jel yöntemi teknolojik öneme sahip olmasından dolayı bir çok alanda sıklıkla

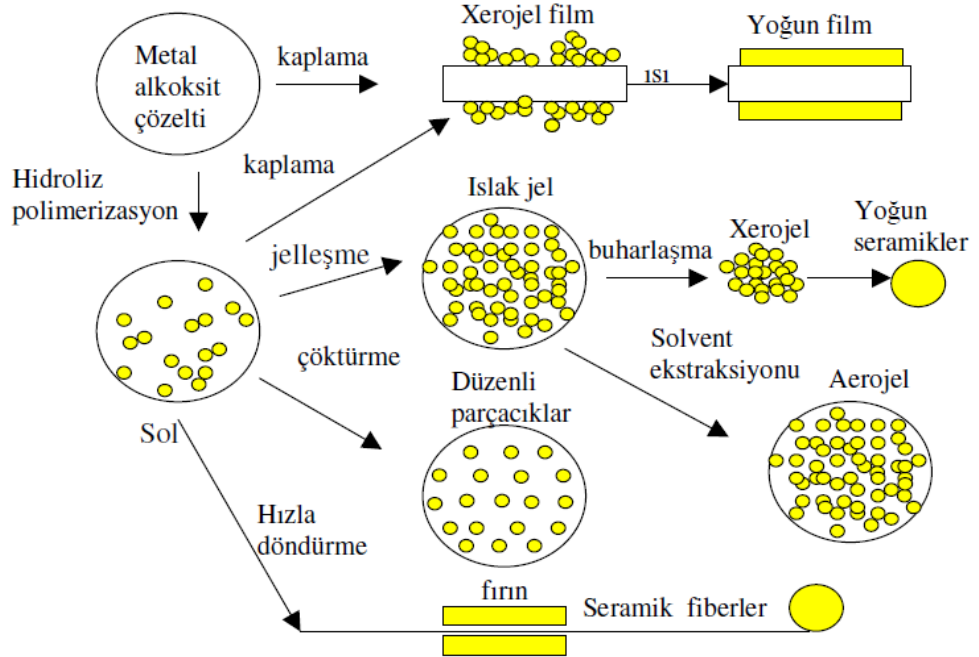
kullanılan bir yöntemdir. Sahip olduğu avantajlardan dolayı sol-jel yönteminin günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır.

### II.3.1. Sol-Jel Yönteminin Tarihçesi

Sol-jel yöntemi, 1846 yılında kimyager Jean Jacques Ebelmen tarafından hazırlanan  $\text{SiCl}_4$  ve alkol karışımının havaya maruz kaldığında jelleşmesi sonucu keşfedilmiştir. 1939 yılında Geffcken  $\text{SiO}_2$  ile film hazırlanabileceğini ortaya koymuştur. 1953 yılından sonra otomobil dikiz aynalarında kullanılarak yaygınlaşmaya başlamıştır. 1964 yılından itibaren ise yansıtıcı yüzeyler ile ilgili olarak çalışmalarda faydalanılmıştır. 1970'lerde inorganik jellerin yüksek sıcaklıkta ergime yöntemi kullanılmadan düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir.

### II.3.2. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri

Cam ve seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle (eritme ve  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan ısı işlem) oluşturulurlar. Bu tür malzemelerin oluşturulmasında birçok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi de sol-jel yöntemidir. Şekil II.10'da sol-jel türevli ürünlerin şematik görüntüsü verilmiştir.

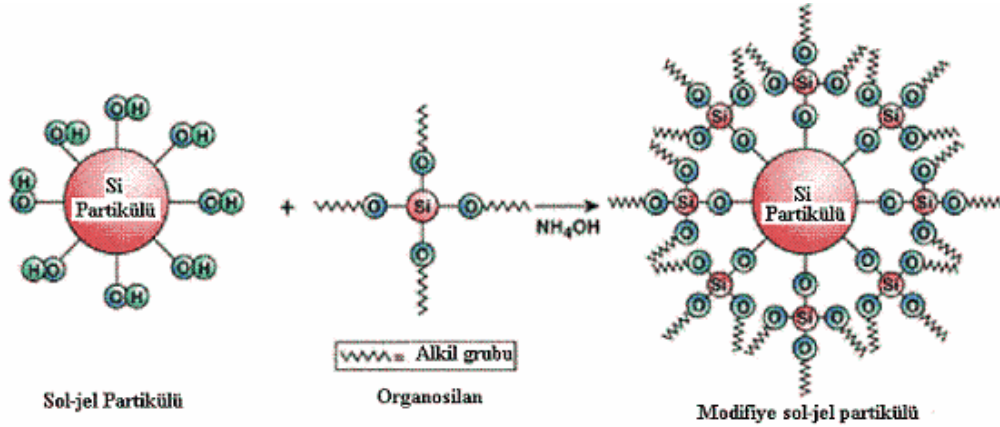


Şekil II.10 Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü

Sol-jel yöntemi günümüzde metallerin, tarihi eserlerin korozyona karşı korunması, plastik ve porselen gibi malzemelerin kimyasal dayanıklılığının artırılması, nem direncinin artırılması, CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> geçirgenliğinin azaltılması, yüzey sertliği ve mukavemetin artırılması, plastik ve camların buğulanma buzlanmaya karşı korunması, gözenekli filmlerin oluşturulması, fosfatlama ve kromatlama sistemleri yerine ve antistatik özellikler kazandıran kaplama elde etmek gibi, gıda otomotiv, beyaz eşya, cam elektronik, telekominikasyon, medikal sektör gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sol bir kalıba döküldüğü zaman ıslak bir jel oluşur. Kurutma ve ısıtma işlemiyle diğer bir üretim yöntemiyle elde edilemeyecek üstün özelliklere sahip yoğun seramik veya cam parçaları elde edilir. Islak jel içindeki sıvı faz kritik koşullar altında giderilirse yüksek gözenekliliğe ve oldukça düşük yoğunluğa sahip bir malzeme olan aerogel elde edilir. Jelin düşük sıcaklıklarda kurutulması (25–100 °C) sonucu gözenekli katı matrise sahip kuru jeller elde edilir.

Döndürme veya daldırma kaplama yöntemleriyle altlık üzerinde kuru jel film elde edilebilir. Jele uygulanan ısıtma işlemiyle kristalleşme sağlanır ve ince filmler oluşturulur.



**Şekil II.11** Modifiye Sol-Jel Partikülünün Şematik Görüntüsü[35]

Solun viskozitesi uygun aralıkla tutulabilirse fiber optik sensörler ve termal yalıtım için kullanılan optik ve refrakter seramik fiberler elde edilir.

Çökeltme ile ultra ince ve düzgün seramik tozları üretilir. Bu tozlar biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar.

Sol-jel kaplamalar polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımının artmasına önemli katkılar sağlamaktadır[36].

Sol-jel yönteminde metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn, ...) asidik ya da bazik ortamda hidrolizini takiben kondenzasyonundan çeşitli inorganik ağ yapılar oluşturulmaktadır. Şekil II.11’de sol-jel partükülü oluşumu ve Şekil II.12’de sol-jel oluşum basamakları şematik olarak gösterilmiştir[37].



### Şekil II.12 Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görünüşü

Bu yapılar; jellerin kurutulmasıyla meydana gelen katı haldeki zerojellerden elde edilen yoğun filmler ve seramikler, sollerin çöktürülmesiyle oluşan çeşitli düzenli parçacıklar, hızlı döndürme ve fırınlama işlemlerinden sonra elde edilen seramik fiberler, ıslak jelin sıvı bileşeninin gazla yer değiştirmesiyle oluşan jele benzeyen yalıtkan, düşük yoğunluklu ve gözenekli bir katı olan aerojellerdir[35].

#### Sol-Jel Sistemleri

Sol-jel yöntemi kullanılan başlangıç maddelerine göre iki temel gruba ayrılır:

1. Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler
2. Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler

##### II.3.2.1. Kolloidal jellerin oluşturduğu sistemler

Bu yöntem kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahiptir. Bu partiküllerin maksimum boyutları, ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler. Bu sistemde amaç, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini kolloidal olarak disperse etmektir. Disperse edilmiş bu kısma “sol” denir[38].

##### II.3.2.2. Polimerik jellerin oluşturduğu sistemler

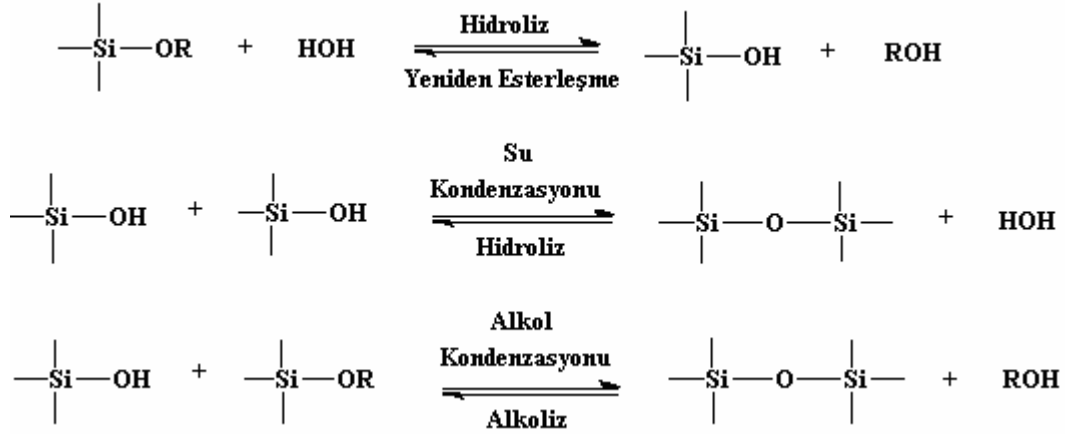
Polimerik jeller, metal alkoksitlerden elde edilir. Metal alkoksitler su ile kolayca reaksiyona girmektedir. Alkoksitlerin genel formülleri  $M(OR)_n$ ’dir[39].

M: Metal (Al, Zr, Ti ya da Si, P ...)

R: Alkil grup ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  ...)

En çok kullanılan alkoksitler tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilandır (TEOS). Ayrıca ikili alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı da vardır. Bunlar aynı yapı içerisinde iki farklı metal içerirler (alüminatlar, titanatlar, boratlar vb. alkoksisilanların TEOS ile karıştırılması gibi).

Genellikle sol-jel işlemini tanımlamada kullanılan üç reaksiyon vardır. Bunlar; hidroliz, alkol ve su kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Bu genel reaksiyonlar Şekil II.13’de verilmiştir.



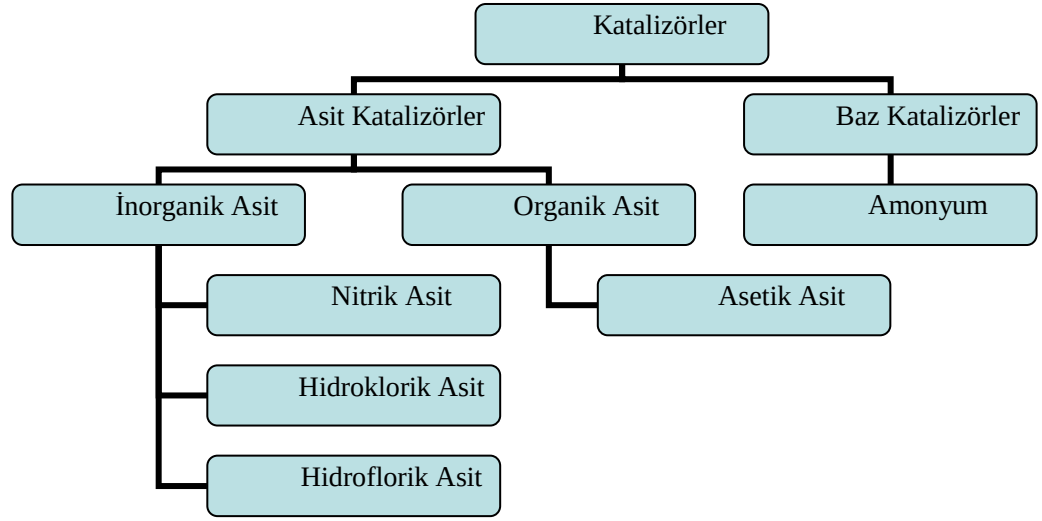
**Şekil II.13** Sol-Jel Sisteminde Gerçekleşen Hidrolitik Polikondenzasyon Reaksiyonları[41]

### II.3.3. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

**Metal Alkoksitler:** Metal alkoksitler metalorganik bileşikler olup metal-oksijen-karbon bağı içerirler. Metal alkoksitler  $M(OR)_x$  formülüyle ifade edilir. Bu bileşende O oksijeni, M metalik kısım, R herhangi bir alkil grubunu ( $CH_3$ -metil,  $C_2H_5$ -etil gibi), x metal değerine göre değişen valans durumunu temsil etmektedir. Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksitler kolaylıkla su ile reaksiyona girmeleri sebebiyle en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir.

**Alkoller:** Bir alkil veya başka bir molekülle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir.  $C_nH_{2n+1}OH$  genel yapıları olup n sayısının değişmesiyle farklı alkoller oluşur. n; 1 değeri aldığındaki  $CH_3OH$  metanol (metil alkol), 2 değerini aldığındaki  $C_2H_5OH$  etanol (etil alkol) ve 3 değerini aldığındaki  $C_3H_7OH$  propanol (propil alkol) adını alır. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler.

Katalizörler: Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran yapılar olup asitler veya bazlar sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar. Şekil II.14’te sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler gösterilmiştir.



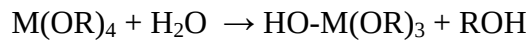
Şekil II.14 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Katalizörler [41]

#### II.3.4. Sol-Jel Oluşumu

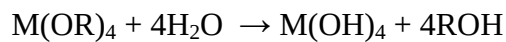
Solün hazırlanmasında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları jel oluşumunda kimyasal temeli oluşturur. Hidroliz ve kondenzasyon hızlarındaki farklar jelleşme aşamasında farklı polimerik yapılara neden olurlar. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızlarını etkileyen en önemli faktörler pH, su oranı, sıcaklık, katalizör cinsi ve konsantrasyonudur[40].

##### II.3.4.1. Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

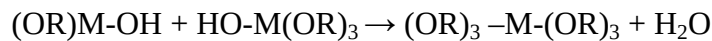
Hidroliz reaksiyonu ile hidroksil iyonu metal atomuna bağlanır:



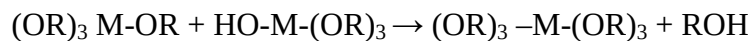
Burada ROH alkol grubu bileşiğidir. Su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanarak bütün OR grupları OH gruplarına dönüşür;



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

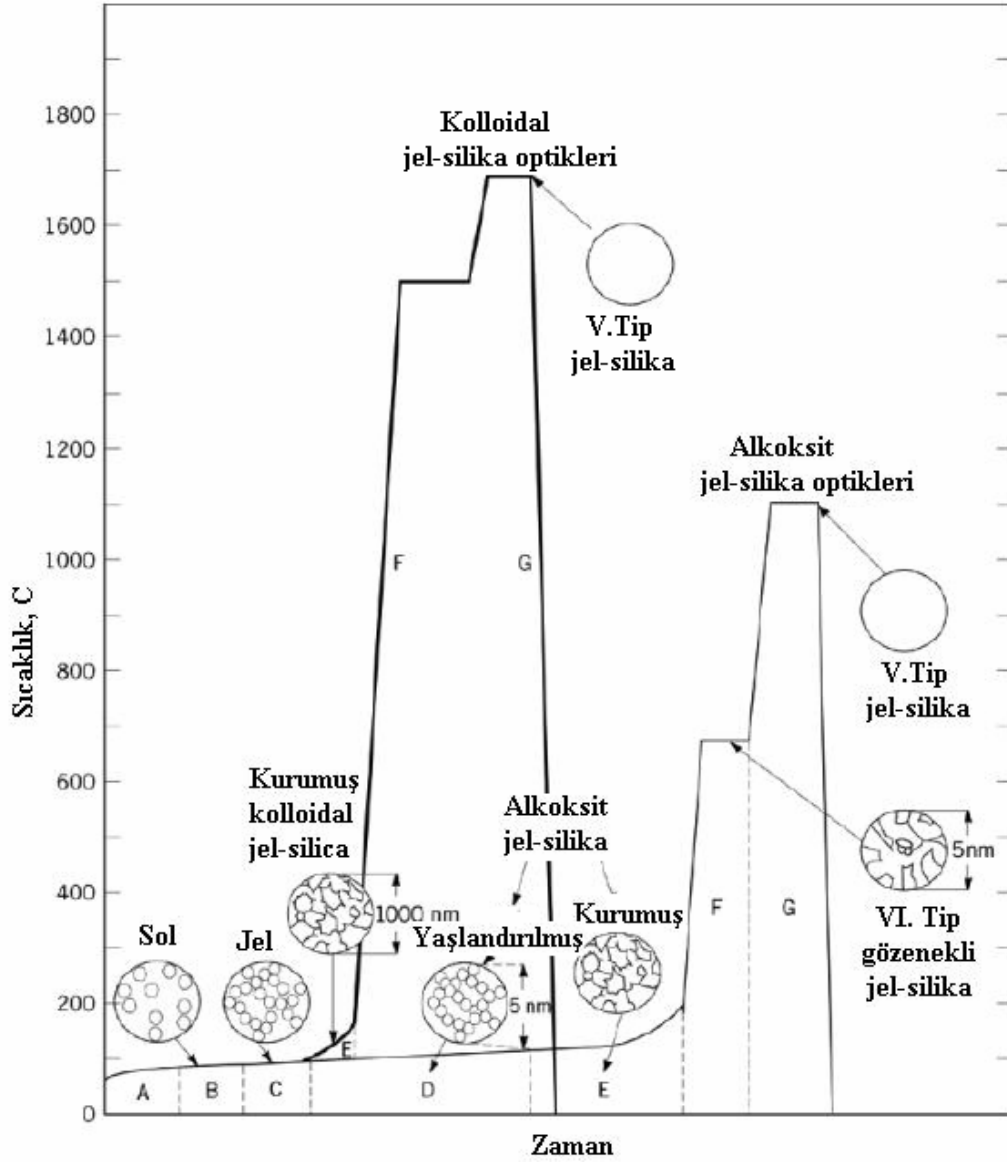


veya



### II.3.4.2. Jelleşme

Koloidal partiküller ve yoğunlaşan metal esaslilar büyüyerek makro partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirine bağlanırlar. Bu durum, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir. Şekil II.15'te jel-silika cam prosesi aşamaları verilmiştir.



**Şekil II.15** Jel-Silika Cam Prosesi Aşamaları: A, Karışım; B, Döküm; C, Jelleşme; D, Yaşlandırma; E, Kurutma; F, Dehidrasyon (Kararlılık); D, Yoğunlaşma[41]

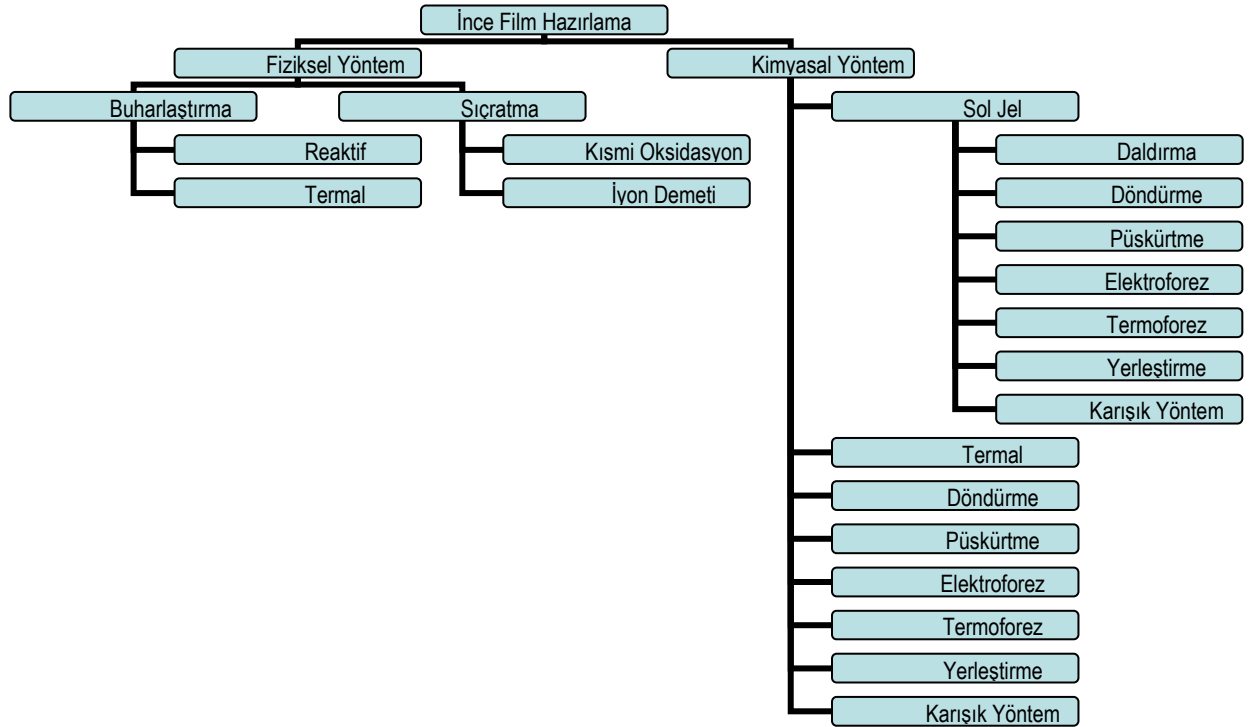
Jelleşme hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile oluşur. Sol fazından jel faza geçişte polimerik moleküller büyür ve üç boyutlu çapraz yapı oluştururlar veya birbirinden ayrı partiküller genişleyerek beraber büyürler. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır.

Reaksiyon hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir.

### II.3.5. Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

Film özellikleri film kalınlığına, kimyasal yapısına, elde ediliş şekli ve şartlarına göre farklılık gösterir. Film kalınlaştıkça özelliklerinin kütle özelliklerine yaklaşacağı beklenirse de bu her zaman doğru değildir. Film hazırlanışı sırasında oluşabilecek iç gerilmeler filmin başta yoğunluğu olmak üzere diğer özelliklerini de etkiler. Ayrıca film özellikleri yalnızca film kalınlığı değil film malzemesinin, seçilen kaplama yönteminin ve film oluşumu sırasındaki yöntem şartlarının da fonksiyonudur. İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması şekil II.16'da verilmiştir.

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



**Şekil II.16** Sol-jel Yönteminin İnce Film Hazırlama Yöntemleri Arasındaki Yeri

### **II.3.6. Sol-Jel Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları**

Sol-jel yöntemi geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında avantajlarının yanı sıra dezavantajlarının da olduğu görülmektedir.

#### Avantajları:

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Moleküler seviyede her bileşenin kendi içindeki dağılımı sebebiyle yüksek homojenliğe sahip maddeler elde edilir.

- Filmleri ve kaplamaları elde etmek için düşük sıcaklıklar gerektiğinden enerji tasarrufu sağlar. Ayrıca düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir.

- Elde edilen materyaller kolaylıkla reaksiyona girebilirler ve geleneksel olarak hazırlanan tozlara nazaran daha düşük katılma sıcaklıklarına sahiptirler. Bu durum sol-jel türevli kolloidal parçacıkların yüksek düzey enerjilerinden kaynaklanmaktadır.

- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.

- Eğer işlemler esnasında kirlilik olmadıysa sonuçta elde edilen ürünün ham materyallerle (kimyasallarla) karşılaştırıldığında oldukça yüksek oranda saflığa sahip olması beklenmektedir (örneğin ticari titanyum isopropoksit % 97 saflığa sahiptir).

- Isıl işlem esnasında bileşen kaybının azalması sonucu beklenen malzemelerin bileşen içeriği hassas şekilde oluşur.

- Sol jel türevli materyallerin düşük kalsinasyon ve katılma sıcaklıklarından dolayı elde edilen parçacıkların büyüklüğü ve kristalliliği kontrol edilebilir.

- Sol durumunu çeşitlendirerek (örneğin pH, viskozite) ve jelleşme parametrelerini değiştirerek fiberler, ince ve kalın film tabakaları, katı, yoğun ya da gözenekli parçalar gibi çeşitli formlarda malzemeler elde edilebilir.

- Çevresel açıdan zararsız bir teknolojidir.

- Organik çözücüler kullanılabilir.

#### Dezavantajları:

- Kurutma ve ısıya dayalı işlemler sırasında elde edilen jelin bütünüyle büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir. Aynı zamanda eğer ısıya bağlı oluşum basamağı tam olarak

tamamlanmazsa kalan çözücü ve karbonlu tortular, şişme ve istenmeyen organik bileşikler gibi çeşitli bozukluklara yol açabilir.

- Metal alkoksitler genellikle yüksek saflıkta ve pahalı kimyasallardır.
- Zaman alıcı ve çok aşamalı bir yöntemdir.
- İstenmeyen fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılması zordur.

### **II.3.7. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları**

Jelleşmiş çözeltilerin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler elyaflar, yekpare sütun, ince-kalın film tabakaları ve toz gibi çeşitli formlarda oluşturularak koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısı süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf, yoğun kompozitler elde edilebilir. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahip olup optik data bankaların, renkli lazerlerin yapımında, fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadırlar[42].

Sol-jel prosesinin kullanıldığı alanlardan birisi de kaplamacılıktır. Sol-jel prosesi kaplamayı çok kolay hale getirmekle kalmayıp, çok az saf madde sarfedildiğinden aynı zamanda ekonomik hale de getirmektedir. Cam ve aynalar, çift görüntüleri ve yansımaları yok etmek amacıyla silikat ve borosilikat kökenli kaplamalarla kaplanmaktadır. Bununla beraber geçirgenliği veya sertliği artırıcı, kırılma gücü önleyici gibi kaplamalar da geliştirilmiştir[41].

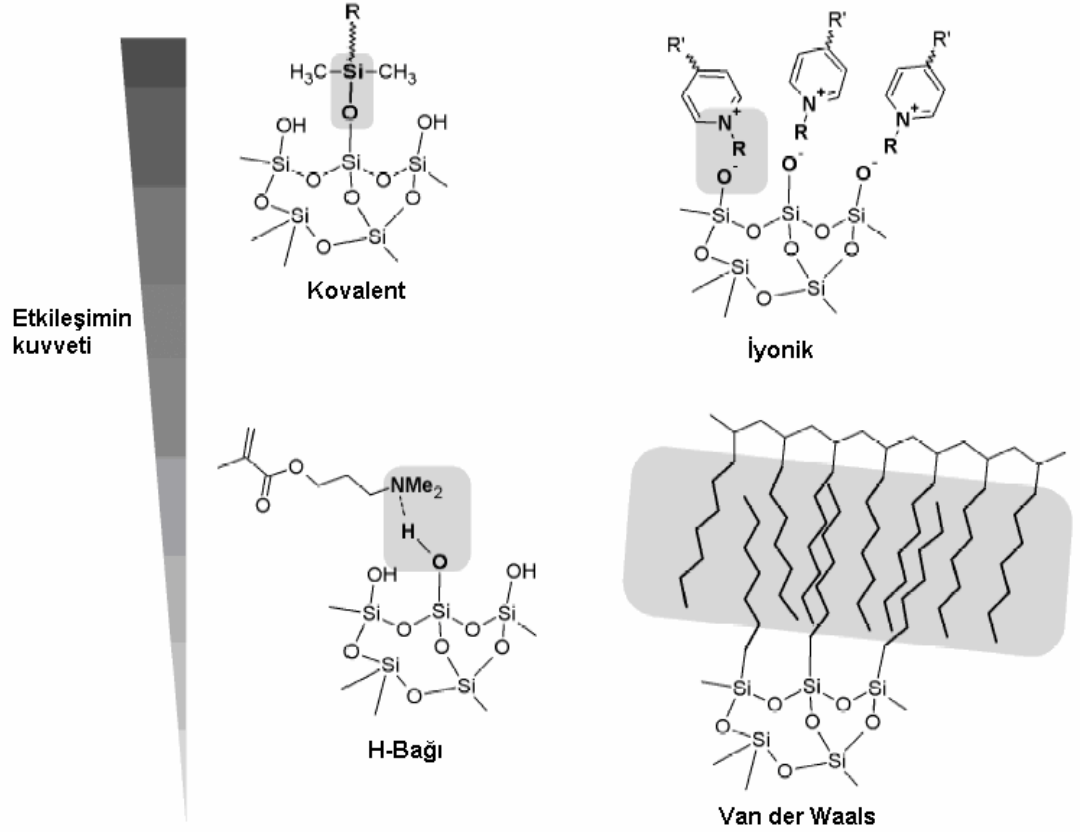
Son yıllarda sol-jel teknolojisi ile seramik pigment üretiminde çok büyük gelişmeler olmuştur. Sol-jel yöntemiyle daha düşük sıcaklıkta termal olarak kararlı, renk şiddeti yüksek pigmentler elde edilmektedir[43].

Günümüzde sol-jel yöntemi seramik tozları, cam, katalizör ve membran yapımı, kaplamalar ve fiberler için de oldukça sık kullanılmaktadır. Bu tip kaplamalar metal, seramik ve cam gibi yüzeylerden başka polimer yüzeylerinde kaplanmasına ve bu yöntemle modifiye edilmiş polimerlere yeni kullanım alanlarının doğmasına imkan sağlamaktadır[43].

## II.4. HİBRİD KAPLAMALAR

Kaplama endüstrisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, sert, aşınmaya karşı dayanıklı ve şeffaf kaplamaların yeterince geliştirilmemesidir. Bu alanda etkili kaplama malzemesi olarak organik-inorganik hibrid kaplamalar kullanılmaktadır[44-46].

Hibrid malzeme, moleküler ölçekte iki ayrı karışım içeren bir malzemedir. Genellikle bu malzemelerden biri inorganiktir ve diğeri ise organiktir. Genel olarak hibrid malzemeler iki gruptur. Birinci grup hibrid malzemeler, iki faz arasındaki zayıf etkileşimleri (Van der Waals bağı, Hidrojen bağı veya zayıf elektrostatik etkileşimler gibi) gösterir. İkinci grup hibrid malzemeler, bileşenler arasındaki güçlü kimyasal etkileşimleri gösterir. Şekil II.17’de hibrid malzemelere uygulanan etkileşimler ve kuvvetleri verilmiştir.



**Şekil II.17** Hibrid Malzemelere Uygulanan Etkileşimler ve Kuvvetleri [50]

Hibrid kaplamalar polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeylerinin mekanik ve kimyasal dayanımını artırır. Bunun yanı sıra malzeme yüzeyine antireflektif, antistatik, hidrofilik, oleofobik, hidrofobik gibi özelliklerin kazandırılmasına da önemli katkılar yapmaktadır.

Hibrid malzemeler inorganik polimerlerin elastikliğini, yüzey enerjisini, gaz geçirgenliğini, seramik veya camların sertliğini, kimyasal ve ısısal dayanıklılığını, şeffaflığını; organik polimerlerin ise tokluk, işlenebilirlik gibi özelliklerini aynı yapıda biraraya getirebilirler.

Hibrid malzemelerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem, polimer ağ içerisinde çapraz bağlı inorganik silika elde edilmesini sağlayan sol-jel tekniğidir[47].

Bu teknik iki basamaklı reaksiyondan oluşur:

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

Hibrid malzemelerin elde edilmesinde karşılaşılan en önemli problem makroskobik faz ayrışmasıdır. Bu problemin ortadan kaldırılması için kullanılan en yaygın yöntem, uygun bağlama ajanının ilavesidir. Bağlama ajanı, organik ve inorganik fazlar arasında bağlamayı sağlar. Böylece iyi dağılmış nano yapıli fazlar elde edilecektir[48].

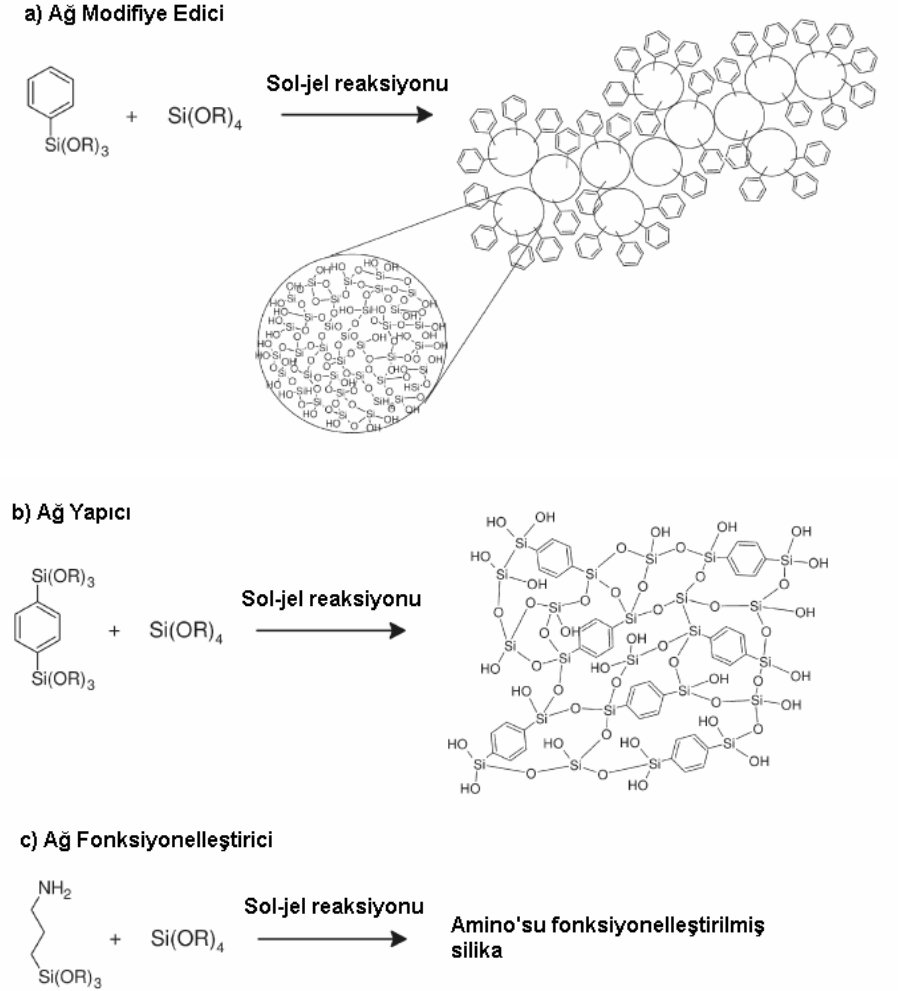
Hibrid malzeme terimi kristalin polimerler, amorf sol-jel bileşikler, inorganik ve organik birimler arasında etkileşimli veya etkileşimsiz malzemeler gibi farklı malzemelerin çok farklı sistemleri için kullanılmaktadır Tablo II.3’de hibrid malzemelerin kompozisyon ve yapısının farklı olasılıkları verilmiştir.

**Tablo II.3** Hibrid Malzemelerin Kompozisyon ve Yapısının Farklı Olasılıkları[49]

|                                 |                                                                                                       |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Matris                          | Kristalin $\longleftrightarrow$ Amorf<br>Organik $\longleftrightarrow$ İnorganik                      |
| Yapı Blokları                   | Molekül $\longleftrightarrow$ Makromolekül $\longleftrightarrow$ Partikül $\longleftrightarrow$ Fiber |
| Bileşenler arasındaki etkileşim | Güçlü $\longleftrightarrow$ Zayıf                                                                     |

Bağ karakteristiklerine ilaveten yapısal özellikler, çeşitli hibrid malzemeler arasında ayırım yapmak için kullanılabilir. Fonksiyonel bir grup içeren organik bir yapı, inorganik bir ağa bağlanır. Örneğin; trialkoksisilan grupları, son yapıda inorganik ağın sadece organik grup tarafından modifiye edilmesinden dolayı modifiye edici bir ağ bileşeni olarak hareket eder. Feniltrialkoksisilanlar bu tür bileşenlere bir örnektir. Bunlar trialkoksisilan gruplarının reaksiyonu aracılığıyla

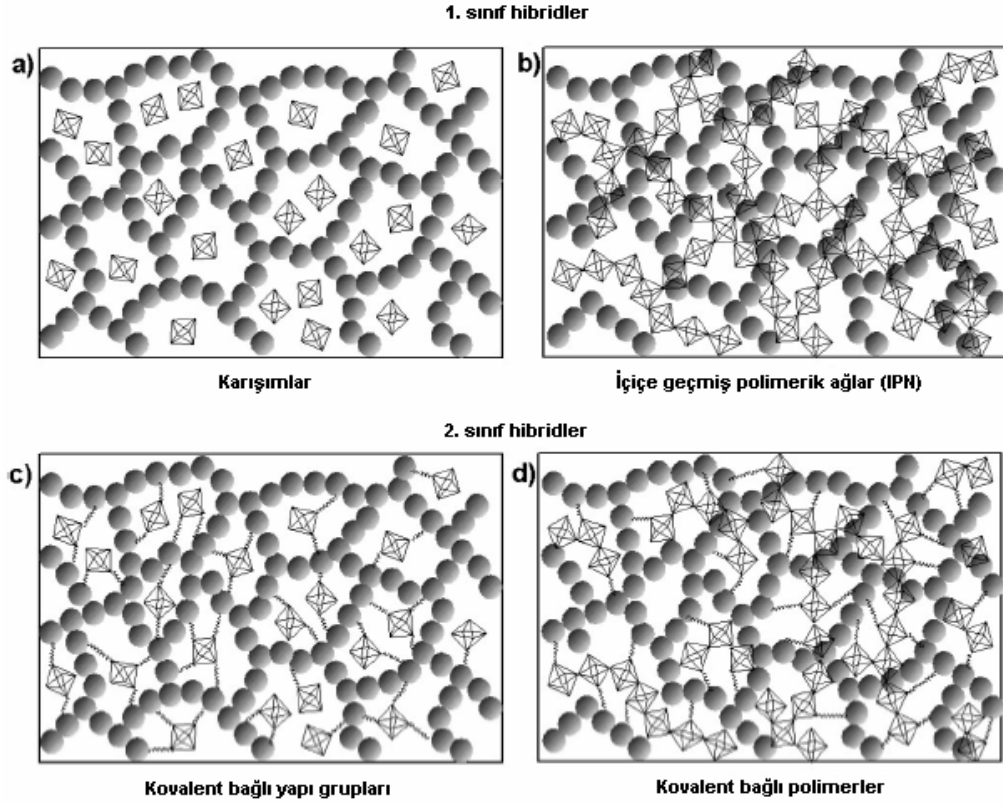
sol-jel prosesinde silika ağı modifiye eder (Şekil II.18.a). Eğer reaktif bir fonksiyonel grup birleşiyorsa bu sistem “fonksiyonelleştirici ağ” olarak adlandırılır (Şekil II.18.c). Eğer iki veya üç anchor (bağlayıcı) grup, organik bir segmenti modifiye ediyorsa durum farklıdır (Şekil II.18.b).



