MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİL İÇEREN POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

MURAD TURNA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2018

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİL İÇEREN POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

MURAD TURNA

(520813011)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Sevim KARATAŞ

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2018

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-250416-0191 tarafından destek almıştır.

Bilimin ve bilgiye ulaşmanın öneminin giderek arttığı çağımızda, benim de bilime katkıda bulunmamda yardımcı olan, bilgi, birikim ve tecrübesini daima benimle paylaşan ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Sevim KARATAŞ' a, tezin tamamlanmasında katkılarından dolayı eş danışmanım Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca değerli birikimleriyle yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Burcu OKTAY' a, Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI' ya, laboratuvardaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan ve benden desteklerini esirgemeyen, beni motive eden başta babam, annem ve ablalarıma en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Aralık 2018 **Murad TURNA**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ i
ÖZET v
ABSTRACT vi
SEMBOL LİSTESİ vii
KISALTMALAR viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
BÖLÜM I 1
1.1.Giriş 1
1.2.Tezin Amacı 2
1.3.Epoksi 2
1.4.Epoksi Reçine Sentez Yöntemleri 5
1.4.1.Doğrudan Oksidasyon 5
1.4.2. Peroksitler 5
1.4.3. Yerinde Epoksidasyon 5
1.4.4. Hipoklorit Reaksiyonu 6
1.4.5. Flor Kompleksleri 6
1.5.Epoksi Akrilat 6
1.6.Organonanokil 8
1.7.UV Kaplamalar 11
1.7.1. Kaplama Teknolojisi 11
1.7.2. UV Teknolojisi ve Uygulamaları 12
1.7.3. UV Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları 16
BÖLÜM II 17
MATERYAL VE YÖNTEM 17
2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler 17
2.2.Kullanılan Cihaz ve Aletler 22
2.3.Deneysel Yöntemler 24
2.3.1. Epoksi Akrilat (EA) Reçine Sentezi 24
2.3.2. Adipik Asit İlaveli Epoksi Akrilat (EA-AA)Reçine Sentezi 26
2.3.3.UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması 29

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler 30
2.4.1.Serbest Filmlerin Hazırlanması 30
2.4.2.Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 30
2.4.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini 30
2.4.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 30
2.4.5. X-Işınları Kırınımı (XRD) 31
2.4.6.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) 31
2.4.7. UV-Vis Spektrofotometre 31
2.4.8.Şişme Testi 31
2.4.9.Kimyasal Dayanım Testi 32
2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler 32
2.5.1.Çapraz Kesme-Yapışma Testi (Cross-cut) 32
2.5.2.Temas Açısı (Contact Angle) 32
2.6.Islak Reçineye Uygulanan Testler 33
2.6.1.Gerçek Zamanlı FT-IR (Real Time FT-IR) 33
BÖLÜM III 34
BULGULAR ve TARTIŞMA 34
3.1. Epoksi Akrilat Reçinelerinin Yapı Aydınlatılması 34
3.1.1. EA, EA-AA:15 ve EA-AA:30'un FT-IR Yapı Aydınlatılması 34
3.1.2. EA'nın ^{1}H-NMR Yapı Aydınlatması 35
3.1.3. EA-AA:30 Reçine ^{1}H-NMR Yapı Aydınlatması 36
3.1.4. C=C Çifte Bağ Dönüşümü (Real Time FT-IR) 38
3.2. Hazırlanan Serbest Filmlerin Karakterizasyonu 41
3.2.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri 41
3.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 47
3.2.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Miktarı Tayini 50
3.2.4.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) 51
3.2.5.Şişme Testi 53
3.2.6. Kimyasal Madde Dayanım Testi 54
3.2.7. Serbest Filmlerin UV-VIS İncelemesi 56
3.3.Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu 58
3.3.1.Temas Açısı 58
3.3.2.Yapışma Testi (Cross-Cut) 61

BÖLÜM IV 63
SONUÇLAR 63
KAYNAKLAR 68
EKLER 73
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

KİL İÇEREN POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalar tamamen reaktif bileşenlerden oluştukları, solvent içermedikleri için klasik kaplamalara göre daha çevre dostudurlar. Ayrıca sertleşme süreleri klasik kaplamalara göre çok daha hızlı olduğundan zaman ve enerji tasarrufu üst seviyededir. Bu avantajlar göz önünde bulundurulan UV kaplamalar, endüstride geniş bir uygulama alanı bulmuştur. UV kaplamalar mobilya, otomotiv, denizcilik , matbaa vb. bir çok endüstriyel alanda geniş kullanım alanına sahiptir.

Kil, üretilen malzemeye sağlamlık ve dayanıklılık katmak amacıyla kullanılan inorganik katkı maddeleridir. Son yıllarda, nano boyutta olan ve polimer matrikse kimyasal olarak bağlanabilen organonanonakillere ilgi her geçen gün artmaktadır. Organonanokil içeren polimer nanokompozitler diğer polimer kompozitlere göre daha çevreci malzemeler oluşturmaktadırlar.

Bu çalışmada, UV ışınları ile sertleşebilen epoksi akrilatların organonanokil ile takviyeleri yapılarak çeşitli formülasyonlarda nanokompozit kaplama malzemeleri hazırlandı. Bu çalışma 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada; UV ışınları ile sertleşebilen epoksi akrilatlar sentezlendi. Alifatik esaslı epoksi reçinesi belirli oranlarda adipik asit ve akabinde akrilik asit ile açılarak bir seri UV ışınlarına duyarlı epoksi akrilat reçineleri hazırlanarak kimyasal yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. İkinci aşamada, hazırlanan reçineler organonanokil ile değişik oranlarda takviye edilerek yeni nanokompozit kaplama reçineleri elde edildi. Sentezlenen nanokompozit reçineler farklı oranlarda formülize edilerek, pleksiglas yüzeyler üzerine film olarak uygulandı ve UV ışınları ile sertleştirildi. Elde edilen polimerik nanokompozit kaplama filmlerinin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelendi.

Anahtar Sözcükler: Nanokompozit, Organonanokil, UV Işınları, Epoksi Akrilat

Aralık 2018 **Murad TURNA**

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIALS CONTAINING CLAY

A little boost with UV coatings that are completely made of reactive components, solvent in comparison to the classical coating for they contain more environmentally friendly materials. Also, compared to the classical coating, hardening time is much faster, saving time and energy at the top level. These advantages are able to benefit a wide variety of applications in UV coatings in the industrial area. UV coatings for furniture, automotive, maritime, printing etc. have wide use in the industrial field.

Clay is the inorganic additive used to add strength and durability to the material produced. In recent years, interest in organonanonaclays which are expanded nano sized and can be chemically bound to the polymer matrix, is being exaggerated. Organonanoclay containing polymer nanocomposites form more environmentally friendly materials than other polymer composites.

In this study, nanocomposite coating materials were prepared in various formulations by reinforcing UV-curable epoxy acrylates with organonanoclay. This study consists of 3 stages. In the first stage, UV-curable epoxy acrylates were synthesized. Aliphatic based epoxy resin was opened with adipic acid and acrylic acid at certain rates and a series of UV rays sensitive epoxy acrylate resins were prepared and the chemical structures were illuminated with FT-IR, ^{1}H-NMR spectroscopes. In the second step, the prepared resins were supplemented with different amounts of organonanoclay to yield new nanocomposite coating resins. The synthesized nanocomposite resins were then formulated in different proportions, applied as a film on plexiglass surfaces and hardened with UV rays. The thermal, mechanical and morphological properties of the polymeric nanocomposite coating films were investigated.

Keywords: Nanocomposite, Organonanoclay, UV Rays, Epoxy Acrylate

December 2018 **Murad TURNA**

SEMBOL LİSTESİ

T: Geçirgenlik

nm: Nanometre

A: Absorpsiyon katsayısı

R: Alkil

X: Halojen

c: Konsantrasyon

h: Planck sabiti

E: Enerji

ν: Frekans

λ: Dalga boyu

A_0: UV ışıması öncesi absorbans

A_t: UV ışıması sonrası absorbans

KISALTMALAR

AA: Adipik Asit

AcA: Akrilik Asit

FT-IR: Fourier Transform Infrared

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

NVP: N-vinil pirolidon

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA: Termal Gravimetrik Analiz

TPP: Trifenilfosfin

UV: Ultraviyole

HTP: Heloksi Modifier TP

XRD: X Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Epoksi reçine formülleri a) Difenilol Propan b) Difenilol Metan c) Novolac Epoksi Reçine……3

Şekil 1.2. Epoksi Akrilat ……...……...6

Şekil 1.3. Sodyum Montmorillonit Kristal Yapısı……....8

Şekil 1.4. İnterkale (iç etkileşimli) ve eksfoliye (dış etkileşimli)……....9

Şekil 1.5. Elektromanyetik enerji spektrumu……..12

Şekil 1.6. UV –ışınları ile sertleştirme işlemi…….....14

Şekil 1.7. Oluşan yeni radikalin reaksiyonu başlatma aşaması……...15

Şekil 1.8. Serbest radikalik polimerizasyonda çoğalma……..15

Şekil 1.9. İki radikalin birleşerek sonlanması…….15

Şekil 1.10. İki radikal arasında gerçekleşen hidrojen transferi ile sonlanma……..16

Şekil 2.1. EA Reçine Sentezi……...25

Şekil 2.2. EA-AA:15 ve EA-AA/30 Reçinesi…….28

Şekil 2.3. Çapraz Kesme-Yapışma Testi Değerlendirme Ölçeği……32

Şekil 3.1. Heloxy Modifier TP, EA, EA-AA:15, EA-AA:30 FT-IR Spektrumu…….....34

Şekil 3.2. EA Reçine …….....35

Şekil 3.3. EA Reçine ^{1}H-NMR ……...35

Şekil 3.4. EA-AA:30 Reçine ……..36

Şekil 3.5. EA-AA:30 reçinesine ait ^{1}H-NMR spektrumu……...37

Şekil 3.6. EA'ya ait 810 nm'deki Real Time FT-IR Karşılaştırmalı Grafiği……..38

Şekil 3.7. EA 'ya ait 1634 nm'deki Real Time FT-IR Karşılaştırmalı Grafiği……...39

Şekil 3.8. EA-AA:15'e ait 810 nm'deki Real Time FT-IR Karşılaştırmalı Grafiği……39

Şekil 3.9. EA-AA:15'e ait 1634 nm'deki Real Time FT-IR Karşılaştırmalı Grafiği.....40

Şekil 3.10. EA-AA:30'a ait 810 nm'deki Real Time FT-IR Karşılaştırmalı Grafiği.....40

Şekil 3.11. EA-AA:30'a ait 1634 nm'deki Real Time FT-IR Karşılaştırmalı Grafiği…41

Şekil 3.12. EA'ya ait çeşitli büyütmelerdeki SEM Görüntüleri……..42

Şekil 3.13. EA/3'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM Görüntüleri……....43

Şekil 3.14. EA/3'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM Görüntüleri……....44

Şekil 3.15. EA-AA:30'a ait çeşitli büyütmelerdeki SEM Görüntüleri……....45

Şekil 3.16. EA-AA:30/3'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM Görüntüler……..46

Şekil 3.17. EA-AA:30/5'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM Görüntüler……..47

Şekil 3.18. EA'ya ait serbest filmlerin TGA Termogramları……..48

Şekil 3.19. EA-AA:15'e ait serbest filmlerin TGA Termogramları……....48

Şekil 3.20. EA-AA:30'a ait serbest filmlerin TGA Termogramları……48

Şekil 3.21. EA'ya ait serbest filmlerin UV-vis diyagramları……57

Şekil 3.22. EA-AA:15'e ait serbest filmlerin UV-vis diyagramları……....57

Şekil 3.23. EA-AA:30'a ait serbest filmlerin UV-vis diyagramları……....58

Şekil 3.24. Kaplama malzemelerinin temas açısı görüntüleri……60

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Epoksi Akrilat Reçine İçeriği ……...27

Tablo 2.2. UV-Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Kompozisyonu……..29

Tablo 3.1. Kaplama Malzemelerinin TGA Sonuçları…….49

Tablo 3.2. Kaplama malzemelerinin Soxhlet Ekstraksiyon değerleri……51

Tablo 3.3. Kaplama malzemelerinin LOI değerleri……52

Tablo 3.4. Kaplama Malzemelerinin Şişme Testi Verileri…….53

Tablo 3.5. Kimyasal Madde Dayanım Testi……...54

Tablo 3.6. Çözücü Madde Dayanım Testi……..55

Tablo 3.7. Reçinelere ait UV-VIS değerleri……...56

Tablo 3.8. Hibrid Kaplamaların Temas Açısı Değerleri…….59

Tablo 3.9. Yapışma Testi Verileri……..62

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1.Giriş

Kaplamalar, kullanılan polimerin özelliğine bağlı olarak termoplastik ve termoset olarak iki kısıma ayrılabilir. Termoplastik sistemler esas olarak; çözücünün buharlaştırılmasıyla film oluşturan kaplamalar olup yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dayanmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı termoplastik reçinelerin çözeltilerinin viskoziteleri genel olarak çok fazladır, bu sebepten genellikle termoplastik reçinelerin dispersiyonları kullanılır. Termoset polimerler ise kaplama teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Doğal reçineler, geçmişte koruyucu yüzey kaplama endüstrisinde kullanılırdı. Ancak, doğal reçinelerin kullanım zamanla azalmış ve ABD'de 1930'dan sonra yerini sentetik reçinelere bırakmıştır. Sentetik reçinelerden en çok kullanılanı ise termoset olan epoksi reçineleridir. Epoksi reçineleri ilk olarak 1947'de ticari olarak uygulanabilir hale gelmiştir. Epoksi reçineler günümüzde kaplama ve çeşitli ticari uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Yüksek kimyasal ve korozyon direncinin yanı sıra yapışmanın da önemli olduğu bu kaplamalar tek kullanımlıktır. Radyasyonla sertleştirme endüstrisi için asit fonksiyonel yapılı akrilik monomerlerle, epoksi reçinelerinin reaksiyonu sonucunda doymamış bir yapıda polimer omurgası oluşturulur. Terminal doymamış çift bağlar kaplama ve boyalar için reaktif bölgelerdir.

Doymamış monofonksiyonel ve çok fonksiyonlu akrilatlı monomer ve epoksi omurgaya sahip akrilatlanmış oligomerler, sertleştirmeden sonra iyi kaplama özellikleri sağlayan rasyonel tasarımlı bir formülasyona sahiptir. Genel olarak, sertleştirme işlemi radikaliktir ve üç boyutlu ağ oluşumu ile sonuçlanır. Sertleştirme prosesinin hızı; radyasyon dozuna ve radyasyon süresine bağlıdır. UV ışınları ile sertleştirme, yani polimerik malzemelerin bir sıvıdan bir katıya (foto-dönüştürülmüş) dönüşümü işlemi, geleneksel termal iyileştirmeye karşı daha popüler alternatif bir yöntemdir. UV ile sertleştirme işlemi, termal olarak yapılan sertleştirme işlemine göre birçok avantaja sahiptir.

En büyük avantajları ise yüksek hızda işlem kabiliyeti, oda sıcaklığında çalışabilmesi nedeniyle düşük enerji tüketimi ve çözücü maruziyetinden kaçınarak çevre dostu bir yöntem oluşturur.

Bu tezde, UV-ışınları ile sertleşebilen çeşitli alifatik epoksi akrilat reçineler sentezlendi ve elde edilen reçineler organonanokil ile takviye edilerek UV-ışınları ile sertleştirildi. Elde edilen termoset nanokompozit malzemelerin kaplama özellikleri (termal, morfolojik ve fiziksel olarak) incelendi.

1.2.Tezin Amacı

Bu çalışmada, UV ışınları ile sertleşebilen epoksi akrilatların organonanokil ile takviyeleri yapılarak bazı özellikleri (fiziksel, termal vb.) iyileştirilmiş nanokompozit kaplama malzemelerinin hazırlanması amaçlanmıştır Bu çalışma 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada; UV ışınları ile sertleşebilen epoksi akrilatlar sentezlendi. Alifatik esaslı epoksi reçinesi belirli oranlarda adipik asit ve akabinde akrilik asit ile açılarak bir seri UV ışınlarına duyarlı epoksi akrilat reçineleri hazırlanarak kimyasal yapıları FTIR, ^{1}HNMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. İkinci aşamada, hazırlanan reçineler organonanokil ile değişik oranlarda takviye edilerek yeni nanokompozit kaplama reçineleri elde edildi. Sentezlenen nanokompozit reçineler farklı oranlarda formülize edilerek, pleksiglas yüzeyler üzerine film olarak uygulandı ve UV ışınları ile sertleştirildi. Elde edilen polimerik nanokompozit kaplama filmlerinin termal, mekanik, morfolojik ve fiziksel olarak özellikleri incelendi.

1.3.Epoksi

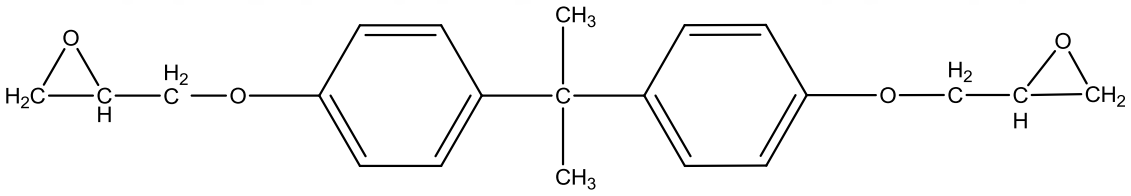
Epoksi reçineleri güçlü kimyasal ve mekanik özellikleri nedeni sanayide en yaygın kullanılan ürünlerdir. Dünyada her yıl tonlarca epoksi reçinesi kullanılmakta olup bunun büyük bir kısmını kaplama alanı oluşturmaktadır. Kimyasal yapıları oldukça sert olup, sıcağa, soğuğa, suya ve kimyasallara dayanıklı moleküllerdir. Ayrıca metal,

plastik, lastik, tahta, cam, seramik, beton yüzeylere ve elektrik yalıtım ekipmanlarına güçlü yapışma özelliği gösterirler. Bu özellikleri nedeniyle sanayide en yaygın kullanılan ürünlerdir [1].

N. Prileschajew, 1909'da olefinleri peroksibenzoik asit ile reaksiyona sokarak epoksit bileşini elde etti. 1939 yılına Schlack, aminlere ve çok fonksiyonlu epoksitlere dayanan bir polimerik malzeme keşfetmiştir. Castan ise dental materyaller arayışı içindeyken bisfenol A diglisidil eteri (DGEBA) elde etmiştir. DGEBA ‘ya benzer fakat moleküler ağırlıkta daha yüksek bir yapı da S. O. Greenlee tarafından elde edilmiştir. Epoksi reçineler; ilk olarak 1947 yılında piyasa çıkarılmış ve kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır [2].

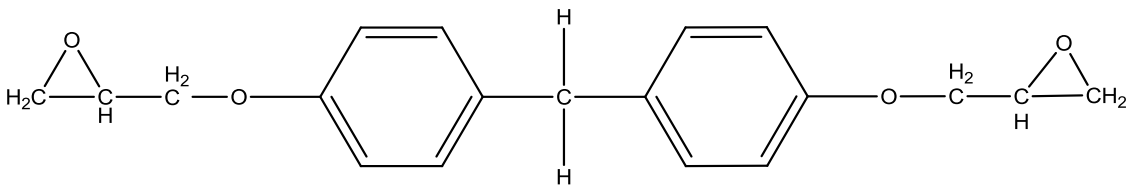
Epoksi reçineleri Bisfenol A (BPA) esaslı epoksi reçineler; Bisfenol F (BPF) esaslı epoki reçineler; Novalak esaslı epoksi reçineler; Alifatik epoksi reçineler; Sikloaliftalik epoksi reçineler olarak sınıflandırabiliriz. Şekil 1.1.’ de bazı epoksi reçinelerine ait formüller verilmiştir.

a-)



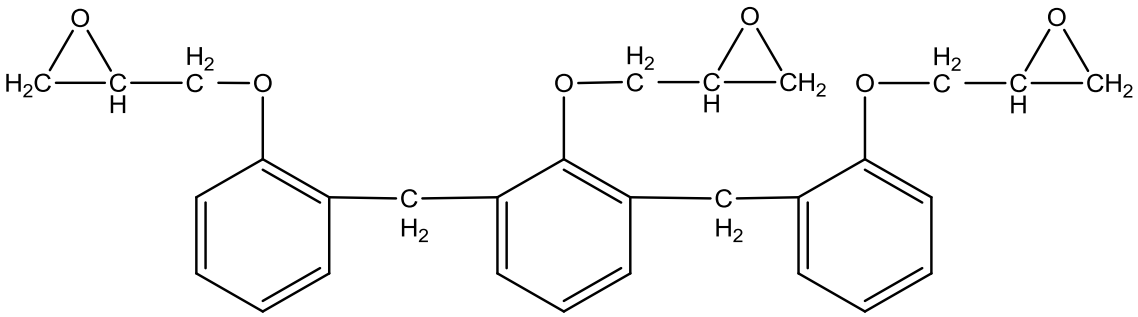
Difenilol Propan

b-)



Difenilol Metan

c-)



Novolak Epoksi Reçine

Şekil 1.1. Epoksi reçine formülleri a) Difenilol Propan b) Difenilol Metan c) Novolac Epoksi Reçine

Epoksi reçinelerin sertleştirilmesinde asit anhidritler veya aminler kullanılır. Epoksi reçineler anhidritlerle aminlere göre daha kolay sertleştirilir. Kullanılan reçinenin epoksit sayısı (eşdeğer ağırlığı), onun sertleştirilmesinde gereken madde miktarının belirlenmesi açısında da büyük önem taşımaktadır. Epoksit sayısının belirlenmesinde bir kaç yol bulunmaktadır. Bunlardan biri glasiyal asetik asitte HBr ile titrasyon yapmaktır. Bununla birlikte epoksit eşdeğer ağırlığının belirlenmesi için daha kesin sonuç alınabilecek diğer yöntem ise Proton Nükleer Manyetik Rezonansı (^{1}H-NMR) spektroskopisidir [3].

1.4.Epoksi Reçine Sentez Yöntemleri

Epoksitler, epoksitleme reaksiyonu ile elde edilirler. Epoksileme yöntemlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1-) Doğrudan Oksidasyon

2-) Peroksitler

3-) Yerinde Epoksidasyon

4-) Hipoklorit Reaksiyonu

5-) Floro kompleksleri

1.4.1.Doğrudan Oksidasyon

Olefinler, gümüş katalizör varlığında buhar altında epoksitleşirler. Reaksiyon karışımına az miktarda ilave edilen dikoloroetan katalizör yardımıyla aktive edilir. Polimerlere bağlanan bazı Schiff bazları, doğrudan olefinlerin oksidasyonunu gerçekleştirir. Genellikle düşük moleküllü olefinlerde (etilen propilen) kullanılır [4].

1.4.2. Peroksitler

Organik peroksitler reaksiyonda bir oksijen kaynağı olarak hizmet ederler.Doymamış yağ asitleri ve esterleri peroksiasetik asit ile epoksitlenir. Peroksiasetik asit diğer peraksitlerden pahalı bir kimyasal olsa da verimi en üst seviyede tutan kimyasaldır. Olefinlerin peroksiasitlerle elde edilmesi tek aşamalı bir reaksiyonudur [5]. Teknik sentez işlemlerinde ise en sık olarak peroksiasetik asit kullanılır. Yüksek molekül ağırlığa sahip olduğundan, epoksidasyon için yüksek bir verim sağlar.

1.4.3. Yerinde Epoksidasyon

Peroksiasitler; Hidrojen peroksilerle epoksidasyon sırasında rejenere olabilirler. Bu şekilde oluşacak tüm tehlikeler peroksiasitlerin hazırlanması ve işlenmesinde olduğu gibi önlenebilir ancak reaksiyon homojen bir şekilde gerçekleşmediğinden epoksit yapılarında halka açılmasına neden olabilecek koşullar oluşturabilir. Bu sebeptendir ki

yerinde epoksidasyon işlemi ile hızlı bir şekilde epoksidasyon işlemi gerçekleştirilir [6]. Bu nedenle, en reaktif peroksiasitler de seçilir. Bunlar özellikle 3-nitroperoksibenzoik asit ve 4-nitroperoksibenzoik asit.