**Şekil II.18** Silikon Esaslı Sol-Jel Prosesinde Organik Olarak Fonksiyonelleşmiş Trialkoksisilanların Rolü[51]

Karışımlar, inorganik ve organik yapı blokları arasında kuvvetli kimyasal etkileşimin olmadığı durumlarda oluşurlar. Böyle bir malzemeye inorganik grup veya tanecikler ile bileşenler arasında kuvvetli etkileşimin (kovalent) olmadığı organik polimerlerin kombinasyonu olan malzemeler örnek olarak verilebilir (Şekil II.19.a). Bu durumdaki bir malzeme (örneğin; organik polimerler içerisinde) farklı inorganik gruplar içerebilir. Bu inorganik grupların fonksiyonallitesine bağlı olarak fiziksel etkileşim içerisinde düşük oranda çapraz bağlanma oluşabilir. İnorganik ve organik ağ, kuvvetli kimyasal etkileşim olmadan birbirleri içerisine girerse “iç içe

geçmiş polimerik ağlar (IPN)” oluşur (Şekil II.19.b). Yukarıda bahsedilen her iki malzeme de birinci sınıf hibrid malzemelere ait tanımlamalardır. İkinci sınıf hibrid malzemeler ise inorganik yapı gruplarına organik polimerlerin kovalent olarak bağlanmasıyla (Şekil II.19.c) veya organik ve inorganik polimerlerin birbirlerine kovalent olarak bağlanmasıyla (Şekil II.19.d) oluşur.



**Şekil II.19** Hibrid Malzemelerin Farklı Türleri [50]

Diğer kaplama malzemeleri ile karşılaştırıldığında koruyucu kaplama malzemesi olarak nemli ortama dayanıklılıkları, yüksek elektriksel dirençleri, farklı yüzeylere iyi yapışması ve farklı metodların kolaylıkla uygulanabilmesi özelliklerinden dolayı hibrid malzemeler daha çok tercih edilmektedir[49].

#### **II.4.1. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrid Malzemeler**

Polimerler için kimyasal kompozisyonlarına göre hibrid malzemeler iki grupta toplanır:

##### **II.4.1.1. İnorganik – Organik Polimerler**

Bu tür polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik yan gruplar bulundurlar. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$   
 $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$   
 $\text{EtO}-\text{Si}(\text{OEt})_3$   
 $\text{HO}-\text{Si}(\text{Ph})_2-\text{HO}$

Su, katalizör  
 Polikondenzasyon reaksiyonu

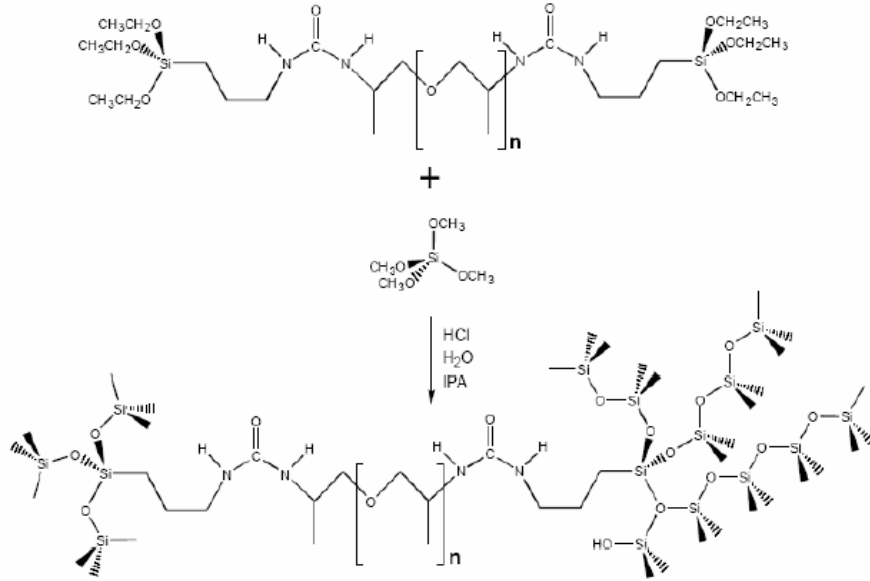
R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 =  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$  or  $\text{O}(\text{CH}_2)_3-$

36

#### II.4.1.2. Organik – İnorganik Polimerler

Bu tür malzemeler ana zincir/ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı yan gruplarda inorganik elementler de bulundurabilirler. Burada inorganik çapraz bağlanma mümkündür. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler/polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrid malzemeler CERAMER olarak adlandırılırlar. Şekil II.22’de organik-inorganik polimer malzemenin oluşumuna örnek bir reaksiyon verilmiştir[51].

Hem inorganik-organik hem de organik-inorganik polimerler, hibrid malzemelere örnek olarak gösterilebilirler. Her iki yaklaşımın da amacı, inorganik ve organik fazlar arasında sinerjik bir etki elde etmektir. Hibrid polimerlerin kontrollü oluşumunda kullanılan yapısal birimler, 10 nm’den daha küçük olduğunda bu tür hibridler “nanopartiküller” yada “moleküler kompozitler” olarak adlandırılırlar.



**Şekil II.22** Organik-İnorganik Hibrid Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Örnek Bir Mekanizma[50]

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

##### 1. Zayıf Bağlarla Bağlanan Hibrid Polimerler

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

## 2. Kuvvetli Bağlarla Bağlanan Hibrid Polimerler

Organik ve inorganik kısımların birbirlerine kovalent veya iyonokovalent bağlarla bağlandığı hibrid yapılardır. Böyle yapılar  $R'$ ,  $M$ ,  $(OR)_{n-x}$  ile gösterilir. Formül, metal alkoksitlerden (metal atomu genellikle Si) ve organik molekül ( $R'$ )'nin C atomunun aralarında oluşturduğu kovalent bağlardan meydana gelen hibrid yapısını göstermektedir. Organik kısım ( $R'$ ), inorganik ağa kovalent olarak bağlı olan kısım içerisinde kalacaktır. Bu organik kısım, malzemenin geniş bir performansa sahip olmasını sağlar.

Hibrid malzemelerde çok fonksiyonlu özellikleri bir araya getiren organik ve inorganik malzemelerin genel özellikleri Tablo II.4'de verilmiştir.

**Tablo II.4** Organik ve İnorganik Malzemelerin Genel Özelliklerinin Karşılaştırılması [50]

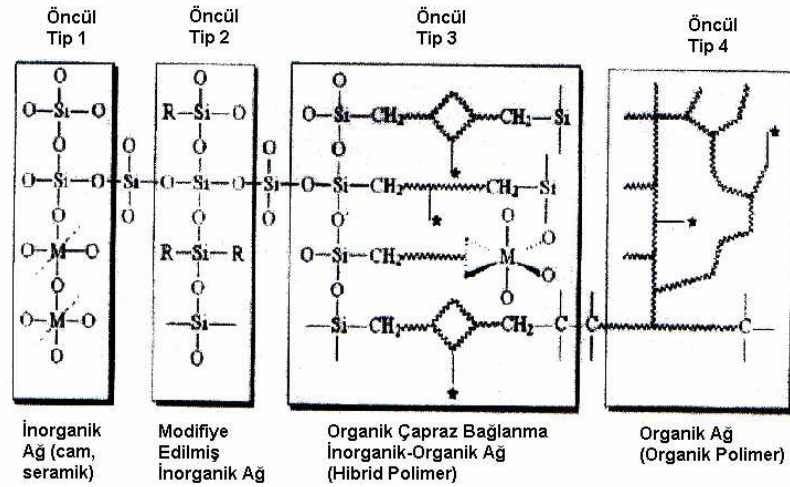
| Özellikler                      | Organik malzemeler (Polimerler)                                        | İnorganik malzemeler [ $SiO_2$ , geçiş metal oksitler (TMO)] |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Bağ yapısı                      | kovalent (C–C), Van der Waals, H bağlanma                              | iyonik veya iyono-kovalent (M–O)                             |
| Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) | düşük ( $-120\text{ }^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) | yüksek ( $>>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                   |
| Termal kararlılık               | düşük ( $<350\text{ }^{\circ}\text{C} - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) | yüksek ( $>>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )                   |
| Yoğunluk                        | 0.9 – 1.2                                                              | 2.0 – 4.0                                                    |
| Kırılma indeksi                 | 1.2 – 1.6                                                              | 1.15 – 2.7                                                   |
| Mekanik özellikler              | elastiklik<br>plastisite<br>kauçuksu ( $T_g$ 'ye bağlı)                | sertlik<br>dayanıklılık<br>kırılganlık                       |
| Hidrofilite                     | hidrofilik/hidrofobik                                                  | hidrofilik                                                   |
| Geçirgenlik                     | hidrofilik<br>$\pm$ gaz geçirebilir                                    | düşük gaz geçirgenliği                                       |
| Elektronik özellikler           | yalıtkan/iletken                                                       | yalıtkan/yarı iletken( $SiO_2$ , TMO)<br>manyetik özellikler |
| İşlenebilirlik                  | yüksek (kalıplama, döküm, film oluşturma, viskozite kontrolü)          | tozlar için düşük<br>sol-jel kaplamalar için yüksek          |

### II.4.2. Hibrid Kaplamaların Temel Özellikleri

Tek bir malzeme içerisindeki inorganik ve organik bileşenlerin kombinasyonu, birçok malzemeye uygulanabilmektedir. Örneğin; hibrid organik-inorganik kaplamalar, bileşenlerin özellikleri arasındaki sinerjiden ortaya çıkan olağanüstü özelliklerinden dolayı önem kazanmıştır. Bu kaplamalar morfolojik açıdan bakıldığında en azından bir inorganik ve bir organik faz içerirler. Ayrıca bu

kaplamalarla polimerlerin kolay işlenebilme ve esneklik özelliği ile inorganik malzemelerin sertlik ve sağlamlık gibi özellikleri birleştirilebilmekte ve cam, metal ve polimerik yüzeylere başarılı bir şekilde uygulama yapılabilir. Hibrid kaplamalar genelde şeffaftırlar, iyi yapışma özelliği sergilerler ve polimerik bir yüzeyin aşınma ve çizilme direncini arttırırlar[51,52]. 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.

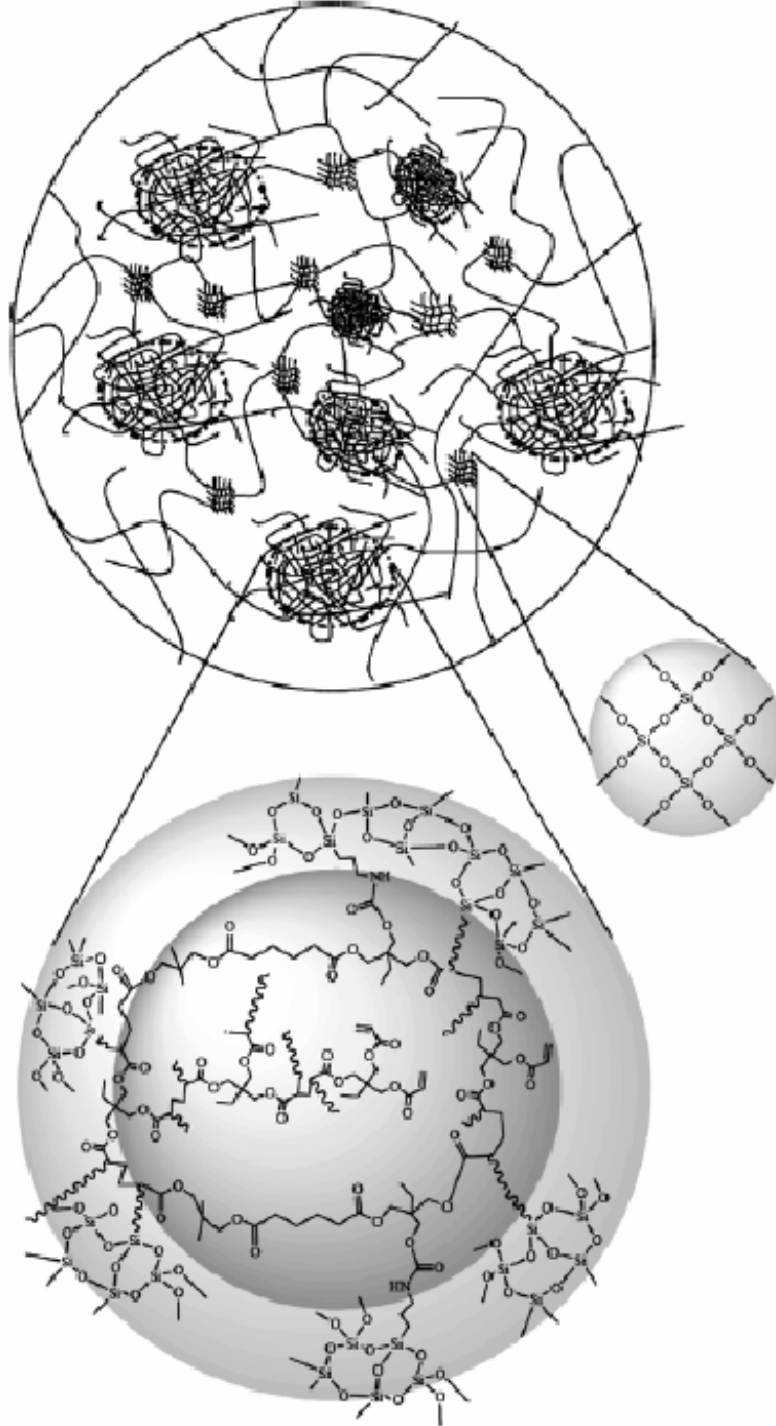
Polimerik matrisde inorganik yapıların bulunması onun kuvvetini ve sağlamlığını arttırır ve bazen çok farklı bir materyal karakteristiği ortaya çıkarır. Her iki durumda da inorganik taneciklerin boyutu, matris ve yapıların arasında arayüzeydeki etkileşimle kontrol edildiğinde çok farklı özelliklere sahip sonuçlar hazırlanabilmektedir. Hibrid inorganik - organik polimerlerin yapısal birimleri ve bunları hazırlamak için kullanılan metal alkoksit (öncül) tipleri şekil II.23'te verilmiştir.



**Şekil II.23** Hibrid İnorganik - Organik Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Bunları Hazırlamak İçin Kullanılan Metal Alkoksit (Öncül) Tipleri [51]

Organik çapraz bağlı hibrid malzemeler, yoğun malzemeler olup gözeneklilik göstermezler. Ancak hissedilir miktarda inorganik yapı ve organik çapraz bağı içermeyen organik modifiye silikatlar inorganik/organik yapıların miktarlarına göre kontrol edilebilen gözeneklilik gösterirler. Hibrid malzemelerin yoğunluğu 1,1–1,6

g/cm<sup>3</sup> arasındadır[53]. Şekil II.24'te UV ile sertleştirilmiş organik-inorganik hibrid ağ yapısı verilmiştir.



**Şekil II.24** UV ile Sertleşmiş Organik-İnorganik Hibrid Ağ Yapısı Modeli[54]

Organik-inorganik hibrid malzemelerini oluşturmak için organik çapraz bağlanma reaksiyonlarının kullanımı, önceden hazırlanan inorganik Si-O-Si

bileşiklerinin çekme payını daha da düşürür. Sonuçta elde edilen hibrid malzemenin çekme oranı, inorganik yapıdan daha düşüktür[54].

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

Organik-inorganik hibrid malzemeler, kaplama malzemesi olarak da önemli uygulamalara sahip olduklarından yüzey polaritesinin kontrolü önemlidir. Polar ve apolar fonksiyonel grupların seçilmesiyle yüzey enerjisi artabilir veya azalabilir.

Çoğu hibrid malzemeler oldukça yalıtkan malzemelerdir. Sahip olduğu düşük dielektrik sabiti, onları elektrik ve optik bağlantı teknolojisinde iç tabaka dielektrikleri için iyi birer aday yapar.

Hibrid kaplama malzemelerinin mekanik ve termomekanik özellikleri (Young modülü ve termal genleşme katsayısı) inorganik ve organik ağ yapının oranları ve organik ve inorganik kısımlar arasındaki aralık uzunlukları ile kontrol edilebilir. Organik çapraz bağ yoğunluğunun artırılmasıyla Young modülünün de arttığı bilinmektedir. Aynı zamanda termal genleşme katsayısı da düşer.

Hibrid kaplama malzemeleri, çeşitli yüzeyleri aşınmaya dayanıklı hale getirmek için tercih edilirler. Termal ve UV ile sertleşebilen hibrid kaplamaların aşınma dayanıklılığı oldukça iyidir. Özellikle termal sertleşebilen türler daha yüksek bir aşınma dayanıklılığı gösterirler.

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

#### **II.4.3. Hibrid Malzemelerin Avantajları**

Hibrid malzemelerin başlıca avantajları şunlardır:

- Konvansiyonel organik laklar ve boyalarla karşılaştırma yapıldığında organik-inorganik hibridler, SiOH gruplarından dolayı ıslak koşullarda dahi

cam, metal, polimer gibi birçok yüzeyde mükemmel ve sağlam bir yapışma gösterebilmesi[55]

- Klasik kaplama metodlarının kolaylıkla uygulanabilmesi
- Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi (<200 °C)
- Toksik madde içermemesi
- Ekonomik olması
- İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (sınırsız veya kısmi renklendirme)
- Nemli ortama dayanıklı olmaları
- Yüksek elektriksel dirençleri
- Homojen ve şeffaf olmaları
- İstenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi
- Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesi
- İnorganik zincir yapısından dolayı aşınmaya karşı dayanıklı olmaları
- Aşınma dayanımlarının yanında antistatik ve antirefleksif gibi özelliklere sahip olması

#### **II.4.4. Hibrid Malzemelerin Kullanım Alanları**

Son yıllarda optik uygulamalar için şeffaf inorganik camlar ve organik polimerlerin önemi artmaktadır. Fakat bu malzemelerin optik uygulamalar için kullanımında bazı sınırlamalar vardır. Örneğin; inorganik camlar düşük esneklik ve yüksek parlaklığa sahip olmalarından ve yüksek sıcaklıklarda işlenebilme gereksiniminden dolayı optik ve optoelektronik cihazlar için uygun değildir[56].

Tekstil materyallerinin organik boyarmaddeler ve metal alkoksit esaslı nanosoller ile kaplanmasıyla tekstil materyali üzerinde organik-inorganik esaslı bir hibrid film oluşturmak mümkündür[57].

Hibrid malzemeler optik ve tekstil sektöründe kullanılmasının yanısıra aşağıda belirtildiği gibi birçok alanda da kullanılmaktadır:

- Cam, metal, polimer gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak,
- Katı iyon iletkenlerinde (Lityum bataryalar, süper kapasitörler, elektronik camlar...),
- Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalarda,
- İnşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalarda,
- Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası yapımında,

- Dekoratif amaçlı olarak cam yüzeyine renkli kaplamalarda,
- Otomotiv sektöründe,
- Kromatografi ve katalistler için gözenekli malzeme olarak,
- Antirefleksif kaplamalarda,
- Sensör teknolojisinde,
- Sertleşebilen hafif dış komponentlerinin yapımında,
- Korozyon önleyici kaplamalarda,
- Kontak lenslerde,
- Membranlarda,
- Elyaf yapımında.

## II.5. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN KAPLAMALAR

1970’li yıllarda uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlar neticesinde ortaya çıkan sağlık, enerji ve çevre sorunlarından dolayı sağlık kuruluşları ve çevre örgütleri, içerisinde organik yapıların olmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünlerini geliştirmeleri için kaplama endüstrisine büyük baskılar yapmıştır. Bu baskılar neticesinde kaplama endüstrisinde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yeni kaplama tekniklerinin doğmasına yol açmıştır. Bu tekniklerin başında UV ışınları ile serleştirme tekniği gelmektedir[58]. Çevre ve sağlık açısından herhangi bir tehdit oluşturmaması, bu tekniğin gelişmesine sebep olan en önemli faktördür. Bu teknik gerek koruyucu gerekse dekoratif amaçlı kaplamaların hazırlanmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

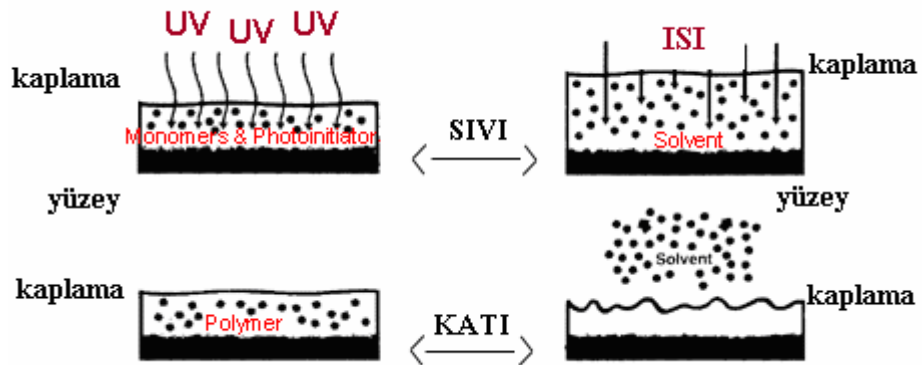
UV teknolojisinin ilk uygulamaları matbaa sektöründe mürekkep çalışmaları üzerine olmuştur. Fiziksel olarak yüzeye transfer olan mürekkep göz, solunum ve cilt problemlerine sebep olmaktaydı. 1990 yılının başlarında araştırma-geliştirme çalışmaları yoğunlaşmış, çevre ve sağlık için zararlı organik yapılardan uzak formülasyonlar geliştirilmiştir[58].

UV kaplama ve baskının geliştiği ilk yıllarda, başlıca bileşenleri difenilol propan diglisidil eter akrilat olan epoksi akrilat yapıları kullanıldı. Yapılan kaplamanın çok sert olması, ısıdan çok fazla etkilenmesi, suya karşı dayanımının az olması, matbaa sektöründe mürekkep-su dengesinin ayarlanamaması gibi dezavantajları vardı. Sonraki yıllarda özellikle polyester akrilat içerikli yapıların kullanılmasıyla kaplama ve baskı sektöründe popülerite artmıştır. UV ile

sertleşebilen yapılar 1980'lerden bu yana kaplama ve baskı sektöründe her yıl ortalama % 10–15 arasında gelişim göstermektedir[59].

UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamaların düşük enerji maliyeti, % 100 katı madde içeriğine sahip olmaları, organik uçucu solvent içermemeleri ve çevre ve sağlık açısından olumsuz bir etkiye sahip olmamaları, kaliteli ürünler verebilmeleri, düşük yatırım ve üretim maliyetine sahip olmaları, dışçilikten yer döşemesine kadar geniş bir uygulama alanına sahip olmaları bu tür kaplamaları cazip hale getirmiştir.

Birçok kaplama türlerinde termal olarak sertleştirme işlemi yapılmakta iken UV ışınlarıyla yapılan sertleşme tekniği alternatif olarak geliştirilmiştir. UV ışınlarıyla hazırlanan kaplama formülasyonlarında oligomerler (film oluşumu ve temel özellikler için), fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için), dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticisine bağlı olarak farklı viskozitelerde sıvı halde uygulanır. Yüzeye kaplama uygulandıktan sonra uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılır. Sertleşme serbest radikal veya katyonik mekanizma ile gerçekleşir. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerin ağ yapısında yer alırlar. Yani yüzeye uygulanan kaplamanın % 100'ü sertleşerek herhangi bir kalıntıya sebep olmaz. Sertleşme esnasında hiçbir şekilde uçucu bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler[60]. Şekil II.25'de UV ve ısı ile sertleşebilen yapılar bir arada gösterilmiştir.

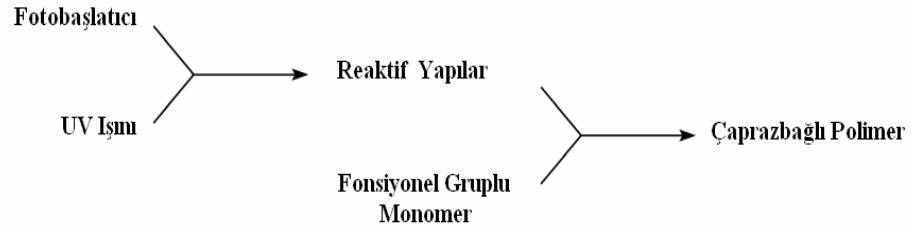


**Şekil II.25** UV ve Isı İle Sertleşebilen Yapıların Karşılaştırılması

Elde edilen sertleştirilmiş filmler için ayrı bir ısıtma vs. gibi ek bir işleme ihtiyaç duyulmaz. Bu yöntem kâğıt, plastik ve ahşap gibi ısıya duyarlı farklı yapılar

için rahatlıkla kullanılabilir. Özellikle matbaa, ambalaj gibi sektörlerde UV ışınlarıyla yapılan çalışmalar oldukça yaygındır. Sertleşme zamanı çok kısa (saniyeler içinde) olduğu için verimliliği yüksektir. Bu yöntemde kullanılan formülasyonların hazırlanması oldukça kolay olup ticari uygulamalar için de uygundur[61].

UV ışınlarıyla sertleşebilen formülasyonlar, UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon çift bağına ( $C=C$ ) sahip fotoduyarlı organik gruplar içerirler. Bütün fotokimyasal reaksiyonlar belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktive olması temeline dayanır. Fotobaşlatıcılar, yapılarında karbonil ( $C=O$ ) grubunun bulunduğu en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanmasıyla uyarılmış moleküller oluşur[62]. UV prosesi şekil II.26’da şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil II.26** UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Prosesi

UV kaynağından 200–400 nm dalga boyundaki ışınları fotobaşlatıcılar absorbe ederek radikallerin içine yüksek derecedeki reaktif kimyasal enerji transfer olur. Serbest radikaller oligomer ve monomer karışımındaki çift bağlar kırılarak zincir reaksiyonu başlar. Zincir reaksiyonu oligomerler ve monomerlerin polimerize olmasıyla bir ağ oluşur. Büyüyen moleküllerin esnekliği zamanla azalır ve sonuçta zincir reaksiyonu durur. Kaplama sıvı halden katı hale geçmiştir. Post kür ile (yaklaşık 24 saat) yapışma ve esneklik gibi nihai özelliklere ulaşılır[63].

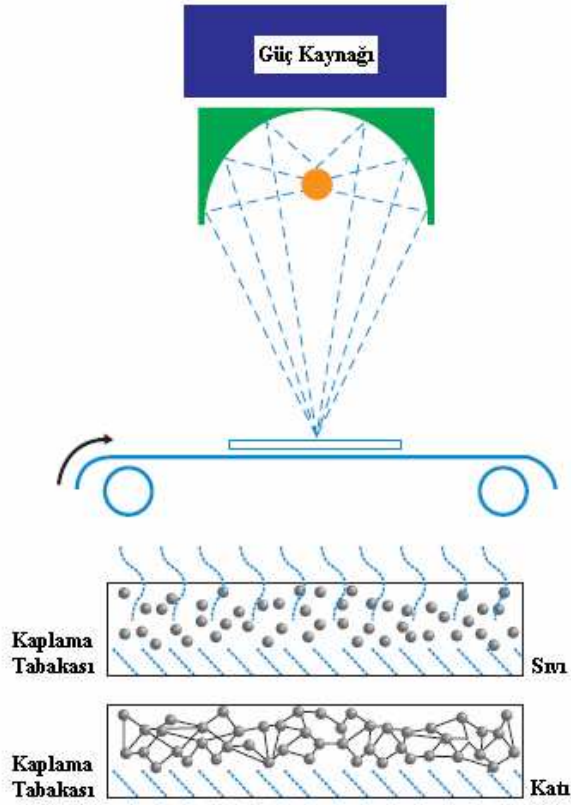
Matbaa endüstrisinde UV ile sertleşebilen baskıda en büyük ilerlemeler tabaka ofset baskı ve berrak parlaklığa sahip olan laklarda olmuştur. UV dönemi öncesinde kullanılmış olan tek renk merdaneli baskı makinesinin yerini çok renkli kompleks baskı makineleri almıştır. Bu makineler yardımıyla ön ve arka yüzeylere baskı yapılabilir, çeşitli kağıt ve plastik yüzeyler üstünde mükemmel sonuçlar alınabilir. Ofset, serigrafi veya flekso ile üretilmiş UV baskı ürünleri keskin güçlü bir renk

yoğunluğu oluşturma özelliğine sahiptir. Tablo II.5'te plastikler için kaplama türlerinin karşılaştırılması verilmiştir.

**Tablo II.5** Plastikler İçin Kaplama Türlerinin Karşılaştırılması[65]

| Özellik                  | Su Bazlı                                                                                                                           | Solvent Bazlı                                                              | UV Esaslı                                                                 |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Katı İçeriği             | % 40–60                                                                                                                            | % 20–30<br>Pigment<br>% 60<br>Kaplama                                      | % 100 Katı                                                                |
| Elde Edilen<br>Görsellik | Bütün parlaklık aralığı                                                                                                            | Bütün<br>parlaklık<br>aralığı                                              | Bütün parlaklık<br>aralığı (çok<br>düşük matlık<br>zor)                   |
| Dayanıklılık             | Orta                                                                                                                               | Orta                                                                       | Yüksek                                                                    |
| Sertleşme<br>zamanı      | Uzun                                                                                                                               | Uzun                                                                       | Kısa                                                                      |
| Avantajları              | .VOC emisyonunu<br>azaltmak için solvent<br>bazlı sistemlerden<br>kolayca dönüşüm<br>.Farklı tekstil türlerine<br>uygulanabilirlik | .Bilinen<br>teknoloji<br>.Düşük<br>maliyet<br>.Geniş çaplı<br>tedarikçiler | .Yüksek üretim<br>hızı<br>.Çok az atık<br>oranı<br>.Uygulama<br>kolaylığı |
| Dezavantajları           | Termal sertleşme ile<br>suyu uzaklaştırmak<br>için zaman/enerji kaybı                                                              | Yüksek VOC<br>seviyesi                                                     | .Yeni teknoloji<br>.Yeni ekipman<br>gereksinimi                           |

UV mürekkep ve lakları ile baskı yapmanın başlıca avantajı çoğaltma işleminin birçok farklı kağıtta aynı sonucu vermesi ve çoğaltmada renk farklılığı olmamasıdır. UV mürekkepleri ve vernikleri için yüzeyin kaplanmış veya kaplanmamış olması, hatta yalıtılmış olması bile sonucu değiştirmez. Böylece farklı materyaller üzerinde çok daha ahenkli ve tutarlı, görsel açıdan daha iyi sonuçlar elde edilir, daha geniş bir ürün yelpazesi sunulabilir. UV baskılı ambalajlar raflarda birkaç hafta bekletilmesine rağmen daha yeni basılmış gibi durur. UV ile sertleşme işlemi ofset, serigrafi, rotatif, tipo veya flekso baskı yöntemleriyle kullanılabilir. Şekil II.27'de UV ışınlarıyla yapılan kaplamanın sertleştirilmesi şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil II.27** UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Sertleştirilmesi[64]

### II.5.1. UV Lambaları

Ultraviyole ışını üreten UV lambalar, bildiğimiz floresan lambalar ile oldukça benzer yapıdadırlar. Kuvars bir tüpten yapılmış olan bu lambalar, soygaz (reaksiyona girmeyen ) ve çok düşük miktarda civa ile doldurulmuşlardır. Lambanın her iki ucunda elektrotlar mevcuttur. Elektrotlar arasında yüksek gerilim uygulanır (600 – 1375 volt) ve civanın buharlaşması sağlanır. Bu durum civanın uyarılmasını ve UV ışınları üretmesini sağlar[66]. Bu işlem görülebilir ışık ve ısı şeklinde istenmeyen enerji çıktısı üretir.

UV spektrumu üç ana banda ayrılmıştır:

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

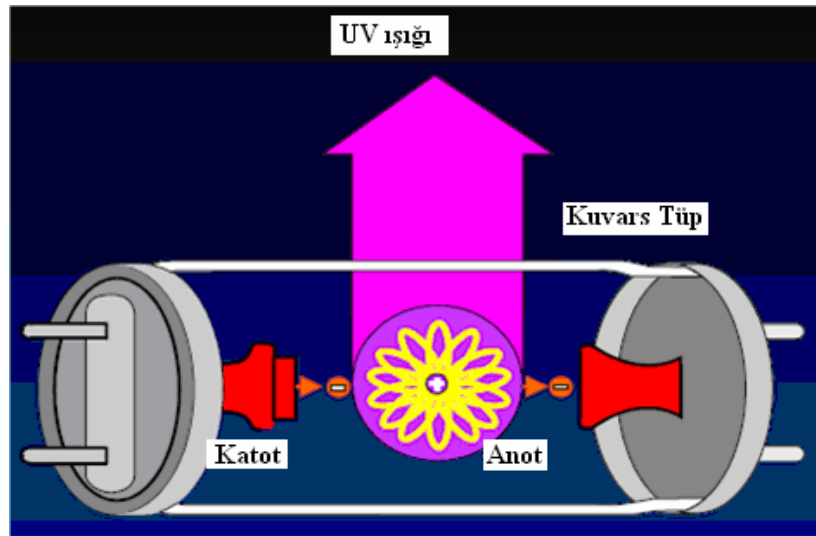
260 nm dalga boyunda ışınlar verebilen UV-C lambaları, mikroorganizmalar üzerinde öldürücü bir etkiye sahiptir. Başka bir deyişle mikrop öldürme amacıyla kullanılmaktadır. Bu dalga boylarına sahip UV ışınları, bakterinin hücre duvarı ve zarından içeri nüfuz eder, hücre DNA'sının yapısını bozar ve bakterinin yeniden

canlanmasına izin vermez. Bu yüzden UV-C lambaları ameliyathanelerde ve restoran mutfaklarında sterilizasyon amacıyla sıklıkla kullanılır. UV-A ve UV-B lambaları ise genellikle UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların prosesinde kullanılır[58].

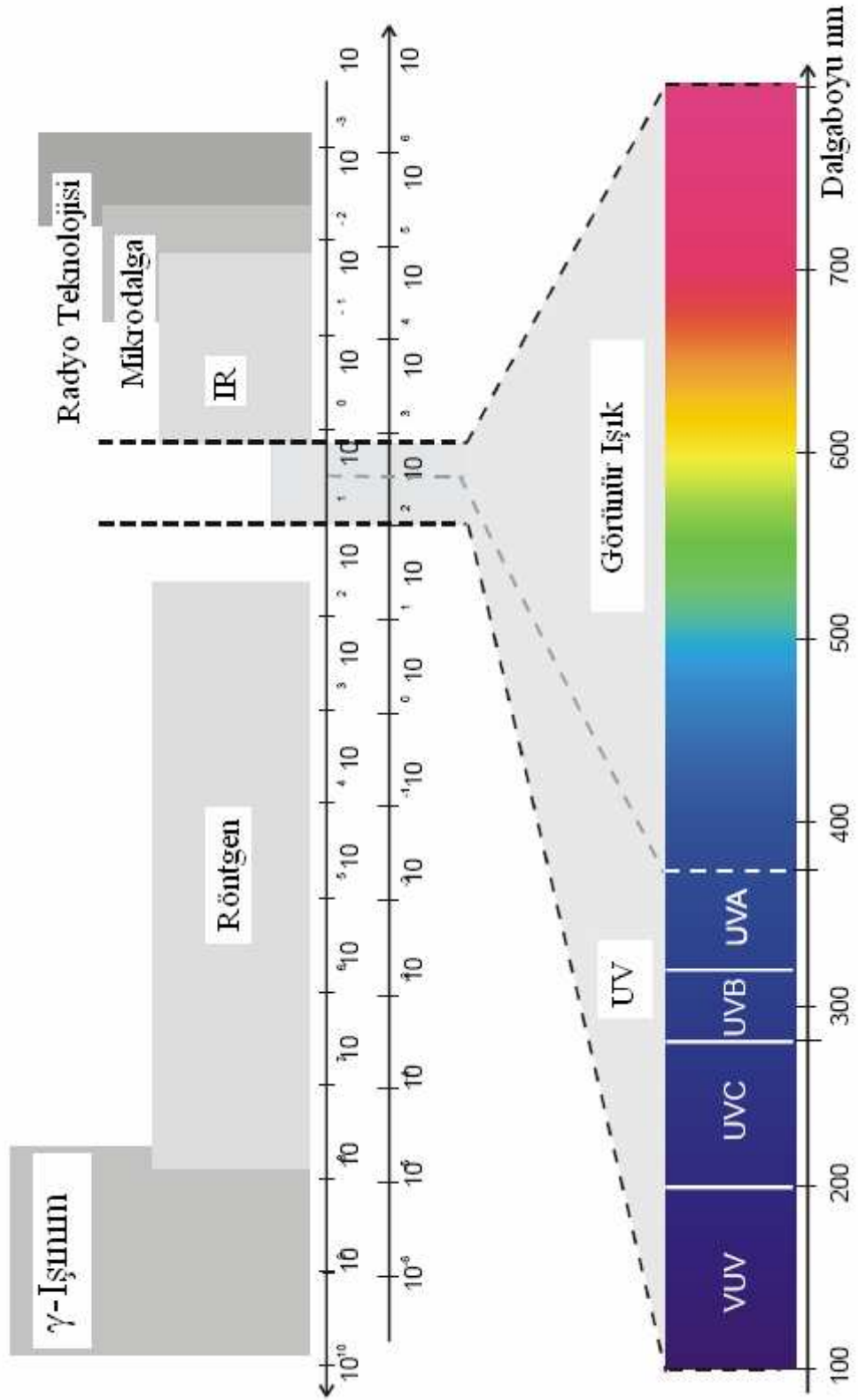
Sık kullanılan UV lambaları civa buharlı (365 nm), metalhalit (340–440 nm) ve galyum (400–430 nm) olmak üzere üç gruptur. Metalhalit lambaların UV boya ve lakları kurutma kabiliyeti civa buharlı lambaya göre daha yüksektir. Galyum UV lambaları ise boya ve lakların derinlemesine kurutulması amacıyla kullanılır. Bu lambalar ayrıca mobilya veya mermer gibi sektörlerde kullanılan UV makinelerde tercih edilir[67]. Şekil II.28’de UV ışını üreten lamba şematik olarak gösterilmiştir.

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

Maksimum enerji yoğunluğu elde etmek için UV ışığının odaklanmasını sağlayacak yansıtıcılar kullanılması gereklidir. Civa buharlı lambaların çalışma ısısı yüksek olduğundan 600 °C civarında lambanın zarar görmemesi için soğutulmalıdır. Ticari UV lambaları alüminyum yansıtıcılı basit hava soğutmalı ünitelerden oluşur. Bunun yanında su soğutmalı ünitelere sahip olanları da vardır.



Şekil II.28 UV Işını Üreten Lambanın Şematik Olarak Gösterilmesi



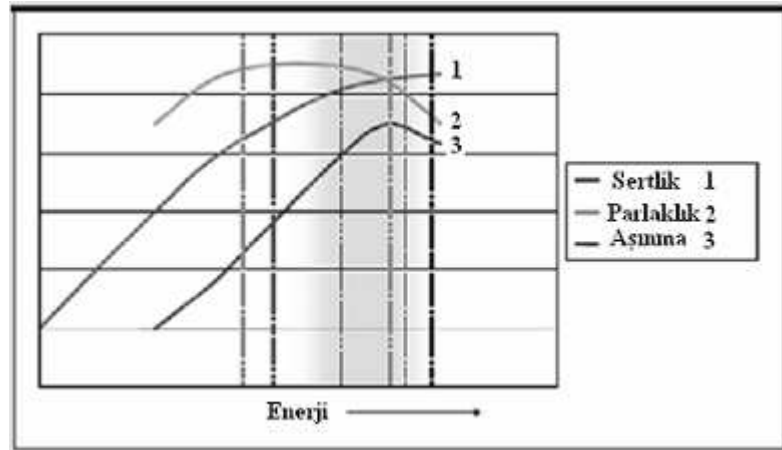
**Şekil II.29** UV Işınlının Diğer Işınımlar Arasındaki Yeri

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

lambalar soğutmaya karşı hassastır. Aşırı soğuyan lambada kısmi buğulanma olacaktır ki bu da lambanın içindeki gaz basıncının düşmesine ve lambanın güç çıkışında azalmaya yol açar. Şekil II.29'da UV ışınlarının diğer ışınlamalar arasındaki yeri ve şekil II.30'da UV enerjisinin kaplamalar özelliklerine etkisi verilmiştir.

Civa buharlı lambalar düşük basınçlı, orta basınçlı ve yüksek basınçlı olmak üzere üç gruptur. Düşük basınçlı lambalar en ucuz ve en etkili olanıdır. Kısmi olarak argon veya ksenon gazları ile doldurulmuşlardır. Yaklaşık  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Torr basınçla çalışmaktadırlar. Orta basınçlı lambalar  $10^2$  Torr basınçla çalışır. Yüksek basınçlı lambalar 10 atm üstünde çalışır. Işık gücü orta basınçlı lambalara göre 10 kat, düşük basınçlı lambalara göre 100 kat fazladır[68].

Düzgün monte edilmiş ve bakımı yapılan UV lambalarının normal çalışma koşullarında arıza yapması olası değildir. Ancak lambaların verimi yüzlerce saat kullanım sonunda azalabilmekte olup 1000 saate kadar rahatlıkla kullanılabilir. Düzgün bakım ve kullanımla ilk 100 saatlik kullanımda lambanın gücünün gerilemesi % 8–10 civarındadır. 1500 saatten sonra elde edilecek enerji asıl gücün % 85'i civarında olacaktır. UV lambaların çalışma ömrü olduğu kadar açma kapama ömrü de vardır. Eğer UV lambası kısa aralıklarla yakılıp söndürülürse lambaların çalışma ömrü bu oranda kısa olur. Lambalar sürekli aktif olan bir hava akımı ile soğutulursa sabit bir ısıda tutularak hem kullanım ömürleri uzatılır, hem de mükemmel kuruma ve parlaklık sonuçları elde edilir[69].



Şekil II.30 UV Enerjisinin Kaplamanın Bazı Özellikleri Üzerindeki Etkisi[65]

### II.5.2. Güvenlik

UV lambaları deride ve gözde UV yanıklarına neden olabilecek UV ışığı saçar. Azda olsa UV ışınmasına maruz kalmak deride kızarmalara yol açar. Bu tip

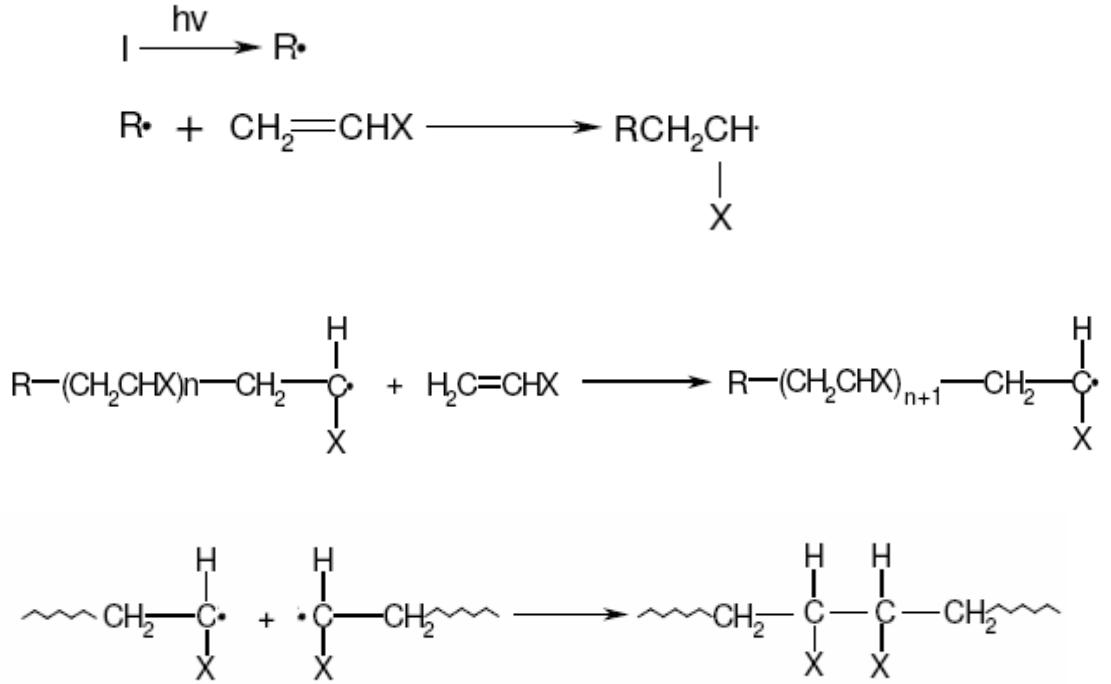
kızarıklıklar geçici olup su toplanmasına veya cilt yanıklarına neden olmaz. Mümkün olan en iyi muhafaza sağlanarak koruyucu giysiler ve emniyet gözlükleri kullanılmalıdır.

### II.5.3. Fotokimyasal Polimerizasyon Reaksiyonları

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

#### II.5.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

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



**Şekil II.31** Fotokimyasal Reaksiyonun Başlama, Çoğalma ve Sonlanma Aşamaları

Şekil II.31’de gösterildiği gibi ilk aşamada (başlama), UV ışınlarını absorblayan başlatıcılarda moleküler parçalanma meydana gelir. Parçalanma sonunda monomer radikalleri oluşur. İkinci aşamada (çoğalma) monomer radikalleri birbirleriyle reaksiyona girerek çok kısa sürede monomerler zincire katılır. Üçüncü

aşamada (sonlanma) ise aktif olan iki zincir ucunun birleşmesiyle ya da oksijen gibi safsızlıklar vasıtasıyla zincirlerin sonlanması gerçekleşir.

Serbest radikal sistemlerde epoksi akrilat veya üretan akrilat gibi akrilat esaslı yapılar yaygın olarak kullanılmaktadır[59].

Serbest radikal polimerizasyonu başlatıcılar yapılarına göre birinci tip ve ikinci tip olmak üzere ikiye ayrılır. Hemolitik parçalanma olarak isimlendirilen, benzoin alkil eter yapısında olduğu gibi fotokimyasal olarak yüksek aktiviteli serbest radikallerin parçalanmasına neden olan bir mekanizmaya sahiptir. Benzoin türevleri, asetofenon türevleri ve açıl oksim ester gibi yapılar kullanılır. İkinci tipteki başlatıcılar ise elektron transferiyle sonlanan bir mekanizma yoluyla işlev görür ve en çok benzofenon yapıları kullanılmaktadır[70].

Serbest radikalik fotobaşlatıcılar moleküler oksijen ve ışıkla aktive olan fotobaşlatıcılar arasında kompleks bir yapının sonucu olarak oksijenle inaktive olur. Bu etki aşırı fotobaşlatıcı kullanılmasıyla veya sertleşme esnasında nitrojen ortamı oluşturularak aşılr[59].

### **II.5.3.2. Katyonik Polimerizasyon**

UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalarla ilgili ilk çalışmalar bu yöntemle başlamış, daha sonra yeni katyonik başlatıcıların geliştirilmesiyle uygulamada büyük önem kazanmıştır. Katyonik polimerizasyon reaksiyonu, büyümekte olan zincirin sonunda pozitif yüklü veya aktif bir ucun bulunduğu zincir katılma reaksiyonudur[70].

UV ışınlarıyla başlayan katyonik polimerizasyonda genellikle onyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Onyum tuzları genel olarak 225–330 nm dalga boylarındaki ışığı absorbe eder.<sup>[71]</sup> Başlatıcı olarak aynı zamanda protonik asitler, Lewis asitleri gibi farklı başlatıcı türleri de mevcuttur.<sup>[72]</sup> Triaril sülfonyum ve diaril iyodonyum gibi UV ışınlarına duyarlı tuzların fotobaşlatıcı olarak kullanılmaya başlanması ile birlikte, UV ışınlarıyla gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi de endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Katyonik fotopolimerizasyonun, hava oksijeninden etkilenmemesi, katyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha az olması katyonik polimerleşebilen fotopolimerlerin koruyucu kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında tercih edilir olmasını sağlamıştır[73]. Endüstride

katyonik yöntemle hazırlanan yüzey kaplamaları radikal yöntemle elde edilen kaplamalara göre daha üstün özelliklere sahip oldukları görülmüştür.

Katyonik esaslı sistemlerde daha çok epoksi yapıları kullanılır. Epoksiler sert, rijit, mukavemetli kaplamalar sunar. Bu kaplamalar çeşitli yöntemlerle (propilen oksit veya kaprolaktan polioller gibi poliol türleri) toklaştırılır ve esneklik kazandırılır[59]. Tablo II.6'da radikalik ve katyonik esaslı formülasyonlar karşılaştırılmıştır.

**Tablo II.6** Radikalik Ve Katyonik Esaslı Formülasyonların Karşılaştırılması

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

#### **II.5.4. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemin Bileşenleri**

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

çeşitli kimyasal yapılar kullanılmaktadır[74]. Tablo II.7’de UV ışınlarıyla sertleşebilen sistemlerin temel bileşenleriyle ilgili genel bir bilgi verilmiştir.

#### II.5.4.1. Reaktif Oligomerler

Polimerizasyon esnasında reaksiyon tam tamamlanmamış, molekül ağırlıkları düşük ürünlere oligomer denir[75]. Oligomer kaplamanın fiziksel özelliklerini ve viskozitesini belirleyen en önemli bileşendir. Endüstride dört farklı oligomer türü kullanılmaktadır.

**Tablo II.7** UV Işınlarıyla Sertleşebilen Sistemlerin Temel Bileşenleri[63]

| Bileşen                    | Yüzde Oranı | İşlevi                                    |
|----------------------------|-------------|-------------------------------------------|
| Fotobaşlatıcı              | 2-15        | Serbest radikal yada katyonik başlatıcı   |
| Reaktif Seyreltici         | 5-50        | Film oluşumu ve viskozite kontrolü        |
| Reçine (Oligomer)          | 30-60       | Film oluşumu ve temel özellikler          |
| Katkı ve Dolgu Malzemeleri | 1-50        | Surfaktanlar, pigmentler, stabilizatörler |
| Işık Kaynağı               |             | Sertleşebilmesi için enerji gereksinimi   |

#### Epoksi Oligomerler:

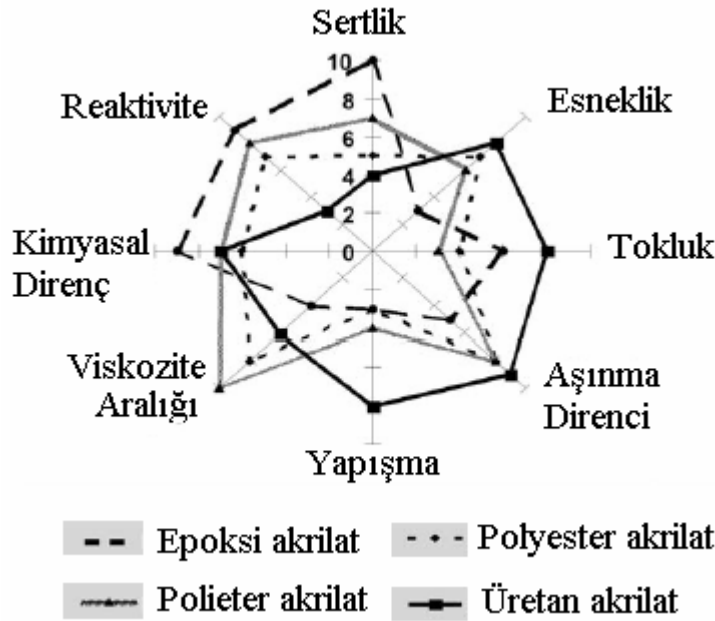
Epoksi oligomerler katyonik mekanizma ile sertleşirler. UV kaynağı kesildikten sonra karanlıkta tepkime devam eder. Oksijenden etkilenmezler fakat sıcaklık, nem ve pH hassaslığı vardır. Metal yüzeylere iyi yapışabilen, kimyasallara, korozyona ve yüksek ısıya karşı dayanımı iyidir, fakat kırılğan bir yapıya sahiptir. Yapıştırıcı sektöründe, boya sanayisinde, matbaa sektöründe, koruyucu ve dekoratif amaçlı kaplamalarda, kompozit malzemelerde bağlayıcı reçine gibi kullanım alanları mevcuttur. Epoksi oligomerler tek başlarına kullanıldıkları gibi, hidroksil fonksiyonlu oligomerler katılarak elastikiyet, sertleşme süresinin hızlandırılması ve sertlik gibi özellikleri değiştirilebilir[76].

### Tiyol-dien Oligomerler:

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

### Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler:

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



Şekil II.32 Akrilat Esaslı Oligomer Türleri Arasında Bazı Özelliklerin Karşılaştırılması [78]

### Akrilat Oligomerler:

Zincir yapısına göre akrilat esaslı beş farklı oligomer türü vardır.

Akrillenmiş polyesterler, düşük viskoziteleri ve atmosferik koşullarda üstün özellikler gösterdikleri için kaplamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fiziksel özellikleri akrillenmiş epoksi ve akrillenmiş poliüretanlar arasındadır. Polyesterler epoksilere göre daha iyi sararmayan özelliklere sahiptir. Sertleşme hızı üretanlardan hızlı, epoksilerden yavaştır. Düşük viskoziteye sahip olup atmosferik şartlara karşı dayanıklıdır.

Akrillenmiş epoksitler üstün fiziksel özellikler göstermesi, düşük maliyet, yüksek sertleşme hızı ve yüksek kimyasal dirençleri gibi özelliklerden dolayı uygulama alanı geniştir. Amin veya etoksilasyon ile yapısal modifikasyon seçenekleri artırılabilir. Sararmaya meyilli olup uygun fotobaşlatıcı ile giderilebilir. Yüksek çekme dayanımı, düşük uzama, üstün yapışma gibi özelliklere sahiptir. Kağıt kaplama, mobilya kaplamaları, polimer-ağaç uygulamalarında yaygın olarak kullanılır.

Akrillenmiş poliüretanlar üstün fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir, düşük sıcaklıkta ve atmosferik şartlarda üstün özellikler, en az sararma ve iyi aşınma direnci gösterirler. Diğer akrilatlarla göre pahalı olup sertleşme hızı daha yavaştır. Esnek olmaları sebebiyle tekstil, kauçuk, kağıt ve yer fayansları kaplamalarında sıklıkla kullanılır.

Akrillenmiş polieterler aşınma dayanımı ve esneyebilme özelliği iyi olduğundan özellikle matbaa endüstrisinde kâğıt, plastik, kauçuk gibi yüzey kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Akrillenmiş akrilikler ise düşük maliyetli ve düşük viskoziteye sahip olup optik özellikli yapılarda geniş uygulama alanına sahiptir[77,78]. Şekil II.31'de akrilat esaslı oligomer türleri arasında, tablo II.8'de ise reaktif oligomerlerin bazı özelliklerin karşılaştırılması verilmiştir.

**Tablo II.8** Reaktif Oligomerlerin Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması[78]

|                |                                                       |
|----------------|-------------------------------------------------------|
| Sertleşme Hızı | epoksi > polyester > üretan > doymamış polyester      |
| Sertlik        | epoksi $\geq$ doymamış polyester > polyester > üretan |
| Sararma        | epoksi > polyester $\geq$ doymamış polyester > üretan |
| Fiyat          | üretan > polyester > epoksi > doymamış polyester      |

#### **II.5.4.2. Reaktif Çözücüler**

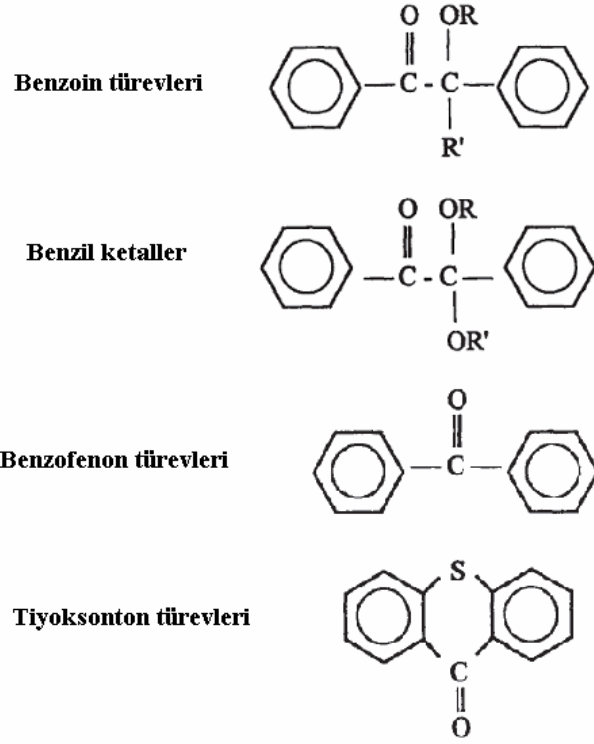
Reaksiyon sırasında polimer matriks içinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini de etkileyen çözücülere reaktif çözücü adı verilir. Tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Tek fonksiyonel reaktif seyrelticiler, sertleşme süresini değiştirmeden oligomerin viskozitesini düşüren düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir. Bu monomerler elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkiler, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığını artırıcı etki yapar. 2-fenoksietil akrilat, 2-etoksietil akrilat, vinil pirolidon tek fonksiyonel gruplu seyrelticilerden bazılarıdır. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu artırır, filmin sertlik, sağlamlık, ısı dayanımı, kimyasal dayanım gibi özelliklerini modifiye eder. 1,6-hekzandiol diakrilat, tripropilen glikol diakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat çok fonksiyonel gruplu seyrelticilerden bazılarıdır[79].

Reaktif çözücülerde; reaktivitesinin yüksek, buhar basıncının düşük, zehirleyici bir etkiye sahip olmaması, çözücülük gücünün yüksek, ucuz ve kolay bulunabilmesi gibi özelliklerde olması istenir.

#### **II.5.4.3. Fotobaşlatıcılar**

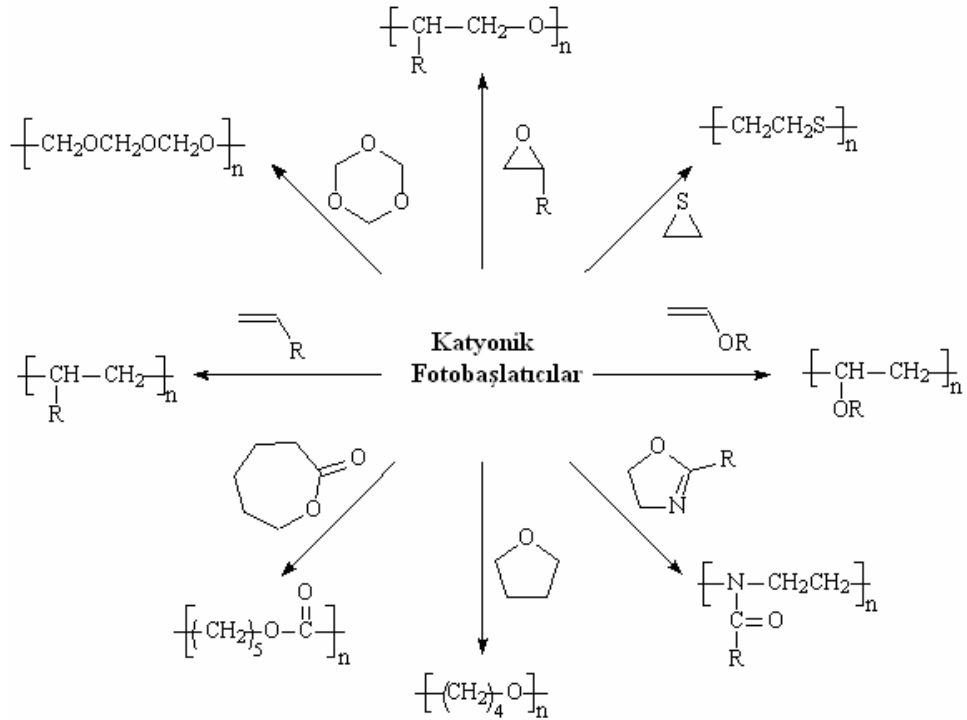
Polimerizasyon türlerini açıklarken fotobaşlatıcı türleri hakkında da kısa bilgi verilmiştir. Tipik ticari serbest radikal tipi fotobaşlatıcılara 2,2-dietoksi-asetofenon, 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon, hidroksisikloheksilfenil keton, benzofenon-trietilamin, 2-metil-1-4-(metiltio)-2-morfolino-propan-1, benzoin metil, izopropil, izobutil ve diğer alkil eterler örnek verilebilir.

Katyonik esaslı fotobaşlatıcılara arildiazanyum tuzları, arildiodonyum tuzları, demir-aren kompleks yapıları, alüminyum kompleks silanolleri ve arilsülfonyum tuzları örnek olarak verilebilir. Şekil II.32’de serbest radikalik fotobaşlatıcı türleri ve şekil II.33’te katyonik esaslı fotobaşlatıcı türleri verilmiştir.



**Şekil II.33** Serbest Radikal Tipi Bazı Fotobaşlatıcı Türleri

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



**Şekil II.34** Kasyonik Esaslı Fotobaşlatıcı Türleri

Fotobaşlatıcı seçiminde bazı faktörler önemlidir. Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamalarına, sararma, koku gibi bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yüksek olması durumunda gelen UV ışınlarının büyük bir bölümü film yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Bu nedenle filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamaktadır, bu da filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

Son yıllarda yüksek aktivite veya hızlı kürlenme özelliğine sahip yeni fotobaşlatıcılar sentezleme çalışmaları ağırlık kazanmıştır[65].

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

#### **II.5.5. Polimerizasyona Etki Eden Faktörler**

Polimerizasyon; monomerlerin kimyasal olarak bağlanmasıyla, yüksek moleküler ağırlıklı yapılara dönüşmesidir. İdeal olarak, bir polimerizasyon reaksiyonu sırasında, tüm monomerlerin polimerize olması arzu edilir. Materyallerin fiziksel ve mekanik özellikleri polimerizasyon yöntemlerinden ve farklı ışık cihazlarından etkilenmektedir. UV ile sertleşecek yapının tipi, rengi, yapısı, derinliği, ışık tipi, yoğunluğu, süresi, ışık tüpünün çapı, kaplanacak veya baskı yapılacak yüzey ile ışık ucu arasındaki mesafe, uygulama açısı gibi pek çok faktör de polimerizasyonu etkilemektedir. Polimerizasyon ışık kaynağına en yakın yerden başlar, saniyeler içinde polimerizasyon büzülmesi oluşur ve reçinenin ışık kaynağına bakan yüzüne doğru yönlenir. Polimerizasyon büzülmesi; reçine esaslı tüm dolgu maddelerinde, polimerizasyondan sonra oluşabilmektedir. Polimerizasyon büzülmesi kenar sızıntısına yol açabilir. Polimerizasyon büzülmesini azaltmak için; değişik kavite şekilleri, farklı yerleştirme teknikleri, indirek uygulamalar, ışık ucunu yüzeye dik açı ile ve mümkün olan en yakın mesafede tutmak ve 2 mm'den derin noktalar için diğer yöntemler (dual-cure gibi) önerilmektedir.<sup>[80]</sup> Dual-kür sistemleri UV serbest radikal yapılar ile UV katyonik veya termal yolla sertleşebilen yapıların bir arada kullanıldığı prosestir[81,82].

Genel olarak 250 ve 650 mW/cm<sup>2</sup> yoğunluklarındaki iki ayrı ışıkla polimerize edilen yapılarda, her iki polimerizasyon düzeyini de kabul edilebilir

bulunmuş ve en az 233 mW/cm<sup>2</sup>'lik bir ışık gücü yoğunluğunun, polimerizasyon için yeterli olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca, koyu tonlardaki reçinelerin ışığı absorbe ederek, açık tonlara göre daha zor polimerize oldukları da tespit edilmiştir[80].

#### **II.5.6. UV Işınlarıyla Sertleşen Kaplamaların Kullanım Alanları**

UV ışınlarıyla sertleşebilen yapılar otomotiv sektörü, inşaat sektörü, matbaa ve tıp gibi birçok alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıların; optik polimerler (polikarbonat gibi) şeffaf ve sert kaplamalar, kristal camların bulaşık makinelerinde çizilmelerine karşı dayanıklı ve dekoratif kaplamalar, paketlenme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer özelliklerdeki şeffaf kaplamalar, UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcılar, korozyon önleyici kaplamalar, yapısında iyonik iletken fonksiyonel gruplar içeren ince film membranlar, UV ile kuruyan mürekkepler, UV ile sertleşebilen diş dolgu malzemeleri, CD, DVD, golf topları, tenis raketleri, kar malzemeleri ve araçları gibi pek çok kullanım alanları vardır.

UV ile sertleşebilen vernikler, yüzeyi ve yüzeye yapılan baskıyı korumak ve parlaklık vermek amacıyla kullanılmaktadır. İlk UV uygulamalar ahşap mobilya sektöründe başlamış olup günümüzde de kullanımı devam etmektedir. UV ışınlarıyla sertleşebilen mat veya yüksek parlaklığa sahip verniklerin kullanımı yaygındır[63].

Organik polimerlerle inorganik malzemelerin (cam gibi) moleküler boyutta bir araya getirilmesiyle oluşan yeni malzemeye hibrit malzemeler denir. Özellikle kaplama endüstrisinde hibrit esaslı yapıların UV teknolojisi ile kullanımı yaygındır. Hibrid malzemeleri sertleştirme yöntemlerinden biri de UV ışınlarının kullanılmasıdır. Hibrid formülasyonu içerisine titanyum, zirkonyum, alüminyum gibi alkoksitlerin katılmasıyla farklı özelliklere sahip hibrit malzemeler elde edilebilir. Hibrid kaplamaların yapısına halojenler (yanmayı geciktirici ilaveler) katılarak spesifik özelliklerde kaplamalar elde edilir.

Pleksiglas ve polikarbonat gibi polimerik malzemeler, üstün optik özelliklere sahip olmalarına rağmen genellikle atmosferik ortamda bulunan tozların neden olduğu çizilme ve aşınmanın yanı sıra çeşitli temizlik malzemelerinin içerdiği kimyasallardan ve aşındırıcılardan da olumsuz etkilenmekte ve zaman içinde kendilerine özgü üstün optik özelliklerini kaybedebilmektedirler. Bu tür malzemelerin yüzeyi UV ışınlarıyla sertleşebilen sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak dış etkenlerden en az etkilenmeleri sağlanır. Bununla beraber golf topu,

tenis raketi, cd ambalajı, otomotiv farları, lensler, kasklar, vinil kaplamalar gibi farklı plastik malzemeler için uygulamaları vardır.[63]

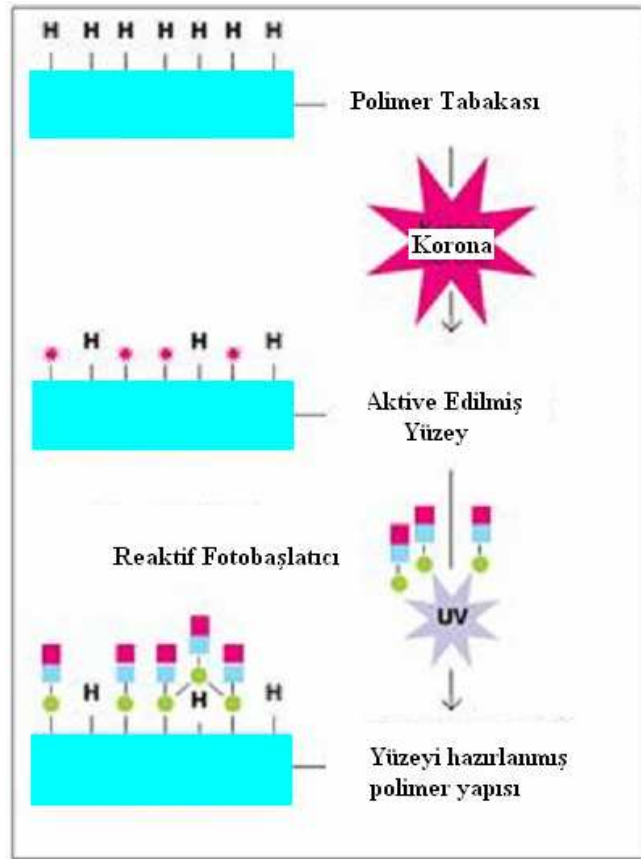
UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcı türleri havanın oksijeninden etkilenmezler. -60 ile +180 °C sıcaklık aralığında kullanılabilen yapıştırıcı çeşitleri vardır. Aynı zamanda yapıştırıcılar, titreşim ve darbelere karşı üstün özellikler sergilerler. Farklı yapıları (metal-polimer gibi) laminer (çok katlı) halde birleştirmek mümkündür. Emniyet camları bu yöntemle yapılmakta olup darbelere karşı oldukça dayanıklıdır[83,84]. Ayrıca farklı medikal uygulamalar için UV ışınlarıyla sertleşebilen bioyapıştırıcılar tıp alanında yaygın olarak kullanılmaktadır[85]. UV ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcılar cam, metaller (altın, paladyum, paslanmaz çelik), termoplastikler (PC, PMMA, PVC, ABS) gibi yapılarda opto-mekanik ve opto-elektronik endüstrisinde, paslanmaz çelik-alüminyum gibi farklı metal yapılarında, elektronik ve mikro elektronik endüstrisinde (kimyasallara ve sıcaklığa direncin önemli olduğu, sararmanın istenmediği durumlarda), ana yapının uzun süre steril kalması istenen medikal alanlardaki uygulamaları yaygındır[86].

Otomotiv endüstrisinde UV teknolojisi ile yapılan kaplamalar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplamanın üstün fiziksel özellikler göstermesi, tüm karmaşık şekilli parçalar için uygulanabilirliği, en az enerji ile kaplamanın yapılması otomotiv sektöründe tercih edilmesine sebep olmuştur. Bugün otomotiv sektöründe robotik UV kaplama uygulamaları ile kompleks ve büyük parçalara UV robotik kaplama yapılması oldukça yaygındır[87,88]. Şekil II.35'te otomotiv endüstrisinde UV ışınlarıyla sertleşebilen robotik uygulama gösterilmiştir.



**Şekil II.35** Otomotiv Endüstrisinde UV Işınlarıyla Sertleşebilen Robotik Kaplama Uygulaması

UV teknolojisi baskı işlemlerinde büyük bir esneklik ve kolaylık sağlayarak, baskı yüzeyine mükemmel tutunma sağlayarak en üst seviyede baskı kalitesinin alınmasını sağlamaktadır[89]. Solvent bazlı mürekkepler, hem yapısındaki uçucu organik maddelerden dolayı hem de her malzeme için uygulanamadığından dolayı tercih edilmemektedir. Sistemden çıkan uçucu organik maddeler, insan sağlığı ve güvenliği için risk taşımaktadır. UV mürekkepler en çok malzeme çeşitleri üzerine baskı yapılmasına olanak sağlayan mürekkep sistemidir. Flekso, litografik, elek ve kitap baskıları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kağıt, vinil, kumaş ve ince plastik gibi esnek yüzeylere; köpük panolar, sert plastikler gibi genelden metal, cam, tahta ve diğer malzemeler gibi özele yayılan sert materyaller üzerine doğrudan baskı yapmak için uygundur[90]. Şekil II.36’te polimer tabakasının yüzeyinin hazırlanarak kaplamanın gerçekleşmesi gösterilmiştir.



**Şekil II.36** Polimer Tabakasının Yüzeyinin Hazırlanması ve Aktive Edilen Yüzeye UV Işınları Yardımıyla Kaplamanın Gerçekleşmesi

Matbaa sektöründe UV mürekkep ve lakları, kazıkazan ve diğer piyango biletleri, başlıklı kağıt veya fatura gibi birbirine iliştirilmiş basılı formlar, kredi ve

üyelik kartları, plastik ciltler, tebrik kartları, kartpostallar, oyuncaklar, sanat baskılarının taklitleri, takvim, broşür ve magazinsel yayınlar başta olmak üzere özel baskı ürünleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Yüzeydeki lak, hem baskı tabakasını korur hem de parlaklık verir. UV sertleşmeli tabakalarla çok yüksek bir parlaklık sağlanır, öyle ki bir kaplamadan söz edilebilir. Bilinen diğer laklara karşın UV sertleşmeli laklarla aşınmaya karşı dayanımı iyi, sert, yüksek parlaklıkta bir yüzey elde edilir. Maliyeti diğer laklarla hemen hemen aynı olup bazı durumlarda UV sertleşmeli laklar astarlama yerine kullanılmayabilir. UV sertleşmeli laklar, baskı ve lak tekniğinin hemen hemen her alanında kullanılabilir. Parlaklık oluşumu tabaka kalınlığına bağlı olup en uygun parlaklık 3–4 g/m<sup>2</sup> lak miktarı ile ulaşılır. Düşük viskoziteli lakların parlaklıkları daha yüksektir[91].

UV mürekkepler optimal dayanım özelliklerini kısa süre içerisinde kazanabilmektedir. Su ve kimyasal maddelere karşı mükemmel derecede dayanım özelliğine sahiptir; mürekkep, buhar sterilizasyonundan etkilenmez ve alkali asitler, yağ, gres ve solventlere karşı dayanımı oldukça iyidir. Isı dayanımı, baskıda kullanılan mürekkebin miktarına ve sertleşme mekanizmasına bağlı olarak 2 bar basınç altında 1 saniye süreyle 200–400 °C sıcaklığa dayanabilmektedir[92].

Uygulamanın hızlı gerçekleştirilmesi ve uygulamadaki enerji tüketiminin az olması nedeniyle özellikle gıda ürünlerinin ambalajlamasında kullanılan metalik kutuların kaplanmasında, motorlar, transformatörler, jeneratörlerde kullanılan kablolar ve diğer aksamların kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

UV ile sertleştirilen kaplamalar ile optik fiberlerin mikro düzeydeki çatlamları engellenmektedir. Fiberlerde iki çeşit kaplama kullanılmaktadır. Esnek iç kaplama polyester ve akrilik esaslı olup fiberleri kırılmaktan korur. Üretan oligomerler ve triakrilatlar fiberin sert dış kaplaması olup sürtünme ve atmosferik şartlara karşı dayanımını arttırmaları[79].