1.4.4. Hipoklorit Reaksiyonu

Olefinlerin sudaki sodyum hipoklorit çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilirler. Bu reaksiyon sonunda 0 ila 10 ° C'de, eşdeğer miktara karşılık gelen epoksit % 65 -70 ‘lik bir verimle sentezlenmiş olur [7].

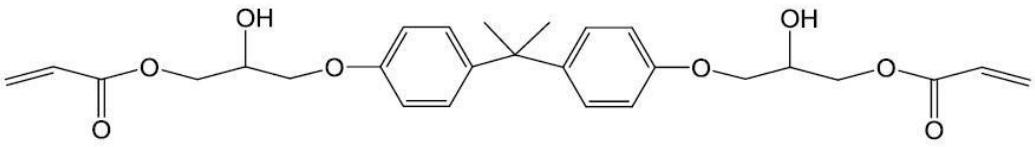
1.4.5. Flor Kompleksleri

Seyreltilmiş florun sulu asetonitril ile reaksiyona girmesiyle, ortamda (HOF + CH3CN) kompleks yapısı oluşur. Bu kompleks çok verimli oksijen transfer ajanıdır. Çeşitli epoksitlerin elde edilmesinde kullanılan bu yöntemde epoksi sentezi diğer yöntemlere göre oldukça zordur fakat sentez sonucu oluşan ürünler yüksek verimle ve tek adımlı reaksiyonla elde edilir [8].

1.5.Epoksi Akrilat

Epoksi akrilatlar, ışıkla sertleştirme pazarında en çok kullanılan oligomerlerin başında gelmektedir. Sentez işlemi içerisindeki doymamışlık derecesine göre gerçekleştiğinden genellikle epoksi akrilatlar içeriğinde serbest epoksi grupları bulundurmazlar [9,10].

Epoksi akrilatların birkaç alt grubu: Aromatik difonksiyonel epoksi akrilatlar, akrilatlanmış petrol epoksi akrilatlar, novolak epoksi akrilatlar, alifatik epoksi akrilat ve karışık (çok yönlü) epoksi akrilatlar olarak verilebilir [11].



Şekil 1.2.Epoksi Akrilat

Aromatik difonksiyonel epoksi akrilatlar düşük molekül ağırlıklarına sahiptirler. Bunu yanında yüksek reaktivite, yüksek parlaklık ve düşük tahriş gibi önemli özellikleri barındırırlar. Bu reçineler için yaygın kullanım alanları; kağıt uygulamaları için üst baskı vernikleri, tahta, mobilya ve döşemeler, ahşap kaplamalar, kompakt diskler için olan kaplamalarda ve optik fiberlerde kullanılır. Aromatik difonksiyonel epoksi akrilatlar sınırlı esnekliğe sahiptirler ve güneş ışığına maruz kaldıklarında sararmaya uğrarlar. Aromatik epoksiler kullanım alanlarına göre viskoz ve fonksiyonel monomerler ile inceltilmesi gerekir. Bu monomerler potansiyel olarak tehlikeli maddelerdir [12,13,14].

Akrilatlanmış petrol epoksi akrilatları aslında birer soya yağı epoksi akrilatlarıdır. Bu reçinelerin viskoziteleri ve üretim maliyetleri düşüktür. İyi pigment ıslatma özellikleri vardır ve nispeten esnek kaplamalar oluştururlar. Bu akrilatlar genellikle pigment kaplamalar da maliyeti düşürmek için kullanılırlar [15,16].

Novolak akrilatlar ise özel ürünlerdir. Maliyetleri diğer akrilatlara göre daha fazla olmasına karşı özellik olarak birçoğundan daha yüksek özelliklere sahiptir. Yüksek çapraz bağ sıklığına sahip olmaları nedeniyle bu reçineler 250^{o}C'ye kadar ulaşan sıcaklıklarda, çok yüksek kimyasal direncin gerekli olduğu durumlarda kullanılır. Yüksek çapraz bağ sıklığından dolayı sülfürik asit gibi agresif türdeki asitler novalak epoksi matrisine nüfuz edemez. Genellikle solvent ve uçucu organik bileşikler içermezler. Bu sayede kokuları çok düşük, suya ve doğaya daha dost yapılardır. Bundan dolayıdır ki okul ve hastane uygulamaları için tercih edilir [17,18,19]. Üstün kimyasal karakteristiğe sahiptirler ve yüzeylere 3000 psi (ASTM D 4541) aşan mekanik ve kimyasal bağ ile bağlanırlar. Bu sayede yüzeydeki aşınma dayanımını arttırırlar. Çelikten beş-altı kat daha güçlü kevlar elyafları ile güçlendirilmiş epoksi matrikslerine olağan üstü bükülme ve gerilme mukavemeti sağlamaktadır. Bu sayede aşınma direncini artırırken kırılma ve çatlamadan dolayı oluşacak hasar olasılıklarını minimum düzeye indirir. Mükemmel ısı ve kimyasal dirençlerinden dolayı elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanılır. Yüksek viskozite ve maliyete sahiptirler [20,21].

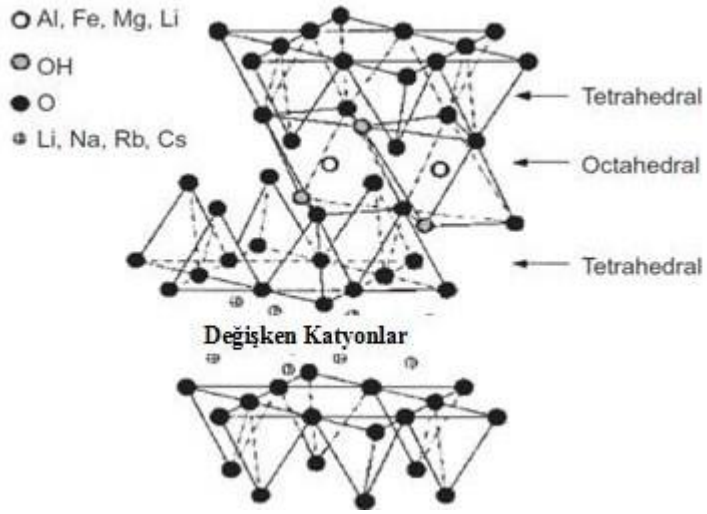
Alifatik epoksi akrilatlar kendi içlerinde farklı çeşitlere ayrılır. Difonksiyonel, trifonksiyonel ve daha yüksek fonksiyonel alifatik epoksi akrilatlar olarak ayrılırlar. Difonksiyonel alifatik epoksi akrilatlar; iyi esneklik, reaktivite, yapışma ve çok düşük

viskoziteye sahiptir. Bazı difonksiyonel tipler ise su ile seyreltilebilir [22,23]. Trifonksiyonel ve daha yüksek fonksiyonel alifatik epoksi akrilatlar orta düzeyde viskoziteye ve zayıf esnekliğe sahip olmakla beraber, mükemmel reaktiviteye sahiptirler. Alifatik epoksi akrilatlar, aromatik epoksi akrilatlardan daha yüksek maliyetlidir ve genellikle önemli uygulamalarda kullanılırlar [24]. Bu çalışmada alifatik epoksi akrilatlar sentezlenmiştir.

Karışık (çok yönlü) epoksi akrilatlar ise esas olarak yağ asidi modifikasyonu olan oligomerlerden oluşur. İyi pigment ıslatma özellikleri ve daha yüksek moleküler ağırlık sağlarlar. Fakat diğer aromatik epoksi akrilatlardan daha düşük işlevsellik sağlarlar. Baskı mürekkepleri ve pigmentli kaplamalarda kullanılırlar [25,26].

1.6.Organonanokil

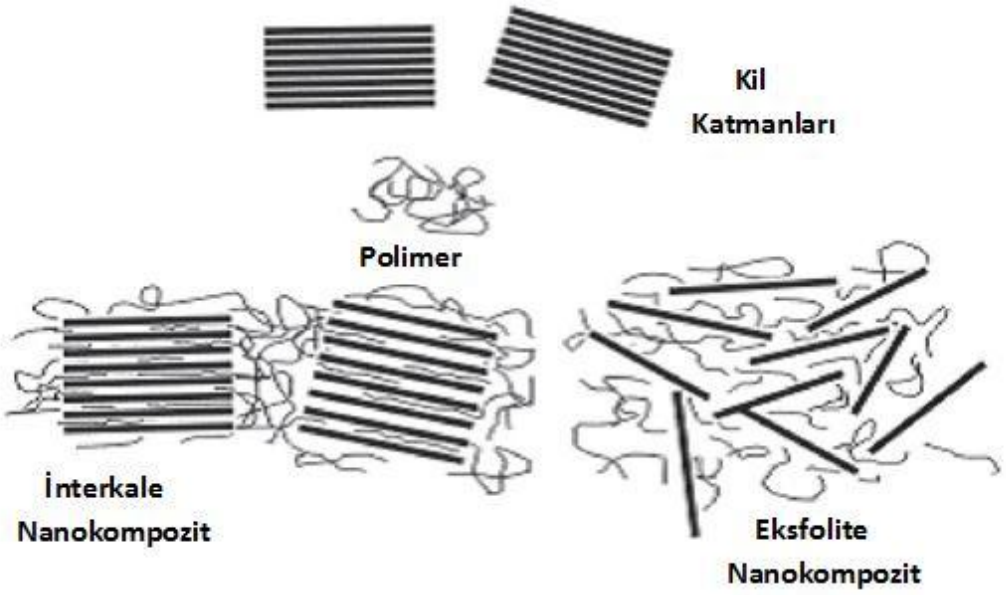
Organonanokiller, son yıllarda nanokompozit yapılar için kullanılan birkaç öncelikli polimer sistemlerinden birisidir. Organonanokiller genellikle Montmorillonit kil yapılarından oluşmaktadır. Bu yapılar; çift katmanlı bir silika yapısı içerisinde Alüminyum ya da Magnezyum Hidroksit bulunan yapılardır. Bu sayede su ve diğer polar yapılı moleküller arasına rahatça nüfus eder. Adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması, şişme özelliği ve 1 nm' ye varan birim hücre aralığı gibi özellikleri onu tercih sebebi kılmaktadır [27,28].



Şekil 1.3. Sodyum Montmorillonit Kristal Yapısı

Polimerler genellikle hidrofobik yapılardır ve hidrofilik yapıda bulunan kil partikülleri ile pek uyumlu değillerdir. Aradaki etkileşimi arttırmak amacıyla genellikle katyon değişimi yapılır. Çok kullanılan bu yöntem kilin yüzey aktif yapılar yardımıyla modifiye edilmesi esasına dayanır. Kil, yapısında organik katyon bulunduran kimyasallarla muamele edildiğinde, kilin ara tabakalarında bulunan metal katyonlar organik katyonlarla yer değiştirebilirler [29,30]. Bu şekilde modifiye edilmiş killere organokil adı verilir ve polimerlerle diğer kil yapılarına göre çok daha iyi uyumludurlar. Yüzey aktif maddelerle yapılan bu modifikasyon işlemi ile polimerin kil tabakalarının arasına yerleşmesi sağlanarak polimerle katkı maddesinin etkileşimi için yüzey alanı artmış olur. Ayrıca kil parçaçıklarının ve tabakalarının dağılarak mikro boyutlu taneciklerin nano boyuta kadar küçülebilmeleri, kil taneciklerinin polimer matrisi içinde çok daha homojen dağılma yapmasına olanak sağlar [31,32].

Nanokompozit yapılarda, büyük topaklanmalardan kaçınmak için nanokiller, polimer matrixleri içinde homojen bir şekilde dağılmalıdırlar. Bu sayede yapıya istenilen çeşitli özellikler katılabilir. Örnek olarak elastomerik epoksi matriksler içine yerleştirilen kil nanotabakaları yapıya tokluk katarak, çekme özelliklerini iyileştirir. Bunun yanında kil tabakaları, boyutsal stabilite, termal stabilite ve kimyasal direnç özelliklerinin iyileşmesine de katkı sağlar [33,34].



Şekil 1.4. İnterkale (iç etkileşimli) ve eksfoliye (dış etkileşimli) nanokompozit yapılar

Başarılı bir nanokompozit sentezi; sadece epoksi sistemlerinin kinetiğine değil, sertleştirme ajanlarının difüzyon oranına ve sertleştirme kinetiğine de bağlıdır. Bu durum nanokompozit yapıların özelliklerini belirler. Aynı zamanda sertleşme sıcaklığı, nanokompozitteki epoksi oranını ve difüzyon olan sertleştirme ajanının oranını da belirler. Bu sebeple sıcaklıkta sentez işleminde büyük önem taşımaktadır. Organik montmorillonitlerin ortama ilavesi sonucu aktivasyon enerjisinin azaldığı tespit edilmiştir [35,36].

Kil tabakaları hidrofobik onium iyonları ile yüklenerek epoksit yapılarındaki kürlenme ajanlarının difüzyonunu artırarak epoksi-kil nanokompozit yapılarının sentezlenmesine olanak sağlar. Bununla beraber ortamdaki sertleştirici ajanların artmasıyla yüzeydeki dökülme derecesi artış gösterir. Epoksi reçinelerin sertleştirilmesinde killerin katalitik efekti kullanılır [37].

Organonakiller, yüzey modifikasyonu yapılmış yapılar. Organonakillere; yüzey modifikasyonu yapılarak yeni malzemelerin ve uygulamaların geliştirilmesi açısından dikkat çekmektedir. Malzeme bilimi açısından organonanokillerin yüzey modifikasyonu gereklidir, çünkü organonanokiller polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi için önem arz etmektedir. Nanokompozitler, nanoteknolojinin gelişen alanlarından biridir. Modifiye edilmiş killer sudaki, topraktaki ve havadaki organik kirleticiler için adsorbent olarak, reolojik kontrol ajanları olarak, boyalarda, kozmetiklerde, vb. alanlarda kullanılmaktadır.

Organonanokilleri modifiye etmek için çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan bazıları; adsorpsiyon, inorganik ve organik katyonlarla iyon değişimi, inorganik ve anyonik anyonların bağlayıcılığı, organik bileşiklerin aşılanması yöntemi ve asitlerle reaksiyondur. Alkilamonyum iyonları ile iyon değişimi yaparak organonanokil hazırlamak en iyi bilinen yöntemdir. Organonakil; minerallerinden, smektitler özellikle de montmorillonit organonanokil hazırlamada yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme davranışı, adsorpsiyon özellikleri ve büyük yüzey alanına sahip olması gibi bazı özelliklerinden ötürü yaygınca kullanılır.

Hidrofob organonakil, kil minerallerinde bulunan inorganik ara tabaka katyonlarının katyonik yüzey aktif maddelerle yer değiştirmesi sonucunda hidrofilik olan silikat yüzeyi hidrofobik hale gelir. Hidrofilik/hidrofobik dengesi alkil zincirlerinin uzunluğuna ve bağ

yoğunluğuna bağlıdır. Organofilik killer genellikle boyalarda, yağlarda ve kozmetik maddelerde reolojik katkı materyalleri olarak kullanılır.

Organonanokil minerallerinin; yüzey aktif madde ve makromolekül adsorpsiyonuyla hidrofob hale getirilmesi killerin modifikasyonunda çok önemli bir basamaktır. Alkilamonyum iyon değişimi; hidrofilik olan kilin iç yüzeyini hidrofobik yapıya çevirirken, tabaka aralarındaki mesafeyi de artırır. Hidrofilik inorganik kilin, hidrofobik organonanokile dönüştürülmesi işlemi genellikle organik ve inorganik fazlar arasındaki ara yüzey adezyon özelliklerini iyileştirir.

1.7.UV Kaplamalar

1.7.1. Kaplama Teknolojisi

Kaplamalar günlük hayatımızda birçok nesne de ve yapıda karşımıza çıkar. Bunlardan en göze çarpan örnekler ise mimari duvar kaplamaları ve otomotiv boyaları diyebiliriz. Genelde kaplamalar aşağıdaki iki temel özelliği sağlamak için uygulanır:

a-) dekoratif görünüm

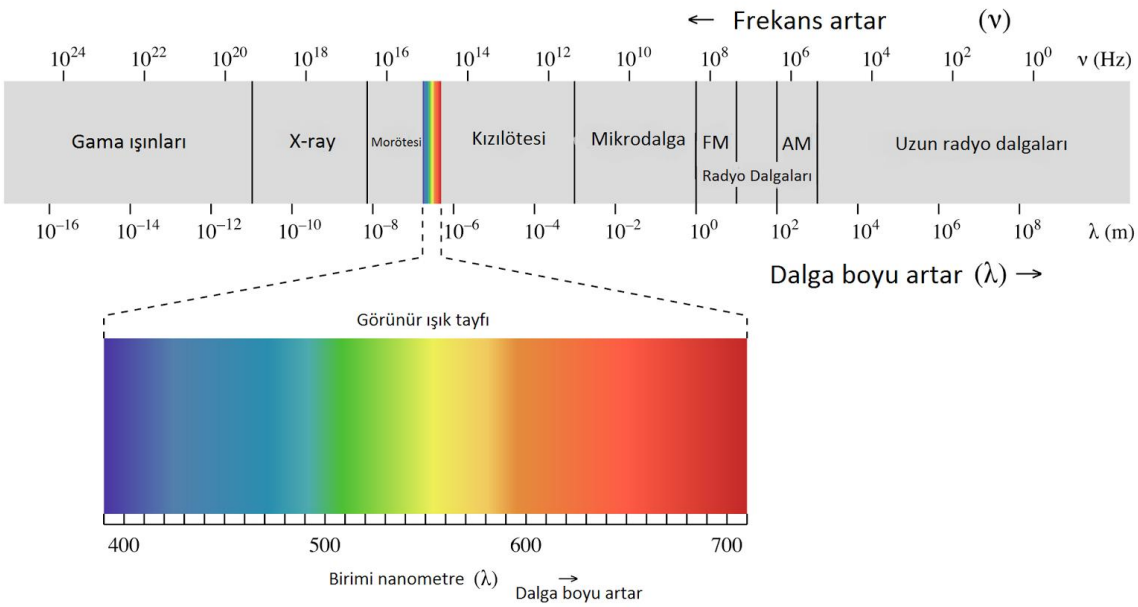
b-) koruyucu bariyer

Bir kaplamanın ana fonksiyonları, bir yandan istenen görünümü sağlarken (renk, parlaklık) diğer yandan yapıyı korozyon, çizik, sıyrılma gibi başlıca zararlardan korumaktır. Mobilya kaplamaları mobilyaya veya kumaşına zarar verebilecek kırmızı şarap, kahve veya kimyasal dökülmelerine karşı korumak, otomotiv kaplamalarında ise asit yağmurları, ağaç reçineleri ve kuş artıklarına karşı zararlardan korumaktır.

Kendine ait mimari kaplamaların neredeyse tamamı su bazlı olmasına rağmen, sanayide, araçlarda, mobilyalarda, metal kutularda, kartonlarda vb. çeşitli yüzeylerde kullanılan kaplamalar ise solvent bazlı (çözücü) kaplamalardır. Günümüzdeki kaplamalar ve uygulama spektrumu, ağırlıklı olarak dünya çapındaki kaplama pazarının yaklaşık % 40'ının (% 60 mimari) payı olan endüstriyel kaplama sektörüne dayanmaktadır.

1.7.2. UV Teknolojisi ve Uygulamaları

UV ışık ile sertleştirme günümüzde ahşap, kağıt ve plastik gibi sıcaklığa duyarlı yüzeyler üzerinde sertleştirme için kullanılmasının yanında artık termal sertleşmeye alternatif bir iyileştirme yöntemi olarak da kullanılmaktadır. Bu alternatif sertleştirme teknolojisi, reaktif türler oluşturmak için elektromanyetik spektrumun kısa dalga boyu bölgesinden (mor ötesi ışık) ışın kaynaklarının foton enerjisini kullanarak daha hızlı bir zincir büyüme reaksiyonunu tetikler.



Şekil 1.5. Elektromanyetik enerji spektrumu

Elektromanyetik spektrumlar Şekil 1.5.'da görüldüğü gibi, X-ışınları, UV bölgesi, görünür bölge, yakın kızılötesi (NIR), kızıl ötesi (IR), mikro dalga ve radyo dalgaları bölgelerinden oluşmaktadır. UV -ışınları esas olarak bu teknoloji için kullanılan enerji bölgeleridir. Bir fotonun enerji içeriği aşağıdaki denklemle tanımlanır;

$$\mathbf{E = h.\nu = h.c/\lambda,}$$

Burada ν frekansı, λ dalga boyunu (nm) ifade eder. Bu denklemde bize, dalga boyu ne kadar kısa ise, fotonun enerjisinin o kadar yüksek olduğunu ya da tam tersini anlatır. 300–400 nm dalga boyunda bulunan UV ışınları bir foto başlatıcı yardımıyla

C=C bağlarını açabilmektedir. Elektron demeti (E-beam) ışınının ve X-ışınının yüksek enerjili fotonları ise C-C veya C-H bağlarını ayırmak için yeterlidir ki böylece polimerizasyon için kullanılan başlatıcılar istenilen radikal türleri oluşturmak için özel bir foto-başlatıcıya ihtiyaç duymazlar.

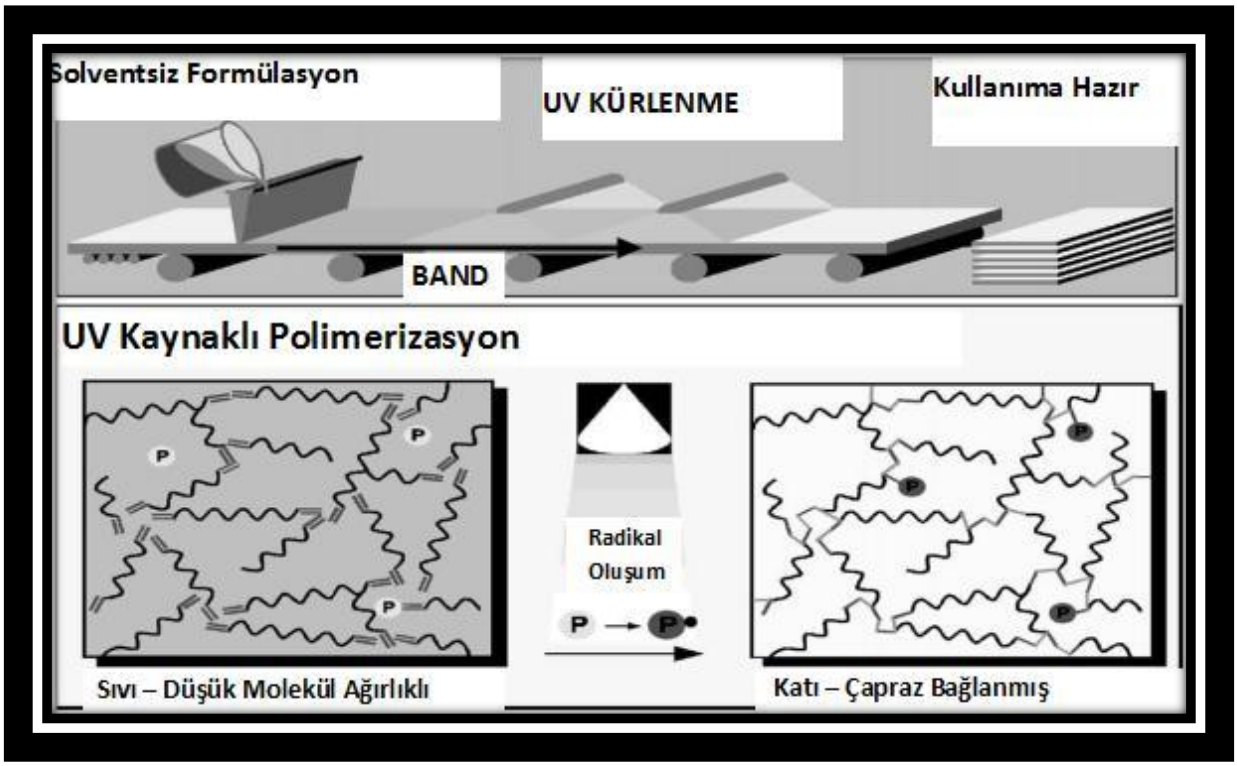
Kullanılabilir ışın enerji kaynakları spektrumundan UV teknolojisi; en yaygın ve en kolay olanıdır. Çok yüksek hacimli endüstriyel uygulamalar için hala en ekonomik teknolojidir. Yüksek enerji ışın kaynaklarından, Elektron demeti ışın teknolojisi kaplama teknolojileri için yaygın olarak araştırılmıştır. Bu teknolojinin kullanımı ve yüksek yatırım maliyetleri ve yüksek güvenlik gereksinimleri gerektirdiğinden, yaygın kullanımı pek mümkün olmamaktadır.

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar genel olarak ahşap, kağıt ve plastik gibi ısıya duyarlı alt tabakalarda, örneğin parke, mobilya, vinil zemin kaplamaları, plastik alt tabakalar, kompakt diskler, far camları, posterler, parlak ambalajlarda kullanılır. Bununla birlikte, kaplamalar birçok alanda kullanıldığından, UV kaplama pazarı, geleneksel termal sertleştirme sistemlerinin çalışma ortamları olan yeni uygulamalara ve pazarlara doğru genişlemektedir.

Metallerde UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar (bobin kaplamaları), camlarda, bisikletlerde, buzdolaplarında, çamaşır makinelerinde ve en çok otomobillerin dış zeminlerinde, DVD ve CD'ler için yapıştırıcılar ve koruyucu kaplamalar, cam elyaf teller üzerindeki koruyucu kaplama, içecek kutularının iç ve dış kısımları ve elektronikte çok sayıda alanda kaplama uygulamaları kullanılır ve bu liste kolayca daha da genişletilebilir.

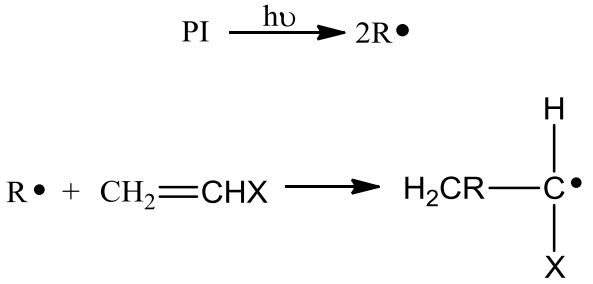
UV ışınları ile sertleşebilen sistemler esas olarak şeffaf kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu sistemlerin performansı üzerinde yüksek talepler ortaya çıkmaktadır. Şöyle ki kaplama yüzeyinde oluşacak; çizik, ev kimyasallarının (deterjanlar, kırmızı şarap, kahve, hardal) mekanik veya kimyasal streslerle oluşturabileceği yüzey zedelemeleri ile hava kirliliğinden ileri gelen asit yağmurları ve kuş dışkıları gibi birçok etkiye karşı koruma sağlaması önem taşımaktadır. Bu amaçla ışınla iyileştirilebilen kaplamalar için kullanılan formülasyonlar, spesifik performans gerekliliklerine ve uygulama tekniğine bağlıdır.

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların geleneksel formülasyonları hala % 100 sıvı halindedir. Bununla birlikte, UV ışınları ile sertleşmenin termal sertleşmeye bir alternatif olarak düşünülmesi nedeniyle, viskoziteyi azaltmak için az miktarda çözücünün kullanılması, UV ile sertleşen su bazlı sistemlerin formülasyonunu ve UV tozunun geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Şekil 1.13.'deki şemada UV-ışınları ile sertleştirme işlemi verilmiştir.

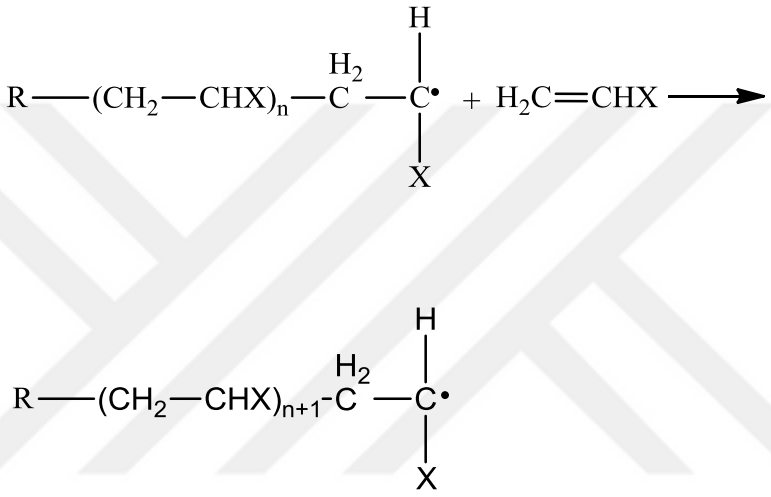


Şekil 1.6. UV –ışınları ile sertleştirme işlemi

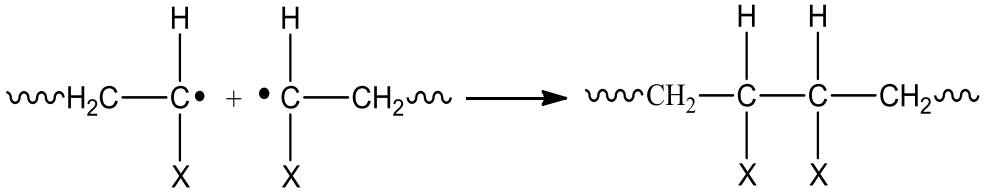
UV ışın ile sertleşebilen kaplamaların temel bileşimleri UV-ışınları ile sertleşebilen reçine, foto başlatıcı, reaktif seyrelticiden oluşmaktadır. Kaplama içerisinde bunlara ilave olarak stabilizatörler, pigmentler ve dolgu maddeleri bulunur. Kaplamaların sertleşmesi genellikle radikalik polimerizasyon üzerinden olmakla birlikte katyonik mekanizma üzerinden de yapılmaktadır. Şekil 1.7. - Şekil 1.10.'da UV- ışınları ile radikalik polimerleşme reaksiyonları verilmiştir.



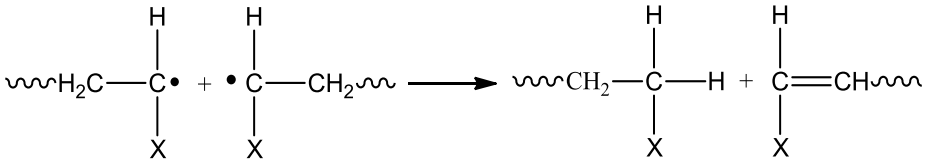
Şekil 1.7. Oluşan yeni radikalin reaksiyonu başlatma aşaması



Şekil 1.8. Serbest radikalik polimerizasyonda çoğalma



Şekil 1.9. İki radikalin birleşerek sonlanması



Şekil 1.10. İki radikal arasında gerçekleşen hidrojen transferi ile sonlanma

1.7.3. UV Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları

UV ışınlarıyla kaplamaların birçok alanda sağladığı avantajlar bulunmaktadır. Bunlardan başlıca ekonomik avantajları; enerji tasarrufu (genellikle oda sıcaklığında hızlı sertleşme), yüksek üretim hızı, küçük alan gereksinimleri ve hemen bir sonraki sertleştirme işlemine geçilmesi başlıca avantajlardandır. Ekolojik avantajlara bakıldığında genel olarak solventsiz formülasyonlar (VOC indirgemesi), kolay geri dönüşüm (atık azaltma) ve enerji tasarrufudur. Performans avantajları ise düşük yüzey ısısı, yüksek ürün dayanıklılığı, çok yönlülük, yüksek çizilme direnci, kimyasal dayanım, aşınmaya karşı direnç, leke ve çözücü direnci bunlardan başlıcalarıdır.

Bu kaplamalardaki başlıca dezavantajlar ise kullanılan kimyasal malzemelerin yüksek maliyetleri, sertleşmenin UV stabilizatörlerinin varlığında gerçekleşmesi, yüzeyde oksijen inhibisyonu (birçok radikal sertleşme sisteminde), nem hassasiyeti (katyonik sertleşme sistemi), pigmentli kaplamaların (5 μm kalınlığında) zorlu geçmesi, zayıflıkların giderilmesi, metallere yapışmanın iyileştirilmesi, plastikler, bazı reaktif seyrelticilerin neden olduğu cilt tahrişini en aza indirgeme, kokuların azaltılması, foto-başlatıcıların (maliyet, migrasyon, uçuculuk) iyileştirilmesi ve doğrudan gıdayla temas eden ambalajların iyileştirilmesi gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır.

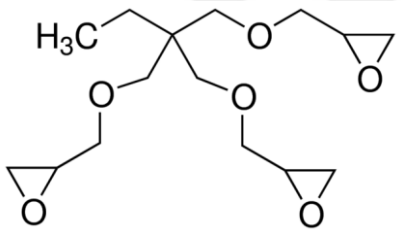
BÖLÜM II

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez çalışmaları süresince kullanılan kimyasal maddeler, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Yüksek Lisans tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddelerin molekül yapıları, teknik bilgileri ve kullanım şekilleri aşağıda belirtilmektedir.

Heloksi Modifier Tp (Trimetilolpropan triglisidil eter)



Hexion firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 320,96 g/mol

Formülü: $C_{15}H_{26}O_6$

Kaynama Noktası: 410,7 °C

Yoğunluk: 1.16-1,18 g/cm^3

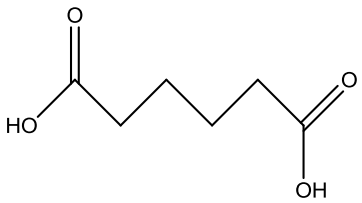
Parlama Noktası: 113 °C

Saflık: ≥ 99.0 %

Epoksi İçeriği: %30

Viskozite:120-180 cps

Adipik Asit



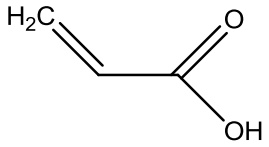
Merck Millipore firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 146.14 g/mol Formülü: $C_6H_{10}O_4$

Kaynama Noktası: 405 °C Yoğunluk: 1.36 g/cm^3 (25 °C)

Erime Noktası: 150.9 °C Saflık: ≥ 99.0 %

Akrilik Asit



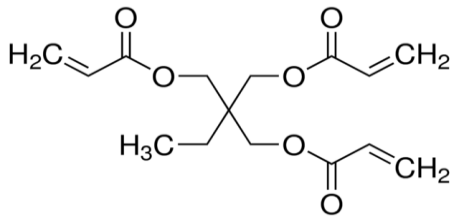
Merck Millipore firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 72,06 g/mol Formülü: $C_3H_4O_2$

Kaynama Noktası: 390 °C Yoğunluk: 1.048 g/cm^3

Erime Noktası: 13 °C Saflık: ≥ 99.0 %

Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)



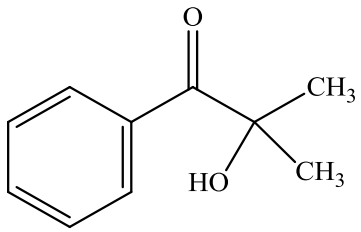
Sigma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 296,32 g/mol Formülü: $C_{15}H_{20}O_6$

Kaynama Noktası: 385 °C Yoğunluk: 1.1 g/cm^3

Erime Noktası: -66 °C Saflık: ≥ 99.0 %

2-Hidroksi-2-Metilpropiofenon (Darocur1173)



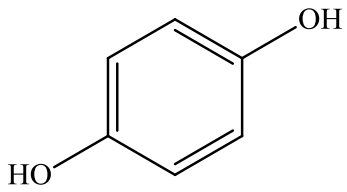
Sigma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 150,22 g/mol Formülü: $C_{10}H_{14}O$

Kaynama Noktası: 252 °C Yoğunluk: 0,974 g/cm^3

Erime Noktası: < -100 °C Saflık: ≥ 99.0 %

Hidrokinon



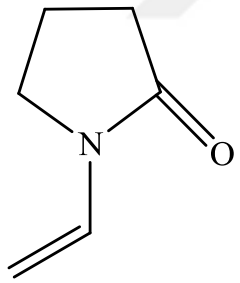
Merck firmasından temin edilerek, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 110,11 g/mol Formülü: $C_6H_6O_2$

Kaynama Noktası: 286,5 °C Yoğunluk: 1,358 g/cm^3

Erime Noktası:172°C Saflık: ≥ 99.0

N-vinil pirolidon (NVP)



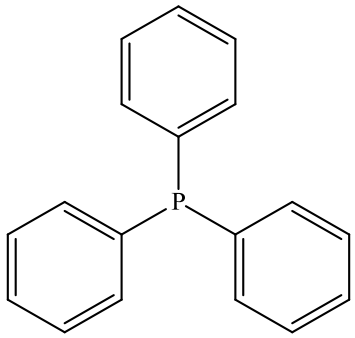
Sigma Aldrich firmasından temin edilerek, herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı:111.14 g/mol Formülü: C_6H_9NO

Kaynama Noktası: 148 °C Yoğunluk: 1,04 g/cm^3

Erime Noktası:13 °C Saflık: ≥ 99.0

Trifenilfosfin (TPP)



Sigma Aldrich firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Molekül Ağırlığı: 262.29 g/mol

Formülü: $C_{18}H_{15}P$

Kaynama Noktası: 377°C

Yoğunluk:1.1 g/cm^3

Erime Noktası:80°C

Saflık: ≥ 99.0 %

I.30T Nanoclay

Nanocor firmasından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Görünüm: Beyaz Toz

Ortalama Parçacık Boyutu: 18-23 Micron

+ 325 Mesh Kalıntı: %0.1

Molekül Ağırlığı: 1.90 g/mol

Yoğunluk: 0.55 g/cm^3

Nem: %3 max

Saflık: %98,5 min

2.2.Kullanılan Cihaz ve Aletler

FT-IR Spektrofotometre

Perkin Elmer Spektrum 100 markalı FTIR cihazı yapı analizi için kullanılmıştır.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

TGA, numune ağırlığını sıcaklık fonksiyonu olarak ölçülmesini sağlar. Sentezlenen farklı formülasyonlardaki kaplama malzemelerinin termal özelliklerini incelemek amacıyla Perkin Elmer STA 6000 isimli TGA cihazı kullanılmıştır.

Çapraz Kesme Yapışma Testi (Cross-cut Tester)

Hazırlanan kaplama formülasyonlarının pleksiglas yüzey üzerine yapışma derecelerini belirlemek amacıyla Gardco P-A-T Paint Adhesion Test Kit kullanılmıştır.

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Hazırlanan kaplamaların hidrofobik özelliklerini incelemek amacıyla, Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak kaplamaların su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür.

Gerçek Zamanlı FT-IR (Real Time FT-IR)

Omnicure marka UV lamba cihazı ve Perkin Elmer Spektrum 100 markalı FTIR cihazı, kürleşme sırasında çapraz bağa dönüşen akrilat miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

The Philips XL30 ESEM-FEG markalı SEM cihazı kullanılarak hazırlanan numunelerin yüzey yapısı incelenmiştir.

UV-Vis Spektrofotometre

Shimadzu marka UV-2450 model UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak hazırlanan serbest filmlerinin geçirgenlikleri incelenmiştir.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Sentezlenen reçinenin molekül yapısının belirlenmesi için The Varian Mercury-VX 400 MHz BB marka NMR cihazı kullanılmıştır.

XRD Cihazı (X-Işınları Kırınımı)

Kaplama malzemelerinin sentezlenmesinde kullanılan kilin içeriği ile hazırlanan serbest filmlerdeki kilin dağılımının incelenmesi amacıyla PANalytical marka X'Pert PRO model XRD cihazı kullanılmıştır.

Pleksiglas Plaka

Hazırlanan kaplama formülasyonlarının, kaplanması amacıyla 70 mm x 70 mm x 1 mm boyutlarında pleksiglas plakalar kullanılmıştır.

Teflon Kalıp

Hazırlanan formülasyonlardan serbest film elde etmek için her biri 50 mm x 10 mm x 1 mm boyutlarında beş bölmeli bir teflon kalıp kullanılmıştır.

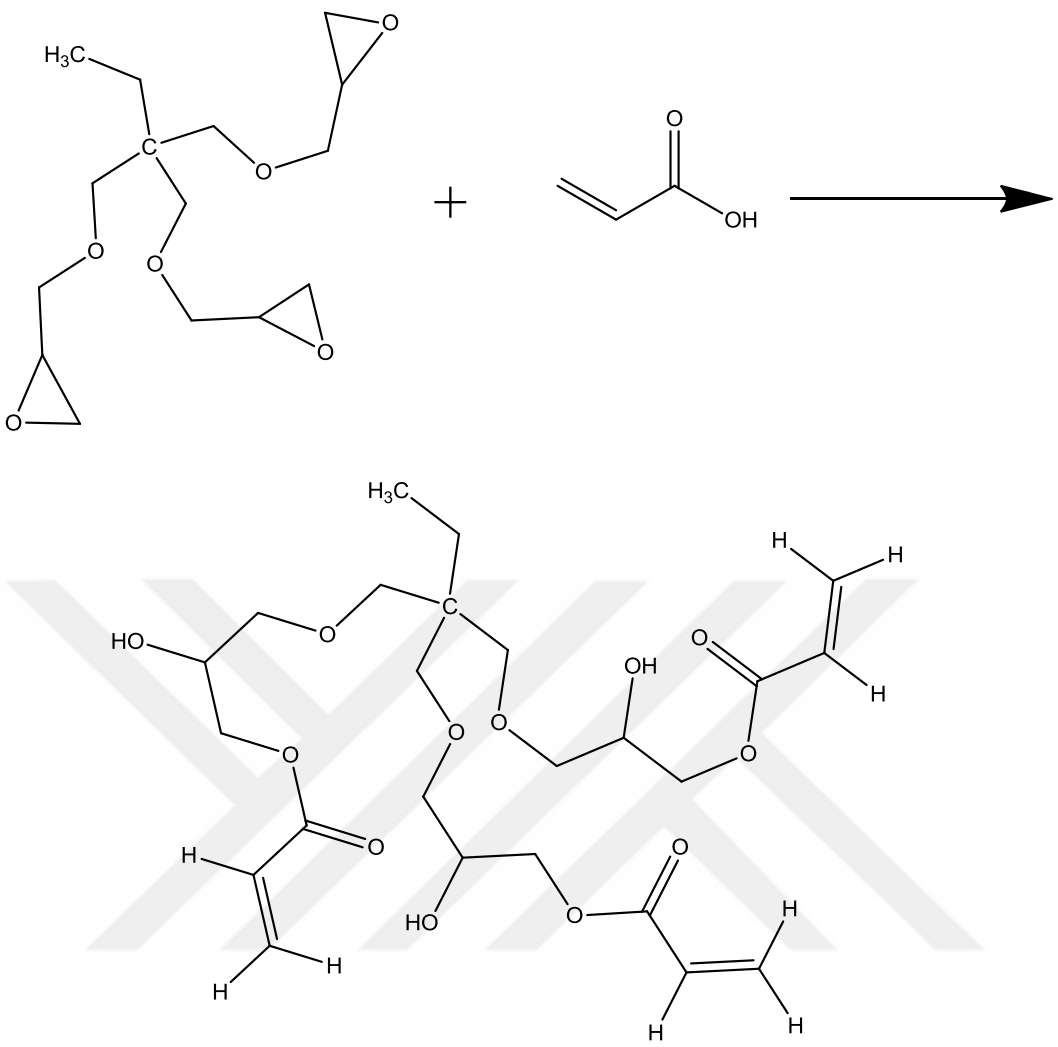
UV Lamba

Osram marka Ultrawit 300 model, 300 Watt gücünde UV lambası kullanılarak elde edilen formülasyonlar teflon kalıplara dökülerek UV ışık altında sertleştirilmiştir.

2.3.Deneysel Yöntemler

2.3.1. Epoksi Akrilat (EA) Reçine Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu, şilifli ve yuvarlak dipli cam balon, geri soğutucu, mekanik karıştırıcı, azot girişi ve musluklu damlatma hunisinden oluşan deney düzeneği kuruldu. Kurulan sistemden nemi uzaklaştırmak için bek alevi ile tüm düzenek kurutuldu. Cam balon silikon yağı banyosu içine yerleştirilerek 0,1395 mol (30,099g) trimetilolprapan triglisidil eter (Heloksy Modifier TP), ağırlıkça % 1 (0,3g) trifenilfosfin ve ağırlıkça %0,1 (0,03g) hidrokinon yüklendi ve sistem 45-50°C'ye kadar ısıtıldı. Hidrokinon, ortamda oluşabilecek polimerleşmenin önüne geçmek için reaksiyon ortamına katılır. Hidrokinon çözündükten sonra ortama 0,1325 mol (9,0647g) akrilik asit ilavesi damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika içerisinden ilave edildi. Akrilik asit ilavesinden sonra sıcaklık kademeli olarak (5°C) arttırılarak 80 °C'ye kadar yükseltilerek sabitlendi. 80°C'de 4 saat boyunca azot gazı altında 250 rpm'de karıştırıldı. 4 saat sonunda sıcaklık kademeli olarak (5°C) düşürülerek 30°C 'ye kadar indirildi ve sentezlenen Epoksi Akrilat Reçinesi balondan alındı. Sentezleme aşamasındaki reaksiyonlar Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. EA Reçine Sentezi

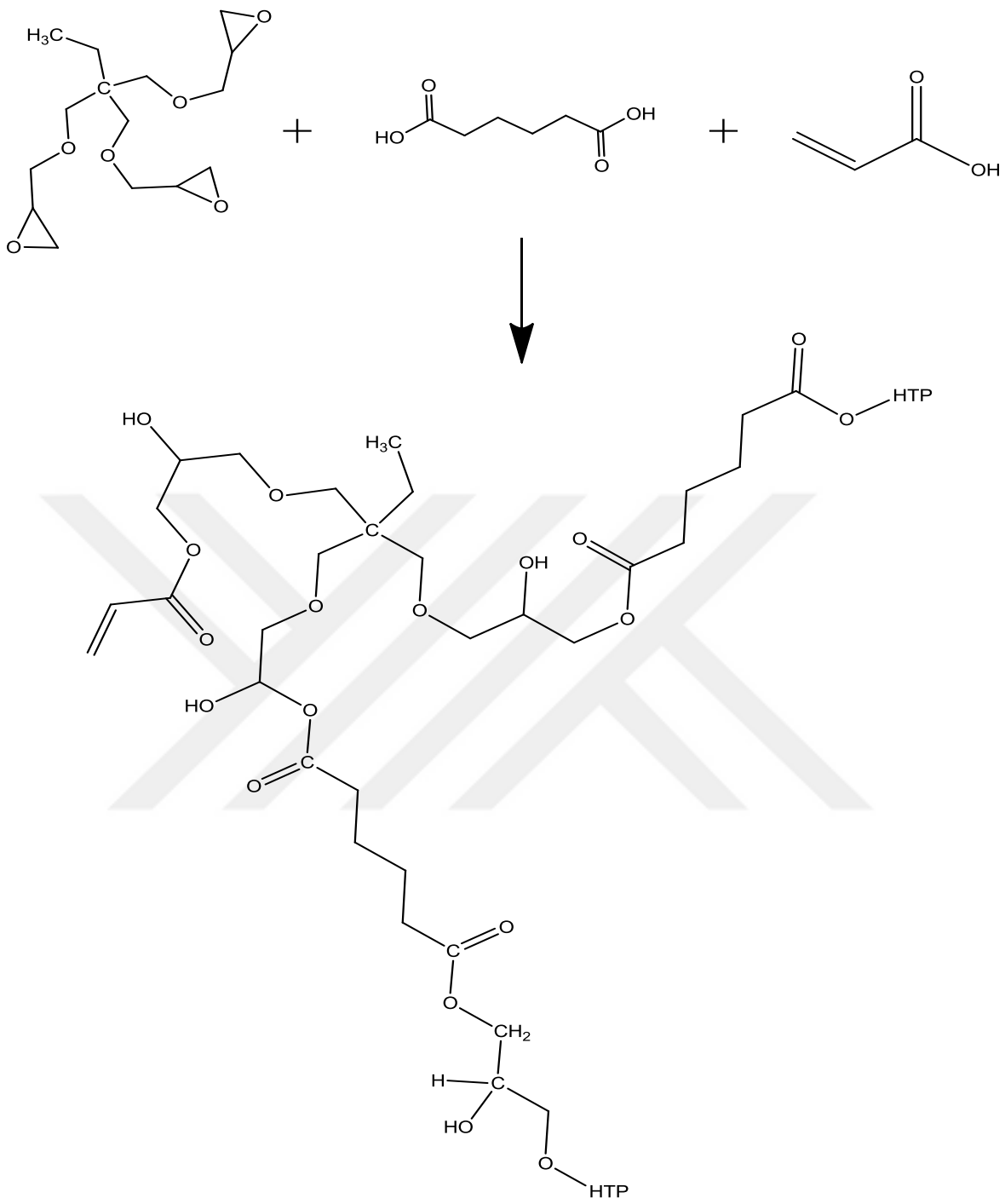
2.3.2. Adipik Asit İlaveli Epoksi Akrilat (EA-AA)Reçine Sentezi

Reaksiyon adipik asit ve akrilik asit ilavesi olarak iki aşamada gerçekleştirildi. Çalışmada farklı konsantrasyonlarda adipik asit içeren epoksi akrilat reçineleri sentezlendi. Üç oligomer (EA, EA-AA:15, EA-AA:30) elde edildi. Tablo 2.1.'de sentezlenen epoksi akrilat reçinelerinin kompozisyonları verilmiştir.