UV ile sertleşebilen polimerler, diş dolgu malzemesi olarak da sıklıkla kullanılmaktadır. Dolgu olarak hazırlanan fotopolimerin uygun bir biyoyapıştırıcı kullanılarak dişe yapıştırılmasıyla (yapıştırıcının çapraz bağlanmasıyla) tatbik edilir. Kompozit reçinenin çekme oranını azaltmak için içerisine silika dolgular ilave edilir[93].

Günümüzün restoratif diş hekimliğinde, UV polimerize edilen çeşitli restoratif materyaller üretilmiştir. Işıkla sertleşen materyallerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve daha iyi polimerize edilmeleri açısından bazı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte çeşitli ışık cihazlarının, kullanılan ışık tipine veya cihazların hatalı kullanımına bağlı olarak cilt kanseri, lensin hasar görmesi gibi zararlı etkileri de bulunabilmektedir. Ayrıca bakım ve kontrolleri düzenli olarak yapılmayan ışık cihazlarındaki ışık gücü yoğunluğu azaldığında restoratif materyallerin polimerizasyonları da yeterli düzeyde sağlanamamaktadır. Dolgu kompoziti içerisinde 400–500 nm dalga boyu civarındaki ışıkla aktive olan yapılar vardır. Polimerizasyonun başlatılması hekimin elinde olup daha düzgün ve renk seçenekleri çok olan aşınmaya karşı dirençli bir yüzey elde edilir. Saniyeler içinde polimerizasyon tamamlanır. Polimerize edilen kompozitin ideal kalınlığı 2 mm civarında olması gerekmektedir. Son yıllarda ışığın ulaşamadığı bölgelerde de sertleşme reaksiyonunun devam etmesini sağlayan, yapıda serbest radikallerin kalmasını engelleyen yapılar ilave edilmiştir. Bu durum, üçlü sertleşme (tri-cure) veya karanlıkta sertleşme (dark cure) özelliği olarak adlandırılır[94].

UV ile sertleşebilen metal-polimer nanokompozit filmler ile hafif, yüksek dayanım ve ısı direncine sahip, koku ve hava geçirmeyen, uzun süre tazeliğin korunduğu akıllı gıda ambalajları geliştirilmiştir. Nano malzeme ile yapılandırılmış polimerler UV ile sertleştirildiğinde çok güçlü ve dayanıklı filmler elde edilmektedir. Bu tür mekanizma ile oksijen absorplayici antimikrobiyel filmler, gaz geçirgenliği olan filmler, ambalajın içindeki kirli havayı dışarı atabilen filmler, kir ve bakteri tutmayan filmler gibi UV ile sertleşebilen metal-polimer nanokompozit filmler geliştirilmiştir. Nanoteknolojik bariyer kaplamalar ya da akıllı ambalajlar olarak da adlandırılan bu sistemde, film içinde disperse edilen nano parçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer tabakası oluştururlar. Bununla beraber bu nano yapılar malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar[95].

Gıda sektöründe UV sistemleri bakterileri inaktive ederek dezenfeksiyon amaçlı kullanımı da oldukça yaygındır. Bu sistemlerde bir bakteri hücresi UV ışığına maruz kaldığında; UV ışınları hücre duvarından nüfuz eder, UV ışınlarının yüksek enerjili fotonları hücre proteinleri ve DNA tarafından absorblanır. UV ışınları protein yapısına zarar vererek metabolik bozulmaya neden olur. Bakterinin DNA'sının

kimyasal yapısı değiştiğinden üreme kabiliyetini yitirir. Bakteri hücresi metabolik faaliyetlerini gerçekleştiremediğinden ve üreyemediğinden dolayı hastalığa veya gıda bozulmasına sebep olamaz. Bu işlem sonucunda canlı organizma kalmaz, çevre kirliliğine neden olmayıp toksik yan ürün oluşturmaz. Doğal kaynak içme suları, havuzlar, binalar ve fabrika hava kanalları gibi uygulama alanları vardır[95]. Tablo II.9’de 25,4 mikron kuru film kalınlığına sahip, 2300 m<sup>2</sup>/saat ve yılda 4000 saat çalışma şartlarındaki baskı üstü şeffaf vernik üretim sisteminin yatırım maliyeti verilmiştir.

**Tablo II.9** Baskı Üstü Şeffaf Vernik Üretim Sisteminin Yatırım Maliyeti[96]

|                                                             | UV | Termal | EB  |
|-------------------------------------------------------------|----|--------|-----|
| Ekipman Maliyeti                                            | 52 | 70     | 300 |
| Sistemin kurulması için gerekli maliyet ( ekipmanın % 25’i) | 13 | 17,5   | 75  |
| Ek bina için arazi maliyeti                                 | -- | 8,64   | --  |
| Toplam Yatırım Maliyeti - USD(*1000)                        | 65 | 96     | 375 |

#### II.5.7. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Avantajları

- Yapısında uçucu organik solvent içermemesinden ve düşük enerji gereksiniminden dolayı kaplama, mürekkep ve yapıştırıcı üretiminde çevresel ve ekonomik avantajlar sağlamaktadır[97].
- UV işınlarıyla sertleşebilen kaplamalarda, sertleşme radikal mekanizma üzerinden ilerlediğinden polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlara ulaşırlar. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitededir (proses oranı yaklaşık 2m/sn) [98]
- Elde edilen filmler yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip oldukları için fiziksel ve kimyasal dirençleri oldukça yüksektir.
- Sertleşme işlemi kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplama kalınlığında değişiklik olmaz.
- Kâğıt, plastik ve ahşap gibi birçok malzemeler ısıya karşı aşırı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmaktadırlar. Klasik sitemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun

kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV tekniği ise ısıya duyarlı yapılarda rahatlıkla kullanılmaktadır[99].

- Düşük sıcaklıkta çalışılmaktadır. Oda sıcaklığında rahatlıkla uygulanabilir.
- Sisteme ait basit donanımlar vardır, bakımı ve kullanımı da kolaydır.
- Kaplama sertleştikten sonra ek bir işlem gerektirmez, toplam yatırım ve üretim maliyetleri düşüktür.
- Baskı ve kaplama sırasında kuruma için beklenen zaman ortadan kalkmıştır. Materyalin her iki yüzüne çok hızlı bir şekilde baskı yapılabilir. Baskıdan sonra lakta renk farklılıkları ve akma olmaz.
- Kontrast nedeniyle ortaya çıkan karışıklıkların meydana gelmemesiyle daha yoğun renkler ve baskı malzemesi elde edilir.
- Klasik kaplama sistemlerinde polimerik film oluşturucular, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde ise oluşan film, 170–180 °C gibi sıcaklıkta 20–30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla olan dayanıklı kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte harcanan enerjinin büyük bir kısmı çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçalara ve havaya gereksiz ısı verilmektedir. Oysaki UV sisteminde böyle bir sorun olmayıp enerji tüketimi düşük seviyelerdedir[96].
- Yanmayı geciktirici yapılar gibi farklı ilavelerle çok değişik yapılarda kaplamalar elde edilebilme imkânı vardır.
- UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar ışık görmemek şartı ile depolamada veya uygulama cihazlarında uzun süre raf ömrü vardır.

#### **II.5.8. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamaların Sorunları**

- Bazı pigmentlerin UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorblaması veya yansıtması pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçlüklerle neden olmaktadır. Bu tip filmlerin hazırlanmasında filmlerin yüzeylerinin kurumasına karşılık UV ışınlarının derine inememesi nedeni ile iç kısımlarda yeterli kuruma olmamaktadır[99,100].

- İstenilen viskoziteyi sağlamakta çeşitli sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu da kaplamanın özelliklerini etkileyebilir[101].
- Bu sistemde kullanılan akrilat esaslı monomerler zehirleyici etkiye sahiptir[100].
- Pigment içeren sistemlerde pigmentlerin UV ışınlarını absorblamaları nedeniyle filmlerin sertleşmesi gecikmektedir.
- Özellikle metalik yüzeylerde yayılma-ıslatma özelliği zayıftır[102].
- Gözenekli yüzeylerde uygulama için uygun değildir. Monomerler ve diğer katkı maddeleri yüzeye çıkarak sistem kimyasını bozarlar ve sertleşmeyen film oluştururlar[79].
- Sistemin viskozitesini ayarlama güçlüğü vardır.

### **II.5.9. UV Kaplamaların Geleceği**

Çevreye ve insan sağlığına dayalı teknoloji alanlarından biri de UV ışınları ile sertleşebilen kaplama teknolojisidir. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplama yöntemleri toz kaplama tekniğinde de kullanılmaktadır. Bu yöntem ile uçucu organik bileşikler (VOC) emisyonu ortadan kalkarken çözücü kullanımı da ortadan kalkmakta, ayrıca çok kısa sürede ve çok küçük alanlarda yüksek kapasite ile üretim yapmak mümkün olmaktadır. Diğer yandan VOC emisyonunun olmadığı “dual curing” adı verilen ve aynı reaksiyon mekanizması ile yürüyen reaksiyon, iki farklı enerjinin kullanıldığı (UV ve IR) yöntemlerde kullanılmaktadır. Toz haldeki malzemenin yüzeye yayılması için IR (infrared) enerji kaynağı kullanılırken, polimerizasyonu gerçekleştirmek için de UV enerji kaynağı kullanılmaktadır. Bu yöntemde özellikle toz teknolojisinde uygulanmakta olan fırınlama sistemi yerine UV kullanılacağı için enerji tüketimi de en aza inecektir. Bu yöntemle % 20-25’lik bir termal enerji kazancının olduğu bilinmektedir. Ayrıca “corona” ve “tribo-gun” uygulamalarıyla özellikle plastik ve kağıt gibi hassas yüzeylerde uygulama avantajları yanında köşeli ve şekilli yüzeylerde uygulama kolaylıkları sağladığı için bu teknoloji büyük önem kazanmıştır. Son yıllarda toz UV kaplama tekniğinin ticari olarak uygulama alanlarının artışı ve hızla yayıldığı görülmektedir[63,96,102].

İki ayrı mekanizmayı kullanan ve literatürde hibrid kür (hybrid cure / dual cure) olarak isimlendirilen iki farklı fotobaşlatıcı (katyonik-radikal gibi) veya fotobaşlatıcılı sistemle beraber termal mekanizmanın beraber kullanılması yoluyla

değişik uygulamalar yapılmaktadır. UV ile sertleşebilir su bazlı malzemelerin kullanımı artmış, bu arada katyonik mekanizmalar geliştirilmiştir[81,96].

Kaplama formülasyonlarında bariyer özellikleri, korozyon ve atmosfer direnci geliştirilmiş ve yapılarında izosiyanat içermeyen epoksi silan hibrid uygulamaları önem kazanmıştır[103].

Geleceğin baskı teknolojisi UV üzerine olması beklenmektedir. Matbaa sektöründe solvent bazlı mürekkepler yerine UV mürekkepler giderek yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bugün flekso baskı makinelerinde UV teknolojisiyle 10 renk baskı yapılabilmektedir. UV teknolojisi ile baskıda kalite yükseltmekte olup makinenin boşa bekleme süresi, temizlenme süresi kısadır. Daha az mürekkep kullanılarak yüksek oranda baskı kalitesi elde edilmesi, üretim ortamının kirliliğinin azaltılması ve hijyenin gelişmesi söz konusudur. UV kurutmalı mürekkep kullanılan makine istenildiği zaman durduruluyor, çünkü mürekkebin kuruması gibi bir problem söz konusu değildir. UV makinede baskıya bir hafta ara verildikten sonra bile herhangi bir zorluk olmadan yeniden baskıya geçilebiliyor[92].

Yapılan araştırmalar 2005 yılındaki UV teknoloji ile solvent bazlı kaplama teknolojisinin pazar payları birbirine neredeyse eşit olduğunu göstermiştir[104].

Nanoteknoloji ile hazırlanan ambalaj filmler 2004 yılında 7,1 milyar dolar olan satış cirosunun 2009 yılında 13,5 milyar dolara ulaşması beklenmektedir. Bu yeni teknoloji koku ve hava geçirmeyen ve uzun süre tazeliğin korunduğu gıda ambalajlarının gelişimini sağlamıştır. Daha hafif, güçlü ve tekrar kullanılabilen akıllı ambalajların önümüzdeki 20 yıl içerisinde şişe ve metal ambalaj sektörünün yerini alması beklenmektedir[95].

## **II.6. FLOR İÇEREN KAPLAMALAR**

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

Florokarbonlu yapılar genel olarak iki kategoridedir: Ana zincir yapısında sadece C-F bağına sahip olan (PTFE, FEP gibi) floropolimerler ile yapısında flor ve

klor veya hidrojen gibi diğer atomlar bulunduran (PVF gibi) floro kimyasallar olup daha az C-F bağı içerirler[105]. Polimer içerisine flor gruplarının bağlanması polimer yan zincirlerine flor bağlanması, polimer son gruplarının florlanmış türevleri ile modifikasyonu ve ana zincir içerisinde florlanmış birimlerin birleştirilmesi gibi değişik metotlar kullanılarak yapılır[106].

Kaplama uygulamalarında flor içeren monomer ve oligomerlerin kullanımı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Florun yapıya sağladığı hidrofobluk, atmosfer direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüzeyde kir-su tutmama, çok iyi derecede kimyasal ve termal kararlılık, düşük refraktif indeksi, düşük dielektrik sabiti gibi karakteristik özelliklerden dolayı kaplamalar oldukça caziptir[107].

Kaplama sektöründe florlu yapıların kullanılmasındaki amaç kaplamanın aşınma direncini arttırmak, mekanik özellikleri iyileştirmek, teflon etkisi yaparak yapışmayı önlemek, yüzeyin kolayca temizlenebilmesini sağlamak gibi özellikler kazandırmaktır. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda formülasyondaki florlu monomer içeriği (w/w) ağırlıkça % 1'den daha azdır[108].

Yüzeyler florlu yapılarla kaplandığında hidrofobik olmakta ve ıslanmaya direnç göstermektedir. Kolay ve mükemmel şekilde temizlenebilmekte hatta birçok uygulamada yüzeyler kendi kendini temizlemektedir. Floropolimer kaplamalar cam, cam fiber kompozitler, bazı kauçuklar, plastikler, ahşap ve kağıt gibi metalik olmayan yüzeylere uygulanabildiği gibi çelik, alüminyum, paslanmaz alaşımlar, pirinç ve magnezyum üzerine de uygulanabilmektedir. Mürekkep ve film gibi uygulamalar da yaygın olarak kullanılmaktadır. Optimum yapışma, kaplamanın uygulandığı malzeme yüzeyinin pürüzlülüğüne bağlı olmaktadır[109].

### **II.6.1. Flor İçeren Kaplamaların Kullanım Alanları**

Florlu kaplamaların başlıca kullanım alanları; rulmanlar, yalıtım bantları, contalar, pompalar, pişirmede yapışmayan yüzey kaplamaları (tepsi, tava, tencere gibi mutfak eşyası yapımında), jeneratör ve transformatörlerde, yalıtım amacıyla elektrik malzemelerinde ve bazı parçaların dökümünde, özellikle havacılık, otomotiv endüstrisi ve medikal sektördeki özel uygulamalarda, basınç ve buhara maruz kalan metal yüzeylerin korozyona karşı uygulamalarında, kablo ve tel kaplamalarında, yapışmayan yüzey uygulamalarında, korozyon direncinin istendiği ekipmanlarda, yüksek aşınma ve darbe direnci gerektiren ekipmanlarda, fast-food restoranlar,

büsküvi fabrikaları gibi yoğun sirkülasyonun olduğu sektörlerde, hızlı pişirme önemli olduğu kadar, yapışmayan ve kolay temizlenebilen kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber optik fiberlerin kaplanması, baskı devre elemanları gibi yüksek teknolojik alanlarda çeşitli uygulamaları da vardır[110,111].

## **II.7. KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

### **II.7.1. Kaplama Öncesi Yüzeye Uygulanan Korona İşlemi**

Genel olarak plastikler kimyasal olarak inert, düşük yüzey gerilimi ve gözeneksiz yüzeylere sahip olduklarından kaplama, baskı, yapıştırma gibi yüzey işlemlerinde iyi sonuç vermezler. Bazı plastik olmayan malzemeler de dahil bütün plastik malzemelerin yüzeyleri farklı işlemlerle bağlanabilme özellikleri geliştirilir. Birçok yüzey işlemi arasında korona teknolojisi hızlı ve güvenilir bir proses olup özellikle kaplama sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır[112] .

Kaplama teknolojisinde kaplama kalitesini kaplama yapılacak malzeme ve bu iş için kullanılacak kaplama arasındaki ilişki belirler. Kaplama şartlarını etkileyen en önemli öğelerden biri de yüzey gerilimidir. Yüzey gerilimi sıvı moleküllerini bir arada tutan kuvvete denir. Kaplama malzemesinin kaplanacak materyale tutunabilmesi için materyalin yüzey geriliminin kaplama malzemesinin yüzey geriliminden büyük olması gereklidir[113].

Bir sıvının yüzey gerilimi; sıvının yüzeyine yakın ya da yüzeyindeki moleküler kuvvetlerinin hareketinden ortaya çıkar. Eğer bu gerilim materyalin yüzey enerjisinden büyükse reçine uygulanan yüzey üzerinde yayılmak yerine yüzeyde damlacık oluşturur. Kaplama sırasında iyi adezyon (tutunma) sağlanması için materyal yüzey enerjisinin mürekkebin yüzey enerjisinden en az 10 dyne/cm büyük olması beklenir. Bu fark reçinenin yüzeyi iyi bir şekilde ıslatabilmesi için gereklidir[114]. Tablo II.10'de bazı malzemelerin yüzey gerilim değerleri verilmiştir.

Kaplama esnasında etkili bir adezyon sağlayabilmek için reçinenin yüzey gerilimi bir takım katkılarla düşürülür. Aynı şekilde polimer yapılarda bazı yüzey işlemleriyle yüzey gerilimleri yükseltilir. Böylece 10 dyne/cm'lik fark sağlanmaya çalışılır[115].

**Tablo II.10** Bazı Malzemelerin Yüzey Gerilimi[112]

| Malzeme      | Yüzey Gerilimi, dyne/cm |
|--------------|-------------------------|
| Su           | 73                      |
| Alüminyum    | 40                      |
| Çelik        | 50                      |
| Toluen       | 29                      |
| İzopropanol  | 22                      |
| Polipropilen | 29 – 31                 |
| Polietilen   | 30 – 31                 |
| Polistiren   | 38                      |
| ABS          | 35 – 42                 |
| Poliamid     | < 36                    |
| PMMA         | < 36                    |
| Epoksi       | < 36                    |
| Polyester    | 41 – 44                 |
| PVC          | 33 – 38                 |
| PTFE         | 19 – 20                 |
| PET          | 41 – 44                 |
| Polikarbonat | 46                      |
| Poliimid     | 40                      |
| Naylon       | 33 – 46                 |
| Silikon      | 24                      |

Korona, kaplama maddelerinin sentetik ve metal yüzeylere tutunmasını sağlamak amacıyla yüzeye elektron bombardımanı uygulama prensibine dayanır. Baskı yada kaplama öncesinde yüzeye korona uygulanarak yüzey gerilimi ayarlanır, yüzey kaplama yapılabilir hale getirilir. Özellikle polimerik yapılarda, alüminyum folyo, kağıt, serigrafi baskı ve laminasyon kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzey işlemiyle baskı yapılacak, lamine edilecek veya kaplanacak tabakalar arasında yapışabilirlik, ıslanabilirlik ve baskılanabilirlik kabiliyeti artar. Bu da işçilik kalitesinin ve proses hızının artmasına sebep olur[116].

### II.7.2. Korona prensibi

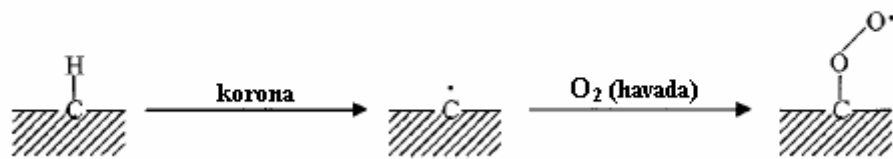
Korona işleminde yüzey yüksek voltaja maruz bırakılmış olan sabit elektrotun altındaki rulo üzerinden geçer ve arada oluşan elektrik alan etkisi ile elektron bombardımanına maruz kalır. Korona ekipmanı bir adet yüksek frekans jeneratörü, yüksek voltaj kaynağı, sabit elektrot ve yalıtkan rulodan oluşur. İşlem sırasında film ile elektrot arasındaki hava boşluğunda bulunan oksijen atomları yüksek voltaj altında aktifleşir. Uyarılan bu oksijenler polar fonksiyonel grupların oluşmasına yol açar. Oluşan bu gruplar film yüzeyine yapışarak film yüzeyini polarize ederler. Böylece film yüzeyine elektriksel bir işlem uygulanarak yüzeye kaplama tutabilme özelliği kazandırılmış olur[117].

Korona işleminin başarılı bir şekilde yapılabilmesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

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

Levhanın tek tarafı veya iki tarafı tek geçişte işlem yapılabilir. Elektrot iletken veya iletken olmayan malzemelerden yapılabilir. İyonların kinetik enerjisine bağlı olarak 10 mm derinliğe kadar yüzey içerisine girer. Bu iyonlar, yüzey malzemesinin polimer zincirine etki ederek korona prosesinin yan ürünleri olan peroksit, keton, karboksil ve oksijen bileşiklerini oluştururlar. Günümüzde hem iki boyutlu hem de üç boyutlu korona ekipmanları kullanılmaktadır[113].

Şekil II.37’de ise korona işleminin mekanizması ve şekil II.38’de korona işleminin yapıldığı cihaz görülmektedir.



Şekil II.37 Korona İşlemi Mekanizması



**Şekil II.38** Korona Cihazı

### **II.7.3. Kaplanmış Yüzeylerde Yapılan Testler**

#### **Sarkaç Sertliği (Pendulum Hardness)**

Kaplanmış yüzeyler için yapılan temel testlerden biri sertlik testidir. Sert filmler yüksek çekme dayanımı ve yırtılma direnci gösterdiğinden koruyucu kaplamalarda film sertliği önemli bir kriterdir.

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

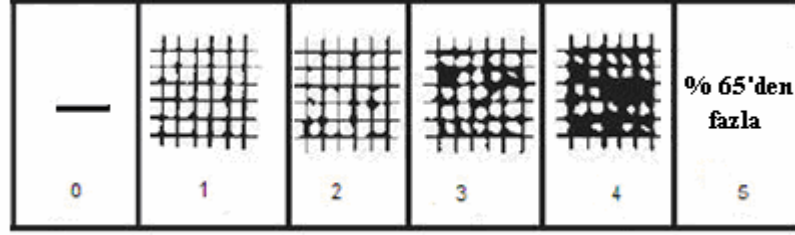
#### **Bant Yapışma Testi (Tape Adhesion Test)**

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.

Bant yapışma testi, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine (çapraz kesme cihazı) cross-cut aracılığıyla birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak bantın belirli açıda ve hızda çekilmesi ile yapılır ve yapışma özelliği, yüzeyden kopan film karecikleri sayısı ile belirlenir (Şekil II.39).



**Şekil II.39** Çapraz Kesilmiş Kaplamalarda (Cross-Cut) Yapışma Dereceleri

Yapışma dereceleri aşağıda verilmiştir.

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

#### **Kalem Serliği (Pencil Hardness)**

Kalem sertliği, kaplama yüzeyinin kurşun kalemle çizilmesiyle yüzeyde oluşan gerilmeye bağlı olarak yüzey sertliğini ifade eden basit ve çabuk bir yöntemdir. Farklı sertlikteki kurşun kalemler, kaplanmış yüzeyin üzerinde 45°'lik bir açıyla hareket ettirilir. Yüzeye uygulanan güç sabit olup 7,7 Newton'dur. Yüzeye zarar veren en yumuşak şertlikteki kalemin derecesi, o kaplamanın sertliğini verir. Kalemler 1 H'dan 6H'a kadar farklı sertlikte dirler.

#### **Metil Etil Keton Ovma Testi (MEK Rubbing)**

MEK testi, kaplamanın kuruma derecesini (curing degree) ve solvente karşı dayanımını belirlemek için kullanılır. Test, ASTM D-4752 standardına göre yapılır.

Test, kaplanmış yüzeyin MEK ile nemlendirilmiş standart bir bez parçası ile kaplamada aşınmanın başladığı yere kadar ovulması esasına dayanır[118].

### **Taber Aşınma Testi**

Aşınma, sürtünen yüzeylerde malzeme kaybı olarak tanımlanır. Aşınma miktarı malzemenin türüne, sürtünen yüzeylerin biçimine, sürtünme koşullarına ve çevrenin kimyasal etkilerine bağlıdır. Büyük ekonomik kayıplara neden olduğundan dolayı üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Genellikle plastiklerde malzeme kaybına neden olan dört tür aşınma vardır:

1. *Yapışma (adhezyon) aşınması*: Yükün etkisi altında pürüzlü yüzeylerden oluşan temas alanında çok büyük basınçlar meydana gelmekte ve bazı temas alanlarında mikroskobik seviyede kaynak bağları oluşmaktadır. İzafi hareket sırasında bu bağlar kopar. Bağların kopması için gereken kuvvet, sürtünme kuvvetini temsil eder; bağların kopmasında meydana gelen malzeme kaybı ise yapışma aşınmasını oluşturur. Adhezyon aşınma en yaygın aşınma çeşididir.

2. *Aşındırıcı ile aşınma (abrazyon aşınması)*: Yüzeyler arasına dışarıdan giren toz, talaş vb. gibi sert parçacıkların etkisi altında meydana gelen aşınma çeşididir.

3. *Korozyon aşınması*: Çevrede bulunan bazı maddelerle kimyasal reaksiyon sonucu meydana gelen aşınma çeşididir.

4. *Yorulma aşınması*: Temas yüzeylerinin yorulması sonucu oluşan aşınmadır[119].

Ahşap, kauçuk, kağıt, tekstil ürünleri ve kaplama malzemeleri için özel aşındırıcı diskler kullanılır. Bu amaçla geliştirilen Taber aşınma makinesinde yatay bir tabla üzerinde deney numunesi sabitlenir. Malzeme türüne göre seçilen bir çift aşındırıcı disk, numune üzerine belirli bir yükü bastırılır. Bir çift diskin bir düşey eksen etrafından yatay tabla üzerinde döndürülmesiyle numunelerde belirli bir süre sonunda meydana gelen ağırlık azalması ölçülür.

### **Kirlenme Testi**

Kaplanmış levhaların üzerine pipetle çay ve kahve damlatılarak 24 saat temas ettirilir. Bu süre sonunda yüzeyler su ile temizlenir ve yüzeydeki renk bozuklukları veya görünüşlerindeki değişimler izlenir[120].

Kirlenme testi için kaplamanın etkilenme dereceleri aşağıda verilmiştir.

1 = Koyu kahve renkli kirlenme var.

2 = Açık kahve renkli kirlenme var.

3 = Yüzeyde absorbe edilmiş, sarı renkli kirlenme var.

4 = Beyazlaşmış çerçeve oluşmuş.

5 = Silik çerçeve oluşmuş.

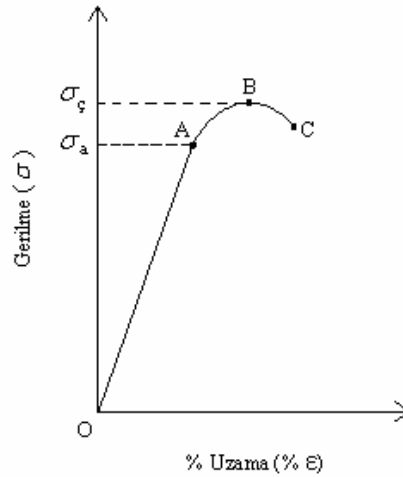
6 = Kaplama hiç etkilenmemiş.

#### II.7.4. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

##### Çekme Deneyi (Gerilme-Şekil Değiştirme Testi)

Kaplama formülasyonlarından hazırlana serbest filmin mekanik özelliklerini tespit etmek için en çok kullanılan testlerden biri çekme deneyidir ve "gerilme-şekil değiştirme testi" olarak da adlandırılır. Çekme deneyi, kaplamanın dayanım ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Bu test, standart boyutlarda hazırlanan serbest film örneklerine uygulanmaktadır.

Çekme deneyi; standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin aynı ekseninde, belirli bir hızla ve sabit bir sıcaklıkta numuneye dik olarak uygulanan bir kuvvet ile numunenin kopuncaya kadar çekilmesi esasına dayanır. Sıcaklık ve numuneyi çekme hızı, test sonuçlarını etkileyen en önemli faktörlerdir[121].



Şekil II.40 Gerilme - % Uzama Grafiği

## **BÖLÜM III**

### **DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

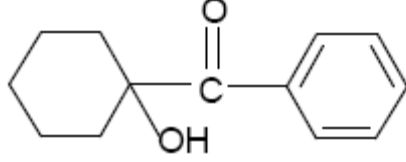
#### **III.1. KULLANILAN MALZEMELER**

##### **ABS ve PMMA Levhalar**

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonları, sergileyecekleri performansı belirlemek amacıyla ABS ve PMMA levhalar üzerine kaplandı. Bu amaçla Birleşik Akrilik Sanayii'nden temin edilen 2 mm kalınlığındaki PMMA ve Aksoy Plastik'ten temin edilen ABS levhalar 70 mm x 100 mm boyutlarında kesildi. Ayrıca ABS ve PMMA levhalardan aşınma testi için 11 mm çapında numuneler de kesilmiştir. Kullanım öncesi oluşabilecek herhangi bir aşınmanın olmaması için ABS ve PMMA levhalar üretici firma tarafından geçici olarak koruyucu polyester film ile kaplanmıştır.

### III.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

#### **Irgacure 184 (1-Hidroksi-sikloheksil-fenil-keon, Radikalik Fotobaşlatıcı)**



Ciba Specialty Chemicals firmasından tedarik edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü :  $C_{13}H_{16}O_2$

Molekül ağırlığı : 204 g/mol

Erime noktası : 45-49 °C

#### **Perforoalkol (Fluorolink E)**

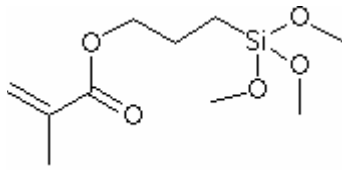
Solvay Solexis firmasından tedarik edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 1000

Özgöl ağırlığı : 1,73 g/mol

Flor içeriğı : % 58

#### **Metakrioiloksipropil trimetoksisilan (MEMO)**



Aldrich firmasından satın alındı. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü :  $C_{10}H_{20}O_5Si$

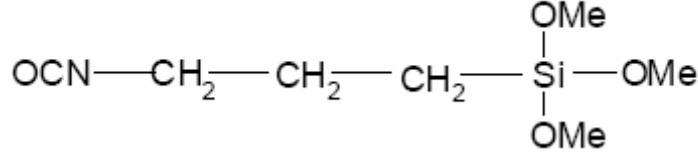
Moleküler ağırlığı : 205,3 g/mol

Özgöl ağırlığı : 1.08 g/ml

#### **Doymamış akrilik reçine (alifatik epoksi akrilat, Laromer 8765)**

BASF'nin Türkiye distribütöründen tedarik edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

**3-İzosiyano propil trimetoksisilan (ICPTMS-% 99, GF 40)**



Wacker firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı : 205 g/mol

Kaynama noktası : 210 °C

Özgül ağırlığı : 1,08 g/mol

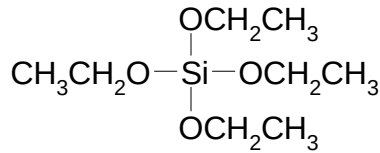
**Epoksi akrilat (621 A80, Bisfenol A epoksi akrilat)**

EMA Grup firmasından tedarik edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

**Diakrilat (EM 223, Tripropilen glikol diakrilat)**

EMA Grup firmasından tedarik edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

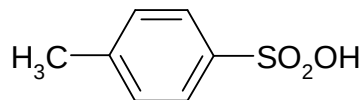
**Tetraetoksisilan (TEOS)**



Wacker firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı : 208 g/mol

**Paratoluen sülfonik asit (PTSA)**



Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü : C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S.H<sub>2</sub>O

Molekül ağırlığı : 190.22 g/mol

Yoğunluğu : 0.975 g/ml

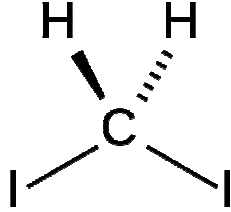
Safılığı : % 98

### **Dibütiltin Dilaurat (DBTDL, T12 Katalizör)**

Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı : 632 g/mol Kaynama noktası : 227 °C

### **Di-iyoda metan (DIM)**



Kapalı formülü :  $\text{CH}_2\text{I}_2$  Molekül ağırlığı : 267,84 g/mol

Erime noktası : 6 °C Kaynama noktası: 181 °C

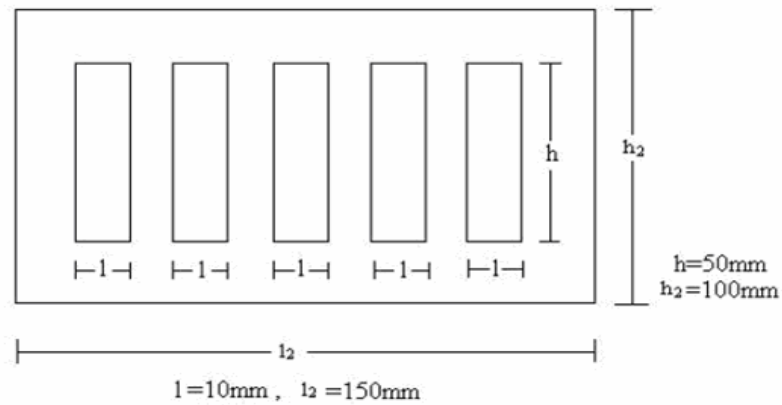
Aldrich firmasından satın alındı. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

### **Kullanılan Çözücüler**

Deneyisel çalışmaların çeşitli aşamalarında değişik amaçlar için MEK (metil etil keton), metanol, etanol, aseton gibi çözücüler herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

### **Cam Kalıp**

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



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

### **III.3. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER**

#### **FT-IR Spektrofotometre Cihazı**

Shimadzu marka 8300 model FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

#### **Yaş Film Uygulama Aparatı (Aplikatörler)**

Hazırlanan kaplama formülasyonlarını ABS ve PMMA levhalar üzerine istenilen kalınlıkta ve homojen olarak uygulayabilmek amacıyla aplikatör kullanıldı. Sol-jel kaplamaların ABS ve PMMA levha yüzeyine yayılmasında 30 $\mu$ 'luk aplikatör kullanıldı.

#### **UV Lambası**

Kuvarz cam, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış Osram firmasına ait 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı ( $\lambda_{\max}$ :360 nm).

#### **Laboratuar Tipi UV Kurutma Makinası**

ABS ve PMMA levhalar üzerine uygulanan kaplama formülasyonlarının sertleştirilmesi, EMA Endüstriyel Makine Sanayii ve Ticaret Limited Şirketi'nde yapılan laboratuar tipi UV kurutma makinesi ile gerçekleştirildi.

Makinenin özellikleri:

*UV Lambası:* 120 W/cm gücünde,  $\lambda_{\max}$ :365 nm (320–390 nm) dalga boyunda orta basınçlı civa ark lambası

*Reflektör:* Özel dizayn edilmiş parabolik alüminyum reflektör.

*Kontrol Paneli:* Lamba saat-metre, güç arttırıcı, kontrol butonları ve konveyör hız ayarlayıcı

*Lamba Gücü:* 3,24 kw

*Giriş Voltajı:* 3 faz, 380 Volt, 50 Hz

*Soğutma:* Havayla

#### **Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)**

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrid kaplama malzemesinin termo-oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla NETZCH marka termal gravimetrik analiz cihazı kullanıldı.

#### **Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)**

Hibrid malzemelerin morfolojik özellikleri için Philips XL30SEM FEG cihazı kullanıldı.

#### **Silisyum Nükleer Manyetik Rezonansı (Si-NMR)**

Katı hal Si CP/MAS NMR spektrumu için Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB cihazı kullanıldı.

#### **UV Spektrofotometre Cihazı**

Shimadzu marka 1601 model UV spektrofotometre cihazı kullanıldı.

#### **Çekme Cihazı**

UV ile sertleştirilen serbest filmlerin mekanik özellikleri, standart çekme deneyi ile belirlendi. Bu deney Zwick marka Z010/TN2S model test cihazının kullanımı ile oda sıcaklığında (25°C) 2 mm/dak hızla yapıldı. Yapılan deney neticesinde filmlerin maksimum çekme gerilmesi ( $\sigma$ ) ve kopma uzaması ( $\epsilon$ ) ölçüldü.

#### **Taber Aşınma Cihazı**

Taber 5135 Rotary Platform Abraser model aşınma cihazı kullanıldı.

#### **Sarkaç Sertlik Cihazı (Pendulum Hardness Tester)**

BYK Gardner marka sarkaç sertlik ölçme cihazı kullanıldı.

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

BYK Gardner marka çapraz-kesme yapışma testi cihazı kullanıldı.