250 ml'lik üç boyunlu, şilifli ve yuvarlak dipli cam balon, geri soğutucu, mekanik karıştırıcı, azot girişi ve musluklu damlatma hunisinden oluşan deney düzeneği kuruldu. Kurulan sistemden nemi uzaklaştırmak için bek alevi ile tüm düzenek kurutuldu. Cam balon silikon yağı banyosu içine yerleştirilerek içerisine; trimetilolprapan triglisidil eter (Heloksy Modifier TP), ağırlıkça % 1 (0,3g) trifenilfosfin (TPP) yüklendi ve sistem sıcaklığı kademeli olarak 85°C'ye çıkarıldı ve adipik asit (AA) ilavesi yavaş yavaş yapıldı ve karışım 2 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda sıcaklık 45°C'ye düşürüldü ve hidrokinon ilave edildi. Hidrokinon çözündükten sonra ortama akrilik asit ilavesi damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika içerisinde yapıldı ve sıcaklık kademeli olarak arttırılarak 80°C'ye kadar yükseltildi. Reaksiyon karışımı 80°C'de 4 saat boyunca azot gazı altında 250 rpm'de karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında sıcaklık 30°C 'ye kadar indirildi ve sentezlenen adipik asit ilaveli epoksi akrilat (EA-AA) reçinesi balondan alındı. İlgili reaksiyonlar Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Epoksi Akrilat Reçine İçeriği

Reçineler	Heloksy Modifier TP (Epoksi)	Adipik Asit (AA)	Akrilik Asit (AcA)	TPP	Hidrokinon
EA	0.1395mol 30.0099g	-	0.1325 mol 9.5571 g	0.1143mol 0.3041g	0.0003mol 0.0353 g
EA-AA:15	0.1395 mol 30.0099g	0.0209mol 3.0579 g	0.1186mol 8.5374g	0.1143mol 0.3041g	0.0003mol 0.0353 g
EA-AA:30	0.1395 mol 30.0099g	0.0419mol 6.1159g	0.0977mol 7.0308g	0.1143mol 0.3041g	0.0003mol 0.0353 g



Şekil 2.2. EA-AA:15 ve EA-AA/30 Reçinesi

2.3.3.UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplama Formülasyonlarının Hazırlanması

Sentezlenen epoksi akrilat reçinelerine belirli oranlarda N-Vinil Pirolidon (Seyreltici Reaktif), Trimetilpropantriakrilat (çapraz bağlayıcı) ve Darocur1173 (Fotobaşlatıcı) ilave edilerek homojen reçine karışımları hazırlandı. Ayrıca bu karışımlara ağırlıkça %1 ,%3, %5 oranında olmak üzere organonanokil ilave edilerek hibrid formülasyonlar hazırlandı. Toplamda 13 formülasyon hazırlandı. Tüm bu formülasyonların homojen olarak karışması ve içinde hava kabarcığı kalmaması için 50°C' de 2 saat boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Tablo 2.2'de UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 2.2. UV-Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Kompozisyonu

Formülasyon	Reçine (% ağırlıkça)	Daracure 1173 (% ağırlıkça)	NVP (% ağırlıkça)	TMPTA (% ağırlıkça)	KİL (% ağırlıkça)
EA	77	3	10	10	-
EA/1	77	3	10	10	1
EA/3	77	3	10	10	3
EA /5	77	3	10	10	5
EA-AA:15	77	3	10	10	-
EA-AA:15/1	77	3	10	10	1
EA-AA:15/3	77	3	10	10	3
EA-AA:15/5	77	3	10	10	5
EA-AA:30	77	3	10	10	-
EA-AA:30/1	77	3	10	10	1
EA-AA:30/3	77	3	10	10	3
EA-AA:30/5	77	3	10	10	5

2.4.Serbest Filmlere Uygulanan Testler

2.4.1.Serbest Filmlerin Hazırlanması

Hazırlanan farklı kompozisyonlarda ve homojen haldeki tüm formülasyonlar, ebatları 50 mm x 10 mm x 1 mm olan beş bölmeli teflon kalıba dökülerek, Osram markalı Ultrawit 300 model, 300 Watt gücünde UV lambası altında 3 dakika süreyle bekletilerek polimerleşmesi sağlandı.

2.4.2.Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Farklı formülasyonlardan hazırlanan tüm serbest filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını belirlemek için, Perkin Elmer marka TGA cihazıyla hava atmosferi altında 30°C den 800°C 'ye 10°C/dk hızla ısıtılarak serbest filmlerin termogramları incelenmiştir. Elde edilen sonuç ve yorumlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Tayini

Hazırlanan malzemelerdeki jel miktarını belirlemek için Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Serbest filmlerden alınan küçük parça halindeki numunelerin ilk tartımı alınarak, örnekler soxhlet kartuşu içine koyulup 12 saat boyunca aseton ile ekstraksiyon edildi ve vakum etüvünde 50°C de bir saat süreyle kurutuldu. Kurutulan örnekler tekrar tartıldı. İlk ve son tartım arasındaki kütleler oranlanarak verim hesabı yapılıp, serbest filmlerin jel miktarı belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan serbest filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Numuneler sıvı azot altında kırılarak, kırık yüzeyler platin ile kaplandı ve SEM cihazında incelendi. Elde edilen SEM görüntüleri ve yorumlar Bölüm III' de yer almaktadır. The Philips XL30 ESEM-FEG markalı SEM cihazı kullanılarak hazırlanan numunelerin yüzey yapısı incelenmiştir.

2.4.5. X-Işınları Kırınımı (XRD)

Kaplama malzemelerinin sentezlenmesinde kullanılan kilin içeriği ile hazırlanan serbest filmlerdeki kilin dağılımının incelenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. PANalytical marka X'Pert PRO model XRD cihazı ile 2-60 derece aralığında ölçüm yapılmıştır. Sonuçlar tartışma ve ekler kısmında yer almaktadır.

2.4.6.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) testi, bir maddenin yanması için ortamda bulunması gereken minimum oksijen miktarının ölçülmesidir. Azot ve oksijen konsantrasyonları ayarlanan cam bir fanus içine sabitlenen serbest filmler en fazla 180 saniye yanacak şekilde, numunelerin yanması için gerekli minimum oksijen miktarı belirlendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.7. UV-Vis Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesine dayanır. Birçok molekül UV veya Vis dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplar. Hazırlanan serbest filmlerinin her birinin geçirgenliği UV-vis Spektrofotometre ile incelenmiştir. Sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.4.8.Şişme Testi

Hazırlanan serbest film formülasyonlarının suya karşı olan direncini ölçmek amacıyla Şişme Testi yapıldı. Bu testte her bir serbest filmden alınarak tartılan küçük parçalar bir gün süreyle su içinde bekletildi. Sudan çıkarılan örneklerin yüzeyleri kurulanarak tekrar tartım alınarak şişme miktarı % olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

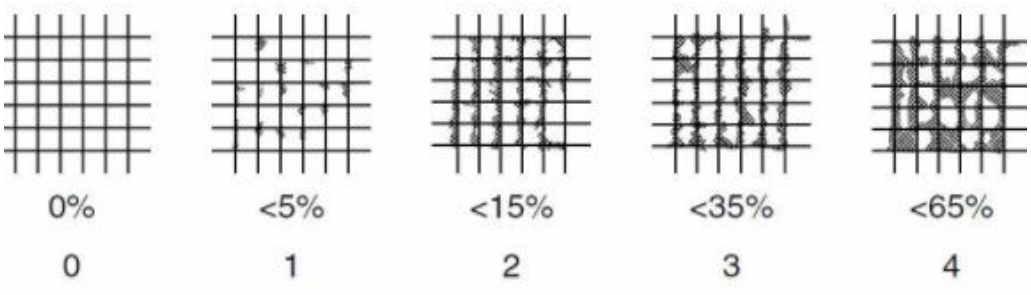
2.4.9.Kimyasal Dayanım Testi

Hazırlanan serbest filmlerden alınan küçük parçalar ilk ağırlıkları tartılarak bir gün süreyle %10' luk HCl çözeltisi, % 10'luk H_2SO_4 çözeltisi, % 10' luk CH_3COOH (asetik asit), ksilen ve metanol içerindede bekletildi ve son ağırlıkları tartıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm III' de yer almaktadır.

2.5.Yüzey Kaplamalara Uygulanan Testler

2.5.1.Çapraz Kesme-Yapışma Testi (Cross-cut)

Gardco Paint Adhesion Test Kit kullanılarak kaplamaların üzerine kesme aralıkları 1 mm olacak şekilde çizgiler çizildi. Çizilen bu kareler test kitinde yer alan fırça ile iki kez tarandı ve kaplama yüzeyleri bir büyüteç ile incelenerek çapraz kesme-yapışma testi değerlendirme ölçeğine göre yapışma dereceleri belirlendi. Bu test için değerlendirme ölçeği aşağıda verilmiştir. Yapılan test sonuçları Bölüm III' de yer almaktadır.



Şekil 2.3. Çapraz Kesme-Yapışma Testi Değerlendirme Ölçeği

2.5.2.Temas Açısı (Contact Angle)

Hazırlanan kaplama malzemelerinin hidrofobik özellikleri ile ilgili bilgi edinmek ve temas açısını ölçmek için deiyonize su kullanıldı. Pleksiglas kaplamaların temas açısı değerleri ve görüntüleri Bölüm III' de yer almaktadır.

2.6.Islak Reçineye Uygulanan Testler

2.6.1.Gerçek Zamanlı FT-IR (Real Time FT-IR)

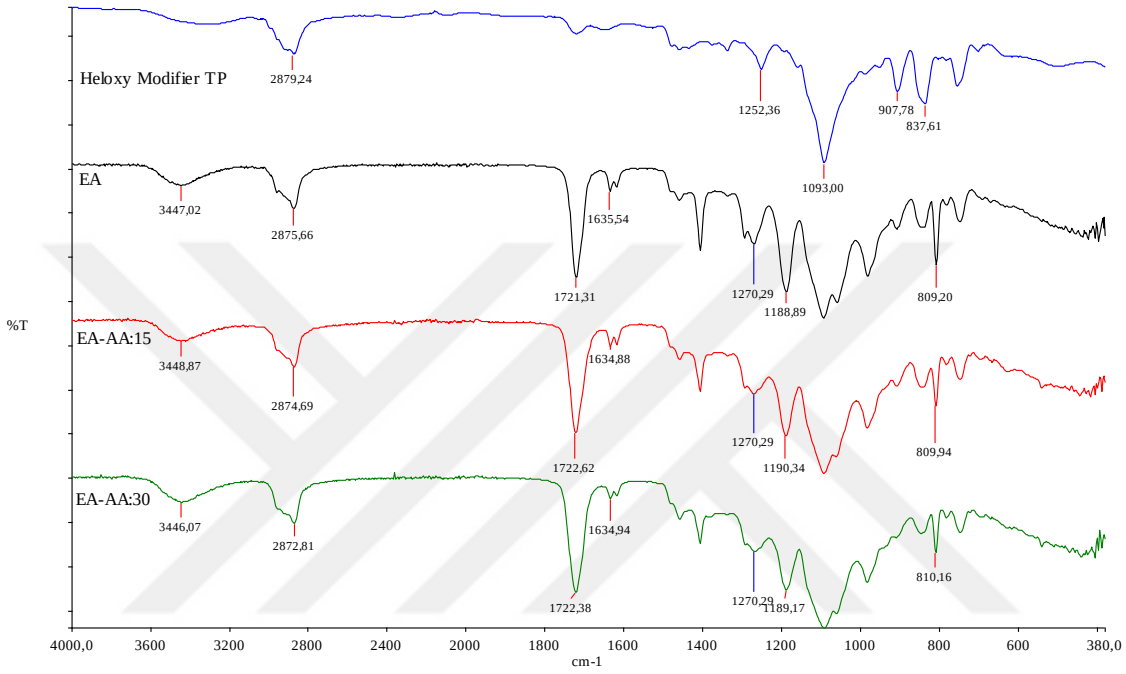
UV ışık altında sertleşebilen formülasyonların çift bağ dönüşüm yüzdelerini hesaplamak amacıyla gerçek zamanlı FT-IR değerleri incelenmiştir. Yapılan test sonuçları Bölüm III' de yer almaktadır.

BÖLÜM III

BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Epoksi Akrilat Reçinelerinin Yapı Aydınlatılması

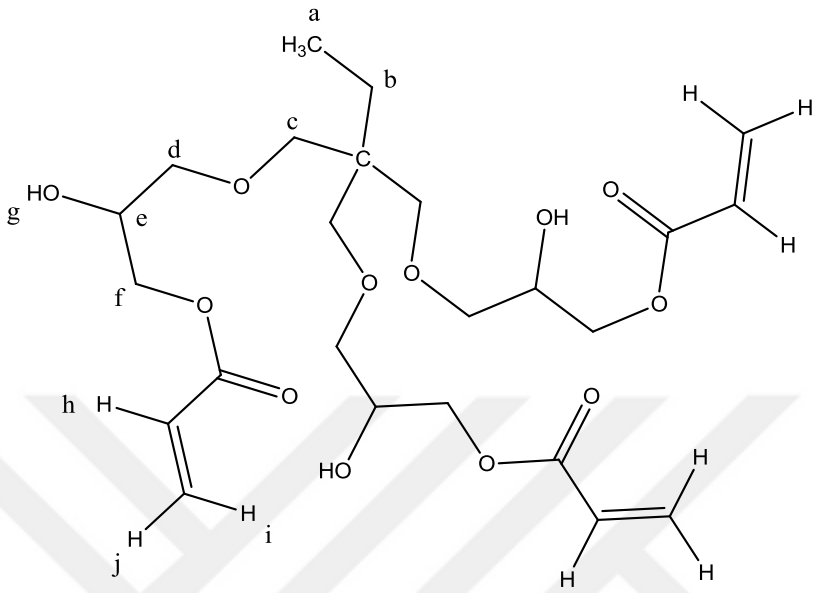
3.1.1. EA, EA-AA:15 ve EA-AA:30'un FT-IR Yapı Aydınlatılması



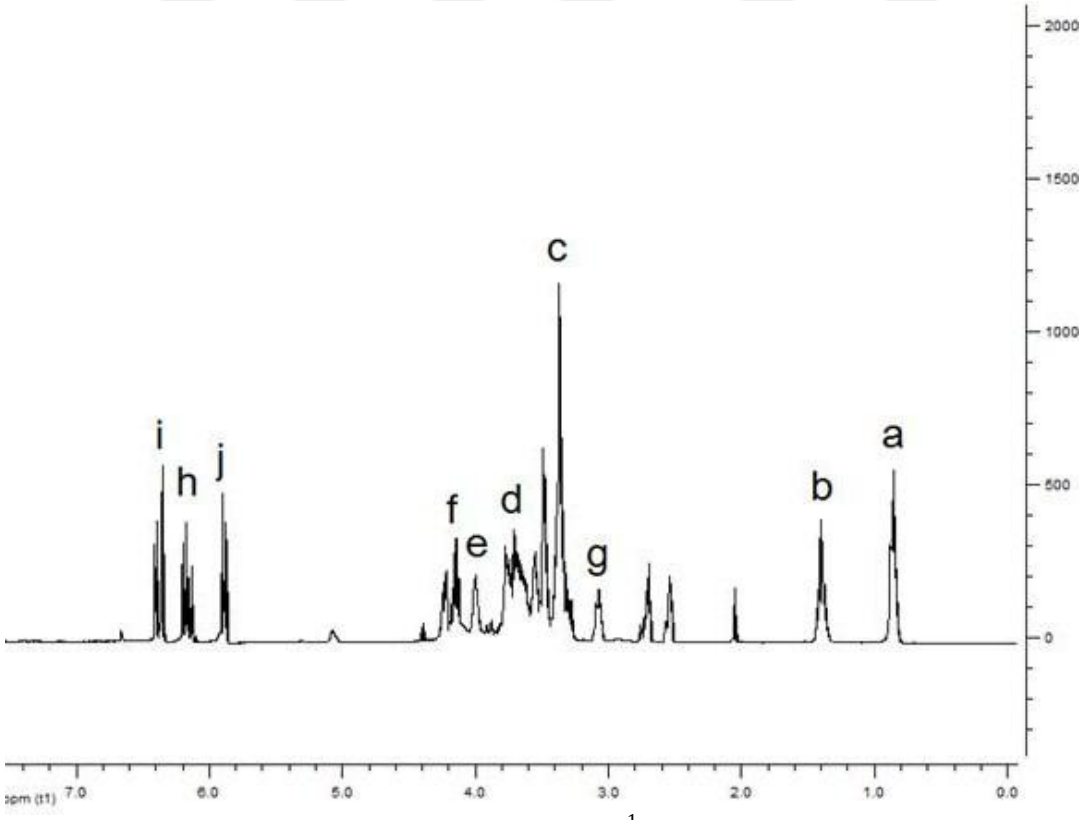
Şekil 3.1. Heloxy Modifier TP, EA, EA-AA:15, EA-AA:30 FT-IR spektrumu

EA reçine, Heloxy Modifier TP'ın akrilik asit ile açılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen reçinelerin ve Heloxy Modifier TP'nin FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.1), 1093 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı, C-O-C grubundan kaynaklanır. Sentezlenmiş olan Epoksi akrilat reçinelerinde 900 cm^{-1}'de gözlenen epoksi piki kaybolarak yerine 1720 cm^{-1}'de karbonil pikinin gözlenmesi epoksi halkalarının açılarak istenilen yapının seztezlendiğini bize göstermektedir. 3440 cm^{-1}'de –OH grubundan ileri gelen pik gözlenmiştir. 2880 cm^{-1}'de gözlemlenen pik -CH grubuna ait , 1720 cm^{-1}'de –C=O , 1630 cm^{-1}'de C=C ,1270 cm^{-1} -C-O ve 809 cm^{-1}'de gözlenen akrilat piki sentezlenen yapıyı ispatlar ve bu yapı ile örtüşmektedir. Bununla birlikte EA-AA:15 ve EA-AA:30 reçineleri de Heloksy Modifier TP'nin adipik asit ve akrilik asit ile olan reaksiyonundan elde edilmişlerdir**.** Sonuç olarak heloxy modifier'ın (epoksinin), EA ve EA-AA:15 ve EA-AA:30'un FT-IR spektrumları beklenen yapı ile uyuşmaktadır.