#### **Kalem Sertliği Test Aparatı**

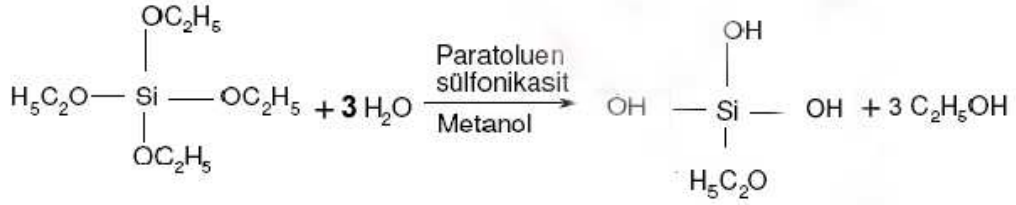
1 H'dan 6 H'a kadar değişik sertliklerde kalemler ve levha yüzeyini çizmek için bu kalemlerin takıldığı bir aparat kullanıldı.

### **III.4. DENEYSEL YÖNTEMLER**

Bu çalışmanın ilk aşamasında perfloro alkolden yola çıkılarak üretan modifiye floroalkoksisilan oligomeri hazırlandı.

Çalışmanın son aşamasında ise üretilen modifiye floroalkoksisilan oligomer yapı, epoksi akrilat, diakrilat, hidrolize TEOS, MEMO ve fotobaşlatıcı (Irgacure 184) içeren UV ışınlarına duyarlı organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonları hazırlandı. Hazırlanan formülasyonlar ABS ve PMMA levhalar üzerine aplikatör yardımıyla uygulanarak UV ışınlarıyla sertleştirildi.

oranı r=3 olarak hesaplandı. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırıldı.



**Şekil III.3** TEOS'un Hidroliz Edilmesi

#### III.4.3. 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.4.4. Hibrid Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Perfloro alkolden yola çıkılarak sentezlenen ürethan modifiye floroalkoksisilan oligomeri, epoksi akrilat, diakrilat, hidrolize TEOS, MEMO ve fotobaşlatıcıdan (Irgacure 184) oluşan karışımdan UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonlar hazırlandı. Akrilat esaslı yapılardan oluşturulan organik yapıya ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranlarında organosilan (MEMO + TEOS) yapı ilave edilerek S1, S2 ve S3 kodlu formülasyonlar hazırlandı. Ayrıca organik yapıya ürethan modifiye floroalkoksisilan (florlu bileşik) ve organosilanlı yapılar ağırlıkça % 5, 10 ve 15 oranlarında ilave edilerek SF1, SF2 ve SF3 kodlu formülasyonlar hazırlandı.

Her bir formülasyon 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 °C'ye kadar ısıtıldı. Tablo III.1'de hazırlanan hibrid kaplama formülasyonların kompozisyonu toplu olarak verilmektedir.

#### III.4.5. FT-IR Spektroskopisi

Yukarıda sentez yöntemi verilen, perfloro alkolden yola çıkılarak ürethan modifiye floroalkoksisilan oligomer yapının sentezinin takibi, FT-IR spektrumunda 2275 cm<sup>-1</sup>'de -NCO pikinin zamanla azalarak kaybolması ile yapıldı.

**Tablo III.1** Hazırlanan Hibrid Formülasyonların Kompozisyonu

| Numune Kodu | Epoksi Akrilat gr | Di-Akrilat gr | Doymamış akrilik reçine gr | TEOS gr | MEMO gr | Florlu Bileşik gr | IRG 184 gr |
|-------------|-------------------|---------------|----------------------------|---------|---------|-------------------|------------|
| C-Kontrol   | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | --      | --      | --                | 0.15       |
| S1          | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | 0.125   | 0.125   | --                | 0.15       |
| S2          | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | 0.250   | 0.250   | --                | 0.15       |
| S3          | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | 0.375   | 0.375   | --                | 0.15       |
| SF1         | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | 0.100   | 0.100   | 0.05              | 0.15       |
| SF2         | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | 0.200   | 0.200   | 0.10              | 0.15       |
| SF3         | 3.75              | 0.75          | 0.5                        | 0.300   | 0.300   | 0.15              | 0.15       |

### **III.5. UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI**

#### **III.5.1. Serbest Filmlerin Hazırlanması**

Hibrid serbest filmler, UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonların 50 mm x 10 mm x 1 mm boyutlarındaki cam kalıba dökülmesi ile hazırlandı. Oksijenin geciktirici etkisini engellemek için kalıp içindeki karışımların üzeri 100 µm kalınlığındaki şeffaf teflon film ile homojen kalınlıkta düzgün film elde edebilme amacı ile örtüldü. Teflon filmin üzerine ise kuartz cam plaka konuldu ve ardından da yüksek basınçlı UV lambası kullanılarak 180 saniyelik süre içinde sertleşme işlemi (curing) gerçekleştirildi. Sertleşme işleminden sonra yaklaşık 1 mm kalınlığında serbest hibrid filmler elde edildi. Kaplanmış ABS ve PMMA paneller ile serbest filmler 24 saat 60 °C’de, 1 saat 70 °C’de ve 1 saat 80 °C’de sertleştirme sonrası termal işleme tabi tutuldu ve oda sıcaklığında saklandı.

##### **III.5.1.1. Serbest Filmlere Uygulanan Testler**

###### **TGA Analizi**

Hazırlanan serbest filmlerin termo-oksidatif kararlılığını ölçmek amacıyla NETZCH marka termal gravimetrik analiz cihazı kullanıldı. Termogramlar azot atmosferi altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla 25 °C’den 700 °C’ye kadar ısıtılarak elde edilmiştir.

### **Jel Tayini**

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.

### **Çekme Deneyi**

Hazırlanan serbest film numuneleri çekme cihazının çeneleri arasına tutturuldu. Çeneler arası mesafe numunelerin 1/3'ü oranında olacak şekilde ayarlandı. Çekme hızı ise 2 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme deneyine numune kopuncaya kadar devam edildi. Deney standartlara uygun olarak oda sıcaklığında yapıldı. Deney neticesinde elde edilen sonuçlar tablo halinde düzenlendi.

### **III.5.2. Kaplanmış Plakaların Hazırlanması**

70 mm x 100 mm x 2 mm boyutlarındaki ABS ve PMMA levhalar, üzerine geçici olarak yapıştırılan polietilen (PE) koruyucu kaplama filmleri yüzeyden kaldırılarak 2-propanol ile ıslatılmış lif bırakmayan bir bezle ABS ve PMMA levha yüzeyi temizlendikten sonra levhalar düz ve temiz bir yüzey üzerine yerleştirildi. Hazırlanan formülasyonların her biri yüzeyi kaplayacak miktarda levhalar üzerine dökülerek 30 µ'luk aplikatörün sabit hızla çekilmesiyle yüzeyin kaplanması sağlandı. Hazırlanan kaplanmış levhalar konveyör hızı 2 m/dak olan ve lamba enerjisi 13,2 amper olarak ayarlanmış UV kurutma makinesinden 5 kez geçirilerek sertleştirildi. Lamba, orta basınçlı lamba olup maksimum 360 nm dalga boyuna sahiptir.

#### **III.5.2.1. Kaplanmış Plakalara Uygulanan Testler**

##### **Sarkaç Sertlik Testi**

Bu test DIN 53157 standartlarına göre yapılmıştır.

##### **Çapraz-Kesilmiş Kaplamalarda Bant Yapışma Testi**

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

### **Kalem Sertlik Testi**

Bu test ASTM D-3363 standartlarına göre yapılmıştır.

### **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. H18 aşındırıcı disklerin her biri 250 gr ağırlığındadır.

### **Kirlenme Testi**

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

### **Jel Tayini**

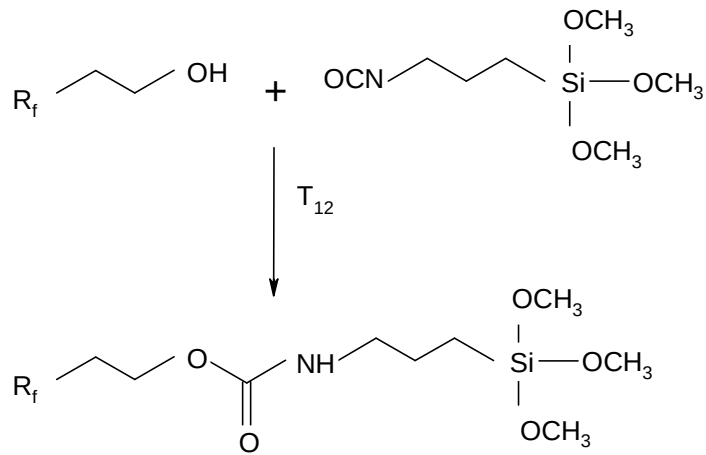
Bu test ISO 16797: 2004 standartlarına göre yapılmıştır.

## BÖLÜM IV

### SONUÇLAR

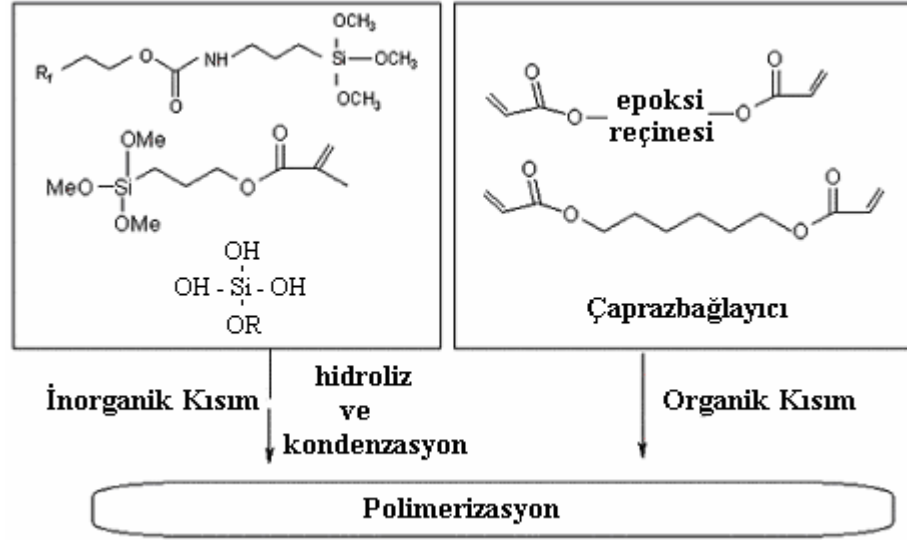
#### IV.1. ÜRETAN MODİFİYE FLORO ALKOKSİ SİLAN HAZIRLANMASI

3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (ICPTMS) ile perfloro alkol 3 saat süreyle 60 °C’de yağ banyosu içinde karıştırılarak üretan modifiye floro alkoksi silan oligomeri sentezlenmiştir. Reaksiyon şeması şekil IV.1’de verilmiştir. Reaksiyon takibi FT-IR spektrumunda 2275 cm<sup>-1</sup>’de –NCO pikinin değişimiyle takip edildi. Şekil IV.6 incelendiğinde karakteristik N-H gerilme bandı 3340 cm<sup>-1</sup> ‘de ve karbonil gerilme bandı 1718 cm<sup>-1</sup> ‘de görülmektedir. Şekil IV.3, şekil IV.4’de başlangıç maddelerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

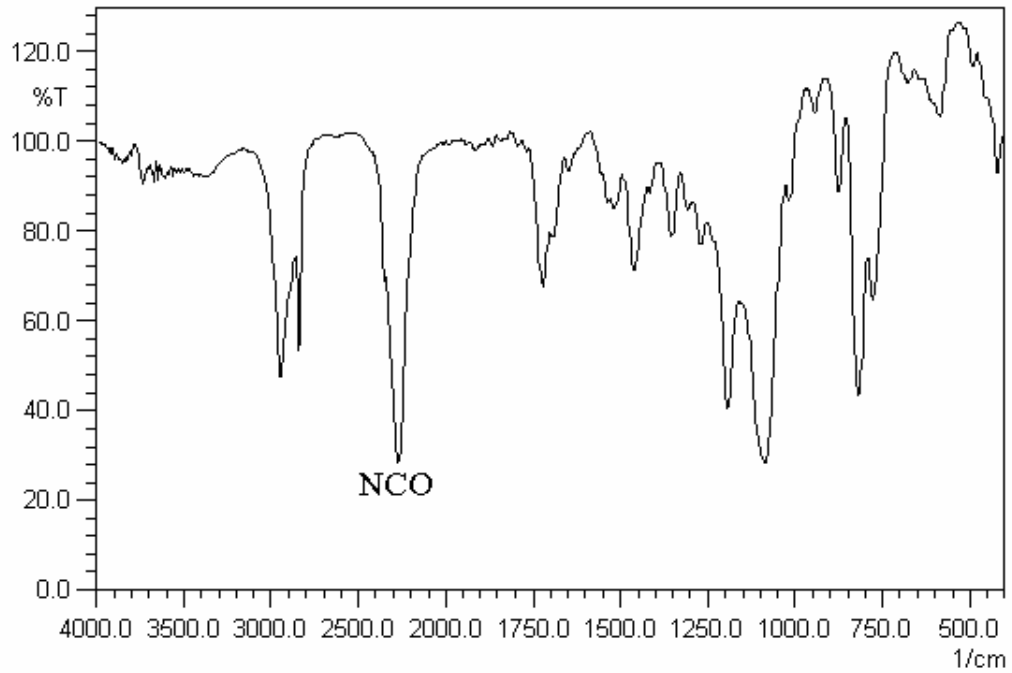


Şekil IV.1 Üretan Modifiye Floro Alkoksi Silan Sentezi

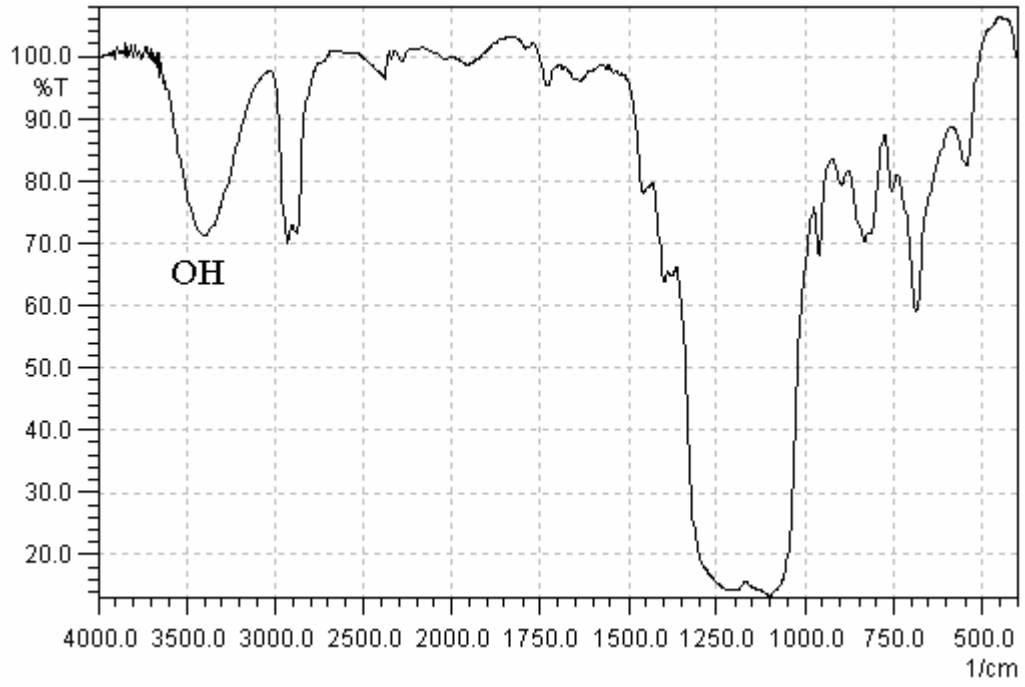
Perfloro alkolden yola çıkılarak üretan modifiye floroalkoksisilan oligomer yapı, epoksi akrilat, diakrilat, hidrolize TEOS, MEMO ve fotobaşlatıcı (Irgacure 184) ile karıştırılarak UV ışınları ile sertleşebilen formülasyonlar hazırlandı. Şekil IV.2’de hazırlanan organik-inorganik hibrid film formülasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



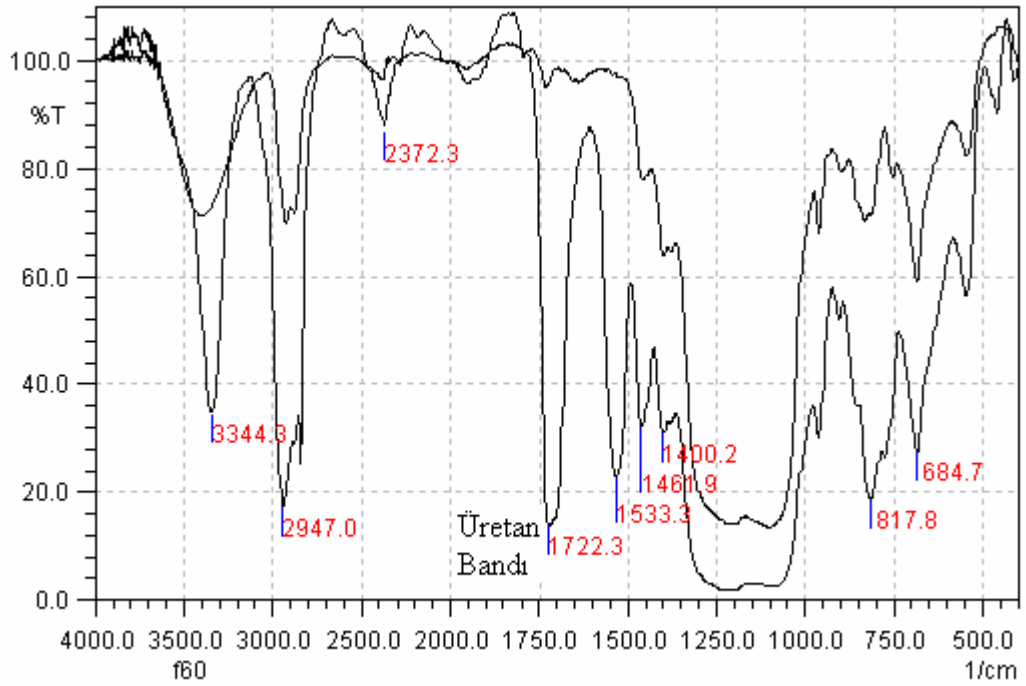
**Şekil IV.2** Hazırlanan Hibrid Formülasyon Polimerizasyonu



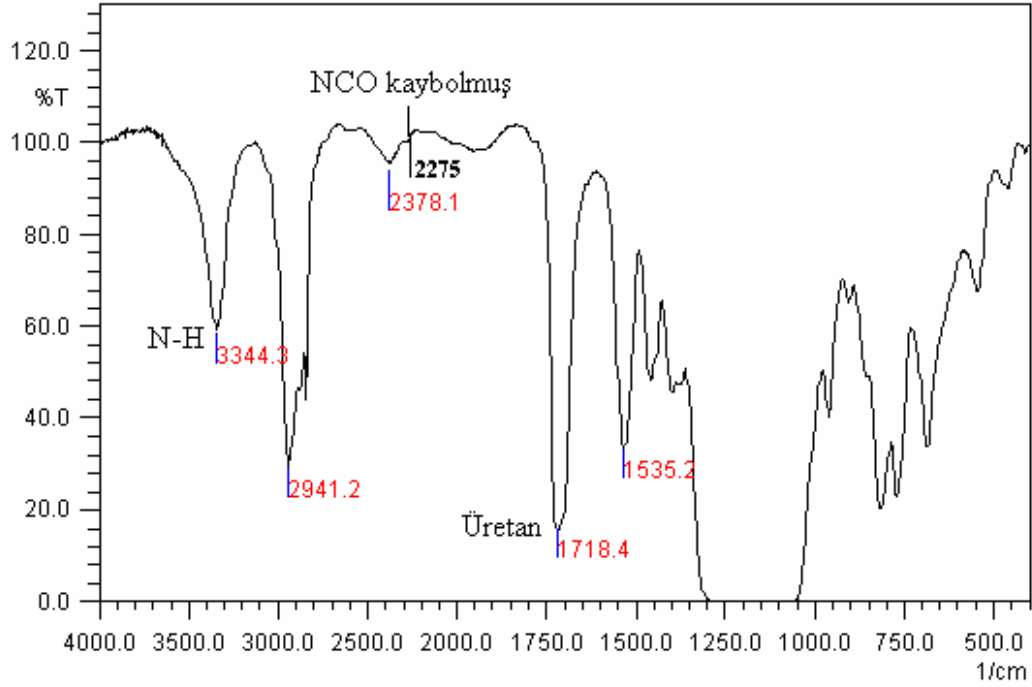
**Şekil IV.3** 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan (ICPTMS) FT-IR Spekturumu



**Şekil IV.4** Perfloro Alkolün FT-IR Spekturumu



**Şekil IV.5** Reaksiyonun 1 Saat Sonra Çekilen FT-IR Spekturumu



**Şekil IV.6 Üretan Modifiye Floro Alkoksili Silanın FT-IR Spektrumu**

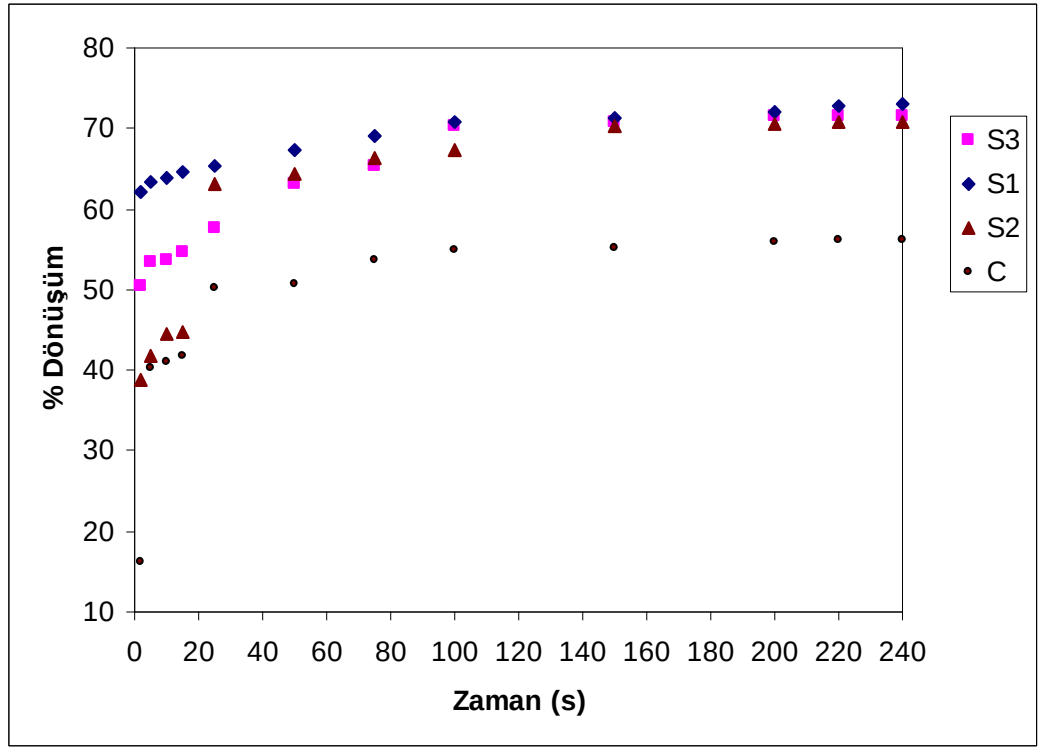
#### **IV.2. ÇİFT BAĞLARIN DÖNÜŞÜM ORANININ GERÇEK ZAMANLI IR SPEKTROFOTOMETRE İLE İNCELENMESİ**

Bu çalışmada UV ile sertleşebilen kaplamalarda gerçek zamanlı IR spektrofotometreden IR spektrum dataları alınarak formülasyonların çift bağ dönüşüm yüzdesi hesaplandı. Akrilat reçinelerin içerdiği (C=C) çift bağlara ait bandlar IR spektrumunda 1635 cm<sup>-1</sup>'de görülür. Fakat bağlar UV ışınları ile açıldıkça o alandaki band şiddeti azalmıştır. Bu amaçla her bir formülasyon KBr disklerine damlatıldı. İlk olarak UV ışınlarına maruz bırakılmamış örneklerin IR spektrumu alındı, ardından da UV ışınlarına maruz kalan örneklerin IR spektrumları alındı. Yüzde dönüşüm için IR absorbans değerleri (UV öncesi ve sonrası) alınarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

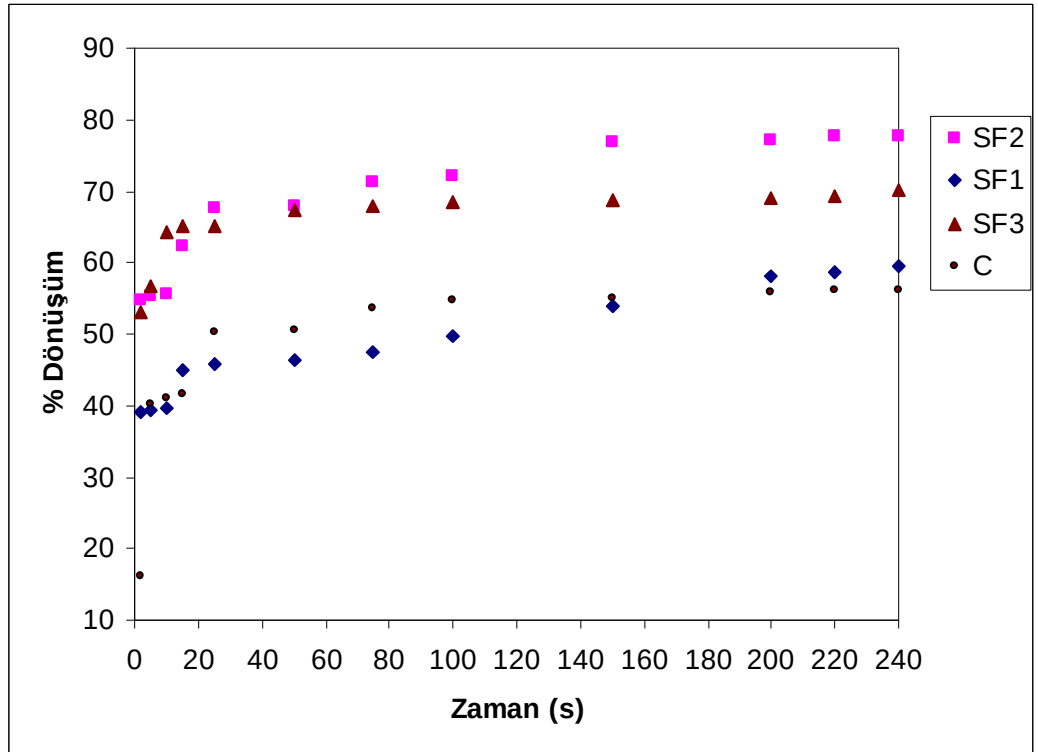
$$\% \text{ Dönüşüm} = 100[1-(A_t/A_0)]$$

Şekil IV.7 ve şekil IV.8'de zamanın bir fonksiyonu olarak dönüşüm eğrileri verilmektedir. Fotobaşlatıcının fotopolimerizasyonu etkili bir şekilde başlatmasının yanı sıra polimer ve inorganik matris arasında bağ oluşmasını da sağlayabilmektedir. Şekil IV.7'de silisyum içerikli numunelerle beraber organik yapı içeren kontrol

numunesinin zamana bağı dönüşüm eğrileri birlikte verilmiştir. Sadece organik yapı içeren C kodlu kontrol numunesi formülasyonunda polimerizasyon dönüşümünün ilk 1 saniyede % 17'si, 20 saniyede yaklaşık % 42'si gerçekleşmiştir. Polimerizasyon esnasında hızlı bir başlangıçtan sonra çift bağ dönüşümü yavaşlamakta ve % 55'ler civarında sabitlenmektedir. S kodlu numunelerde silisyum ilavesiyle ilk saniyelerdeki polimerizasyon dönüşümü % 38 ile % 62 arasında değişiklik göstermiştir. 240 saniyedeki polimerizasyon dönüşümü silisyum içeren tüm numuneler için yaklaşık % 70'ler civarındadır. Polimerizasyon esnasında hızlı bir başlangıçtan sonra çift bağ dönüşümü yavaşlamakta ve % 70 civarında sabitlenmektedir. Şekil IV.8'de organik yapı ile beraber silisyum ve flor içerikli numunelerin polimerizasyon dönüşümü verilmiştir. İlk saniyelerde polimerizasyon dönüşümü % 39 ile % 65 arasında değişiklik göstermiştir. Silisyum içerikli numunelere göre flor polimerizasyon dönüşümünü yükseltmiştir. 240 saniye sonunda ise flor içeriğine bağı olara dönüşüm % 80'lere ulaşmıştır. Numunelerdeki silisyum ve flor oranına bağı olarak sabitlenme farklılık göstermiştir. SF1 kodlu numune 200 saniye sonunda sabitlenirken dönüşüm % 60'lara ulaşmıştır. SF2 kodlu numune ise 150 saniye sonunda sabitlenirken dönüşüm % 80'lere ulaşmıştır. Yapıya ilave edilen silisyumla belirli bir artış gösteren polimerizasyon dönüşümü (%70), silisyum ve florlu yapının ilavesiyle daha da artmış ve % 80'lere varan polimerizasyon dönüşümü gözlenmiştir.



Şekil IV.7 Silisyum İçeren Numunelerin Çift Bağ Dönüşüm Profili



Şekil IV.8 Flor ve Silisyum İçeren Numunelerin Çift Bağ Dönüşüm Profili

### IV.3. HAZIRLANAN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

#### IV.3.1 ABS Levha Üzerine Yapılan Kaplamalar

Üzerine hibrid kaplama yapılmış ABS levhalara uygulanan testler ve sonuçları aşağıda verilmiştir. Hazırlanan hibrid kaplamalardaki teorik SiO<sub>2</sub> ve Flor içeriği tablo IV.1’de verilmiştir.

**Tablo IV.1** Hibrid Kaplamadaki Teorik SiO<sub>2</sub> ve Flor İçeriği

| Numune Kodu    | Teorik SiO <sub>2</sub> İçeriği (%) | Teorik Flor İçeriği (%) |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------|
| C<br>(Kontrol) | -                                   | -                       |
| S1             | 0.97                                | -                       |
| S2             | 1.85                                | -                       |
| S3             | 2,66                                | -                       |
| SF1            | 0.83                                | 0.45                    |
| SF2            | 1.57                                | 0.85                    |
| SF3            | 2.26                                | 1.22                    |

##### IV.3.1.1. Sarkaç Sertlik Testi

Aşınma ve çizilme dayanımına etki eden en önemli faktör kaplamanın sertliğidir. Sert kaplamalar daha iyi çizilme dayanımı sağlar, fakat aşınma dayanımı yüzey sürtünmesinden etkilenir. Zincir esnekliği ve ağın çapraz bağ yoğunluğu, sertliği belirlemede önemli bir rol oynamaktadır.

**Tablo IV.2** Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri

| Numune Kodu | Sarkaç Sertliği |
|-------------|-----------------|
| C           | 143             |
| S1          | 145             |
| S2          | 146             |
| S3          | 148             |
| SF1         | 145             |
| SF2         | 145             |
| SF3         | 150             |

Tablo IV.2’ de görüldüğü gibi organik yapı içeren C (kontrol) kodlu numunenin sertliği en düşük değer olarak tespit edilmiştir. S serisinde de silisyum içeriğine bağlı olarak sertlik artış göstermiştir. SF serisinde flor ve silisyum içeriği arttıkça kaplamanın sertliği artmıştır. Silisyum içeren hibrid kaplamalar ile flor ilaveli hibrid kaplamalar arasında ise kayda değer bir fark görülmemiştir.

#### IV.3.1.2. Kalem Sertlik Testi

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

**Tablo IV.3** Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri

| Numune Kodu | Kalem Sertliği |
|-------------|----------------|
| C           | 6H             |
| S1          | 6H             |
| S2          | 6H             |
| S3          | 6H             |
| SF1         | 6H             |
| SF2         | 6H             |
| SF3         | 6H             |

#### IV.3.1.3. Yapışma Testi

Çapraz kesilmiş yüzeylerde bant ile yapılan yapışma testleri bütün organik inorganik hibrid kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu gösterdi. Bütün kaplamaların bant yapışma ve çapraz kesme testinde hiç kayıp görülmezken organik yapı içeren C kaplamasında çapraz kesme testinde kısmi kayıplar görülmüştür. Hibrid kaplamaların bu derece iyi yapışmanın arkasındaki temel sebep, koronolama sırasında oluşan reaktif grupların kaplama formülasyonlarının bileşenleriyle etkileşerek daha güçlü yapışma sağlaması olabilir. Tablo IV.4’de ABS levhalar üzerine hibrid kaplamaların yapışma değerleri görülmektedir.

**Tablo IV.4** ABS Levhalar Üzerine Hibrid Kaplamaların Yapışma Etkisi

| Numune Kodu | Çapraz Kesme | Bant Yapışma |
|-------------|--------------|--------------|
| C           | 1            | Kayıp yok    |
| S1          | 0            | Kayıp yok    |
| S2          | 0            | Kayıp yok    |
| S3          | 0            | Kayıp yok    |
| SF1         | 0            | Kayıp yok    |
| SF2         | 0            | Kayıp yok    |
| SF3         | 0            | Kayıp yok    |

**IV.3.1.4. 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 500'ün üzerinde çıkmıştır. Tablo IV.5'te görüldüğü gibi organik yapı içeren C kodlu numunenin MEK dayanımı düşük olduğu görülmüştür. S serisinde silisyum oranı arttıkça solvent direncide artmıştır. SF serisinde ise silisyum ve flor içeren kaplamaların solvent direnci mükemmel olduğu bulunmuştur. ABS polimeri keton esaslı kimyasallardan etkilenmesine karşın SF serisinin hiç etkilenmezken silisyum içerikli S serisinde silisyum oranı arttıkça MEK dayanımı artmıştır.

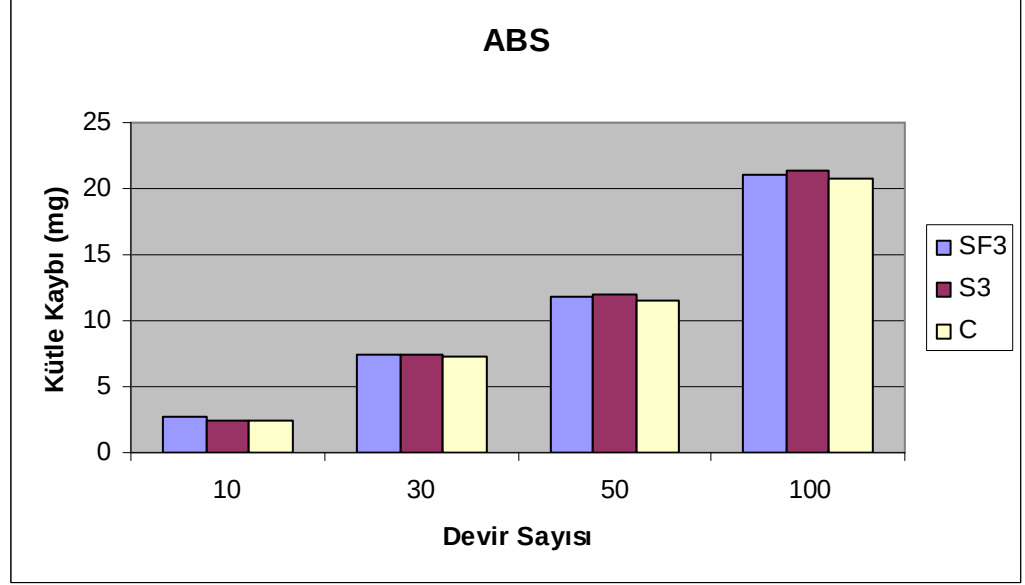
**Tablo IV.5** Kaplanmış ABS Levhaların Solvent Direnci Test Sonuçları

| Numune Kodu | Ovma Sayısı |
|-------------|-------------|
| C           | 100         |
| S1          | 100         |
| S2          | 120         |
| S3          | 220         |
| SF1         | 500+        |
| SF2         | 500+        |
| SF3         | 500+        |

**IV.3.1.5. Taber Aşınma Testi**

Polimerlerin aşınma dayanımı genellikle aşındırıcı diskler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratılarak kütle azalmasına sebebiyet veren Taber aşınma metodu ile karakterize edilir. Şekil IV.8, 2x250 gr H18 aşındırıcı

disklerin kullanılmasıyla 10, 30 50 ve 100 devirden sonraki kütle kaybını göstermektedir. Görüldüğü gibi organik yapı içeren numune ile gerek silisyum gerekse silisyum ve flor içeren numunelerin kütle kaybının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Şekil IV.9'da ABS üzerindeki kaplamaların kütle kayıpları verilmiştir.



**Şekil IV.9** ABS Üzerindeki Kaplamaların Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı

#### IV.3.1.6. Parlaklık Testi

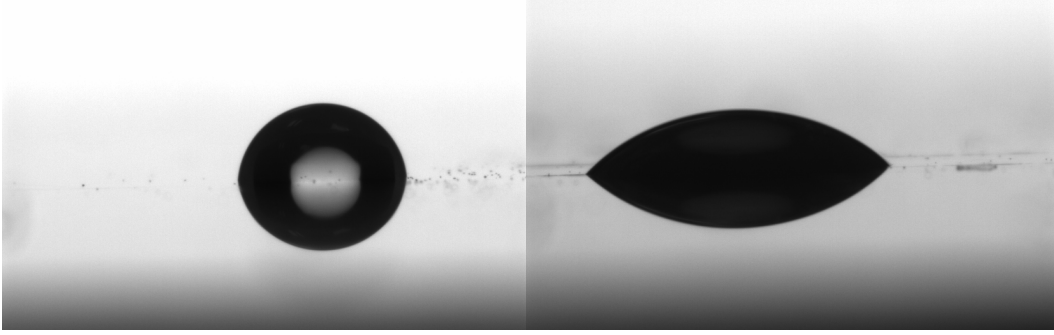
ABS yüzeylerine 20°, 60° ve 85°'de yapılan parlaklık ölçümlerine göre parlaklık testi sonuçlarının her seri içinde birbirine yakın olduğu görülmüştür. S serisinde ise silisyum içeriğinin artmasına karşın parlaklıkta kayda değer bir değişiklik olmamıştır. SF serisinde flor içeriğinin artmasıyla parlaklığın azalmakta olduğu görülmüştür.

**Tablo IV.6** Kaplamalara Uygulanan Parlaklık Test Sonuçları

| Numune Kodu | Parlaklık |     |     |
|-------------|-----------|-----|-----|
|             | 20°       | 60° | 85° |
| C           | 90        | 98  | 99  |
| S1          | 93        | 98  | 99  |
| S2          | 94        | 98  | 100 |
| S3          | 92        | 97  | 99  |
| SF1         | 86        | 97  | 101 |
| SF2         | 79        | 92  | 99  |
| SF3         | 68        | 91  | 98  |

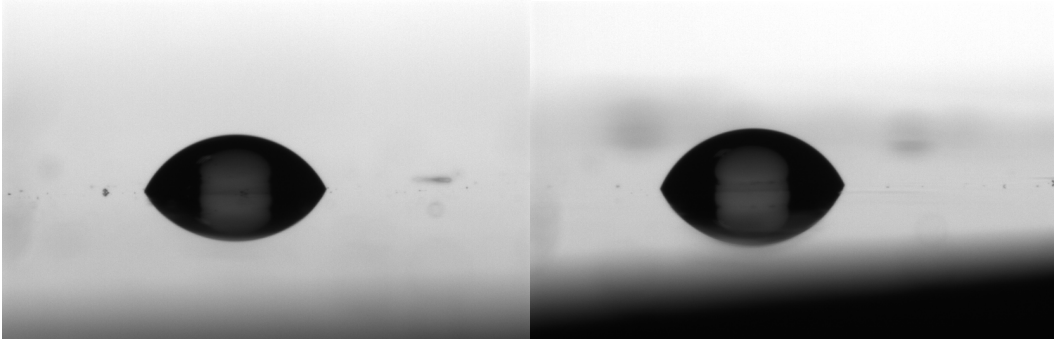
#### IV.3.1.7. Temas Açısı Ölçümleri

Kaplama öncesi ve kaplama sonrası ABS yüzeylerinin temas açısı görüntüleri şekil IV.10 ve IV.11’de verilmiştir. Temas açısı ölçümü için su ve di-iyoda metan (DIM) ile ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır.



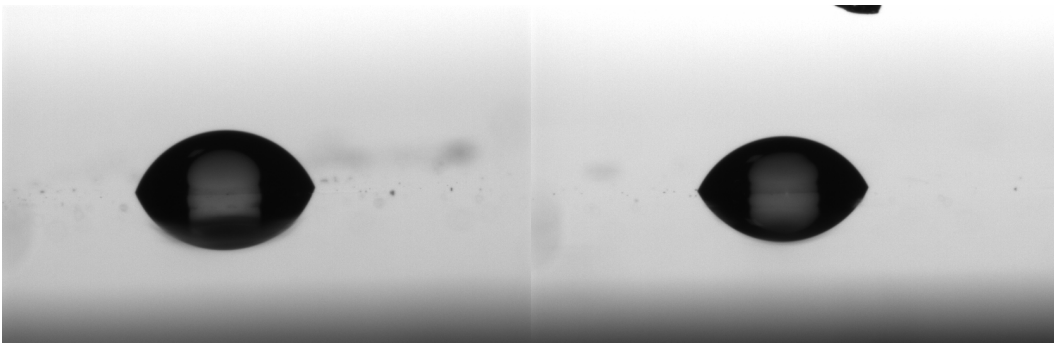
(a)

(b)



(c)

(d)



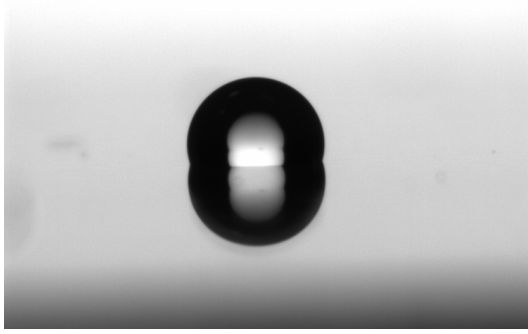
(e)

(f)



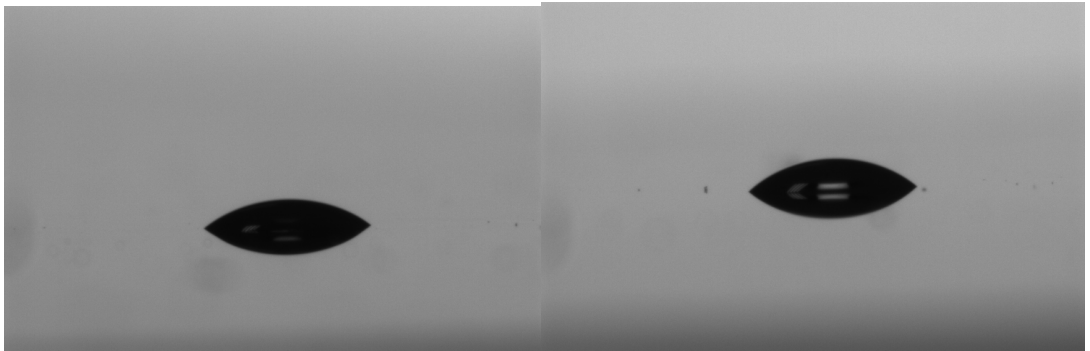
(g)

(h)



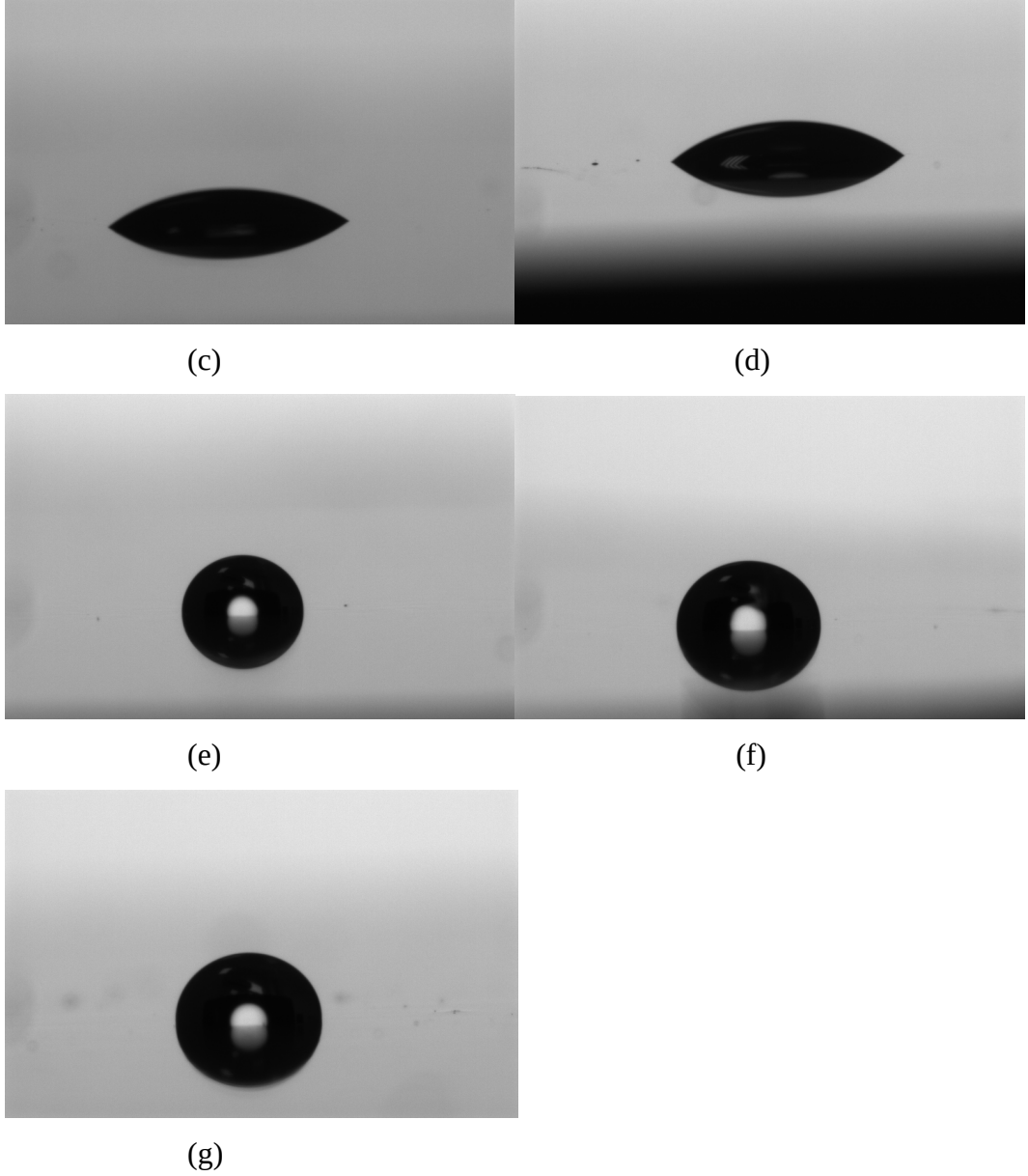
(i)

**Şekil IV.10** ABS Yüzeylerinde Su İle Ölçülen Temas Açısı Görüntüleri (a) Korona Öncesi (b) Korona Sonrası (c) C formülasyonu Uygulanmış Yüzey (d) S1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (e) S2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (f) S3 formülasyonu uygulanmış yüzey (g) SF1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (h) SF2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (i) SF3 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey



(a)

(b)



**Şekil IV.11** ABS Yüzeylerinde DIM İle Ölçülen Temas Açı Görüntüleri (a) C Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (b) S1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (c) S2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (d) S3 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (e) SF1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (f) SF2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (g) SF3 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey

Şekil IV.10'te görüldüğü gibi koronanın temas açısını düşürüp yüzey enerjisini artırarak kaplamaya olumlu etki sağladığı tespit edilmiştir. S serisinde silisyum oranı arttıkça su ile yapılan temas açısı değerinde artış gözlemlenmiştir. SF serisinde ise silisyum ve flor varlığı ise temas açısı değerini daha da arttırmıştır. Böylece  $63^\circ$  olan

organik esaslı kaplamanın temas açısı 103°'ye kadar çıkabilmiştir. Tablo IV.7'da ABS levhaların temas açıları verilmiştir.

DIM ile yapılan temas açısı değerleri C kodlu numunede 36° bulunmuştur. S serisinde silisyum oranı arttıkça temas açısı değerinde düşme gözlenmiştir. SF serisinde flor oranı arttıkça temas açısı değerinde artış gözlenmiştir.

**Tablo IV.7** ABS Levhalardaki Temas Açıları

| Numune Kodu | Temas Açısı (su) |     | Temas Açısı (DIM) |     |
|-------------|------------------|-----|-------------------|-----|
|             | Sol              | Sağ | Sol               | Sağ |
| C           | 63               | 64  | 36                | 36  |
| S1          | 64               | 64  | 44                | 43  |
| S2          | 66               | 66  | 42                | 43  |
| S3          | 67               | 68  | 41                | 41  |
| SF1         | 99               | 99  | 87                | 88  |
| SF2         | 101              | 101 | 89                | 90  |
| SF3         | 103              | 102 | 91                | 92  |

#### IV.3.1.8. Kirlenme Testi

ABS levhalara yapılan kirlenme testi sonuçları tablo IV.8'de verilmiştir. 24 saat süre sonunda kaplamaların tümünün çay ve kahveden etkilenmediği görülmüştür. SF kodlu silisyum ve flor içeren numuneler diğerlerinden farklı olarak üzerlerindeki kirliliklerden çok kolay ve mükemmel bir şekilde su ile temizlendiği, yüzeylerin çay ve kahve kiri tutmadığı görülmüştür.

**Tablo IV.8** ABS Levhaların Kirlenme Test Sonuçları

| Kirlenme Testi Ajanı | Temas Süresi (saat) | Numuneler |    |    |    |     |     |     |
|----------------------|---------------------|-----------|----|----|----|-----|-----|-----|
|                      |                     | C         | S1 | S2 | S3 | SF1 | SF2 | SF3 |
| Çay                  | 24                  | 6         | 6  | 6  | 6  | 6   | 6   | 6   |
| Kahve (Neskafe)      | 24                  | 6         | 6  | 6  | 6  | 6   | 6   | 6   |

#### IV.3.2 PMMA Levha Üzerine Yapılan Kaplamalar

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

##### IV.3.1.1. Sarkaç Sertlik Testi

PMMA levha üzerine yapılan kaplama uygulamalarının sarkaç sertlik değeri tablo IV.9'da verilmiştir. Organik yapı içeren kontrol numunesinin sertlik değeri ile hem silisyum hem de silisyum ve flor içeren numunelerin sertlik değerlerinde büyük farklar görülmemiştir. SF hibrid kaplamaların sertlik değerleri yapıda oluşan SiO<sub>2</sub> ve flor varlığı ile kısmen artmıştır.

**Tablo IV.9** Hibrid Kaplamaların Sarkaç Sertlik Değerleri

| Numune Kodu | Sarkaç Sertliği |
|-------------|-----------------|
| C           | 91              |
| S1          | 91              |
| S2          | 91              |
| S3          | 94              |
| SF1         | 90              |
| SF2         | 93              |
| SF3         | 95              |

##### IV.3.1.2. Kalem Sertlik Testi

Kalem sertlik testi neticesinde bütün kaplamaların sertliğinin 6H değerinde olduğu görüldü. Yapılan test sonucunda kaplamaların tümü 6H'da herhangi bir çizilme göstermemiştir. Tablo IV.10'da kaplamaların kalem sertlikleri verilmiştir.

**Tablo IV.10** Hibrid Kaplamaların Kalem Sertlik Değerleri

| Numune Kodu | Kalem Sertliği |
|-------------|----------------|
| C           | 6H             |
| S1          | 6H             |
| S2          | 6H             |
| S3          | 6H             |
| SF1         | 6H             |
| SF2         | 6H             |
| SF3         | 6H             |

#### IV.3.1.3. Yapışma Testi

Çapraz kesilmiş yüzeylerde bant ile yapılan yapışma testleri bütün organik inorganik hibrid kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu gösterdi. Bütün kaplamaların bant yapışma ve çapraz kesme testinde hiç kayıp görülmezken organik yapı içeren C kodlu kaplamada çapraz kesme testinde kısmi kayıplar görülmüştür. Tablo IV.11’de PMMA levhalar üzerine kaplamaların yapışma değerleri görülmektedir.

**Tablo IV.11** PMMA Levhalar Üzerine Kaplamaların Yapışma Etkisi

| Numune Kodu | Çapraz Kesme | Bant Yapışma |
|-------------|--------------|--------------|
| 0           | 1            | Kayıp yok    |
| S1          | 0            | Kayıp yok    |
| S2          | 0            | Kayıp yok    |
| S3          | 0            | Kayıp yok    |
| SF1         | 0            | Kayıp yok    |
| SF2         | 0            | Kayıp yok    |
| SF3         | 0            | Kayıp yok    |

Hibrid kaplamaların bu derece iyi yapışmanın arkasındaki temel sebep, koronanın temas açısını düşürüp yüzey enerjisini arttırılmış olmasıdır.

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

Uygulanan MEK ile ovma testinde çift ovma (bir gidiş-bir geliş) sayısı 500’ün üzerinde çıkmıştır. Tablo IV.12’de görüldüğü gibi organik yapı içeren C kodlu kaplamanın ise MEK dayanımı düşük olduğu görülmüştür.

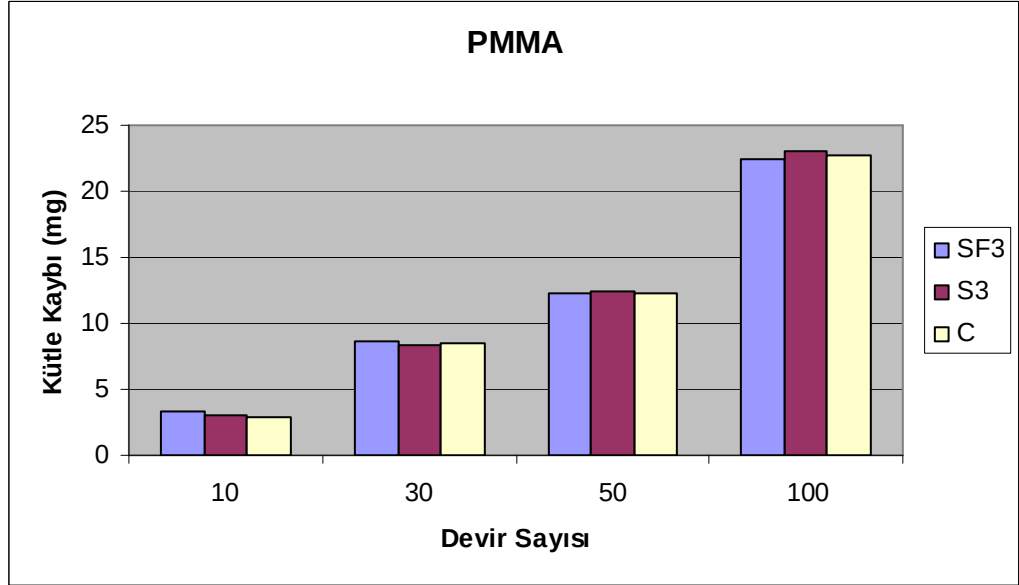
**Tablo IV.12** Kaplanmış PMMA Levhaların Solvent Direnci Test Sonuçları

| Numune Kodu | Ovma Sayısı |
|-------------|-------------|
| C           | 200         |
| S1          | 250         |
| S2          | 250         |
| S3          | 250         |
| SF1         | 500+        |
| SF2         | 500+        |
| SF3         | 500+        |

Silisyum içerikli S serisinde silisyum oranı artmasına karşın MEK dayanımı aynı kalmıştır. Silisyum ve flor içeren kaplamaların solvent direnci ise mükemmel olduğu bulunmuştur. PMMA polimeri keton esaslı kimyasallardan etkilenmesine karşın SF kodlu kaplamaların hiç etkilenmediği tespit edilmiştir.

#### IV.3.1.5. Taber Aşınma Testi

Polimerlerin aşınma dayanımı Taber aşınma metodu ile karakterize edilir. Şekil IV.12’de, 2x250 gr H18 aşındırıcı disklerin kullanılmasıyla 10, 30, 50 ve 100 devirden sonraki kütle kaybını göstermektedir. Görüldüğü gibi organik yapı içeren C kodlu numune ile gerek silisyum içeren S kodlu numunelerin gerekse silisyum ve flor içeren SF kodlu numunelerin kütle kaybının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür.



Şekil IV.12 PMMA Üzerindeki Kaplamaların Farklı Devirlerdeki Kütle Kaybı

#### IV.3.1.6. Parlaklık Testi

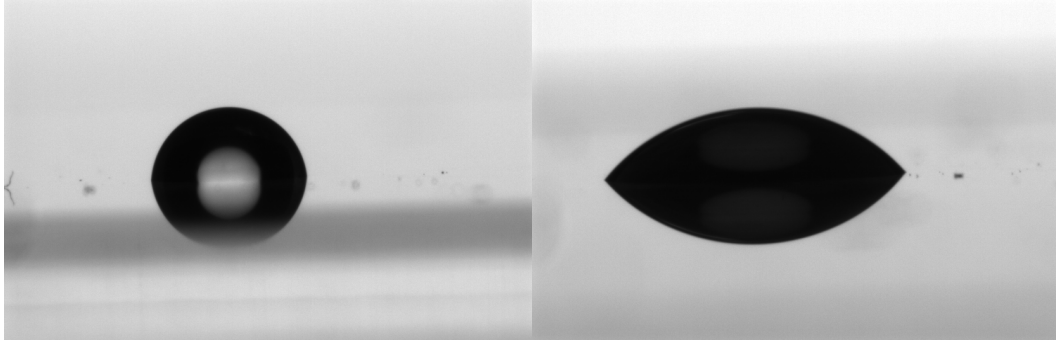
Tablo IV.13’de parlaklık testi sonuçları verilmiştir. PMMA yüzeylerine 20°, 60° ve 85°’de yapılan parlaklık ölçümlerine göre parlaklık testi sonuçlarının her seri içinde birbirine yakın olduğu görülmüştür. Organik yapıya sahip olan C kodlu numuneye göre silisyum ve flor içerikli SF kodlu seride parlaklığın düştüğü görülmüştür. S kodlu seride ise kayda değer değişiklik görülmemiştir.

**Tablo IV.13** Kaplamalara Uygulanan Parlaklık Test Sonuçları

| Numune Kodu | Parlaklık |     |     |
|-------------|-----------|-----|-----|
|             | 20°       | 60° | 85° |
| C           | 194       | 188 | 120 |
| S1          | 205       | 193 | 123 |
| S2          | 195       | 190 | 120 |
| S3          | 203       | 192 | 123 |
| SF1         | 152       | 148 | 106 |
| SF2         | 135       | 136 | 104 |
| SF3         | 126       | 132 | 98  |

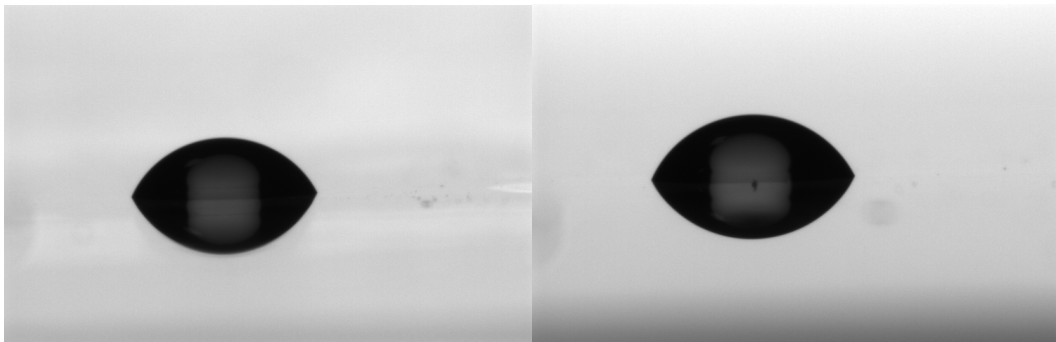
#### IV.3.1.7. Temas Açısı Ölçümleri

Kaplama öncesi ve kaplama sonrası PMMA yüzeylerinin temas açısı görüntüleri şekil IV.13 ve IV.14'te verilmiştir. Temas açısı ölçümü için su ve DIM ile ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır.



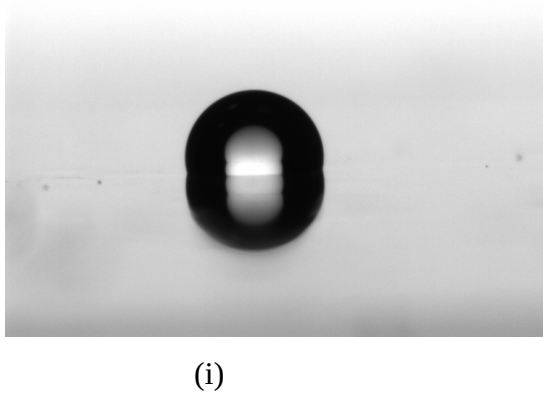
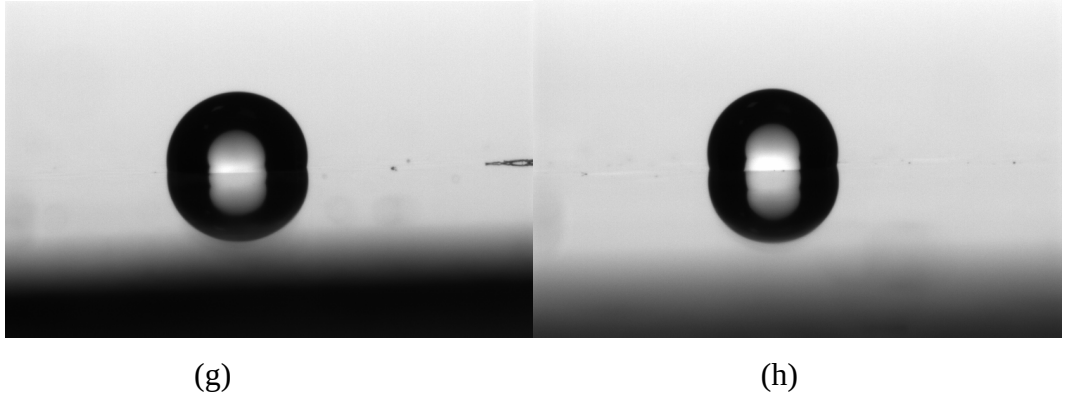
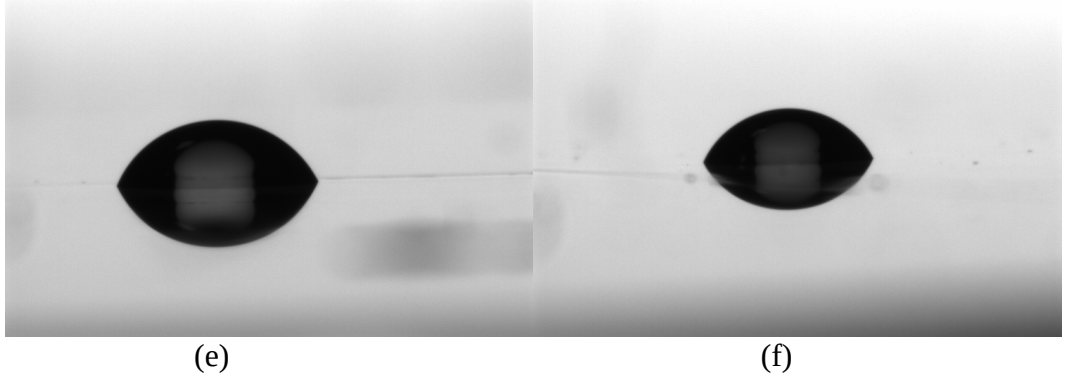
(a)

(b)

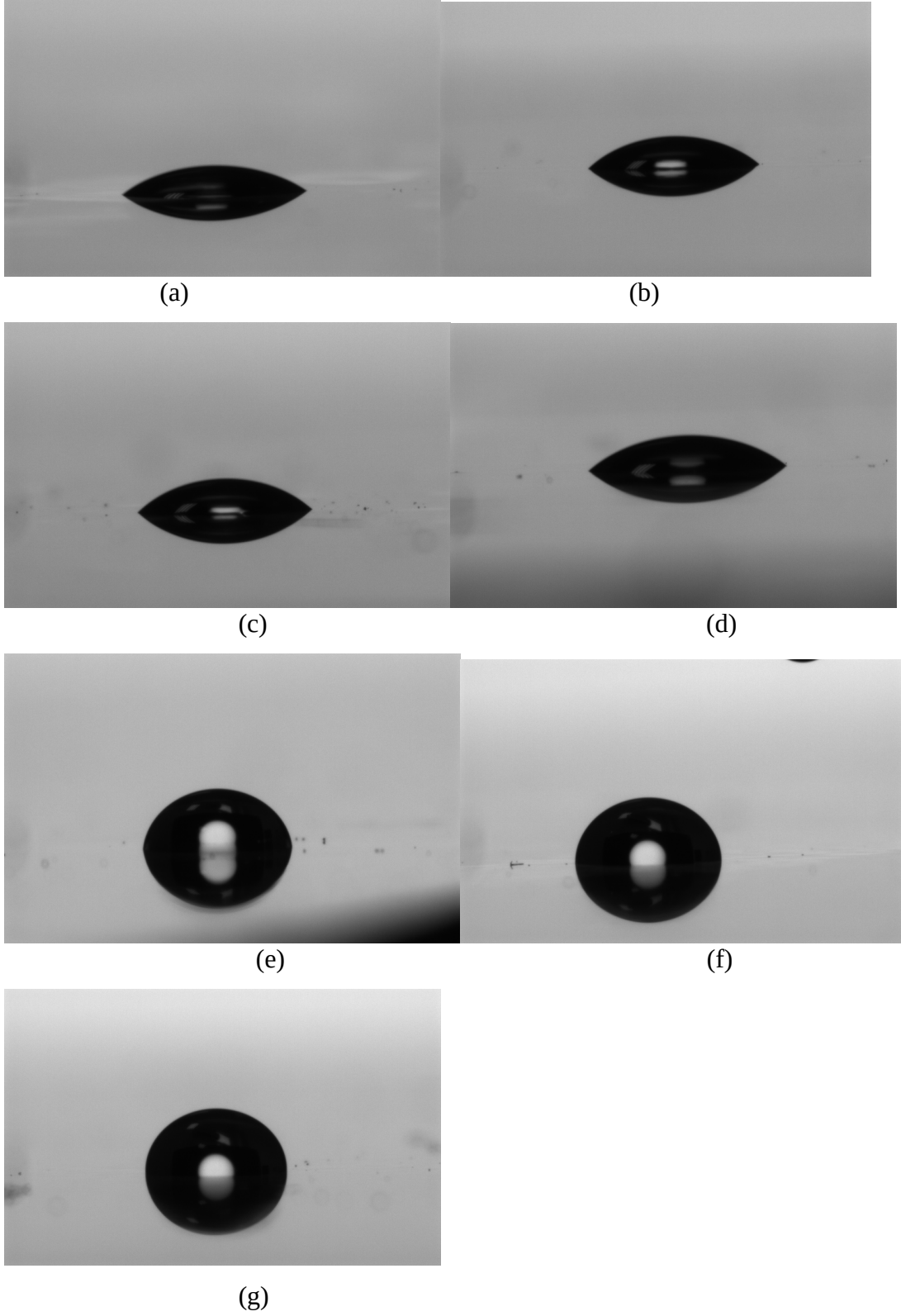


(c)

(d)



**Şekil IV.13** PMMA Yüzeylerinde Su İle Ölçülen Temas Açı Görüntüleri (a) Korona Öncesi (b) Korona Sonrası (c) C Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (d) S1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (e) S2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (e) S3 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (g) SF1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (h) SF2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (i) SF3 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey



**Şekil IV.14** PMMA Yüzeylerinde DIM İle Ölçülen Temas Açı Görüntüleri (a) C Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (b) S1 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (c) S2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (d) S3 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (e) SF1

Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (f) SF2 Formülasyonu Uygulanmış Yüzey (g) SF3  
Formülasyonu Uygulanmış Yüzey

Korunanın kaplamaya olumlu etki sağladığı şekil IV.13’de de görülmüştür. S serisinde silisyum oranı arttıkça su ile yapılan temas açısı değerinde artış gözlemlenmiştir. SF serisinde ise silisyum ve flor varlığı ise temas açısı değerini daha da arttırmıştır. Böylece 62° olan organik yapının temas açısı 102°’ye kadar çıkabilmiştir.

DIM ile yapılan temas açısı değerleri C kodlu numunede 39° bulunmuştur. S serisinde silisyum oranı arttıkça temas açısı değerinde düşme gözlenmiştir. SF serisinde flor oranı arttıkça temas açısı değerinde artış gözlenmiştir. Tablo IV.14’de PMMA yüzeylerinin temas açı değerleri verilmiştir.

**Tablo IV.14** PMMA Levhalardaki Temas Açıları

| Numune Kodu | Temas Açısı (su) |     | Temas Açısı (DIM) |     |
|-------------|------------------|-----|-------------------|-----|
|             | Sol              | Sağ | Sol               | Sağ |
| C           | 62               | 62  | 39                | 39  |
| S1          | 64               | 64  | 44                | 44  |
| S2          | 66               | 66  | 42                | 42  |
| S3          | 67               | 68  | 41                | 41  |
| SF1         | 99               | 98  | 83                | 83  |
| SF2         | 101              | 101 | 85                | 85  |
| SF3         | 103              | 103 | 88                | 89  |

#### IV.3.1.8. Kirlenme Testi

PMMA levhalara yapılan kirlenme testi sonuçları tablo IV.15’de verilmiştir. 24 saat süre sonunda kaplamaların tümünün çay ve kahveden etkilenmediği görülmüştür. SF kodlu silisyum ve flor içeren numuneler diğerlerinden farklı olarak üzerlerindeki kirliliklerden çok kolay ve mükemmel bir şekilde su ile temizlendiği, yüzeylerin çay ve kahve kiri tutmadığı görülmüştür.

**Tablo IV.15** PMMA Levhaların Kirlenme Test Sonuçları

| Kirlenme Testi Ajanı | Temas Süresi (saat) | Numuneler |    |    |    |     |     |     |
|----------------------|---------------------|-----------|----|----|----|-----|-----|-----|
|                      |                     | C         | S1 | S2 | S3 | SF1 | SF2 | SF3 |
| Çay                  | 24                  | 6         | 6  | 6  | 6  | 6   | 6   | 6   |
| Kahve (Neskafe)      | 24                  | 6         | 6  | 6  | 6  | 6   | 6   | 6   |

#### IV.4. HAZIRLANAN SERBEST FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

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

##### IV.4.1. Jel İçeriği

% jel içeriği sonuçları Tablo IV.16’de verilmiştir. Tüm numunelerin jel içerikleri birbirine çok yakın çıkmıştır.

**Tablo IV.16** Polimerik Filmlerin Jel İçeriği

| Numune Kodu | Jel içeriği (%) |
|-------------|-----------------|
| C           | 98              |
| S1          | 99              |
| S2          | 98              |
| S3          | 98              |
| SF1         | 99              |
| SF2         | 99              |
| SF3         | 98              |

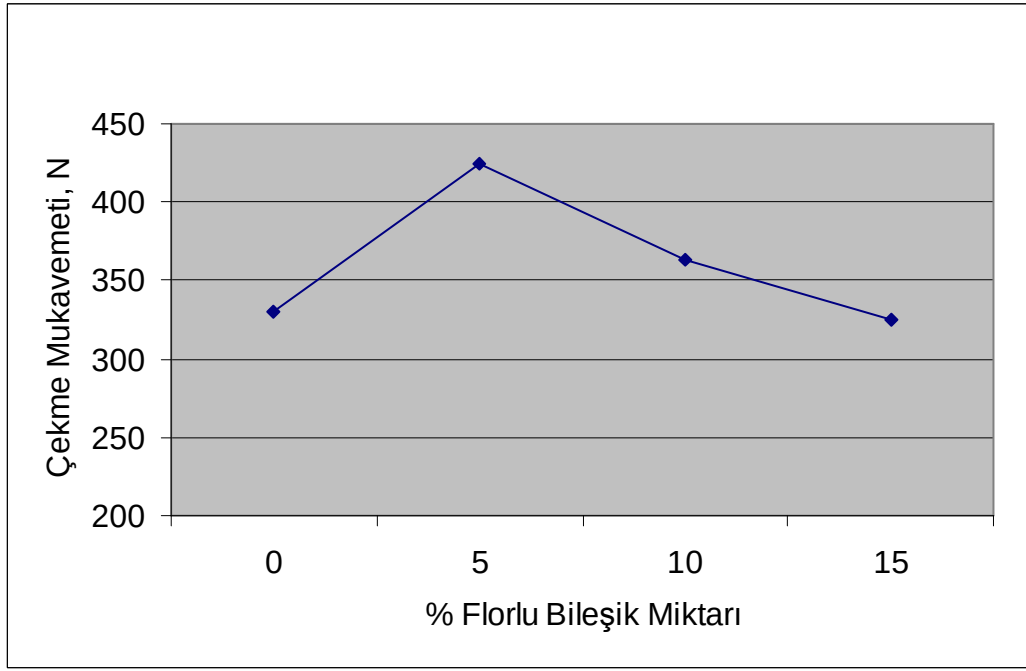
##### IV.4.2. Çekme Deneyi

Tablo IV.17’de UV ışınları ile sertleştirilen ve sonrasında termal işlem uygulanmış filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri verilmiştir.