3.1.2. EA'nın ^{1}H-NMR Yapı Aydınlatması



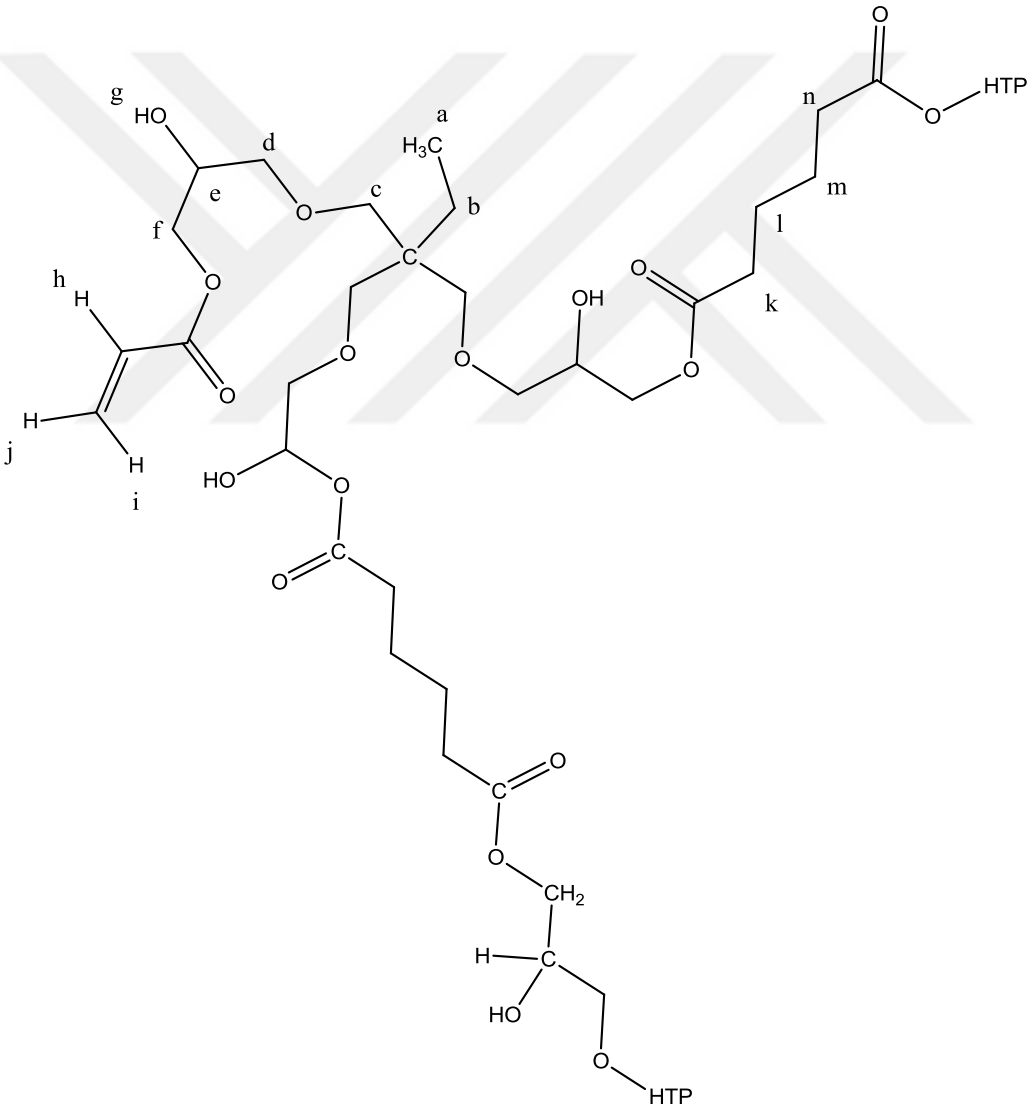
Şekil 3.2. EA Reçine



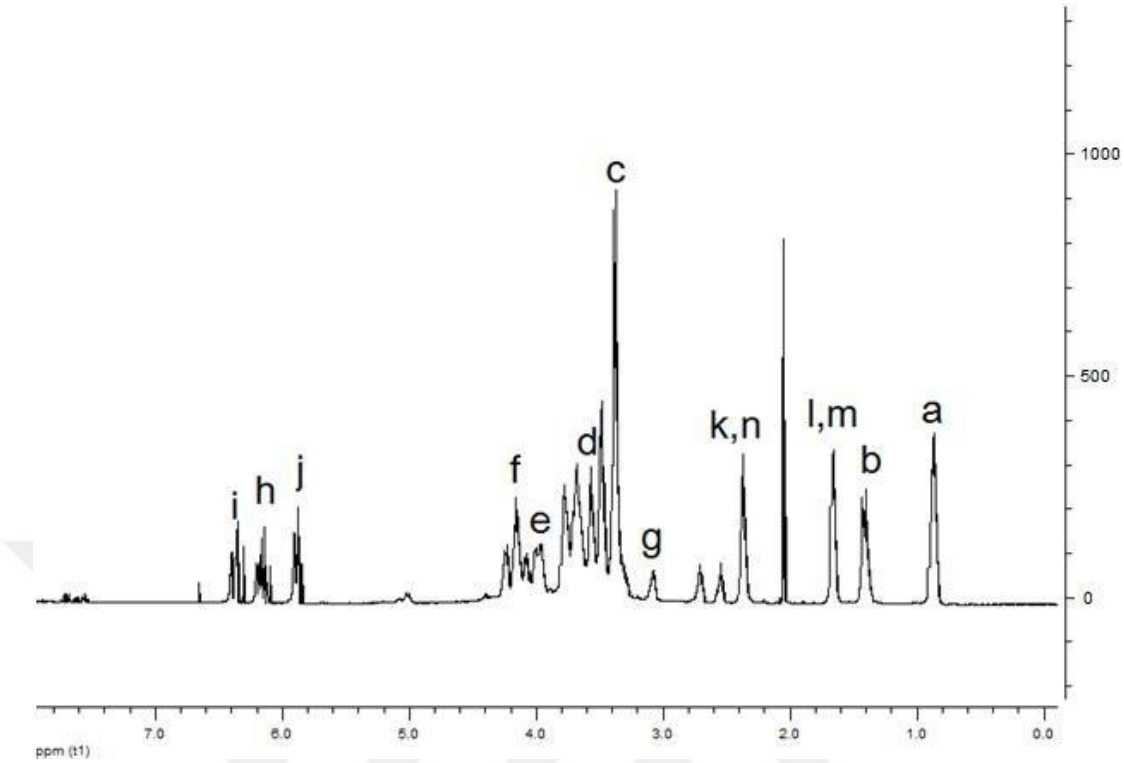
Şekil 3.3. EA Reçine ^{1}H-NMR

Şekil 3.2.'de EA reçinesine ait ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde reçineye ait sinyaller şöyledir: ^{1}H NMR (CD_3COCD_3)δ(ppm): 6,43-6,35 (-C**H**$_i$ H$_j$=CH-), 6,23-6,12 (-CH$_i$ H$_j$=C**H**$_h$-), 5,95-5,85 (-CH$_i$ **H$_j$**=CH-), 4,28-4,20 (-C**H$_2$**-O-CO=CH=), 4,05-4,00 (-C**H**-OH-), 3,51-3,45 (-O-C**H$_2$**-CH-OH), 3,41-3,32 (-O-C**H$_2$**-C-), 3,13-3,03 (-CH-O**H**), 2,07 (CD_3COCD_3), 1,50-1,30 (-C**H$_2$**-CH_3), 0,96-0,77 (-CH_2-C**H$_3$**). Şekil 3.2.'deki ^{1}H-NMR spekturumu EA reçinesinin yapısnı desteklemektedir.

3.1.3. EA-AA:30 Reçine ^{1}H-NMR Yapı Aydınlatması



Şekil 3.4. EA-AA:30 Reçine



Şekil 3.5. EA-AA:30 reçinesine ait ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 3.5.'de EA-AA:30 reçinesine ait ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde reçineye ait sinyaller şöyledir: ^{1}H NMR (CD_3COCD_3)δ(ppm): 6,43-6,32 (-C**H**$_i$ H$_j$=CH-), 6,23-6,04 (-CH$_i$ H$_j$=C**H**$_h$-), 5,97-5,78 (-CH$_i$ **H$_j$**=CH-), 4,21-4,10 (-C**H$_2$**-O-CO-CH=), 4,02-3,92 (-C**H**-OH-), 3,60-3,53 (-O-C**H$_2$**-CH-OH), 3,34-3,33 (-O-C**H$_2$**-C-), 3,13-3,02 (-CH-O**H**), 2,42-2,30 (-O-CO-C**H$_2$**-, adipik asit), 2,07 (CD_3COCD_3), 1,74-1,60 (-C**H$_2$**-CH_2-, adipik asit), 1,47-1,32 (-C**H$_2$**-CH_3), 0,95-0,80 (-CH_2-C**H$_3$**). Şekil 3.5.'deki ^{1}H-NMR spekturumu Şekil 3.4.'deki spektrum EA-AA:30 reçinelerinin yapısnı desteklemektedir.

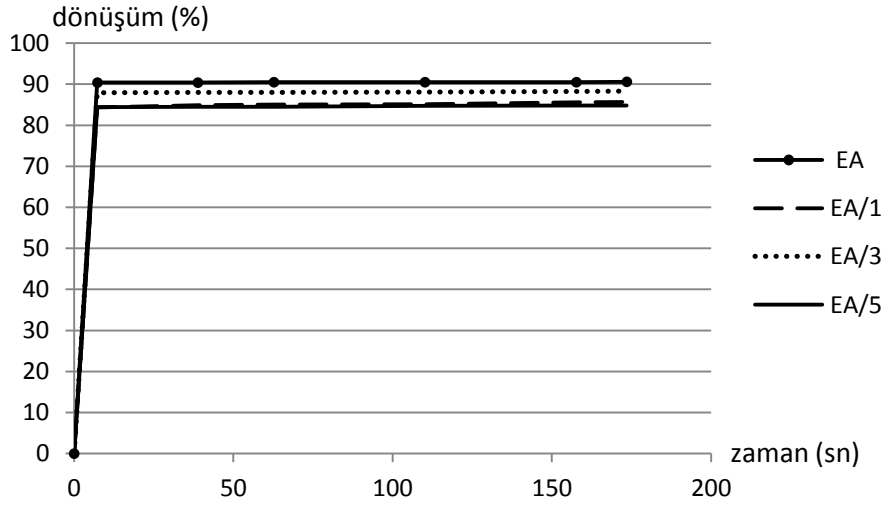
3.1.4. C=C Çifte Bağ Dönüşümü (Real Time FT-IR)

Sentezlenen EA,EA-AA:15, EA-AA:30 ve onların %1, %3, %5 oranında organonanokil içeren nanokompozitlerinin C=C çifte bağ dönüşümleri 1634 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} de bulunan akrilat pikleri üzerinden yapılmıştır. Bunun için hazırlanan KBr tabletler üzerine konan reçineler 3 dakika UV ışını ile etkileştirilerek 400-4000 cm^{-1} aralığında FTIR spekturumları alınarak ilk ve son saniyeler arası akrilat pik dönüşümleri incelenmiştir. Sonuçlar % dönüşüm-saniye arasında çizilen grafiğe aktarılmıştır. % dönüşüm aşağıdaki formüle göre yapılmıştır. Denemeler air atmosferde yapılmıştır.

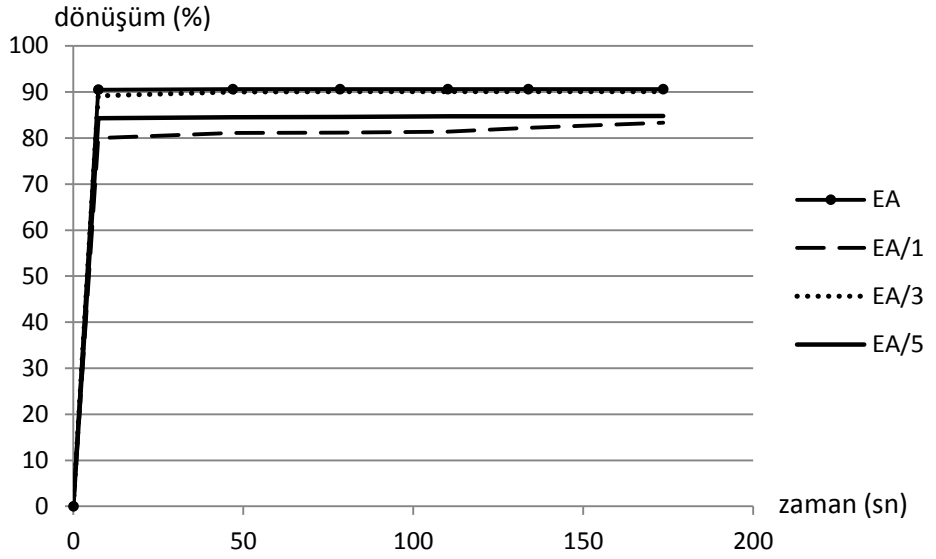
Yüzde dönüşüm için IR absorbans değerleri (öncesi ve sonrası) alınarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

A_0 = UV ışıması öncesi absorbans ve A_t = UV ışıması sonrası absorbans olmak üzere aşağıdaki formül üzerinden hesaplanmıştır.

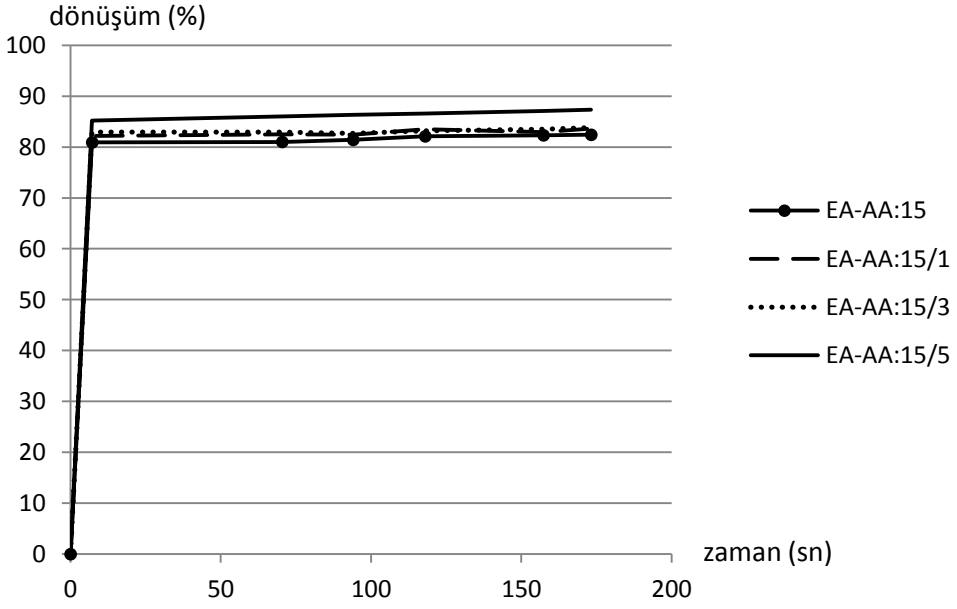
%Dönüşüm= $100[1-(A_t/A_0)]$



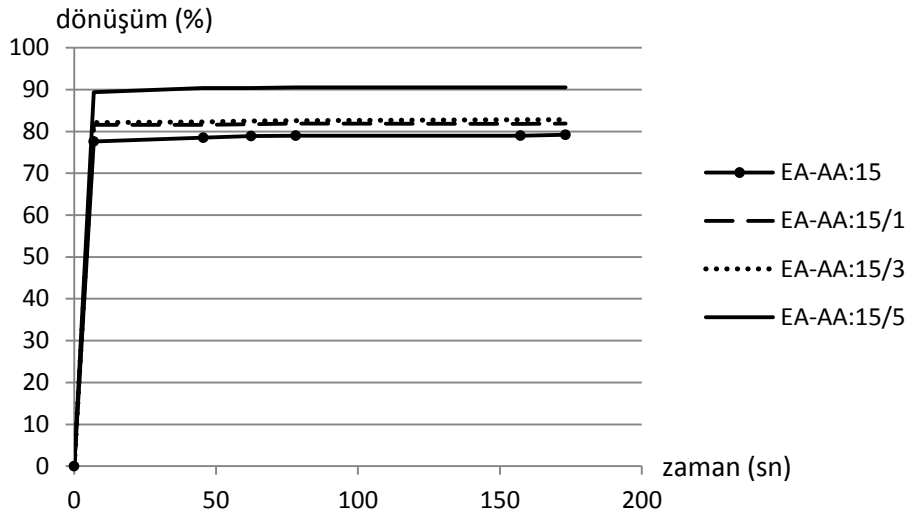
Şekil 3.6. EA'ya ait 810 nm'deki Real Time FT-IR karşılaştırmalı grafiği



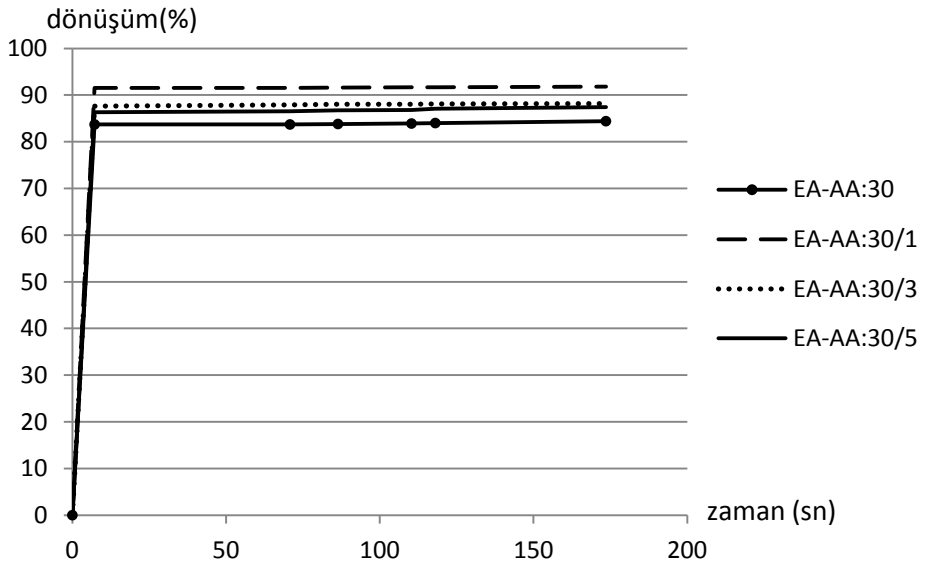
Şekil 3.7. EA'ya ait 1634 nm'deki Real Time FT-IR karşılaştırmalı grafiği



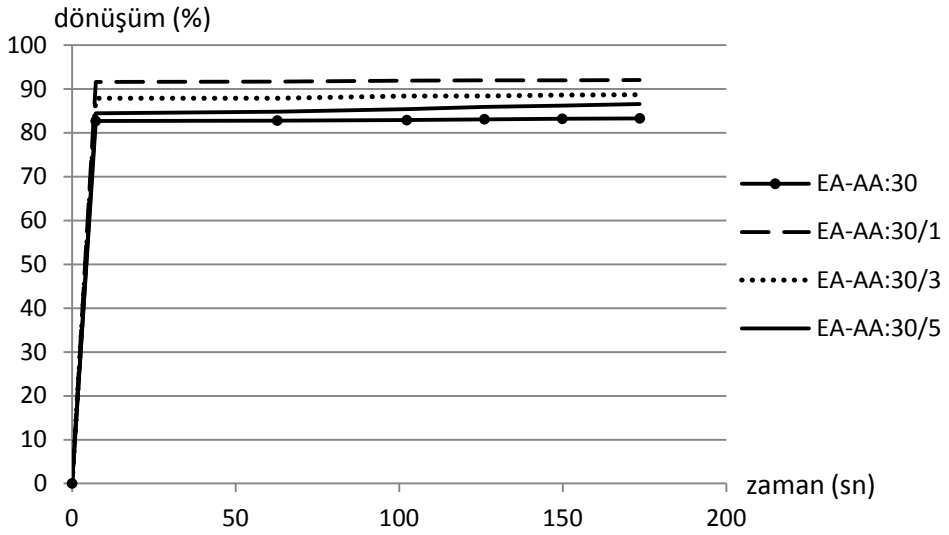
Şekil 3.8. EA-AA:15'e ait 810 nm'deki Real Time FT-IR karşılaştırmalı grafiği



Şekil 3.9. EA-AA:15'e ait 1634 nm'deki Real Time FT-IR karşılaştırmalı grafiği



Şekil 3.10. EA-AA:30'a ait 810 nm'deki Real Time FT-IR karşılaştırmalı grafiği



Şekil 3.11. EA-AA:30'a ait 1634 nm'deki Real Time FT-IR karşılaştırmalı grafiği

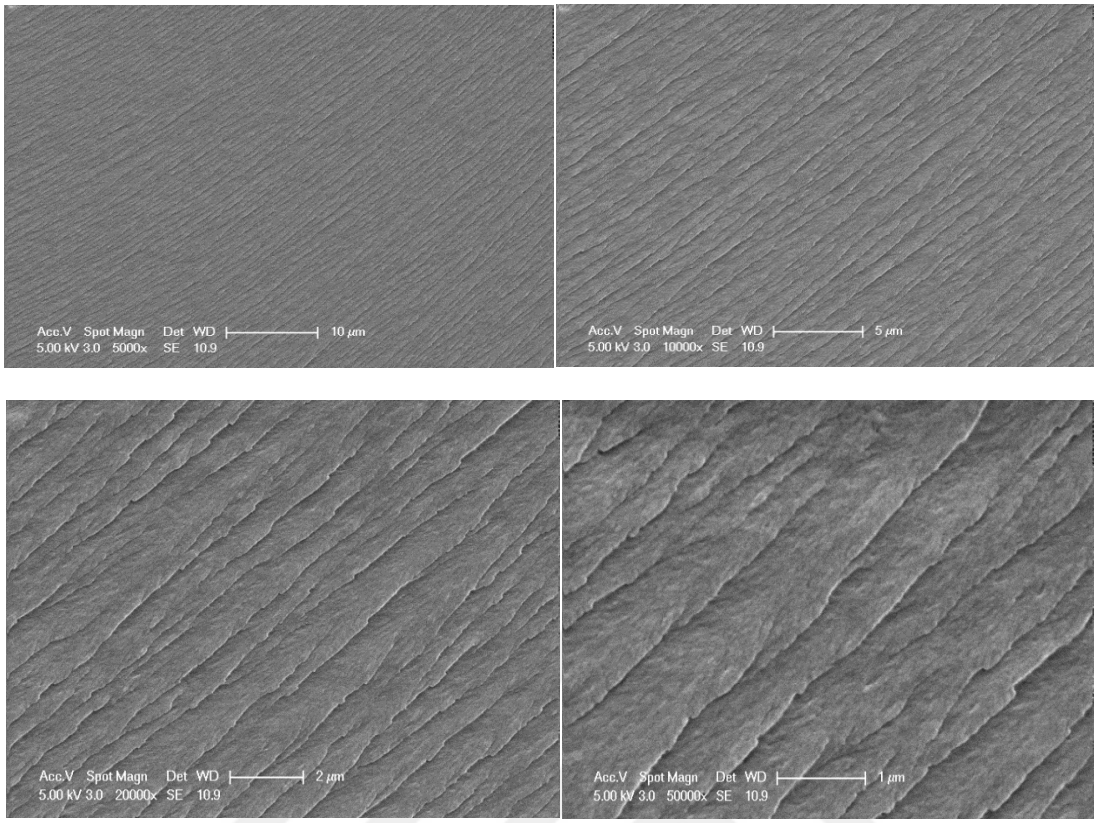
Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te gözlemlenen EA reçinesi ve EA-AA:30' ya ait Real Time FTIR grafiklerine dayanarak ortama çeşitli oranlara yapılan (%1,%3 ve %5) organonanokil ilaveleri % kürleşme miktarlarını düşürmektedir.

Fakat Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gözlemlenen EA-AA:15 reçinesine ait Real Time FTIR grafiklerinde ortama ilave edilen organonanokil miktarları % kürleşmeyi arttırmaktadır. Fakat Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gözlemlenen EA-AA:15 reçinesine ait Real Time FTIR grafiklerinde ortama ilave edilen organonanokil miktarları % kürleşmeyi arttırmaktadır. Genel olarak bakıldığında çifte bağ dönüşümleri %80 ile %100 arasıdadır. Bu da yapıya sertlik katmaktadır.

3.2. Hazırlanan Serbest Filmlerin Karakterizasyonu

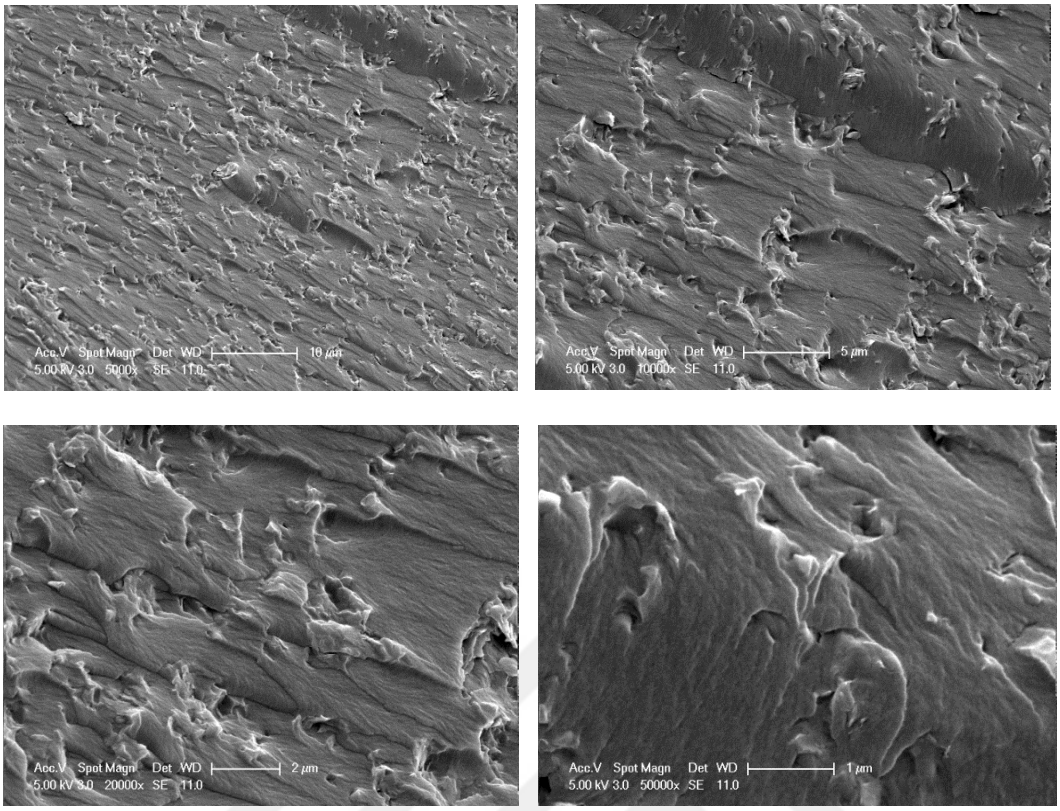
3.2.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Hazırlanmış olan serbest filmler için yüzey morfolojisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelendi. Numuneler ilk olarak sıvı azot içerinde kırıldı, daha sonra bu kırık yüzeyler platin ile kaplandı ve SEM cihazında incelendi. İnceleme sonucu elde edilen SEM görüntüleri ve yorumları aşağıdaki belirtilmiştir.



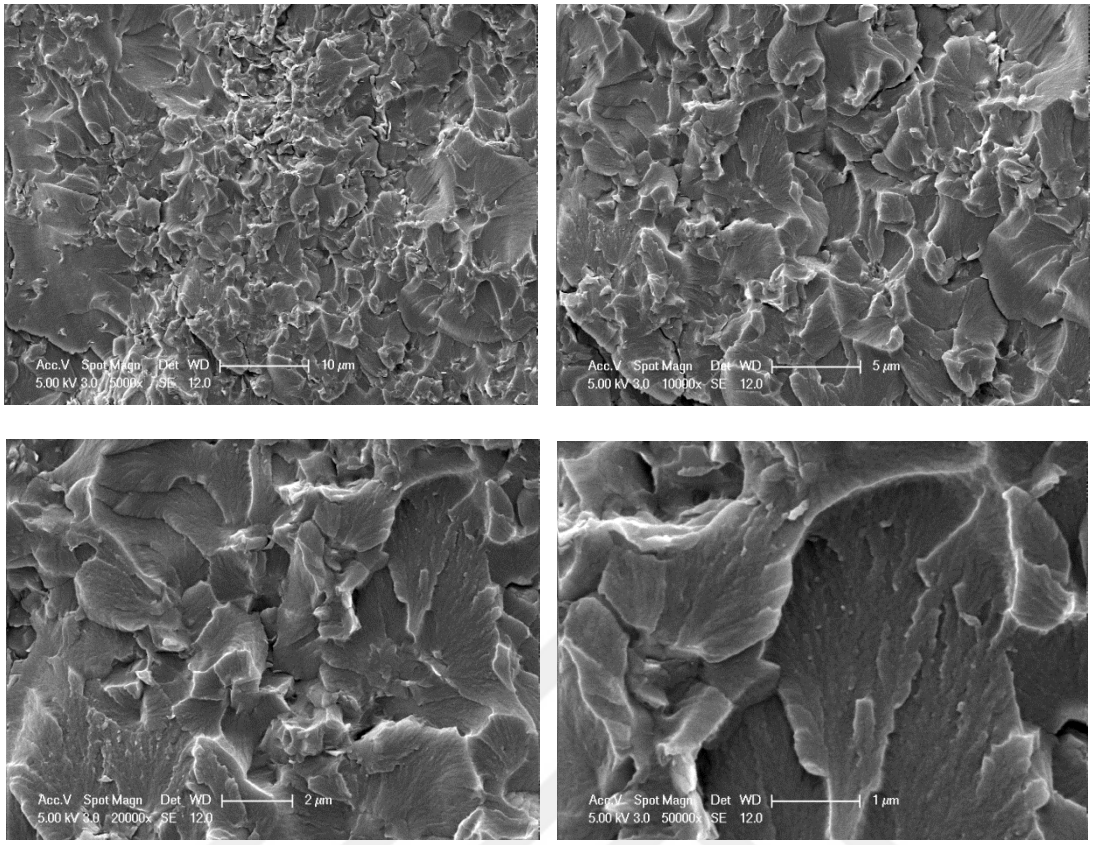
Şekil 3.12. EA'ya ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EA reçinesine ait görüntülerde yüzeyin düzgün ve homojen dağılımı görüntülenmiştir.



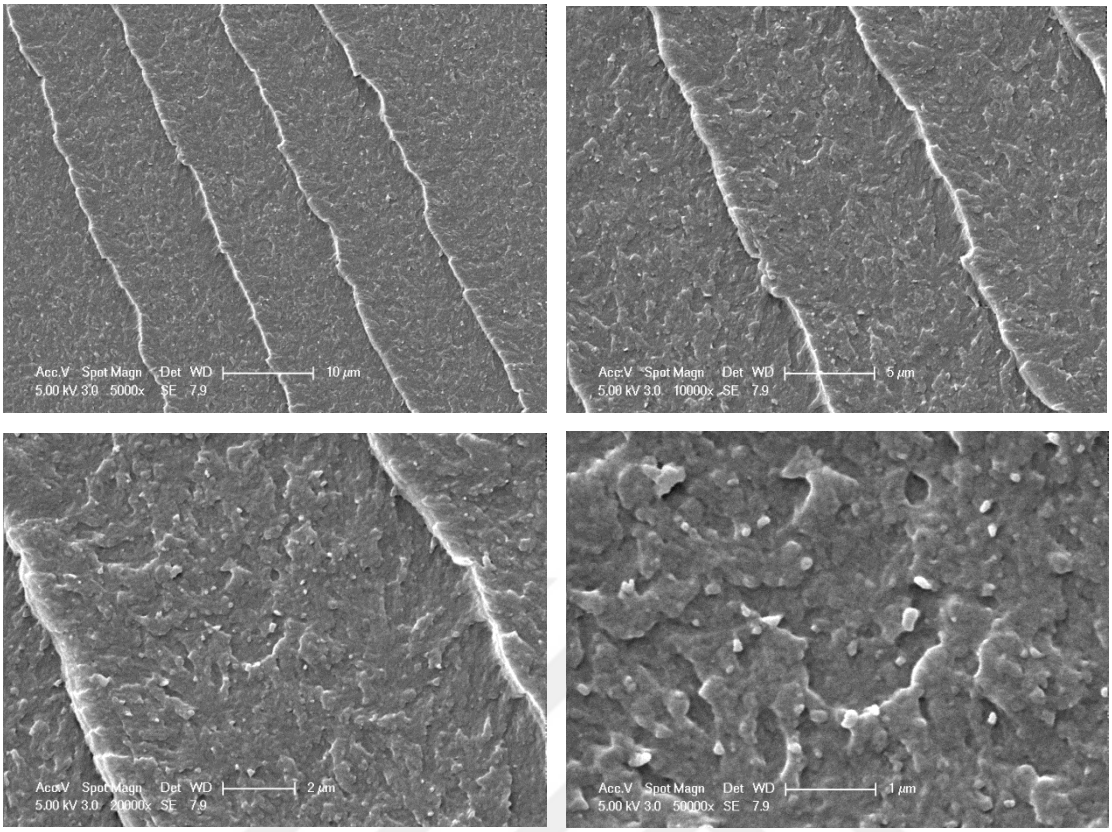
Şekil 3.13. EA/3'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EA reçinesine %3 oranında organonanokil ilave edilmiş serbest filmlere ait görüntülerde yüzeyde görüntülenen partiküllerin homojen bir şekilde dağılımı görüntülenmiştir. SEM de görüntülenen partikül boyutları 120 nm-135 nm arasında değişmektedir.



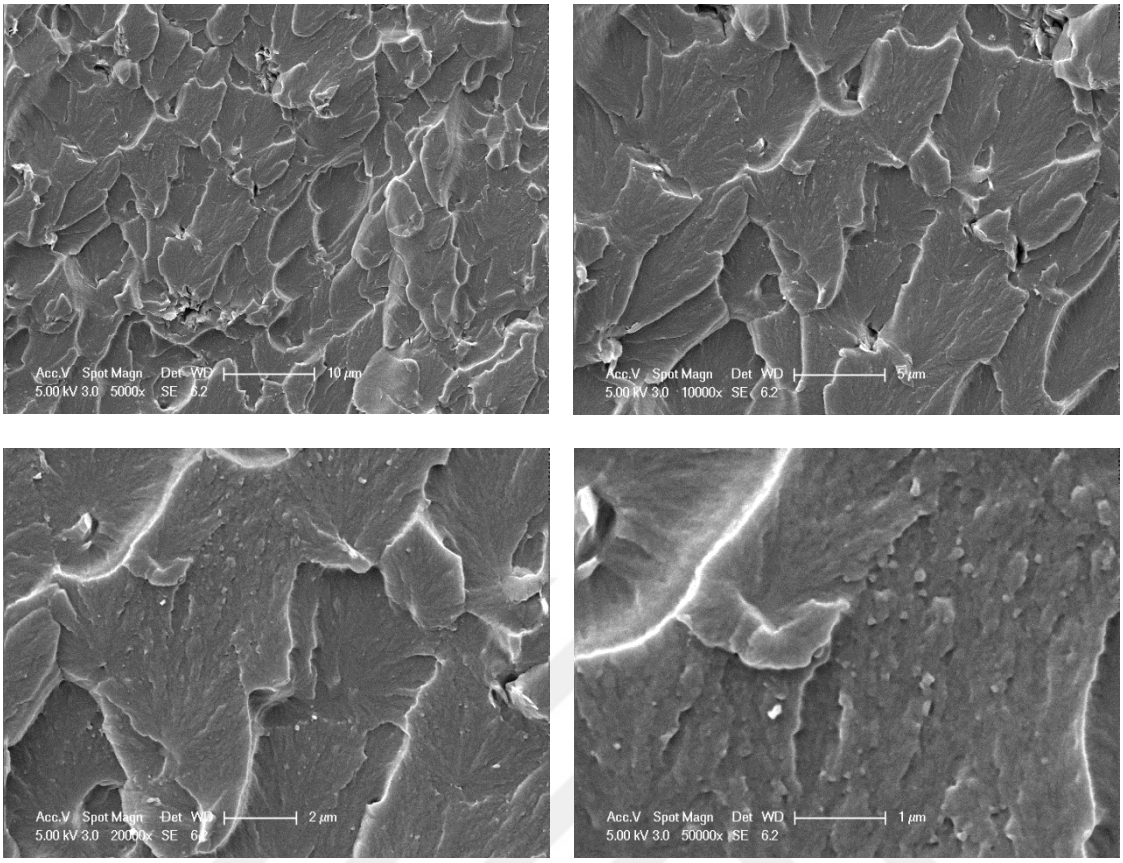
Şekil 3.14. EA/5'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EA reçinesine %5 oranında organonanokil ilave edilmiş serbest filmlere ait görüntülerde yüzeyde görüntülenen partiküllerin homojen bir şekilde dağılımı görüntülenmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında partikül boyutları 47 nm - 80 nm arasında değişmektedir.



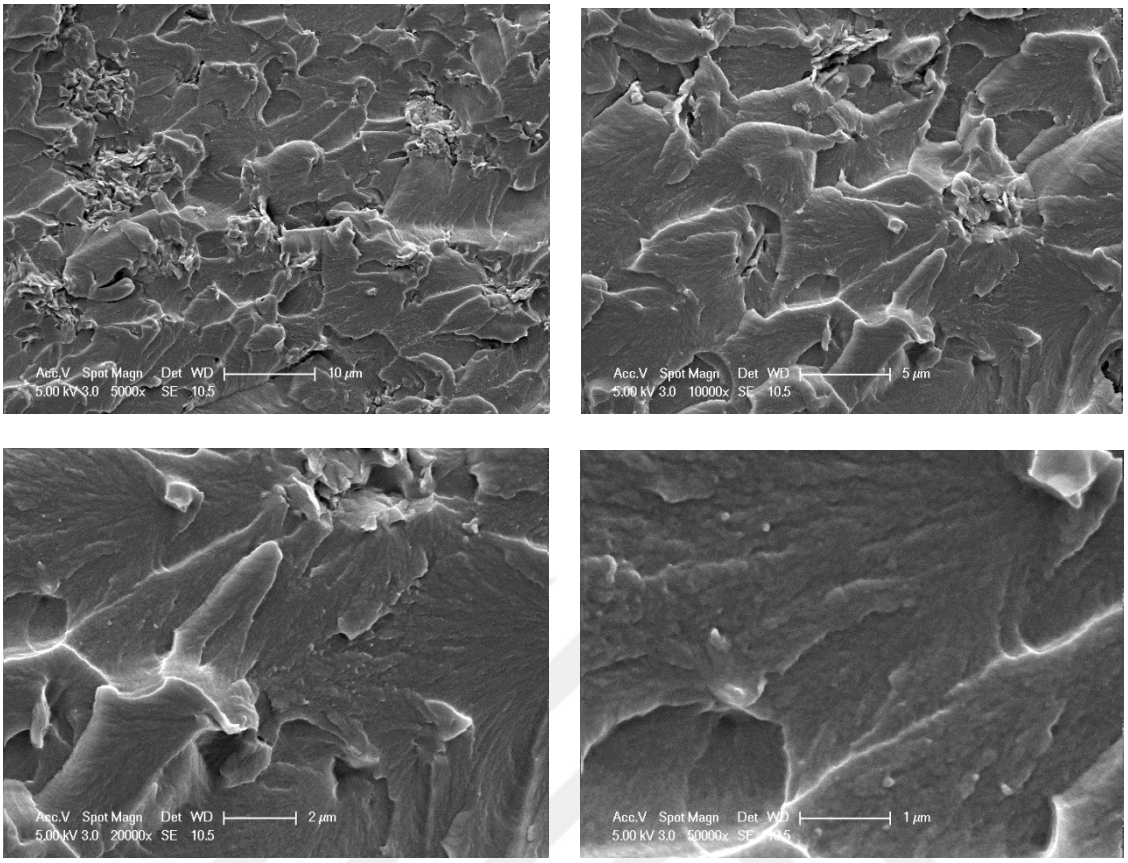
Şekil 3.15. EA-AA:30'a ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri

EA-AA:30 ilaveli Epoksi Akrilat reçinesine ait 50000 kez büyütülmüş görüntülerde adipik asitlerin yüzey üzerindeki homojen dağılımı görüntülenmiştir. Görüntülerdeki partiküllerin boyutları 94 nm-231 nm arasında değişmektedir.



Şekil 3.16. EA-AA:30/3'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüler

EA-AA:30/3 reçinesine %3 oranında organonanokil ilave edilmiş serbest filmlere ait görüntülerde yüzeyde görüntülenen organonanokillerin asitlerin homojen bir şekilde dağılımı görüntülenmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında partikül boyutları 73 nm-133 nm arasında değişmektedir.

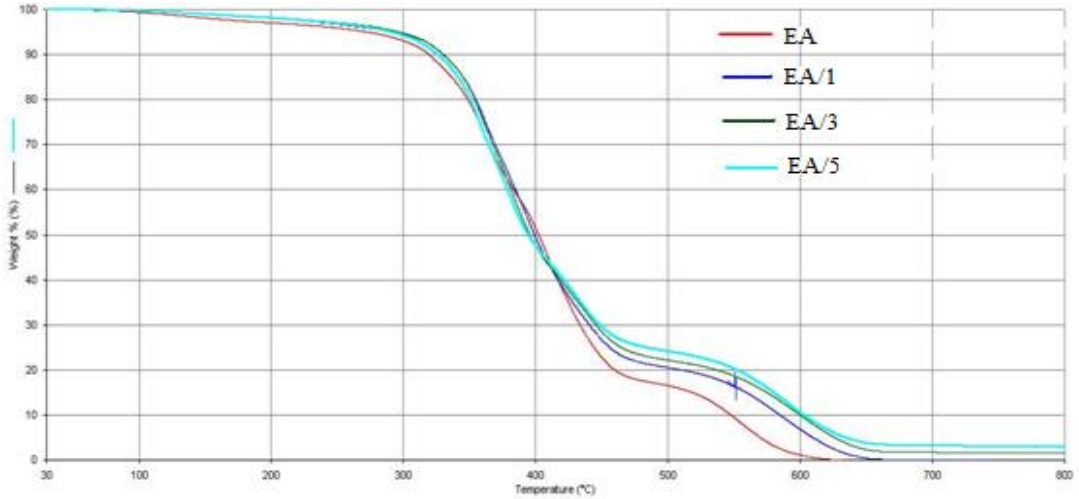


Şekil 3.17. EA-AA:30/5'e ait çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüler

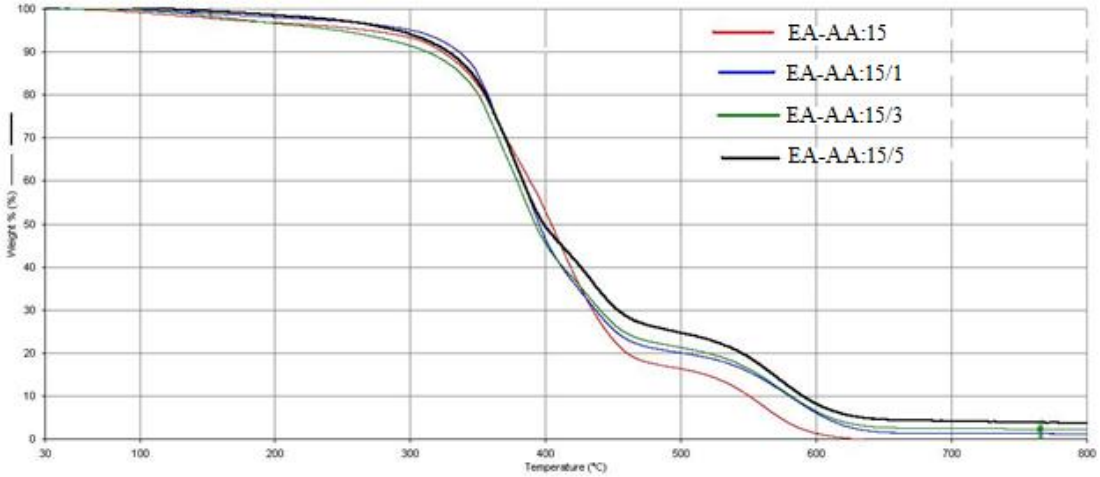
EA-AA:30/5 reçinesine %5 oranında organonanokil ilave edilmiş serbest filmlere ait görüntülerde yüzeyde görüntülenen organonanokillerin homojen bir şekilde dağılımı görüntülenmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında partikül boyutları 84 nm-120 nm arasında değişmektedir.

3.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

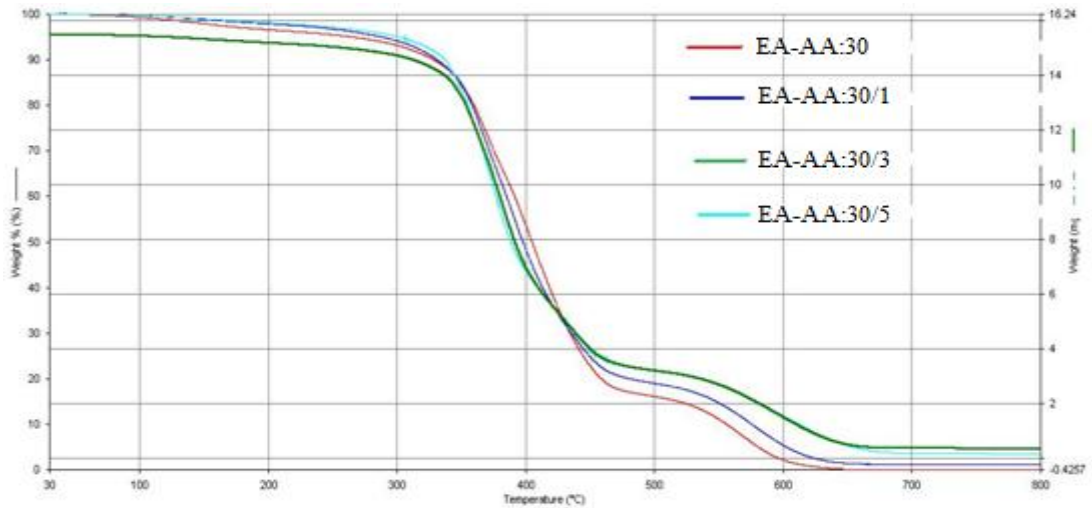
Elde edilen reçine ve onların hibridlerinin termal özellikleri TGA ile incelendi. TGA termogramları (Şekil 3.18.), (Şekil 3.19.), (Şekil 3.20) ve onlardan elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.18. EA'ya ait serbest filmlerin TGA termogramları



Şekil 3.19. EA-AA:15'e ait serbest filmlerin TGA termogramları



Şekil 3.20. EA-AA:30'a ait serbest filmlerin TGA termogramları

Tablo 3.1. Kaplama Malzemelerinin TGA Sonuçları

Formülasyon	% 5'lik kütle Kaybı (°C)	İlk Kütle Kaybı (°C)	Son Kütle Kaybı (°C)	Kül Miktarı (%)
EA	280	327	521	0,022
EA/1	284	336	458	0,042
EA/3	297	336	547	1,485
EA/5	294	333	557	2,957
EA-AA:15	276	335	441	0,013
EA-AA:15/1	309	341	531	1,221
EA-AA:15/3	242	333	529	2,428
EA-AA:15/5	294	338	536	3,695
EA-AA:30	271	341	520	0,045
EA-AA:30/1	295	336	530	1,090
EA-AA:30/3	303	342	538	2,190
EA-AA:30/5	305	342	554	3,445

Elde edilen reçine ve onların hibridlerinin TGA sonuçları incelendiğinde, EA reçinesinin ilk kütle kaybı 327^{o}C iken EA-AA:15 ve EA-AA:30'un ilk kütle kayıpları sırası ile 335^{o}C ve 341^{o}C'dir. Bu sonuçlar bize %15 ve %30 adipik asit ilavelerinin EA reçinesinin termal özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. EA, EA-AA:15 ve EA-AA:30 reçinelerine %1, %3 ve %5 oranında organonanokil kattığımızda elde edilen

hibridlerin termal özelliklerinin reçinelerine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bunlarla birlikte kaplama malzemelerinin kül miktarları incelendiğinde EA'ın kül miktarı % 0.022 iken EA/1, EA/3 ve EA/5'in kül miktarları sırasıyla %2,951, %3,695 ve 3,445 olarak belirlenmiştir. EA-AA:15'in kül miktarı %0,013 iken EA-AA:15/1, EA-AA:15/3 ve EA-AA:15/5'in kül miktarları sırasıyla %1,221, %2,428 ve %3,695'dir. EA-AA:30'in kül miktarı %0,045 iken EA-AA:30/1, EA-AA:30/3 ve EA-AA:30/5'in kül miktarları sırasıyla % 1,090, % 2,190 ve % 3,445 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bize reçinelere kil ilave edildikçe kül miktarlarının arttığını dolayısı ile malzemenin aleve dayanıklılığının arttığını göstermiştir.

3.2.3.Soxhlet Ekstraksiyonu ile Jel Miktarı Tayini

Serbest filmler üzerinde yapılan soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile sentezlenen reçinelerden elde edilen filmlerdeki çapraz bağ yoğunluğu ölçülmüş olup, farklı formülasyonlar ile hazırlanmış olan serbest filmlerden alınan numuneler tartılarak üç saat boyunca aseton ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrasyon sonucunda asetonun içerisinde çözünmeden kalan serbest filmler vakum etüvünde 45^{o}C'de bir gün boyunca kurutulduktan sonra tartımları alınarak, ilk ve son tartım miktarları arasında orantı kurularak jel miktarları (%) olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.2.'de verilen sonuçlara göre malzemelerdeki jel miktarı %94 ile %99 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar bize kaplama malzemedeki jel oranının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.2. Kaplama malzemelerinin Soxhlet Ekstraksiyon değerleri

Formülasyon	Jel Miktarı (%)
EA	98,9
EA/1	97,7
EA/3	98,6
EA/5	97,0
EA-AA:15	97,3
EA-AA:15/1	98,1
EA-AA:15/3	94,6
EA-AA:15/5	98,1
EA-AA:30	98,5
EA-AA:30/1	98,2
EA-AA:30/3	98,6
EA-AA:30/5	98,4

3.2.4.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Hazırlanmış olan serbest filmlerin alev alması için gerekli olan minimum oksijen yoğunluğunu ölçmek amacıyla LOI testi yapılmıştır. Tablo 3.3.'de yer alan LOI sonuçlarına bakıldığında organonanokil ilavesiyle malzemenin yanmazlık özelliğinin arttığı görülmektedir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi epoksi akrilat reçineye yapılan adipik asit ve kil ilaveleri LOI miktarlarını artırmaktadır.