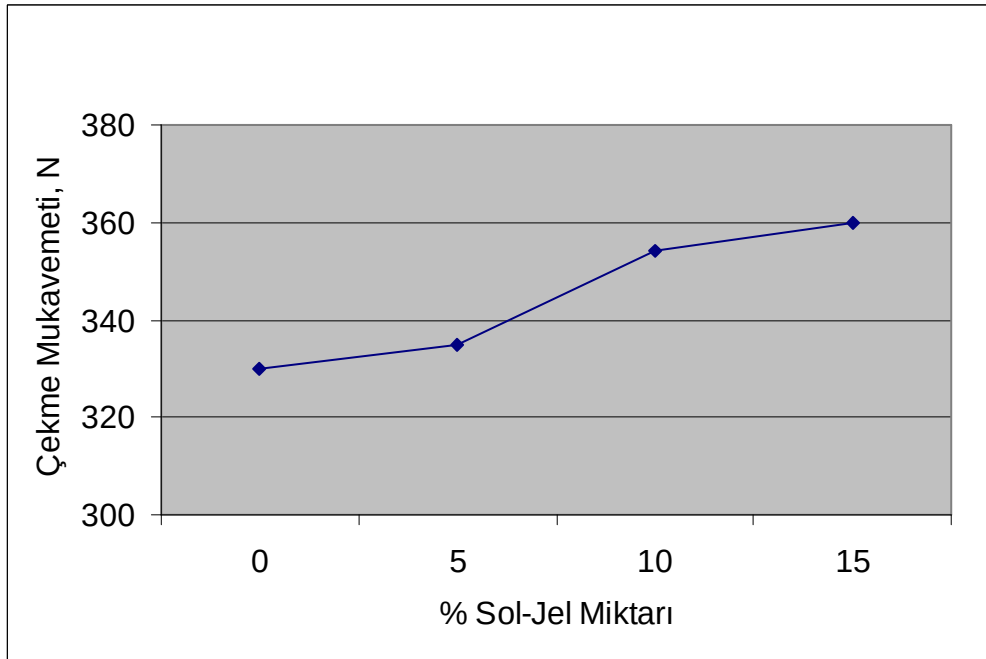
**Tablo IV.17** Gerilme-Uzama Analizi

| Numune Kodu | Çekme Mukavemeti (N) | Uzama (%) |
|-------------|----------------------|-----------|
| C           | 330                  | 12.7      |
| S1          | 335                  | 11.3      |
| S2          | 354                  | 10.7      |
| S3          | 360                  | 10.5      |
| SF1         | 425                  | 10.9      |
| SF2         | 363                  | 8.5       |
| SF3         | 325                  | 8.9       |

Hibrid malzemelerin mekanik özelliklerinin temelde organik ve inorganik ağ yoğunluğu miktarına bağlı olduğu bilinmektedir. Sadece organik yapı içeren kontrol numunesinin uzama değeri tüm numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. Silisyum içeren S kodlu serideki silisyum miktarının artmasıyla çekme mukavemeti değerinde artış gözlemlenmiştir. SF kodlu serideki en az silisyum ve flor içeren numune tüm seri içinde en yüksek çekme mukavemeti değerine ulaşmıştır. Çekme mukavemeti SF3 kodlu numunelerde en düşük değere sahip olduğu görülmüştür. S serisinde silisyum oranı arttıkça uzama düşmüştür. SF kodlu seride ise artan silisyum-flor oranına bağlı olarak uzamanın yine düştüğünü görmekteyiz. Alkoksisilan grupları çapraz bağlanmayı arttırıcı etkiye sahip olduğu için çapraz bağlanma miktarı arttıkça uzamanın düştüğü söylenebilir. Şekil IV.15'te florlu bileşiğin çekme mukavemetine etkisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek çekme mukavemeti % 5 florlu yapı içeren SF1 kodlu numunede tespit edilmiştir. Şekil IV.16'te sol-jel içeriğinin çekme mukavemetine etkisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi sol-jel içeriği arttıkça çekme mukavemeti değeri artmaktadır.



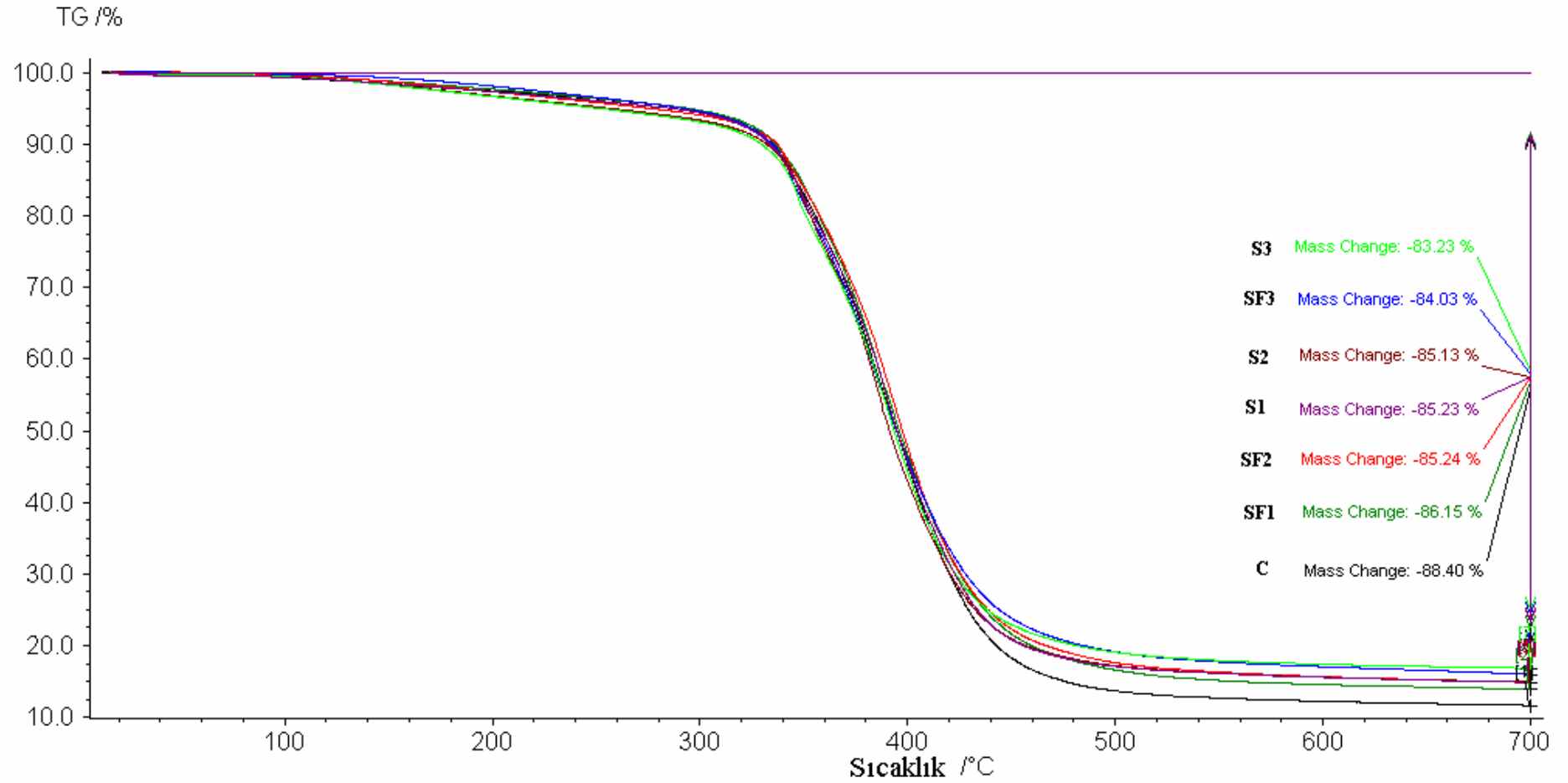
**Şekil IV.15** Florlu Bileşik Miktarının Çekme Mukavemetine Etkisi



**Şekil IV.16** Sol-Jel Miktarının Çekme Mukavemetine Etkisi

#### IV.4.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hibrid kaplamaların termal özellikleri azot atmosferinde ( $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ) hızla çekilen TGA ile karakterize edildi. Şekil IV.17’da hibrid malzemelerin TGA termogramları gösterilmekte ve sonuçlar toplu olarak tablo IV.18’de verilmektedir. Bütün örneklerin  $300^{\circ}\text{C}$ – $500^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında hızlı bir ağırlık kaybı sergilediği görülmektedir. Bütün kaplamalarda 2 önemli ağırlık kaybı sıcaklığı görülmüştür. Bütün hibrid malzemelerin birinci termal bozunma (dekompozisyon)  $T_d$  sıcaklığı  $345^{\circ}\text{C}$  civarındadır. Termogramlar incelendiğinde hibrid malzemelerin termal kararlılığının üretilen modifiye perfloro alkoksilinin arttırdığı görülmektedir. İkinci  $T_d$  sıcaklığı ise  $385^{\circ}\text{C}$  civarındadır. Silisyum ve flor içeriğinin artmasıyla başlangıçtaki sıcaklıklar önemli derecede değişiklik göstermektedir. Kül oranı S kodlu numunelerdeki silisyum oranı arttıkça artış göstermiştir. SF kodlu numunelerde ise silisyum ve flor oranı arttıkça kül oranı artmış ve en yüksek değere ulaşmıştır. Teorik olarak hesaplanan  $\text{SiO}_2$  ve flor, TGA sonuçlarından elde edilen kül oranı sonuçlarına paralel olarak termooksidatif kararlılığın arttığını göstermiştir. Numunelerin ayrı ayrı elde edilen termogramları EK I’de verilmiştir.



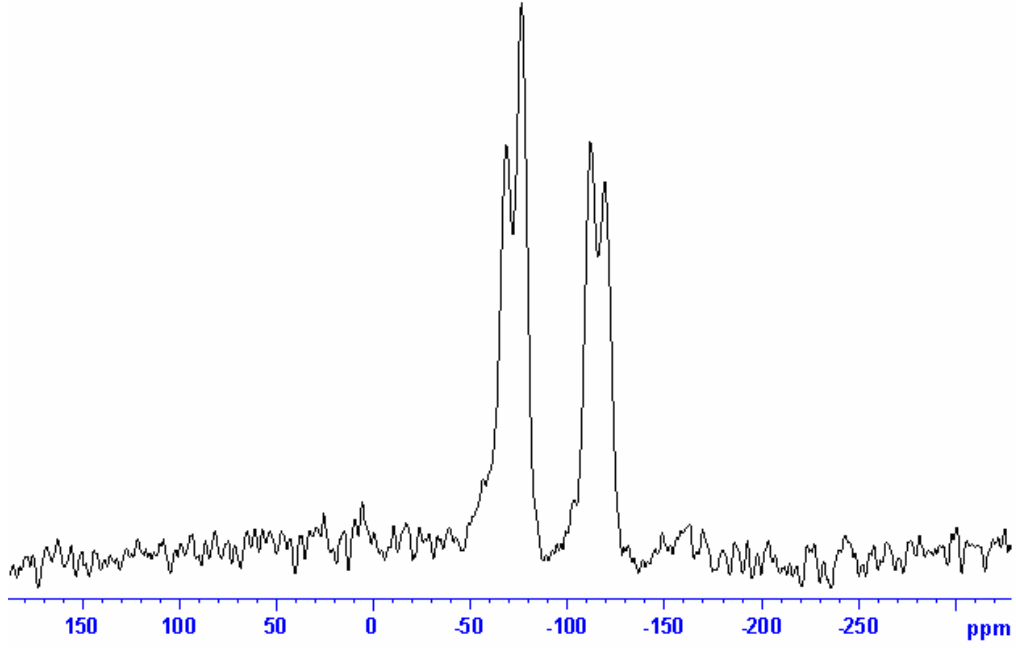
Şekil IV.17 Hazırlanan Kaplama Formülasyonlarına Ait Termogram

**Tablo IV.18** Hibrid Yapılı Polimerlerin TGA Analiz Sonuçları

| Numune Kodu | Birinci $T_d$ (°C) | İkinci $T_d$ (°C) | Kül Oranı (%) | Teorik $SiO_2$ İçeriği (%) | Teorik Flor İçeriği (%) |
|-------------|--------------------|-------------------|---------------|----------------------------|-------------------------|
| Control     | 345                | 383               | 11.6          | -                          | -                       |
| S1          | 349                | 391               | 13.8          | 0.97                       | -                       |
| S2          | 350                | 387               | 14.8          | 1.85                       | -                       |
| S3          | 347                | 392               | 15.9          | 2,66                       | -                       |
| SF1         | 343                | 386               | 14.8          | 0.83                       | 0.45                    |
| SF2         | 343                | 394               | 14.9          | 1.57                       | 0.85                    |
| SF3         | 344                | 383               | 16.8          | 2.26                       | 1.22                    |

#### IV.4.4. Si-NMR Analizi

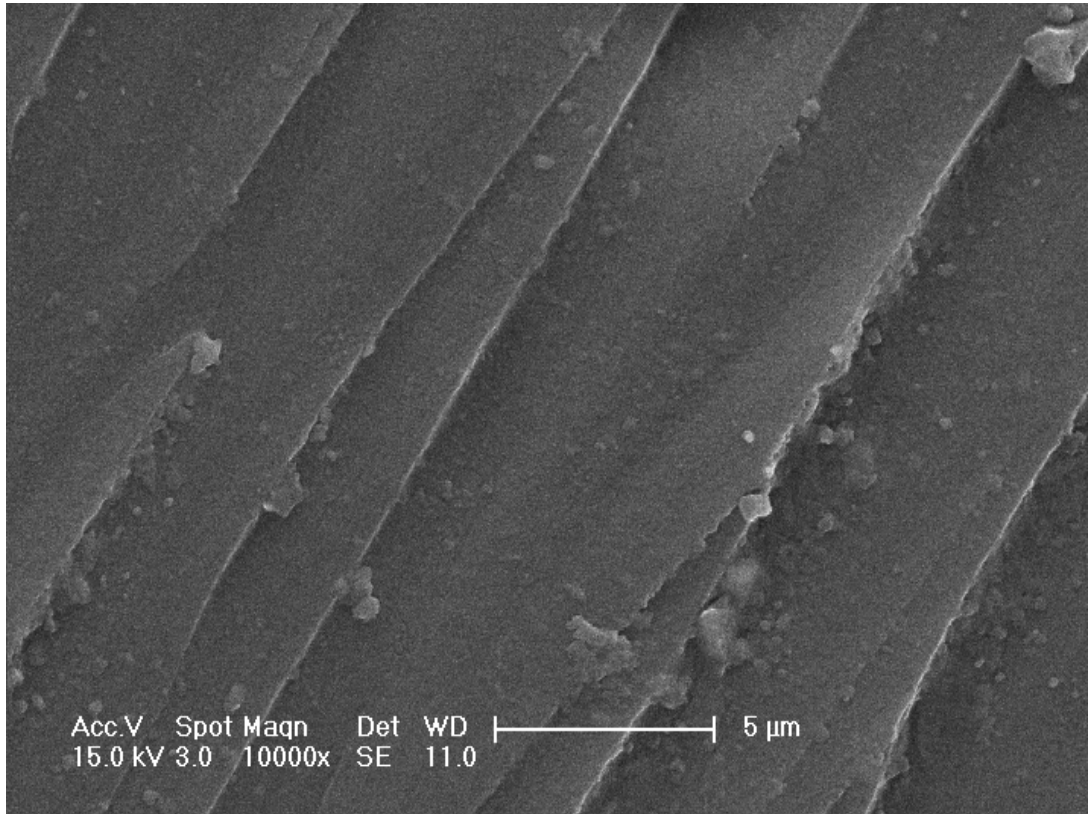
Şekil IV.18 SF2 numunesinin Si CP/MAS NMR spektrumunu göstermektedir. Görüldüğü gibi SF2 kodlu numune için -63, -78, -109 ve -119 ppm’de dört farklı pik gözlemlenmiştir. -63 ppm’deki pik T2;  $[R-Si(OSi)_2(OH)]$ , -78 ppm’deki pik T3;  $[R-(OSi)_3]$ , -109 ppm’deki pik Q3;  $[Si(OSi)_3(OH)]$  ve -119 ppm’deki pik Q4;  $[Si(OSi)_4]$  olmak üzere dört tür pik oluştu. Si-NMR sonuçlarına göre; -63, -78, -109 ve -119 ppm’deki pikler sırasıyla literatürde rapor edilen T2, T3, Q3 ve Q4 pikleriyle uyum göstermektedir. Gözlemlenen bu pikler, alkoksisilan ve TEOS’un kondenzasyonu sonucu oluşan hibrid yapıdaki  $-Si-O-Si-$  kondenzasyonunun gerçekleştiği kanıtlanmaktadır.



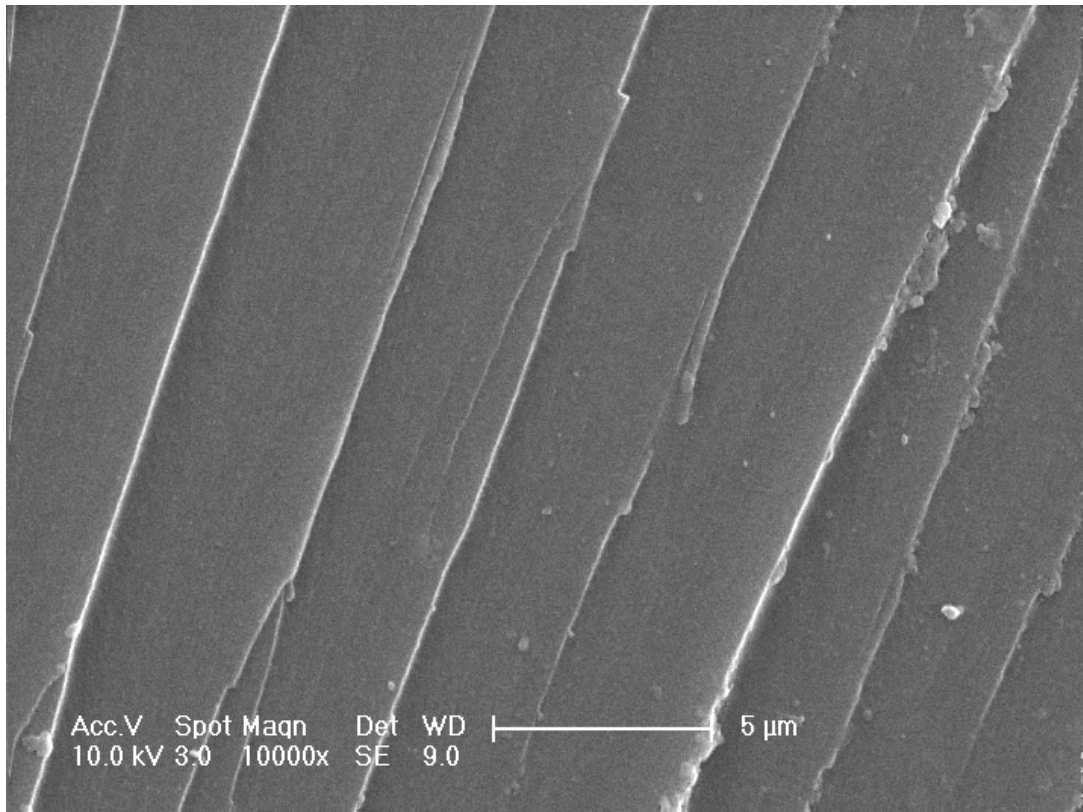
**Şekil IV.18** SF2 Numunesi İçin Katı Hal  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrumu

#### IV.4.5. SEM Analizi

Şekil IV.19’da S2 ve SF2 hibrid kaplamaların morfolojisi görülmektedir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi SEM ile kırık yüzeylerin incelenmesi sonucunda malzeme kırılma sırasında kısmi olarak akma oluşturduğu kayma bantlarından görülmektedir. Ayrıca sol-jel kısmın homojen bir şekilde numunenin dağıldığı, bir faz şeklinde çökmediği görülmektedir. S2 kodlu numunede yüzeyde uzun kırıklar vardır. Tanecikler kırık boyunca toplanmış olarak gözükmemektedir. Taneler genelde 100 nm’nin biraz üzerindedir. Silika partiküllerinin kaplama yüzeyi boyunca ve pürüzlü bir yüzeyde dağıldığı görülmektedir. Pürüzlülük ve yüzeydeki farklılık parlaklığa ve temas açısı değerlerine etki etmiş olabilir. SF2 kodlu numunede kayma bantları görülmektedir. Yüzeyde uzun kırıklar oluşmuştur. Kayma bantları daha düzgün olup yapı homojen bir görüntü sergilemektedir.



(a) S2 x 10000



(b) SF2 x 10000

**Şekil IV.19** S2 ve SF2 Kodlu Hibrid Kaplama Numunelerin SEM Görüntüleri

## BÖLÜM V

### TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın ilk aşamasında T12 katalizörü eşliğinde perfloro alkol ile 3-izosiyanatopropil trimetoksisilan reaksiyona sokularak üretan modifiye floroalkoksisilan oligomeri hazırlandı. Bu reaksiyonda –NCO grupların reaksiyon takibi FT-IR spektrofotometresi ile yapıldı.  $2275\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan –NCO pikinin kaybolması ile –NCO gruplarının tamamı reaksiyona girdiği gözlemlendi.

Hibrid kaplamalarda kullanılmak üzere kataliz yardımıyla TEOS hidrolize edildi.

Kaplama malzemesi ile ABS ve PMMA yüzeyler arasında yapışmanın daha iyi olması için kaplama yapılmadan önce kaplama yapılacak yüzeylere oda sıcaklığında korona jeneratörü ile korona işlemi uygulandı.

Perfloro alkolden yola çıkılarak üretan modifiye floroalkoksisilan oligomer yapı, epoksi akrilat, diakrilat, hidrolize TEOS ve MEMO değişik oranlarda karıştırılarak UV ışınları ile sertleşebilen organik-inorganik hibrid kaplamalar hazırlandı. Hazırlanan formülasyonlarda fotobaşlatıcı olarak IRGACURE 184 kullanıldı. İnce bir film halinde ABS ve PMMA levhalar üzerine uygulandı. UV ile sertleştirilerek numuneler hazırlandı.

Bu çalışmada, hazırlanan akrilat esaslı hibrid malzemelerin polimerizasyon dönüşümü RT-IR spektroskopisi yöntemiyle izlendi. Belirli sürede (0–240 sn) UV ışığına tutulan örneklerin çift bağlarında ( $\text{C}=\text{C}$ ) meydana gelen dönüşüm,  $1633\text{ cm}^{-1}$  pikinin absorbans değerlerinin değişiminden yola çıkılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre kontrol örneğine sol-jel karışımının eklenmesiyle yüzde dönüşüm artmıştır. Eklenen sol-jel ile belli bir artış gösteren polimerizasyon dönüşümü

(%70), florlu bileşiğin ilavesiyle daha da artmış ve % 80'lere varan polimerizasyon dönüşümü gözlemlendi.

ABS ve PMMA levhaların üzerine uygulanan organik-inorganik hibrid kaplama formülasyonları UV ışınlarıyla sertleştirilerek fiziksel ve mekaniksel özellikleri incelendi. ABS ve PMMA levhalar üzerindeki hibrid kaplamalara yapılan sarkaç sertlik testi sonuçlarına göre silisyum oranı arttıkça sertlik değeri kısmen artmıştır. Silisyum ve flor içerikli kaplamalarda ise sertlik değerinde kayda değer artış görülmemiştir. Kalem sertlik testi sonuçlarına göre ABS ve PMMA levhalar üzerindeki kaplamaların sertliğinin 6H değerinde olduğu görüldü.

Çapraz kesilmiş yüzeylerde bant ile yapışma testleri bütün organik inorganik hibrid kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu gösterdi. Bütün kaplamaların bant yapışma ve çapraz kesme testinde hiç kayıp görülmezken organik yapı içeren kaplamalarda çapraz kesilme testinde kısmi kayıplar görüldü. ABS ve PMMA levhaların koronalanması, formülasyonların levhalar üzerine iyi yapışmasına imkan sağladı. Hazırlanan hibrid kaplamalar hem ABS hem de PMMA levhalar üzerine çok iyi yapıştığı görüldü.

Kaplamaların solvent direnci, MEK ile ovma testi uygulanarak yapılmıştır. ABS ve PMMA kuvvetli çözücüler olan keton esaslı kimyasallardan etkilenmesine karşın ABS ve PMMA levhalar üzerine yapılan flor ve silisyum içerikli hibrid kaplamalarla hiç etkilenmediği görüldü. Solvent ve kimyasallara karşı dayanım deneyleri, hibrid malzemelerin tamamının özellikle flor içerenlerin ilgili uygulamalar için iyi bir potansiyel olduğunu göstermiştir.

Yapılan kaplamaların aşınma dayanımı aşındırıcı diskler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratarak kütle azalmasına sebebiyet veren taber aşınma metodu ile karakterize edildi. 2x250 gr. yük ile H18 aşındırıcı disklerle yapılan aşınma testinde hem ABS hem de PMMA levhalar üzerindeki tüm kaplamaların belirli devir sayıları sonundaki elde edilen sonuçlardan kaplamanın aşınma dayanımı üzerine etkisi çok az miktarda arttırdığı gözlemlendi.

ABS ve PMMA levha üzerine hazırlanan kaplamalarda silisyum içeriğinin artmasına karşın parlaklıkta kayda değer bir değişiklik olmazken flor içerikli yapının artmasıyla parlaklığın azalmakta olduğu görüldü.

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[109–110]. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda formülasyondaki florlu monomer içeriği (w/w) ağırlıkça % 1'den daha azdır[108]. Florun yapıya hidrofobluk, yüzeyde kir ve su tutmama, çok iyi derecede kimyasal ve termal kararlılık gibi karakteristik özellikler kazandırdı. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre florlu yapı ile kaplanan ABS ve PMMA yüzeyler hidrofobik olmakta ve ıslanmaya direnç göstermiştir. Kirlenmeye karşı kolay ve mükemmel şekilde temizlenebilmekte hatta uygulamada yüzeylerin kir tutmadığı gözlemlendi.

ABS plakalara su ile yapılan temas açısı ölçümlerinde temas açıları sol-jel miktarının artmasıyla artmış olup, 63° olan temas açısı değeri florlu yapı etkisi ile 103°'ye kadar arttı. Diiyoda metanla yapılan testte ise temas açısı 36°'den 92°'ye kadar arttı. PMMA plakalara su ile yapılan temas açısı ölçümlerinde temas açıları sol-jel miktarının artmasıyla artmış olup, 62° olan temas açısı değeri florlu yapı etkisi ile 102°'ye kadar arttı. Diiyoda metanla yapılan testte ise temas açısı 39°'den 89°'ye kadar arttığı gözlemlendi.

Sol-jel ve flor içermeyen serbest filmlerin çekme deneyi sonuçlarına göre malzemenin çekme mukavemeti 330 N ve uzama değeri % 12,7 bulundu. Sol-jel ve flor ilavesiyle uzama değerlerinde düşme görülmüştür. Bu durum malzemenin sert ve kırılkan olduğunu gösterdi. Florlu yapının ilavesiyle çekme mukavemeti değeri flor içeriğine bağlı olarak artış gösterdi. Silisyum ve flor yapıyı sert kırılkan bir özellik verdiği görülmüştür. En yüksek mukavemet değerine ise SF1 kodlu en düşük silika ve flor içeriğine sahip olan numunede tesbit edilmiştir.

Jel tayini sonucunda da sol-jel içermeyen epoksi akrilat reçinesinin jel fraksiyonunun % 98 olduğu tespit edilmiş, sol-jel ve sol-jel/flor ilavesi ile malzemenin jel fraksiyonunun kısmen azaldığı (% 1) gözlemlenmiştir.

Serbest filmlerin termal karakterizasyonu TGA yöntemi ile incelenmiş, elde edilen sonuçlardan sol-jel ve flor ilavesiyle bozunma sıcaklığında ve 700 °C'deki katı madde miktarında artış gözlemlendi.

Si-NMR sonuçlarına göre sertleştirme işlemi sonrasında Si-O-Si kondenzasyonunun gerçekleştiği belirlendi.

SEM ile kırık yüzeylerin incelenmesi sonucunda malzeme kırılma sırasında kısmi olarak akma oluşturduğu kayma bantlarından görülmektedir. Ayrıca sol-jel kısmın homojen bir şekilde numunenin dağıldığı, bir faz şeklinde çökmediği görülmektedir.

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

## KAYNAKLAR

- [1] Tadmor Z.; Gogos C.G.: “Principles of Polymer Processing” John Wiley and Sons, New York (2006) 478
- [2] Horak Z.; Fortelny I.; Kolarik J.; Hlavata D.; Sikora A.: “Polymer Blends”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, New York (2005) 1-35
- [3] Robert O. Ebewele: *Polymer Science and Technology*, CRC Pres LLC, New York (2000) Chapter 15
- [4] Fabio Garbassi; Riccardo Ro: “Engineering Thermoplastics, Overview”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, New York (2000) 3-15
- [5] Brady G.S.; Clauser H.R.; Vaccari J.A.: *Materials Handbook*, McGraw-Hill Handbooks, Fifteenth Edition (2002) 5-6
- [6] Selma Akkurt: *Plastik Malzeme Bilgisi*, Birsen Yayınevi (1991) 96–97
- [7] John W. Wicholson: *The Chemistry of Polymers*, Third Edition, RSC Publishing, UK (2006) 8–9
- [8] Keskin, Ş.: *Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol*, TMMOB, Kimya Mühendisleri Odası, Plastikler (1996) 139-145
- [9] Anatole A. Klyosov: *Wood Plastic Composites*, John Wiley and Sons Inc., New York (2000) 60-61
- [10] Charles A. Harper: *Modern Plastics Handbook*, McGraw-Hill Company, New York (1999) 4.43
- [11] Munmaya K. Mishra; Yusuf Yagcı: *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, Marcel Dekker, Inc., New York (1998) 330-332
- [12] Charles A. Harper; Edward M. Patric: *Plastic Materials and Processes*, John Wiley and Sons Inc., New York (2003) 10-12
- [13] Michel Biron: *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, BH Publishing (2008) 88–149

- [14] <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/plastik/oik563.pdf> DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, (Mayıs 2008)
- [15] William D. Callister: *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Fifth Edition, John Wiley and Sons Inc, New York (2001) 429–430
- [16] Dorel Feldman; Alla Barbalata: *Synthetic Polymers*, Chapman & Hall, New York (1995) 111–125
- [17] Tanglumlert W.; Prasassarakich P.; Supaphol P.; Wongkasemjit S.; “Hard-Coating Materials for Poly(methyl methacrylate) From Glycidoxypopyl trimethoxysilane-Modified Silatrane Via a Sol-Gel Process”, *Surface & Coatings Technology* 200, Elsevier (2006) 2784-2790
- [18] Ulrich, H.: *Introduction to Industrial Polymers*; Hanser Publishers, Germany, (1982) 108
- [19] Shaw Ling Hsu: *Polymer Data Handbook*, Oxford University Pres, London (1999) 655–657
- [20] Lee C.C.: Hsu J.C.: Jaing C.C.: “Optical Coatings on Polymethyl Methacrylate and Polycarbonate” *Thin Solid Films* 295, Elsevier (1997) 122-124
- [21] K. Narasimha Rao: “Studies on Thin Film Materials on Acrylics for Optical Applications”, *Bull. Mater. Sci.* Volume 26, No.2 (2003) 239–245
- [22] Carswell T.S.; Nason H.K.: “Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics”, *Symposium on Plastics*, American Society for Testing and Materials, ASTM, USA, (1944)
- [23] Hikmet Yaşar: *Plastikler Dünyası*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara (2001) 98–100
- [24] Manfred Stickler; Thoma Rhein: *Polymethacrylates*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim (2005) 1-14
- [25] <http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Chemical-Engineering/10-467Fall-2005/96BA1F28-7E EE-4957-9D44-EC9132DC9DAB/0/10.pdf>, (Mayıs 2008)
- [26] Seda Erdem; Nihal Arıoğlu: “Çatıda Kullanılan Polimer Kökenli Levhaların Karşılaştırmalı Analizi” 4. *Ulusal Çatı & Cephe Kaplamalarında Çağdaş Malzeme ve Teknolojiler Sempozyumu*, İTÜ, İstanbul, (2008) 1–6
- [27] Özcan Cantürk: “PMMA Filmlerde Yüzey Enerjisi Hesaplaması, Plazma ile Yüzey Modifikasyonu ve Biyouyumluluk Çalışmaları” ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi* (2006)

- [28] Kenneth A. Mann; Avram A. Edidin; Nathaniel R. Ordway; Michael T. Manley: "Fracture Toughness of CoCr Alloy-PMMA Cement Interface" *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Volume 38, Issue 3, Wiley, Weinheim **(1997)** 211 – 219
- [29] Tülin Polat: "Polimetil Metakrilat (PMMA)'ların Cam Fiberle Güçlendirilmesi" *Cumhuriyet Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Dergisi*, Cilt 5, Sayı 1 **(2002)** 41–44
- [30] W. Lenore Carman Rasmussen: "Novel Carbazole Based Methacrylates, Acrylates and Dimethacrylates to Produce High Refractive Index Polymers", *Ph.D. Thesis*, Virginia Polytechnic Institute, State University, Virginia **(2001)** 28-47
- [31] Arthur A. Tracton: *Coating Materials and Surface Coatings*, CRC Press, London **(2007)** 1,15–1,10
- [32] Malzbenger, J.; With G.: "Scratch Testing Of Hybrid Coatings On Float Glass"; *Surface and Coatings Technology*; 135 **(2001)** 202-207
- [33] Huang Y.; Zheng H.; Ball I.; Luo Z.: "Advances in Sol-Gel Technology"; *Ceramic Industry*; Dec 2001; 151, 13; **(2001)** 17-20
- [34] Wang D.; Bierwagen G.P.: "Sol-Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection"; *Progress in Organic Coatings*, 64, **(2009)** 327-338
- [35] Hofacker S.; Mechtel M.; Mager M.; Kraus H.: "Sol-Gel: A New Tool for Coatings Chemistry"; *Progress in Organic Coatings*, 45 **(2002)** 159-164
- [36] Woters, M.E.L.; Wolfs, D.P.; Van der Linde, M.C.; Hovens, J.H.P.; Tinnemans, A.H.A.: "Transparent UV Curable Anti-Static Hybrid Coatings On Polycarbonate Prepared By The Sol-Gel Method"; *Progress in Organic Coatings*; 51 **(2004)** 312
- [37] Matejka L.; Dukh O.: "Organic-Inorganic Hybrid Networks"; *Macromol. Symp.* 171, **(2001)** 181–188
- [38] Arkles B.: "Commercial Applications of Sol-Gel-Derivated Hybrid Materials"; *MRS Bulletin*, May, **(2001)** 402-407
- [39] Livage, J.: "Sol-Gel Processes"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; 2 **(1997)** 132-138
- [40] Kololuoma T.: "Preparation of Multifunctional Coating Materials and Their Applications"; *VTT Publications* 499; **(2003)** 9-18

- [41] Hench L.L.: "Sol-Gel Technology"; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons (1996) 1-28
- [42] Tripathi V.S.; Kandimalla V.B.; Ju H.: "Preparation of Ormosil and its Applications in the Immobilizing Biomolecules"; *Sensors and Actuators B*, 114 (2006) 1071-1082
- [43] <http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Kimya/C2-1.pdf> (Şubat 2007)
- [44] Haas, K. H.; Walter, H.: "Synthesis, Properties And Applications Of Inorganic-Organic Copolymers (ORMOCER(R)s)"; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*; 4 (1999) 571-580
- [45] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.: "Sol-Gel Glass: I. Gelation And Gel Structure"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 70 (1985) 301-322
- [46] Brennan, A. B.; Wikes, G. L.: "Structure-Property Behaviour Of Sol-Gel Derived Hybrid Materials: Effect Of A Polymeric Acid Catalyst"; *Polymer*; 32 (1991) 733
- [47] Sangermano, M.; Amerio, E.; Malucelli, G.; Priola, A.; Voit, B.: "Preparation And Characterization Of Hybrid Nanocomposite Coatings By Photopolymerization And Sol-Gel Process"; *Polymer*; 46 (2005) 11241
- [48] Buestrich, R.; Kahlenberg, F.; Popall, M.; Dannberg, R.; Muller-Fiedler, R.; Rösch, O.: "ORMOCER(R)s For Optical Interconnection Technology"; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; 20 (2001) 181
- [49] Bayramoğlu, G.: "Plexiglass Türü Malzemelerin UV Işınları İle Sertleşebilen Sol-Gel Tekniği Kullanılarak Yüzey Özelliklerinin Modifiye Edilmesi"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005) 27
- [50] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.: "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"; Academic Press, New York, USA, (1990)
- [51] Kızılkaya, C.: "Sol-Jel Tekniğiyle Pleksiglas Üzerine Sikloalifatik Epoksi Akrlat Kaplama"; *Yüksek Lisans Tezi*; Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; İstanbul, Türkiye, (2006) 4
- [52] Rubio, E.; Almaral, J.; Ramirez-Bon, R.; Castano, V.; Rodriguez, V.: "Organic-Inorganic Hybrid Coating (Poly(methyl/methacrylate)/Monodisperse Silica)"; *Optical Materials*; 27 (2005) 1266-1269

- [53] Soloukhin, V.A.; Posthumus, W.; Brokken-Zijp, J.C.M.; Loos, J.; With, G.: "Mechanical Properties Of Silica-(Meth)acrylate Hybrid Coatings On Polycarbonate Substrate"; *Polymer*; 43 **(2002)** 6169-6181
- [54] Nebioglu A., Soucek M.D., "Reaction Kinetics and Network Charaction of UV-Curing Polyester Acrylate Inorganic/Organic Hybrids" *European Polymer Journal, Science Direct*, 43 **(2007)** 3325-3336
- [55] Kron, J.; Schottner, G.; Deichmann, K.J.: "Glass Design Via Hybrid Sol-Gel Materials"; *Thin Solid Films*; 392 **(2001)** 236-242
- [56] Houbertz, R.; Domann, G.; Cronauer, C.; Schmitt, A.; Martin, A.; Park, J.-U.; Fröhlich, L.; Buestrich, R.; Popall, M.; Streppel, U.; Dannberg, P.; Wachter, C.; Brauer, A.: "Inorganic-Organic Hybrid Materials For Application In Optical Devices"; *Thin Solid Films*; 442 **(2003)** 194-200
- [57] Woters, M.E.L.; Wolfs, D.P.; Van der Linde, M.C.; Hovens, J.H.P.; Tinnemans, A.H.A.: "Transparent UV Curable Anti-Static Hybrid Coatings On Polycarbonate Prepared By The Sol-Gel Method"; *Progress in Organic Coatings*; 51 **(2004)** 312
- [58] Sokol, A.A.: "Ultraviolet (UV) Cured Coatings"; *UV Coatings Ltd.*; Cleveland, **(2003)** 246-253
- [59] Arthur A. Tracton: *Coating Materials and Surface Coatings*, CRC Press, London, (2007) 1,15–1,10
- [60] Sokol A.A: "UV-Curable Paints & Coatings: A Pratical Application of Quantum Mechanics" *Metal Finishing, Elsevier Science Inc.* (1998) 30–36
- [61] Heather April Nash: "The Use of Cycloaliphatic Epoxides in Latex and UV Curable Coatings", *PhD Thesis*, North Dakota State University, North Dakota **(2003)** 20-34
- [62] Kartal İ.; Çakır M.; Boztoprak Y.: "UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Teknolojisi" *Plastik Ambalaj Dergisi*, Sayı 123, Mart 2007
- [63] [www.rahn-group.com/file\\_uploads/bibliothek/k\\_51\\_EnergyCuring/k\\_52\\_Documents/1345\\_9\\_0\\_IntroductionUV-basicEN2006.pdf](http://www.rahn-group.com/file_uploads/bibliothek/k_51_EnergyCuring/k_52_Documents/1345_9_0_IntroductionUV-basicEN2006.pdf) (Ocak 2008)
- [64] [www.ciba.com/ind-paints\\_and\\_coatings\\_technologies\\_curing-uv curing](http://www.ciba.com/ind-paints_and_coatings_technologies_curing-uv curing) (Ocak 2008)
- [65] Skinner Dawn: "UV Curing in the Plastic Components Industry", *Radtech Report* **(2003)** 19–23