Tablo 3.3. Kaplama malzemelerinin LOI değerleri

Formülasyon	LOI (%)
EA	22,1
EA/1	22,5
EA/3	23,0
EA/5	23,5
EA-AA:15	22,5
EA-AA:15/1	23,8
EA-AA:15/3	24,5
EA-AA:15/5	25,3
EA-AA:30	23,1
EA-AA:30/1	24,2
EA-AA:30/3	24,5
EA-AA:30/5	25,1

3.2.5.Şişme Testi

Önceden hazırlanmış olan polimer kaplama malzemelerinin suya karşı olan direncini ölçmek amacıyla yapılan testtir. Hazırlanan her numuneden birer gram parçalar alınıp tartıldıktan sonra 24 saat boyunca saf su içerisinde bekletildi. Yüzeyleri vakum etüvünde kurutulan örnekler, kütle kaybını hesaplamak için tekrardan tartıldı. Malzemelerin şişme miktarları aşağıda bulunan Tablo 3.4.'de verilmiştir. Bu sonuçlar bize kaplama malzemelerinin suya karşı dirençlerinin iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.4. Kaplama Malzemelerinin Şişme Testi Verileri

Formülasyon	Şişme Miktarı (%)
EA	<1
EA/1	<1
EA/3	<1
EA/5	<1
EA-AA:15	<1
EA-AA:15/1	<1
EA-AA:15/3	<1
EA-AA:15/5	<1
EA-AA:30	<1
EA-AA:30/1	<1
EA-AA:30/3	<1
EA-AA:30/5	<1

3.2.6. Kimyasal Madde Dayanım Testi

Belirli ölçülerde hazırlanan kaplama malzemelerin çeşitli kimyasal maddelere karşı (asit, çözücü vb.) direncini ölçmek amacıyla her numuneden birer gram alınıp tartıldıktan sonra %10 luk HCl, %10'luk H_2SO_4, %10'luk CH_3COOH ve CH_3OH, ksilen, kimyasalları içinde 24 saat süre boyunca bekletildi. Numuneler vakum etüvünde kurutularak, kütle kaybını hesaplamak için tekrardan tartıldı. Malzemelerin kütle kaybı miktarları aşağıda bulunan Tablo 3.5.'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Kimyasal Madde Dayanım Testi

Formülasyon	HCl (%10)		H_2SO_4 (%10)		Asetik Asit (CH_3COOH) (%10)	
	görünüm	% kütle kaybı	görünüm	% kütle kaybı	görünüm	% kütle kaybı
EA	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA/1	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA/3	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA/5	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:15/1	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:15/3	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:15/5	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30/1	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30/3	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30/5	iyi	< 1	iyi	< 1	iyi	< 1

Tablo 3.6. Çözücü Madde Dayanım Testi

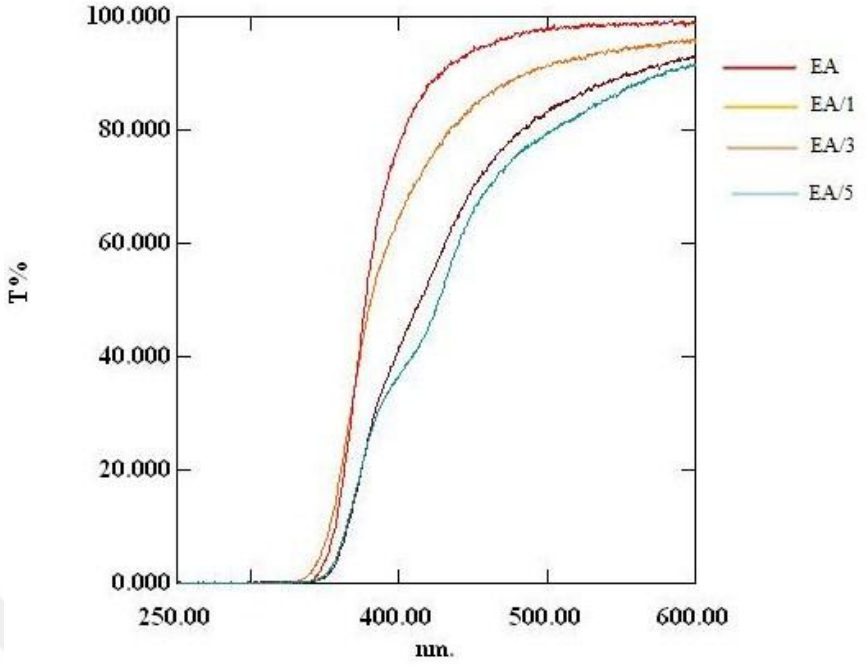
Formülasyon	Ksilen (C_8H_{10})		Metanol (CH_3OH)	
	görünüm	% kütle kaybı	görünüm	% kütle kaybı
EA	iyi	< 1	iyi	< 1
EA/1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA/3	iyi	< 1	iyi	< 1
EA/5	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:15/1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:15/3	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:15/5	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30/1	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30/3	iyi	< 1	iyi	< 1
EA-AA:30/5	iyi	< 1	iyi	< 1

3.2.7. Serbest Filmlerin UV-VIS İncelemesi

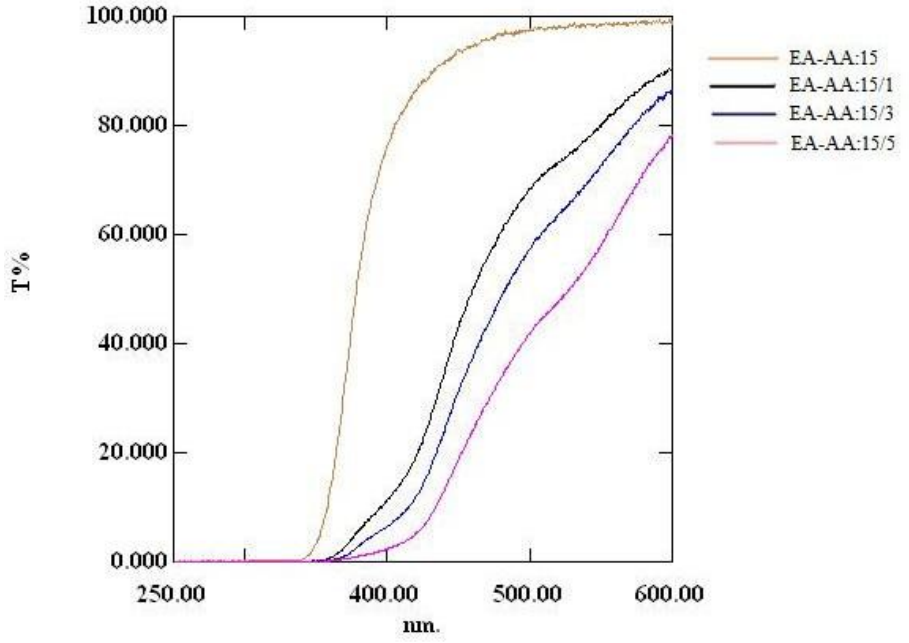
Elde edilen hibrid malzemelerin ışık geçirgenliği UV-VIS spektrofotometresi ile incelenmiştir. UV-VIS diyagramları Şekil 3.21. , Şekil 3.22. ve Şekil 3.23.'te verilmiş olup sonuçlar Tablo 3.7.'da toplanmıştır. UV-VIS diyagramlarını incelediğimizde, EA'ya adipik asit (AA) ilave edildikçe görünür bölgede ışık geçirgenliğinde kayda değer bir değişiklik görülmemektedir. Bununla birlikte EA, EA-AA:15 ve EA-AA:30 reçinelerinin her birine organonanokil ilave ettikçe görünür bölgede ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar bize reçineye ilave edilen AA'in kaplama malzemesinin şeffaflığını etkilemediği fakat kil ilavesinin de nano partikülleri nedeniyle şeffaflığının biraz azaldığını göstermektedir. Bu durumu bize organonanokil partiküllerinin polimer matrikste homojen olarak dağıldığını göstermektedir. UV-VIS değerlerini SEM görüntüleri de desteklemektedir.

Tablo 3.7. Reçinelere ait UV-VIS değerleri

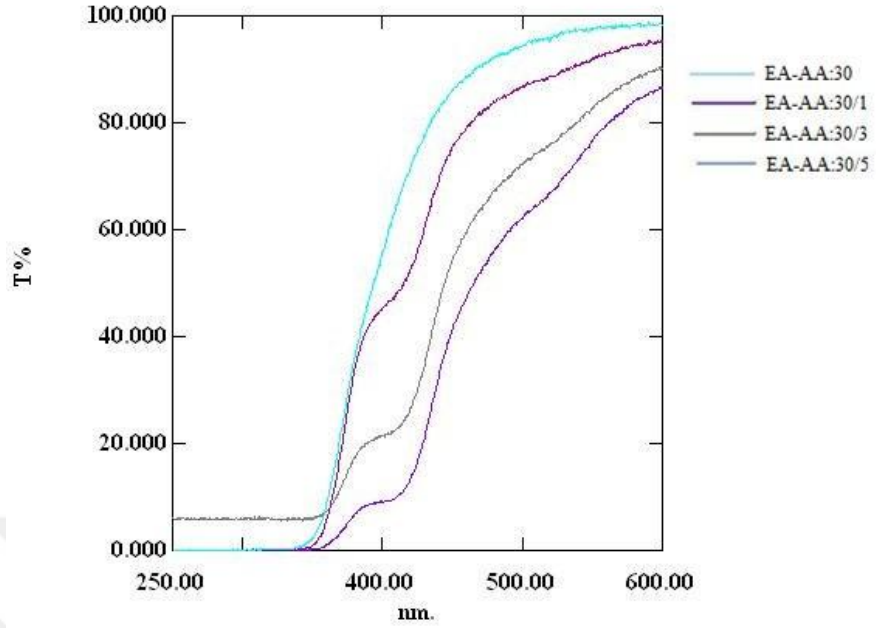
Formülasyon	500 nm'de T%	600 nm'de T%
EA	97	98
EA/1	91	95
EA/3	83	92
EA/5	79	91
EA-AA:15	97	98
EA-AA:15/1	68	90
EA-AA:15/3	57	86
EA-AA:15/5	41	77
EA-AA:30	94	98
EA-AA:30/1	86	94
EA-AA:30/3	72	90



Şekil 3.21. EA'ya ait serbest filmlerin UV-vis diyagramları



Şekil 3.22. EA-AA:15'e ait Serbest filmlerin UV-vis diyagramları



Şekil 3.23. EA-AA:30'a ait Serbest filmlerin UV-vis diyagramları

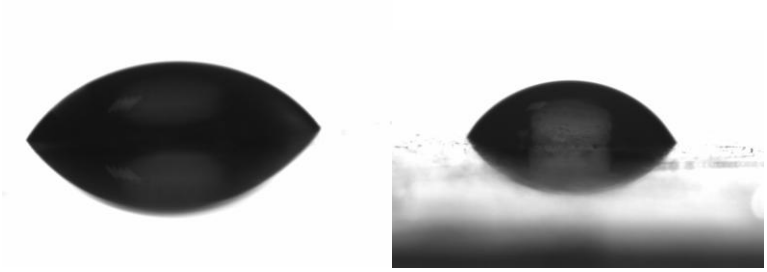
3.3.Kaplama Malzemelerinin Karakterizasyonu

3.3.1.Temas Açısı

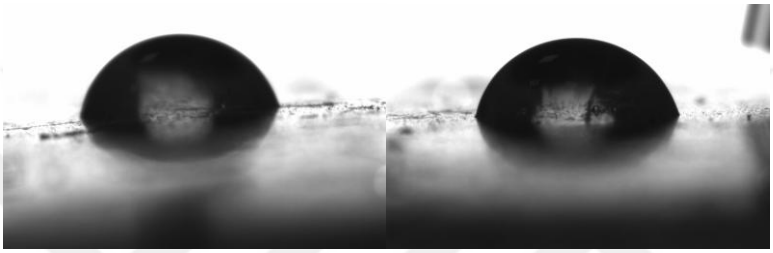
Hazırlanan kaplama formülasyonları pleksiglas yüzeyine kaplandı ve UV-ışınları ile sertleştirildi. Kaplanmış yüzeylerin hidrofobik özelliklerini incelemek için temas açısı ölçümü yapılmıştır. Kaplanan yüzeylere deiyonize su damlatılmış elde edilen temas açısı değerleri Tablo 3.7.'de toplanmıştır. Ayrıca kaplama malzemelerine ait temas açısı fotoğrafları Şekil 3.38-3.49'de verilmiştir. Tablo 3.7.'de de görüldüğü gibi EA reçinesinin temas açısı 56^{o} iken EA- AA:15 ve EA-AA:30 reçinelerinin temas açısı değerleri sırasıyla 44^{o} ve 47^{o}'dir. Bu bize AA'in kaplama malzemesinin yüzeyinin biraz daha hidrofilik yaptığını göstermektedir. Bununla birlikte tüm reçinelere organonanokil ilave ettiğimizde kaplama malzemesinin yüzeyinin hidrofobik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Sonuç olarak reçinelere kil ilavesini arttırdıkça malzemenin hidrofobik özelliği de artmaktadır.

Tablo 3.8. Hibrid Kaplamaların Temas Açısı Değerleri

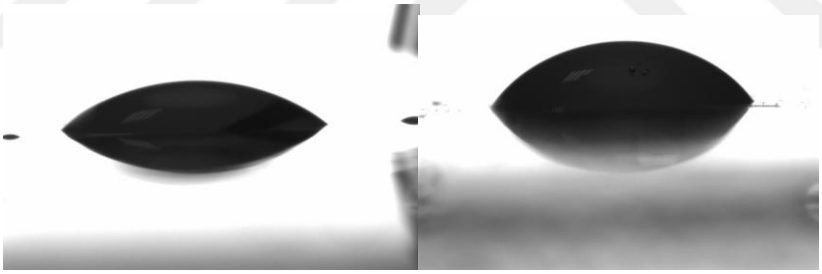
Formülasyon	Temas Açısı (°)
EA	56
EA/1	68
EA/3	73
EA/5	74
EA-AA:15	44
EA-AA:15/1	51
EA-AA:15/3	56
EA-AA:15/5	59
EA-AA:30	47
EA-AA:30/1	52
EA-AA:30/3	52
EA-AA:30/5	51



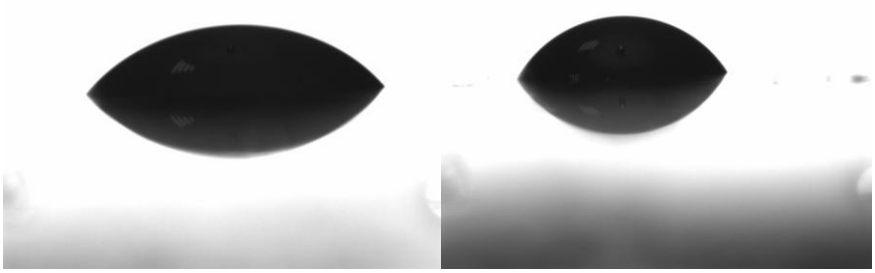
a **b**



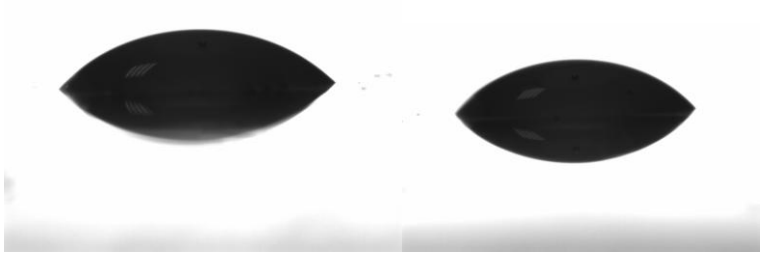
c **d**



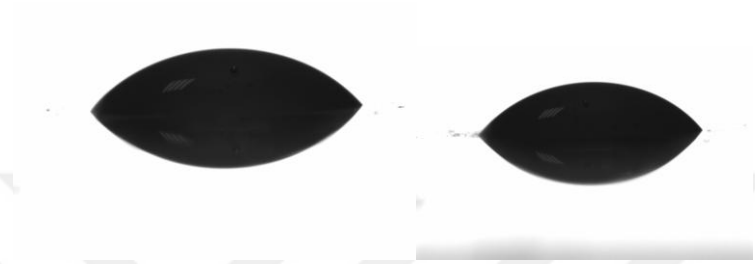
e **f**



g **h**



j **k**



l **m**

Şekil 3.24. Kaplama malzemelerinin Temas Açısı Görüntüleri
a) EA, b) EA/1, c) EA/3, d) EA/5,
e) EA-AA:15, f) EA-AA:15/1, g) EA-AA:15/3, h) EA-AA:15/5,
j) EA-AA:30, k) EA-AA:30/1, l) EA-AA:30/3, m) EA-AA:30/5

3.3.2.Yapışma Testi (Cross-Cut)

Hazırlanan kaplama formülasyonlarının pleksiglas yüzeylere daha iyi yapışmalarını sağlamak amacıyla, pleksiglaslar koronalama işlemine tabi tutulmuş sonra kaplanarak UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Kaplanan yüzeylerin yapışması # şeklinde çizilerek test edilen çapraz kesme-yapışma testi ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9.'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre formülasyonların pleksiglas yüzeylere oldukça iyi yapıştığı belirlenmiştir.

Tablo 3.9. Yapışma Testi Verileri

Formülasyon	Yapışma Derecesi
EA	0
EA/1	0
EA/3	0
EA/5	0
EA-AA:15	0
EA-AA:15/1	0
EA-AA:15/3	0
EA-AA:15/5	0
EA-AA:30	0
EA-AA:30/1	0
EA-AA:30/3	0
EA-AA:30/5	0

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, UV ışınları ile sertleşebilen epoksi akrilatların organonanokil ile takviyeleri yapılarak çeşitli formülasyonlarda nanokompozit kaplama malzemeleri geliştirildi. Bu çalışma 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada; UV ışınları ile sertleşebilen epoksi akrilatlar sentezlendi. Alifatik esaslı epoksi reçinesi belirli oranlarda sırasıyla adipik asit ve akrilik asit ile açılarak bir seri UV ışınlarına duyarlı epoksi akrilat reçineleri hazırlandı. Sentezlenen reçinelerin kimyasal yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı. İkinci aşamada, hazırlanan reçineler organonanokil ile %1, %3 ve %5 oranlarında takviye edilerek yeni nanokompozit kaplama reçineleri elde edildi. UV-ışınları ile sertleşebilen nanokompozit reçineler, pleksiglas yüzeyler üzerine film olarak uygulandı ve UV ışınları ile sertleştirildi. Elde edilen polimerik nanokompozit kaplama filmlerinin fiziksel, termal ve morfolojik özellikleri incelendi.

Bu çalışmada 3 adet UV-ışınları ile sertleşebilen oligomer (EA, EA-AA:15, EA-AA:30) elde edildi.

Elde edilen FT-IR sonuçları ışığında EA reçine, Heloxy Modifier TP'ın akrilik asit ile açılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen reçinelerin ve Heloxy Modifier TP'nin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.1.), 1093 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı, C-O-C grubundan kaynaklanır. Sentezlenmiş olan epoksi akrilat reçinelerinde 900 cm^{-1} de gözlenen epoksi piki kaybolarak yerine 1720 cm^{-1}'de karbonil pikinin gözlenmesi epoksi halkalarının açılarak istenilen yapının seztezlendiğini bize göstermektedir. 3440 cm^{-1}'de –OH grubundan ileri gelen pik gözlenmiştir. 2880 cm^{-1}'de gözlemlenen pik -CH grubuna ait , 1720 cm^{-1} 'de –C=O , 1630 cm^{-1}'de C=C ,1270 cm^{-1} -C-O ve 809 cm^{-1}'de gözlenen akrilat piki sentezlenen yapıyı ispatlar ve bu yapı ile örtüşmektedir. Bununla birlikte EA-AA:15 ve EA-AA:30 reçineleri de Heloksy Modifier TP'nin adipik asit ve akrilik asit ile olan reaksiyonundan elde edilmişlerdir. Sonuç olarak heloxy modifier'ın (epoksinin), EA ve EA-AA:15 ve EA-AA:30 'un FT-IR spektrumları beklenen yapı ile uyuşmaktadır.

Şekil 3.2.'de EA reçinesine ait ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde reçineye ait sinyaller şöyledir: ^{1}H NMR (CD_3COCD_3)δ(ppm): 6,43-6,35 (-C**H**$_i$ H$_j$=CH-), 6,23-6,12 (-CH$_i$ H$_j$=C**H**$_h$-), 5,95-5,85 (-CH$_i$ **H$_j$**=CH-), 4,28-4,20 (-C**H$_2$**-O-CO-HC=), 4,05-4,00 (-C**H**-OH-), 3,51-3,45 (-O-C**H$_2$**-CH-OH), 3,41-3,32 (-O-C**H$_2$**-C-), 3,13-3,03 (-CH-O**H**), 2,07 (CD_3COCD_3), 1,50-1,30 (-C**H$_2$**-CH_3), 0,96-0,77 (-CH_2-C**H$_3$**). Şekil 3.2.'deki ^{1}H-NMR spekturumu EA reçinesinin yapısnı desteklemektedir.

Şekil 3.5.'de EA-AA:30 reçinesine ait ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde reçineye ait sinyaller şöyledir: ^{1}H NMR (CD_3COCD_3)δ(ppm): 6,43-6,32 (-C**H**$_i$ H$_j$=CH-), 6,23-6,04 (-CH$_i$ H$_j$=C**H**$_h$-), 5,97-5,78 (-CH$_i$ **H$_j$**=CH-), 4,21-4,10 (-C**H$_2$**-O-CO-CH=), 4,02-3,92 (-C**H**-OH-), 3,60-3,53 (-O-C**H$_2$**-CH-OH), 3,34-3,33 (-O-C**H$_2$**-C-), 3,13-3,02 (-CH-O**H**), 2,42-2,30 (-O-CO-C**H$_2$-**, adipik asit), 2,07 (CD_3COCD_3), 1,74-1,60 (-C**H$_2$**-CH_2-, adipik asit), 1,47-1,32 (-C**H$_2$**-CH_3), 0,95-0,80 (-CH_2-C**H$_3$**). Şekil 3.5.'deki ^{1}H-NMR spekturumu Şekil 3.4.'deki spektrum EA-AA:30 reçinelerinin yapısnı desteklemektedir.

EA, EA-AA:15, EA-AA:30 reçinelerinin her birinden %1, %3 ve %5 oranında organonanokil içeren toplamda 9 adet hibrid kaplama malzemeleri hazırlandı. Bu çalışmada toplamda 12 adet kaplama malzemesi hazırlanmıştır. Tüm kaplama malzemelerinin fiziksel, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Tüm kaplama malzemelerin ıslak reçinelerine Real Time FT-IR yapılarak C=C çifte bağ dönüşümleri incelenmiştir. C=C çifte bağ dönüşümleri 1634 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} de bulunan akrilat pikleri üzerinden yapılmıştır. Malzemelerdeki C=C dönüşümünün %80-%100 arasında olduğu belirlendi (Şekil 3.6. ile Şekil 3.11. arası). Bu sonuç malzemelerdeki çapraz bağ yoğunluğunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermekdir. Bunla birlikte söz konusu sonuçlar, malzemelere uygulanan Soxhlet ekstraksiyon sonuçları (Tablo 3.2.) ile de uyum içindedir.

Elde edilen reçine ve onların hibridlerinin TGA sonuçları incelendiğinde, EA reçinesinin ilk kütle kaybı 327^{o}C iken EA-AA:15 ve EA-AA:30'un ilk kütle kayıpları sırası ile 335^{o}C ve 341^{o}C'dir. Bu sonuçlar bize %15 ve %30 adipik asit ilavelerinin EA reçinesinin termal özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. EA, EA-AA:15 ve EA-

AA:30 reçinelerine %1, %3, ve %5 oranında organonanokil kattığımızda elde edilen hibridlerin termal özelliklerinin reçinelerine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bunlarla birlikte kaplama malzemelerinin kül miktarları incelendiğinde EA'ın kül miktarı % 0.022 iken EA/1, EA/3 ve EA/5'in kül miktarları sırasıyla % 2.951, % 3.695 ve 3.445 olarak belirlenmiştir. EA-AA:15'in kül miktarı %0.013 iken EA-AA:15/1, EA-AA:15/3 ve EA-AA:15/5 'in kül miktarları sırasıyla %1.221, %2,428 ve %3,695'dir. EA-AA:30'in kül miktarı %0.045 iken EA-AA:30/1, EA-AA:30/3 ve EA-AA:30/5'in kül miktarları sırasıyla %1,090, %2,190 ve %3,445 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar bize reçinelere kil ilave edildikçe kül miktarlarının arttığını dolayısı ile malzemenin aleve dayanıklılığının arttığını göstermiştir. Bununla birlikte malzemelerin yanmazlık dayanımını belirlemek için LOI testi uygulandı. Tablo 3.3.'de yer alan LOI sonuçları değerlendirildiğinde malzemeye AA ve organonanokil ilavesi arttıkça malzemenin yanmazlık özelliğinin arttığı görülmektedir. LOI sonuçları TGA sonuçlarını desteklemektedir. Sonuç olarak malzemelerin termal özellikleri iyileştirilmiş ve yanmaya karşı dirençleri arttırılmıştır.

Hazırlanan kaplamaların çeşitli kimyasal maddelere (asit ve çözücülere) karşı direncini ölçmek için yapılan test sonuçlarına baktığımızda %1'den az kütle kayıpları görülmüştür (Tablo 3.5.). Bu durum malzemelerin belirtilen kimyasallara karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kaplama malzemelerinin suya karşı olan direncini ölçmek amacıyla şişme testi uygulandı. Tablo 3.4.'de verilen sonuçlar göre kaplama malzemelerinin suya karşı dirençlerinin iyi olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen hibrid malzemelerin ışık geçirgenliği UV-VIS spektrofotometresi ile incelendi. UV-VIS diyagramlarını incelediğimizde (Şekil 3.21. , Şekil 3.22. ve Şekil 3.23.) , EA'a adipik asit (AA) ilave edildikçe görünür bölgede ışık geçirgenliğinde kayda değer bir değişiklik görülmemektedir. Bununla birlikte EA, EA-AA:15 ve EA-AA:30 reçinelerinin her birine organonanokil ilave ettikçe görünür bölgede ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar bize organonanokil partiküllerinin polimer matrikste homojen olarak dağıldığını göstermektedir. UV-VIS değerlerini SEM görüntüleri de desteklemektedir. Tablo 3.7. bize reçineye ilave edilen AA'nın kaplama malzemesinin şeffaflığını etkilemediği fakat kil ilavesinin de partiküller nedeniyle şeffaflığını biraz azalttığını göstermektedir.

Kaplanmış yüzeylerin hidrofobik özelliklerini incelemek için temas açısı ölçümü yapılmış ve değerler Tablo 3.8.'de toplanmıştır. Kaplama malzemelerine ait temas açısı fotoğrafları Şekil 3.24.'da (a-m) verilmiştir. Tablo 3.8.'de de görüldüğü gibi EA reçinesinin temas açısı 56^o iken EA- AA:15 ve EA-AA:30 reçinelerinin temas açısı değerleri sırasıyla 44^o ve 47^o'dir. Bu bize AA'nın kaplama malzemesinin yüzeyinin biraz daha hidrofilik yaptığını göstermektedir. Bununla birlikte tüm reçinelere organonanokil ilave ettiğimizde kaplama malzemesinin yüzeyinin hidrofobik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir.

Sonuç olarak reçinelere kil ilavesini arttırdıkça malzemenin hidrofobik yüzey özelliği de artmaktadır.

Kaplama formülasyonlarının pleksiglas yüzeylere yapışmalarını değerlendirmek için Cross-cut yapışma testi uygulandı. Tablo 3.9.'da verilen değerlere baktığımızda formülasyonların pleksiglas yüzeylere oldukça iyi yapıştığı belirlenmiştir.

Kaplama malzemelerinin yüzey özellikleri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelendi (Şekil 3.12.-Şekil 3.17.). Fotoğraflara baktığımızda, ilave edilen nanokil partiküllerinin EA ve EA-AA:30 polimer matrikste homojen olarak dağıldığı görülmektedir. SEM sonuçları kaplama malzemelerine yapılan UV-VIS değerleri de desteklemektedir.

Bu tez çalışmasında yeni epoksi akrilat reçineler başarı ile sentezlenmiştir. Reçinelerin organonanokil ile takviyesi sonucu hazırlanan hibrid kaplama malzemeleri fiziksel, mekanik ve termal olarak iyileştirilmiştir.

XRD ölçümleri CuK_a ışınım (n=1.54 Å) marka difraktometre ile 45 Kv ve 40 mA'de 2Q=2-60 arasında ölçülmüştür. Burada organonanokilin XRD grafiği incelendiğinde 2Q=2.7-16 derece arasında polimer zincirlerinin silikat tabakaları içerisinde interkalesyonu görülmektedir[56]. Organonanokilin 2Q=4.11'de karakteristik piki (EK I- Şekil 1)görülmektedir. Bütün kompozitlerde organonanokilin bu karakteristik piki düşük açılarda ve (d spacig=2,147404 nm'de) görülmektedir. Coherent layer scattering (ışık saçınımı) azalması sebebiyle kompozit/organonanokil pik şiddeti azalmaktadır. Bu da polimer zincirleri ve kil tabakaları arasındaki interkalesyonu göstermektedir. XRD grafikleri incelendiğinde katkılama ile kristal yapının bozularak

amorf yapıya dönüştüğü görülmektedir. Organonaokil ile kompozit-organonanokil grafikleri karşılaştırıldığında organonanokilde görülen 10 adet pikin kompozit-organonanokil yapısında görülen 2Q=2.7’ de belirgin bir pik ve 2Q= 16’de zayıf belirsiz bir pike dönüştüğü kristal yapının amorf yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir.

SEM grafikleri incelendiğinde ise organonanokilde pürüzsüz, homojen gözenekli bir yapı görülmektedir. Katkılamanın homojen yapıyı çok fazla değiştirmediği ancak çok az miktarda yüzeydeki pürüzlüğü artırdığı görülmektedir.

Sonuç olarak özellikleri iyileştirilmiş epoksi esaslı organonanokil içeren hibrid kaplama malzemeleri başarılı olarak hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] N. Prileschajew. Ber., 42:4811, **(1909)**.

[2] P. Schlack. Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyamine. DE Patent 676 117, assigned to IG Farbenindustrie AG, May 26 **(1939)**.

[3] P. Castan. Process of preparing synthetic resins. US Patent 2 324 483, assigned to Gebrüder de Trey, July 20 **(1943)**.

[4] P. Castan. Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Kunstharzes. CH Patent 211 116, assigned to Gebrüder de Trey, August 31 **(1940)**.

[5] O. S. Greenlee. Synthetic drying compositions. US Patent 2 456 408, assigned to Devoe & Raynolds Co. Inc., December 14 **(1948)**.

[6] O.M.Musa. Cycloaliphatic epoxy compounds containing styrenic, cinnamyl, or maleimide functionality. US Patent 6 716 992, assigned to National Starch and Chemical Investment Holding Corporation (New Castle, DE),April 6 **(2004)**.

[7] F. G. Garcia and B. G. Soares. Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance. Polymer Testing, 22(1):51–56, February **(2003)**.

[8] R. M.Wang, C. J. Hao, Y. F. He, Y. P.Wang, and C. G. Xia. Polymer bound glutamic acid salicylaldehyde schiff-base complex catalyst for oxidation of olefins with dioxygen. Polym. Adv. Technol., 13(1):6–10, January **(2002)**.

[9] V. A. Petrov, W. J. Marshall, C. G. Krespan, V. F. Cherstkov, and E. A. Avetisian. New partially fluorinated epoxides by oxidation of olefins with sodium hypohalites under phase transfer catalysis. J. Fluorine Chem., 125(1):99–105, January **(2004)**.

[10] E. Golan, A. Hagooly, and S. Rozen. An easy way for constructing hardto-make epoxides employing HOF · CH3CN. Tetrahedron Lett., 45(17):3397–3399, April **(2004)**.

[11] H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck, **(2001)**: Resins for Surface Coatings Vol. 1 acrylics and epoxies, London.

[12] S. Oprea, S. Vlad, A. Stanciu, M. Macoveanu, Eur. Polym. J. 36 **(2000)** 373.

[13] C. N. Cascaval, D. Rosu, A. Stoleriu, Polym. Deg. Stab. 55 **(1997)** 281.

[14] G. D. Parfitt, A. V. Patsis, Org. Coat. Sci. Technol. 7 **(1984)** 79

[15] B. Ellis, **(1993)**: Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Sheffield.

[16] Min, B.G., Stachurski, Z. H., **(1993)**: Polymer, 34, 3620.

[17] Tanaka, Y., **(1988)**: Epoxy Resin, Chemistry and Technology, (to Ameron International Corporation), C. A. MarcelDekker, NewYork, pp.735-742.

[18] Robert M Silverstein, **(1981)**. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed. p. 166.

[19] Wayne, R.P., **(1970)**, "Photochemistry", University Lectures, London

[20] Rabek, J.F., **(1996)**, "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.

[21] D. Stoye, W. Freitag**,** Resins for Coatings: **(2008)** Ford Mustang Seats Will Be Soy-Based Foam. Edmunds inside line

[22] L. Merhari, Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology, Springer, **(2009)**

[23] R. Schwalm, UV Coatings, Basic, Recent Developments and New Applications, Elsevier Science, **(2006)**

[24] L.F. Thompson, C.G. Willson and J.M.J. Frechet, eds., **(1984)**. "Materials for Microlithography", In ACS Symposium Series, Vol. 266.

[25] Crivello, J.V. and Ahn, J., **(2003)**. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. Vol. 41, pp. 2556–2569.

[26] Dietliker, K. and Crivello, J.V**.,** In "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization", 2nd edn, Vol. 3. **(1991)**

[27] G. Bradley, **(1998)**. In Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints John Wiley and Sons/SITA Technology, 1998, chapter IV.

[28] Allen, N. (Ed.), **(1989)**. "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology"., Elsevier Applied Science, pp. 40–44.UV

[29] Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., **(1995)**, J.Photochem. Photobiol A: Chem, 87, 169.

[30] Aydın, M., Arsu, N., Die, A., **(1999)**, Macromol.Chem. 266, 70.

[31] Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J., **(2006)**, "Photochemistry and UV Curing : New Trends" , Ed., Fouassier J.P.,India. 17-29

[32] Davidson, R. S., **(1999)**, "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing ", SITA Technology Ltd., London.

[33] Dietliker, K., **(1991)**, "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.

[34] Guillet, J., **(1985)**, "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.

[35] Rabek, J.F., **(1996)**, "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.

[36] Carmichael, I., Hug, G. L., **(1989)**, "In CRC Handbook of Organic Photochemistry", Scaiano, J.C., editors, CRC Pres, Boca Raton, FL, vol 1. pp. 369-403

[37] Cowan, D.O., Drisko, R.L., **(1976)**, " Elements of Organic Photochemistry" Plenium Press, NewYork and London.

[38] Fouassier,J.P., **(1995)**, "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundementals and Applications", Henser Publishers.

[39] Harrane, A., Belbachir, M., **(2007)** Synthesis of biodegradable polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, Macromolecular Symposium, 247-379-384.

[40] Mandalia, T., Bergaya, F., **(2006)**. Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 2006, 836-845.

[41] Ray, S.S., Okamoto, M., **(2003)**. Polymer/Layer silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, 28, 1540-1641.

[42] Utracki L.A., **(2004)**. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited, UK.

[43] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. Chem. Mater., 6:1719–1725, **(1994)**.

[44] P. C. LeBaron, Z.Wang, and T. J. Pinnavaia. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Applied Clay Science, 15(1–2):11–29, September **(1999)**.

[45] T. Lan and T. J. Pinnavaia. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy–clay nanocomposites. Chem. Mater., 7:2144–2150, **(1995)**.

[46] J. Massam and T. J. Pinnavaia. Clay nanolayer reinforcement of a glassy epoxy polymer. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 520:223–232, **(1998)**.

[47] X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 42(4):1303–1310, February **(2001)**.

[48] S. P. Bao, S. J. Shen, G. D. Liang, H. B. Zhai,W. B. Xu, and P. S. He. Curing behavior of epoxy resin/tung oil anhydride exfoliated nanocomposite by differential scanning calorimetry. J. Appl. Polym. Sci., 92(6):3822–3829, June **(2004)**.

[49] M. Fujiwara, K. Kojima, Y. Tanaka, and R. Nomura. A simple preparation method of epoxy resin/silica nanocomposite for t-g loss material. *J. Mater. Chem.*, 14(7):1195–1202, **(2004)**.

[50] O. Becker, G. P. Simon, R. J. Varley, and P. J. Halley. Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: The influence of an organoclay on resin cure. *Polym. Eng. Sci.,* 43(4):850–862,April **(2003)**.

[51] Merino, D., Ludueña, L. N., Alvarez, V. A. Dissimilar Tendencies of Innovative Green Clay Organo-Modifier on the Final Properties of Poly(ε-caprolactone) Based Nanocomposites.**(2018)**

[52] David, E., Zazoum, B., Frechette, M.F., Rogti, F. Dielectric response of HDPE/clay nanocomposites containing 10%wt of organo-modified clay.**(2015)**

[53] Usha Devi, K.S., Ponnamma, Deepalekshmi, Causin, Valerio, Maria, Hanna Joseph, Thomas, Sabu Enhanced morphology and mechanical characteristics of clay/styrene butadiene rubber nanocomposites.**(2015)**

[54] Zhang, Yujie Corrosion Behavior of Epoxy Ester Urea Hybrid Nanocomposites Containing Clay and Organo Silanes Prepared by In Situ Processing.**(2016)**

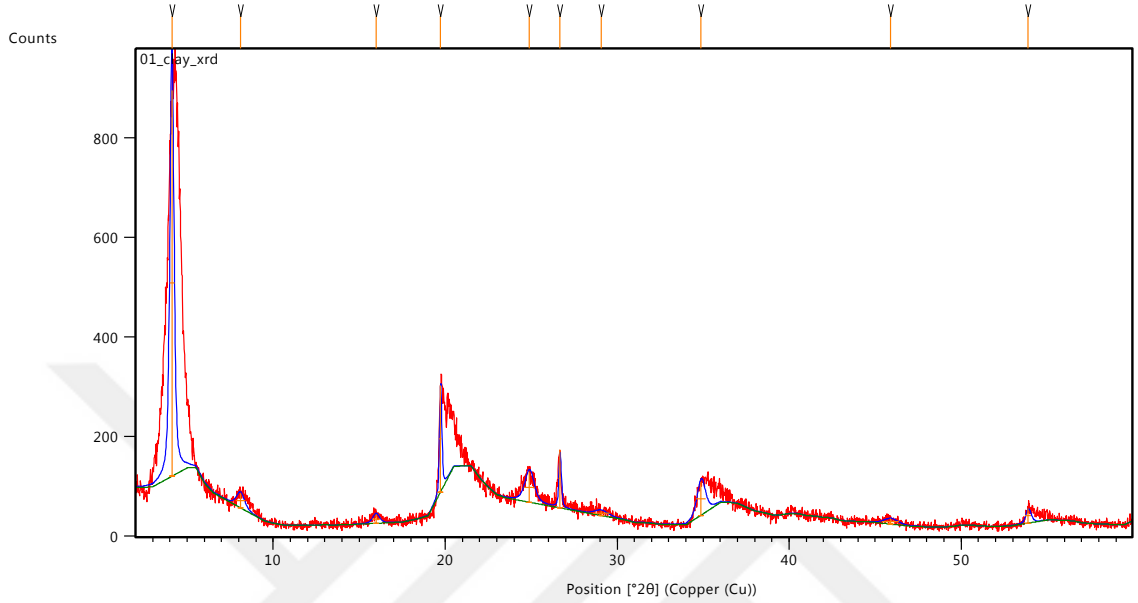
[55] Ben Ammar, L., Fakhfakh, S., Jbara, O., Hadjadj, A., Rondot, S. Polypropylene-nanoclay composites under electron irradiation in SEM: Structure, charge trapping and electron emission properties.**(2017)**

[56] Joy K. Mishra, Il Kim, Chang-Sik Ha New Millable Polyurethane/Organoclay Nanocomposite: Preparation, Characterization and Properties **(2003)**

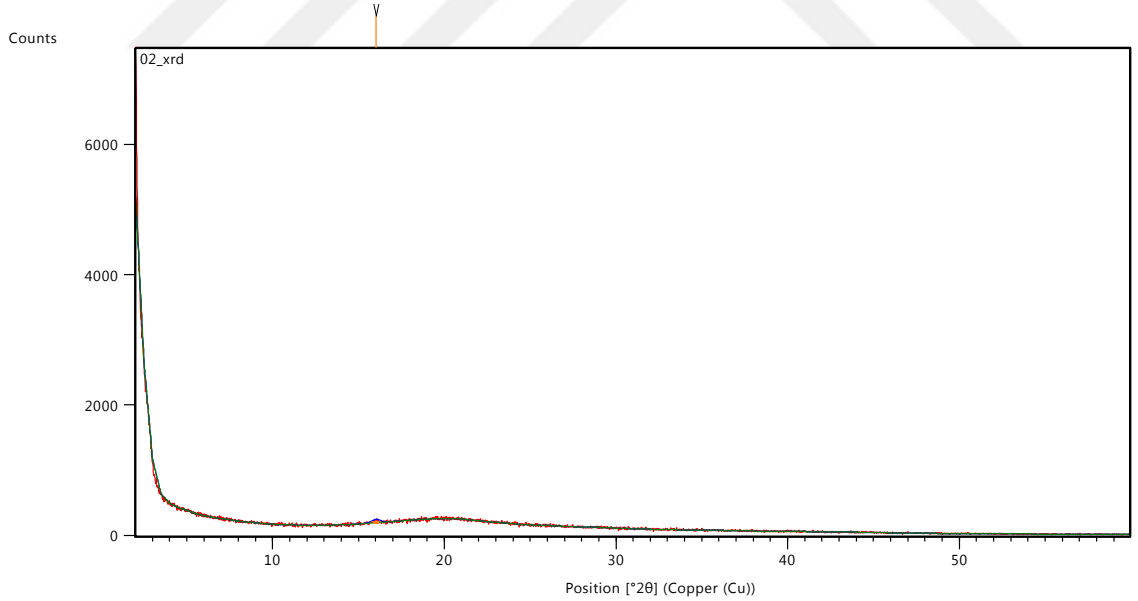
EKLER

EK I- Şekil 1

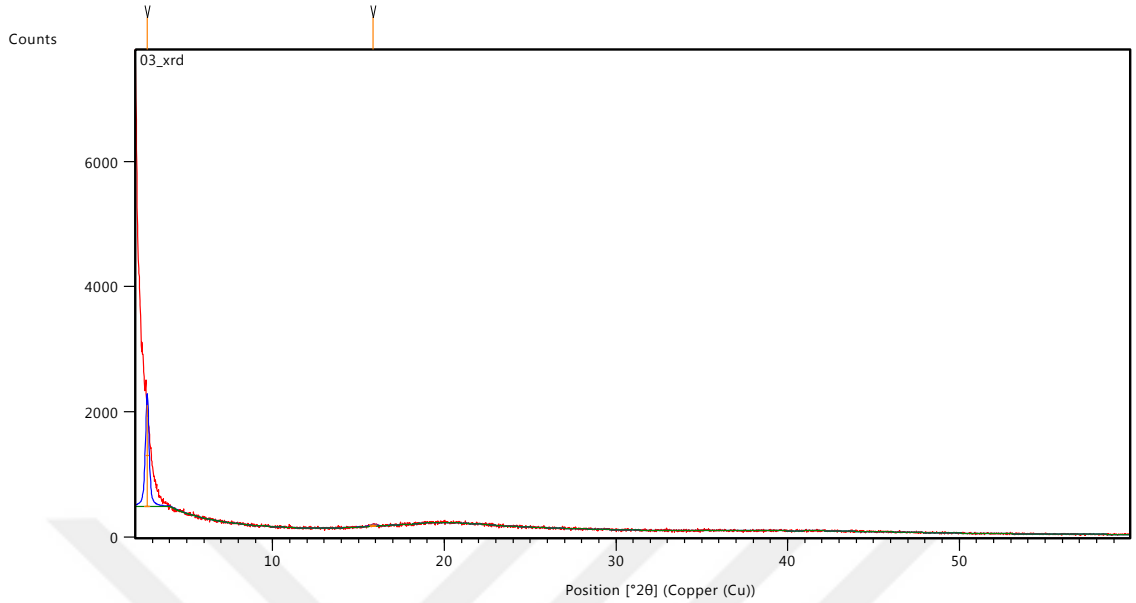
Organonanokil XRD grafiği



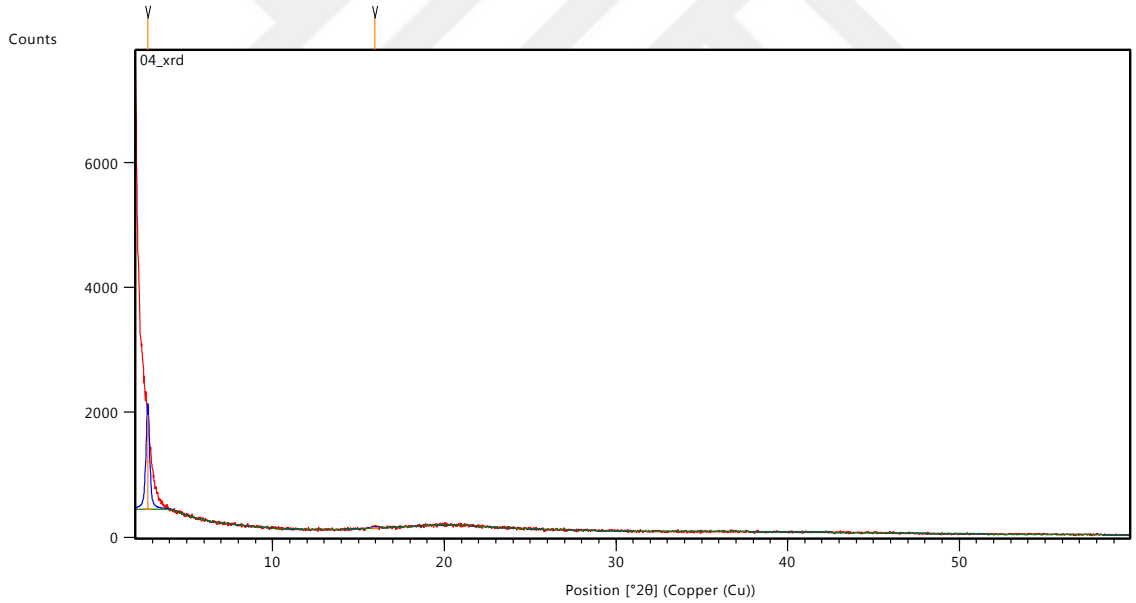
EA/1 XRD grafiği



EA/3 XRD grafiği



EA/5 XRD grafiği



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Murad Turna

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 08.06.1989

Yabancı Dil: İngilizce

E-posta: murad-trn@hotmail.com

Eğitim Durumu

Üniversite: Karadeniz Teknik Üniversitesi,Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya – 2011

Lise: Fatih Vatan Lisesi - 2006

Projeler

'' Kil İçeren Polimer Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu'' Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-YLP-250416-0191

İş Deneyimi:

-Organik Kimya San.Tic.A.Ş.-2017

-Vem İlaç San.Tic.A.Ş.-2016

- Askeri Veteriner Okulu ve Eğitim Merkezi Komutanlığı Gıda Kontrol ve Araştırma Merkezi Başkanlığı-2014

-Vizoeks Tekstil San.Tic.Ltd.Şti. -2013