- [66] Karabekir, Y.: "İleri Teknoloji İçeren Geniş Kullanım Amaçlı Çağdaş ve Çevre Dostu Bir Yöntem: UV Teknolojisi"; *Kimya Teknolojileri*; (2005) 50-51
- [67] [www.emagroup.net/tr/sektorler\\_tr.htm](http://www.emagroup.net/tr/sektorler_tr.htm) (Şubat 2007)
- [68] Joseph V. Koleske Charleston: "Mechanical Properties of Solid Coatings", *USA Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd
- [69] [www.tr.heidelberg.com/www/html/tr/content/articles/product](http://www.tr.heidelberg.com/www/html/tr/content/articles/product) (Şubat 2007)
- [70] Crivello J.V.: "UV and Electron Beam-Induced Cationic Polymerization", *Beam Interactions with Materials & Atoms*, Elsevier, USA, (1999) 5-6
- [71] Taşdelen M.A.; Yağcı Y.: "Photoinitiated Cationic Polymerization" Part 2, *Materials for the Future*, Japanese, (2004) 4 (12) 8
- [72] Sacks, M.: "UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives" Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152, (1982)
- [73] Holman R.; Oldring P.: "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks, Coating and Painting", London, (1998)
- [74] Scmidle C.S.: "Ultraviolet Curable Flexible Coatings" *Journal of Coated Fabrics*, (1978)
- [75] Odian G.: *Principles Polymerization*, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New York (2004)
- [76] Bayramoğlu G.; Kahraman V.; Apohan N.; Güngör A.: "The Coating Performance of Adipic Acid Modified and Methacrylated Bisphenol- A Based Epoxy Oligomers" *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Interscience, (2007)
- [77] Huilei Zhang: "Low VOC, Low Viscosity UV Cationic Radiation Cured Ink-jet Ink System and Visible Light Curable System", *Master Thesis*, Eastern Michigan University, Michigan (1999) 14–25
- [78] Modjewski R.J.: "UV Curing for Wood Applications", *Radtech Report* (1999) 45–48
- [79] İmamoğlu Tülin: "Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrlat Oligomerlerin Fotoçapraz Bağlanması" İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, (2001) 15–38
- [80] Küçükeşmen Ç.: "Farklı Işık Kaynakları ve Yeni Polimerizasyon Teknikleri", Cumhuriyet Üniversitesi, *Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, Cilt: 9, Sayı: 2, (2006)

- [81] El-Ghayoury A.; Boukaftane C.; Ruiter B.: “Dual-Cure Process: Towards Deformable Crosslinked Coatings” *Macromol. Symp.* 187 **(2002)** 553–561
- [82] Ruiter B.; El-Ghayoury A.; Hofmeimer H.; Schubert U.S.; Manea M.: “Two-Step Curing Process for Coating Application”, *Progress in Organic Coatings*, 55 **(2006)** 154-159
- [83] [www.photonics.com/content/spectra/2006/June/products/83048.aspx](http://www.photonics.com/content/spectra/2006/June/products/83048.aspx) (Ocak 2008)
- [84] Mraz S.J.; Brenner W.: “UV-Curable Adhesives” Master Bond, Hackensack, NJ, **(2007)**
- [85] Quintino L.; Pires I.: “Overview of The Techology of Adhesive Bonding in Medical Applications” *Medical Device Manufacturing & Technology*, **(2004)**
- [86] UV Curing Adhesives, Dr. Honle AG UV Technology Publications, **(2008)** 1–4
- [87] Mills P.: “Robotic UV Curing Saves Time and Money” UV Robotics LLC, Cleveland **(2006)** 43-49
- [88] Joesel K.: “Automotive Applications of UV-Cured Coatings”, Fusion UV Systems, RadTech Automotive Committee, **(2006)**
- [89] [www.signgraphic.com.tr/89/19.html](http://www.signgraphic.com.tr/89/19.html) (Ocak 2008)
- [90] [www.reklamdergisi.com/12-23.html](http://www.reklamdergisi.com/12-23.html) (Ocak 2008)
- [91] [www.pirintas.com.tr/MÜREKKEP%20VE%20LAKLAR.doc](http://www.pirintas.com.tr/MÜREKKEP%20VE%20LAKLAR.doc) (Ocak 2008)
- [92] [www.ciba.com/ind-paints\\_and\\_coatings\\_technologies\\_curing-uvcuring](http://www.ciba.com/ind-paints_and_coatings_technologies_curing-uvcuring) (Ocak 2008)
- [93] Cai Y.; Jessop L. P.: “Photopolymerization, Free Radical”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, USA **(2002)**
- [94] Keith D. Weiss: “Paint and Coating: A Mature Industry In Transition”, *Prog. Polymer Science*, Vol 22, 203–245 **(1997)**
- [95] Çeliker G.: “Nanotechnology in Packaging Industry and Its Applications”, Yaşar Paint and Chemicals Group, İstanbul, 2005
- [96] Güngör A.; İnan T.Y.; Yıldız E.; Özarslan Ö.; Kuyulu A.; Savaşçı Ö.T.: “UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplamalar ve Laklar”, *Plastik-Ambalaj Dergisi*, İstanbul (2001)
- [97] Oestreich, S.; Struck, S.: "Additives For UV-Curable Coatings And Inks"; *Macromolecular Symposia*; 187 **(2002)** 333-342

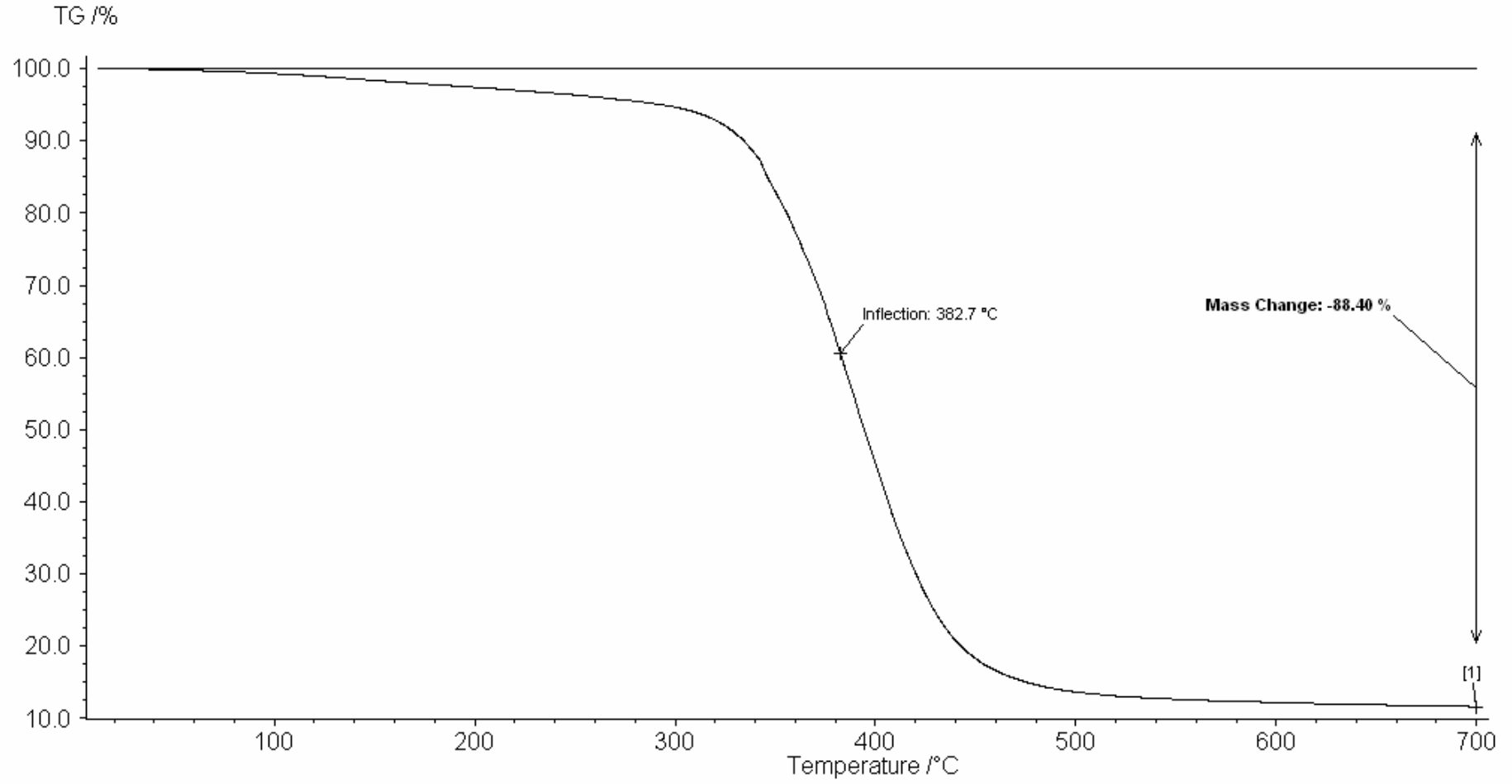
- [98] Decker C.; Viet T.N.; Decker D.; Weber-Koehl E.: “UV-Radiation Curing of Acrylate/Epoxy Systems” *Polymer* 42, (2001) 5531-5541
- [99] Güngör A.; “UV Işınları ile Sertleşebilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları” İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, İstanbul 1987
- [100] Fabbri P.; Messori M.; Pilati F.; Tonelli C.; Toselli M.: “Hydrophobic and Oleophobic Coatings Based on Perfluoropolyether/Silica Hybrids by the Sol-Gel Method” *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26 No.3 (2007) 182–190
- [101] Leterrier Y.; Singh B.; Bouchet J.; Manson J.; Rochat G.; Fayet P.: “Supertough UV-Curable Silane/Silica Gas Barrier Coating on Polymers”, *Surface and Coating Technology*, Vol.203 22 (2009) 3398-3404
- [102] Decker Christian: “Photopolymerization and Ultraviolet Curing of Multifunctional Monomers” *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH, (1997) 615–657
- [103] Keijman J.M.: “High Solids Coatings: Experience in Europe and USA” Ameron International, Protective Coatings Group, Netherlands, (2001)1–15
- [104] Klang J. A.; Balcerski J.S.; “New Developments in the Commercialization of UV Curable Inkjet Inks” Sartomer Company Inc. Pennsylvania (2002) 1–8
- [105] Hougham G., Cassidy P.E., Johns K., Davidson T.; “Fluoropolymers 2”; Kluwer Academic Publishers, New York (2002) 63-65
- [106] Imae T.; “Fluorinated Polymers” *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 307-314
- [107] Bongiovanni R.; Malucelli G.; Sangermano M.; Priola A.: “Properties of UV-curable Coatings Fluorinated Acrylics Structures”, *Progress in Organic Coatings* 36, (1999) 70-78
- [108] Bongiovanni R.; Montefuscu F.; Priola A.; Macchioni N.; Lazzeri S.; Sozzi L.; Ameduri B.: “High Performance UV-Cured Coatings for Wood Protection”, *Progress in Organic Coatings* 45, (2002) 359-363
- [109] Drobny J.G.: “Blends and Composites Based on Fluoropolymers”; *Macromol. Symp.* 170 (2001) 149–156
- [110] Anton D.: “Surface Fluorinated Coatings”; *Advanced Materials* 10, No.15 (1998) 1197-1205

- [111] Akıncı A.; Akbulut H.; Yılmaz F.: “Floropolimer (Teflon) Kaplamaların Yapı ve Özellikleri” *Metalurji Dergisi*, Sayı 133, Mayıs (2003)
- [112] David A. Markgraf: “Corona Treatment: An Overview” Enercon Industries Corporation; Technical Articles (2000) 1–9
- [113] Metin Bilgili: “Plastik Levhalarda Uygulanan Korona İşlemi” *PAGEV-Plastik Dergisi*, Sayı 60, Ocak-Şubat (2002) 72–73
- [114] James J. Licari: “Coating Materials for Electronic Applications Polymers, Processes, Reliability, Testing”, *Noyes Publications*, New York, (2003) 54–55
- [115] Andrew J. Peacock: “Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications”, Marcel Dekker Inc., New York, (2000) 402 - 403
- [116] Ke, G.; Yu W.; Xu W.; Cui W.; Shen X.: “ Effects of Corona Discharge Treatment on the Surface Properties of Wool Fabrics”, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 207 Issues 1-3 (2008) 125-129
- [117] Joao Custodio; James Broughton; Helena Cruz; Pat Winfield: “Activation of Timber Surfaces by Flame and Corona Treatments to Improve Adhesion, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Volume 29, (2009) 167 – 172
- [118] [http://www.trl.com/services/materialstesting/paint\\_solvent.html](http://www.trl.com/services/materialstesting/paint_solvent.html) (Ocak 2008)
- [119] Kayalı, E.S.; Çimenoglu, H.: *Malzemelerin Mekanik Davranışı*; İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, 2. Baskı; İstanbul, Türkiye, (1991) 96–98
- [120] Kumar V.; Bhardwaj Y.K.; Sabharwal S.: “Coating Characteristics of Electron Beam Cured Bisphenol A Diglycidyl Ether Diacrylate Resin Containing 1,6-hexanediol Diacrylate on Wood Surface”, *Progress in Organic Coatings* 55 (2006) 316-323
- [121] Bhattacharya, R.S.: "Evaluation Of High Energy Ion-Implanted Polycarbonate For 99 Eyewear Applications"; *Surface & Coatings Technology*, 103-104 (1998) 151-155

## EKLER

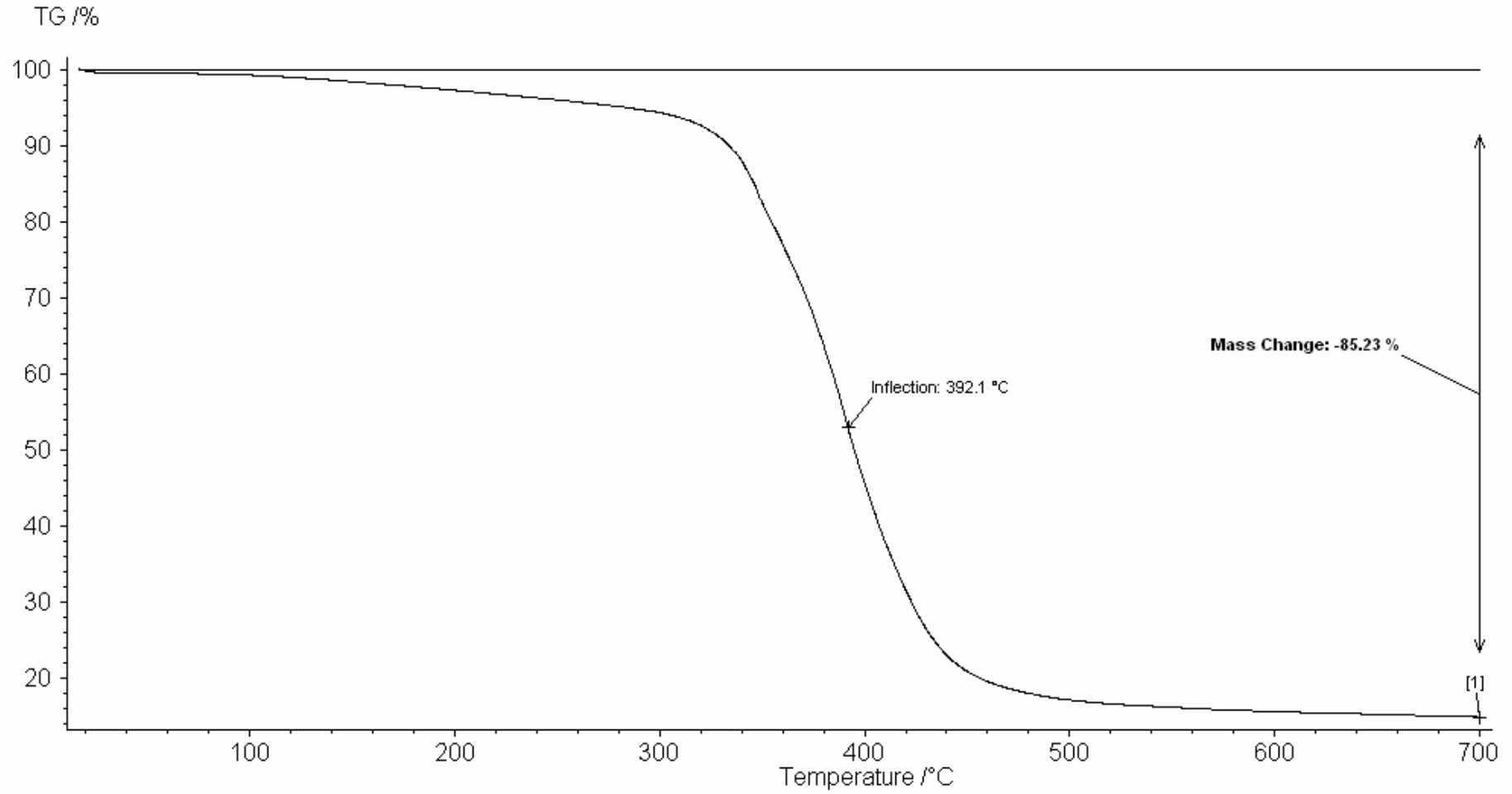
### EK I - Şekil 1

Numune: C-Kontrol



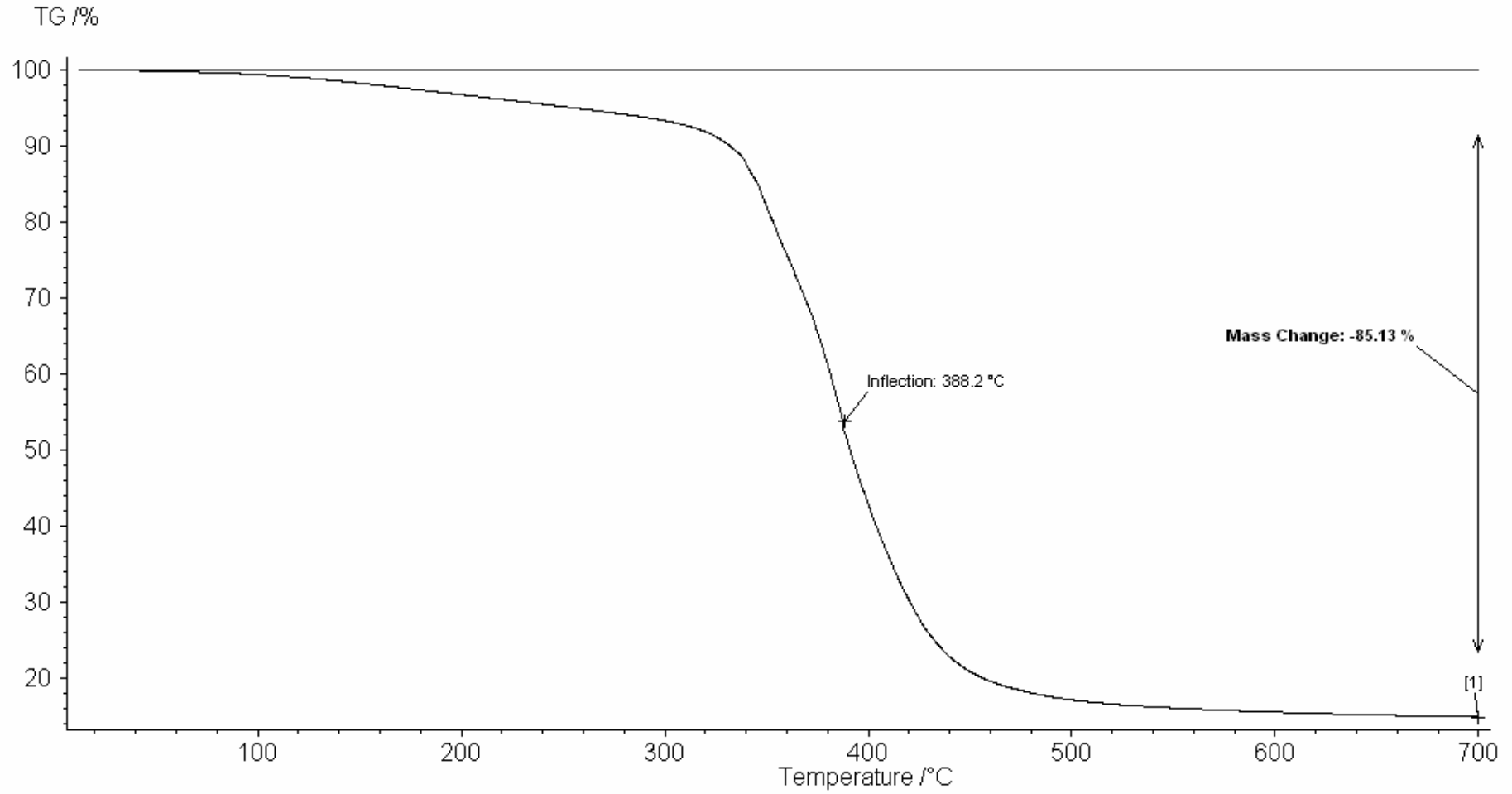
## EK I - Şekil 2

Numune: S1



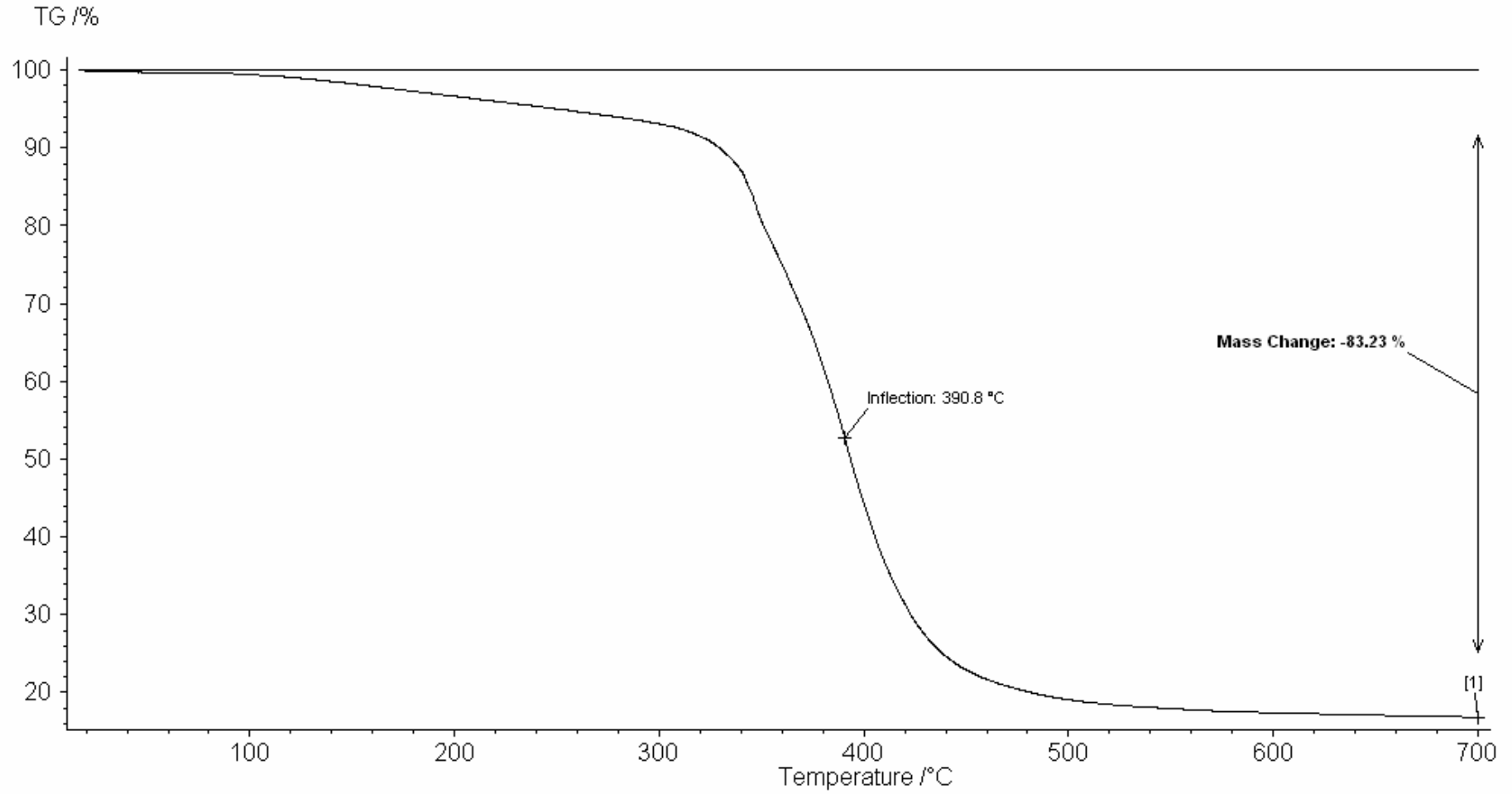
### EK I - Şekil 3

Numune: S2



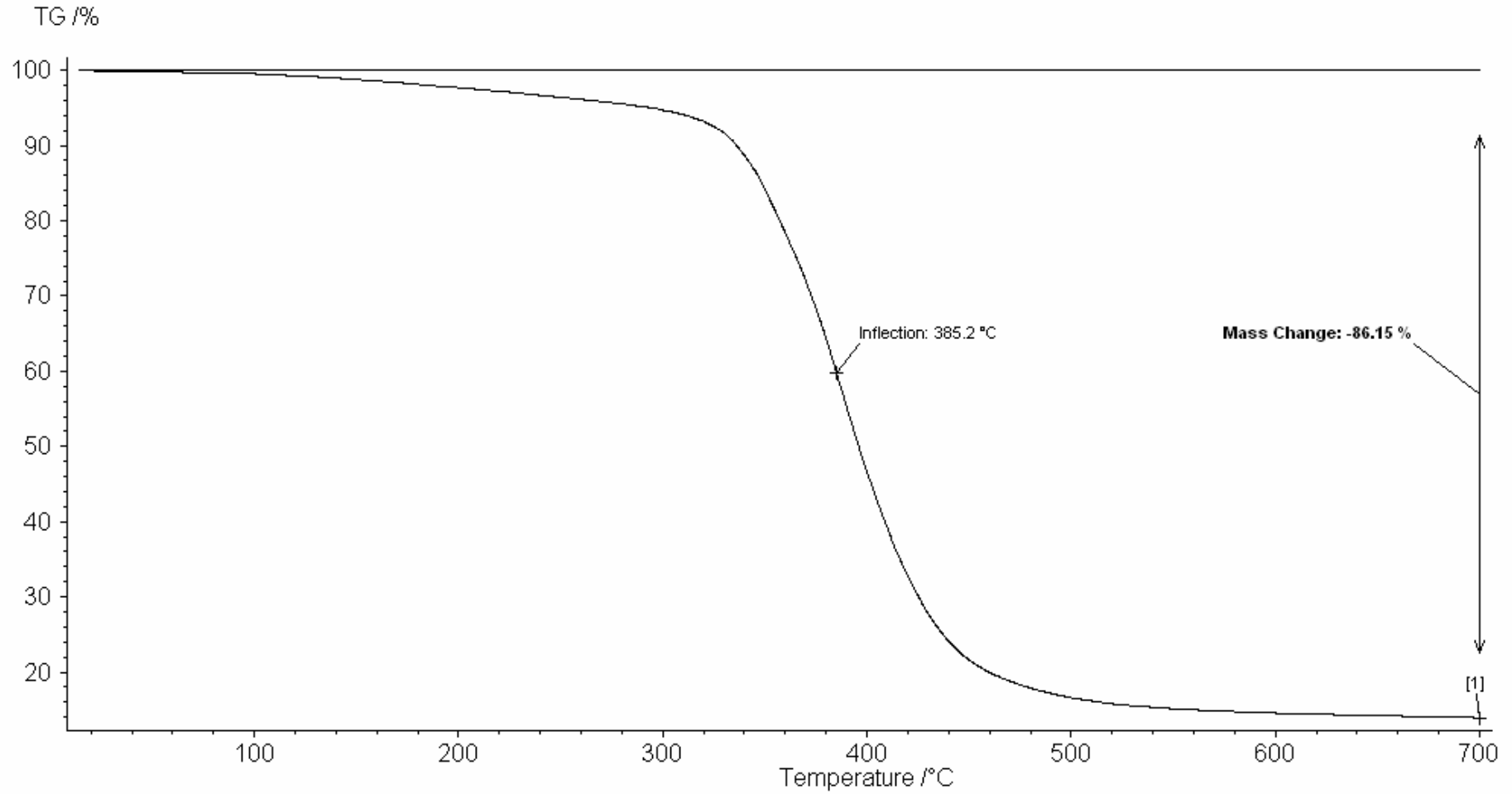
## EK I - Şekil 4

Numune: S3



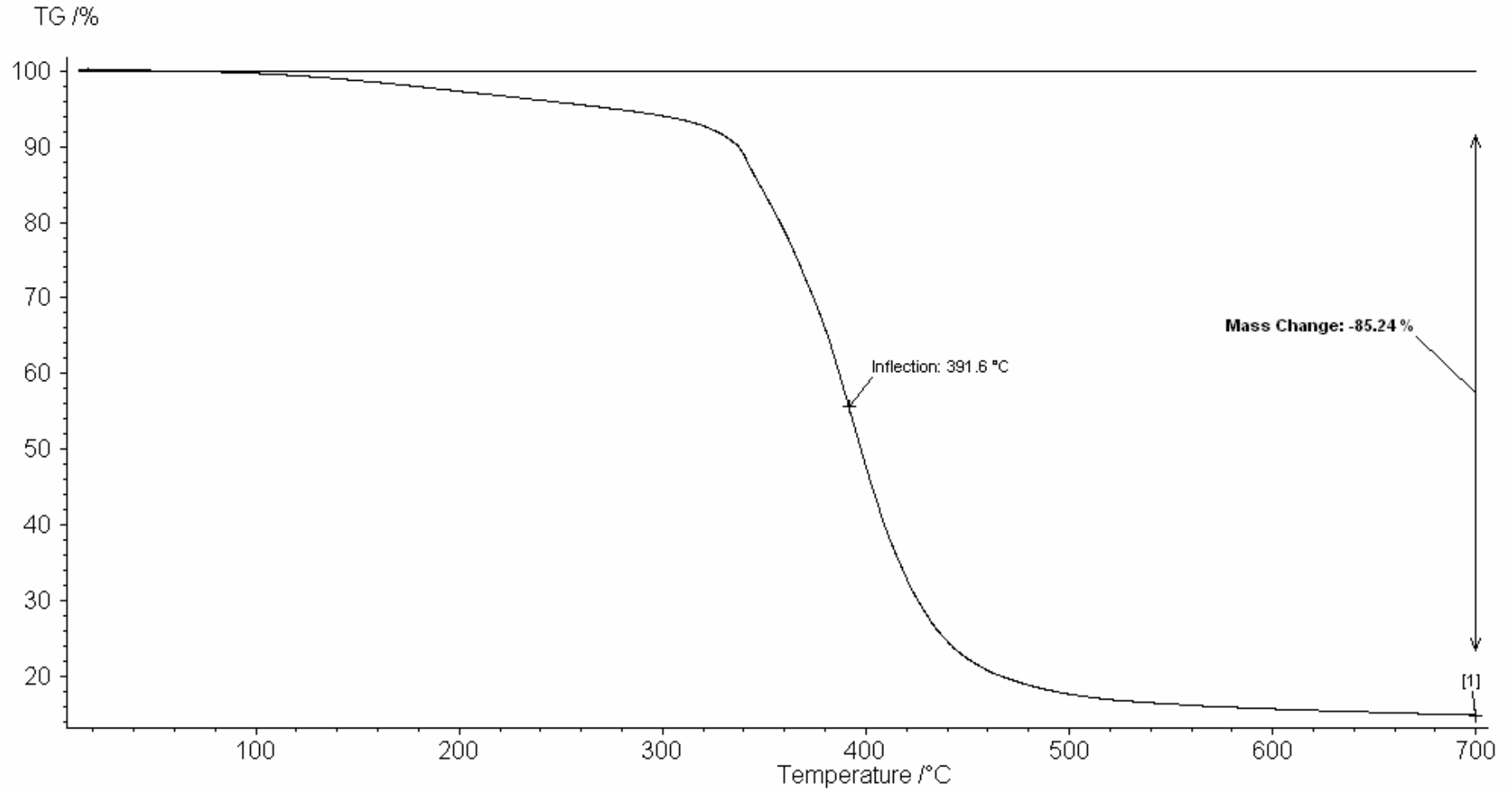
## EK I - Şekil 4

Numune: SF1



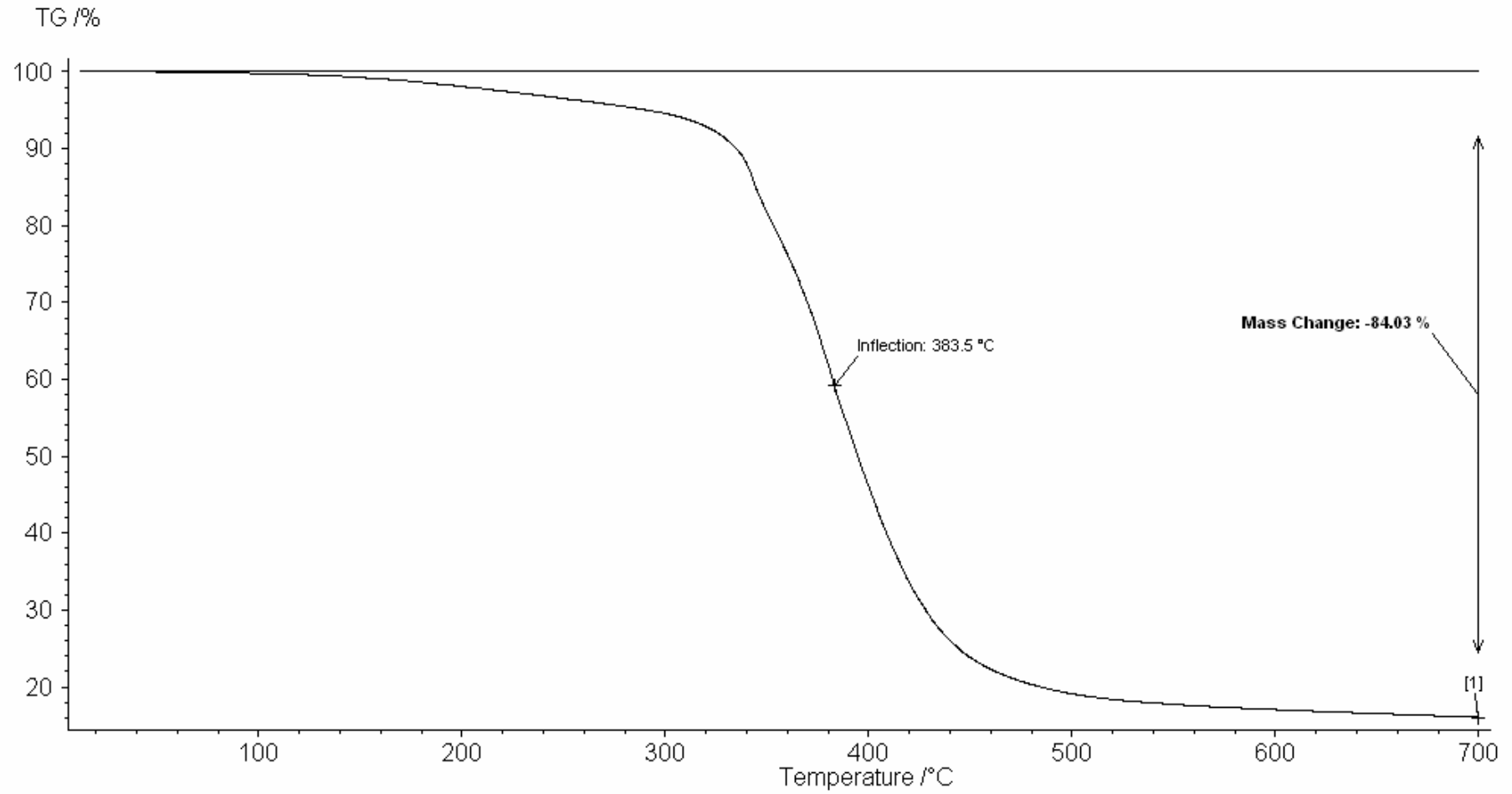
**EK I - Şekil 5**

**Numune: SF2**



**EK I - Şekil 6**

**Numune: SF3**



## ÖZGEÇMİŞ

İlyas KARTAL 1979 yılında Ordu Ünye’de doğdu. Lise öğrenimini 1996 yılında Ünye Lisesinde tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü’nü kazandı. 1998 yılında Marmara Üniversitesi’ne yatay geçiş yaptı. 2000 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümü’nde yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Aynı zamanda burada Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2003 yılında “Mekanik Metalurjide İstatistiki Analiz” isimli tez çalışmasını bitirerek mezun oldu. Aynı yıl içinde yine Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümü’nde polimerler alanında doktora öğrenimine başladı.