

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL YÜZEYE UYGULANAN ENDÜSTRİYEL İNORGANİK ORGANİK
HİBRİT SULU BOYALARIN KİMYASAL VE FİZİKSEL
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Evren ÇİÇEK**

Anabilim Dalı : Kimya Bölümü

Bilim Dalı : Fizikokimya

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ümran HIÇSÖNMEZ

MANİSA 2011

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL YÜZEYE UYGULANAN ENDÜSTRİYEL İNORGANİK ORGANİK
HİBRİT SULU BOYALARIN KİMYASAL VE FİZİKSEL
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Evren ÇİÇEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10.08.2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 07.09.2011

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ (CBÜ)

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Nurşen SAKLAKOĞLU (CBÜ)

Jüri Üyesi: Yrd. Doç. Dr. Mesut YAVUZ (CBÜ)

MANİSA 2011

ÖNSÖZ

Yüksek Lisansımın tamamlanmasında; desteklerini ve katkılarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ' e, değerli arkadaşım Yüksek Kimyager Osman ARSLAN' a, iş hayatımda bana anlayış gösteren ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Hayes Lemmerz İnci Alüminyum Jant A.Ş. Genel Müdürü Sayın Hakan ÜNLÜ' ye, Boyahane Müdürü Sayın Murat KIZILDEMİR' e ve bu süreçte desteğini her zaman yanımda hissettiğim kıymetli eşime teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2011

Evren ÇİÇEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XII
ŞEKİL LİSTESİ.....	XIV
ÖZET.....	XVII
ABSTRACT.....	XIX
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bilgiler Ve Yapılmış Çalışmalar.....	1
1.2 Organik-İnorganik Hibrit Yapılar.....	3
2. İNORGANİK AĞ OLUŞUMU	5
2.1 Sol - Jel Tepkimesi.....	5
2.2 Silisyum Alkoksitlerin Hidrolizi ve Kondenzasyonu.....	6
2.3 Sol-jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri.....	9
2.3.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama.....	10
2.3.2 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama.....	11
2.3.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama.....	11
3. KAPLAMA TÜRÜNE GÖRE BOYANIN SINIFLANDIRILIMASI.....	13
3.1 Genel Boya Bilgisi.....	13
3.2 Kuru Film Oluşturma Süreçlerine Göre Boyaların Sınıflandırılması.....	13
3.2.1 Fırında Sertleşen Kaplamalar.....	14
3.2.2 Işıma ile Oluşan Kaplamalar.....	14
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
4.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Materyaller.....	17
4.1.1 Glymo (C ₉ H ₂₀ O ₅ Si).....	18
4.1.2 Ameo (C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si)	19
4.1.3 Memo (C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si).....	19
4.2 Yöntem.....	20
4.2.1 Glymo ile Sol-jel Kaplamanın Hazırlanması.....	22
4.2.2 Memo ile Sol-jel Kaplamanın Hazırlanması.....	22
4.3 Alüminyum Plakaların Temizlenmesi.....	26
4.4 Kaplama Prosesi.....	27
4.4.1 Kaplama Yöntemi.....	27
4.5 Kaplamaların Kimyasal Yapı Karakterizasyon Analizleri.....	27
4.5.1 FT-IR Analizleri.....	28
4.5.2 ¹ H NMR Analizleri.....	28
4.5.3 Temas Açısı.....	28
4.5.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz.....	30
4.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	30
4.6 Kaplamalara Uygulanan Fiziksel Testler.....	31
4.6.1 Cross Cut Testi (DIN 53151).....	31
4.6.2 CASS (Cooper Asetik Salt Spray) Testi (ASTM B-368).....	33
4.6.3 Kalem Sertliği Testi (Pencil Hardness ASTM D3363).....	34
4.6.4 Metil Etil Keton (MEK) Testi.....	34

5. BULGULAR	35
5.1 Nanokompozit Kaplamaların Kimyasal Karakterizasyonu.....	35
5.1.1 Nanokompozit Kaplamaların FT- IR Analizleri.....	35
5.1.1.1 Glymo Nanokompozit Kaplamanın FT-IR Analizi.....	35
5.1.1.2 Memo Nanokompozit Kaplamanın FT-IR Analizi.....	38
5.1.2 Temas Açılırları.....	38
5.1.2.1 Glymo Silan Nanokompozit Kaplamaların Temas Açılırları.....	38
5.1.2.2 Memo Silan Nanokompozit Kaplamaların Temas Açılırları.....	40
5.1.3 Nanokompozit Kaplamaların ¹ H NMR Analizleri.....	41
5.1.3.1 Glymo Silan Nanokompozit Kaplamaların ¹ H NMR Analizleri.....	41
5.1.3.2 Memo Silan Nanokompozit Kaplamaların ¹ H NMR Analizleri.....	45
5.1.4 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri.....	46
5.1.4.1 Glymo Sistemleri İçin SEM Analizi.....	47
5.1.4.2 Memo Sistemleri İçin SEM Analizi.....	51
5.1.5 Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)....	53
5.1.5.1 Glymo Silan Nanokompozit Yapıların TG-DTA' leri.....	53
5.1.5.2 Memo Silan Nanokompozit Yapıların TG-DTA' leri.....	55
5.2 Nanokompozit Kaplamaların Fiziksel Karakterizasyon.....	56
5.2.1 Cross-Cut Testi.....	57
5.2.2 Kalem Sertliği Testi.....	57
5.2.3 Cass Testi.....	57
5.2.4 Metil Etil Keton Testi.....	58
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
7.KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
ÇİZELGE 3.1 : FİLM OLUŞTURMA SÜRECİNE GÖRE BOYALARIN SINIFLANDIRILMASI.....	13
ÇİZELGE 4.1 : ÇALIŞMADA KULLANILAN MONOMERLER VE KOMPOZİT AĞ YAPICI İNORGANİK BAŞLANGIÇ KİMYASALLARI.....	17
ÇİZELGE 4.2 : BOYA ÇÖZELTİLERİNDE KULLANILAN PİGMENTLER....	18
ÇİZELGE 4.3 : CROSS CUT TEST SONUÇLARI DEĞERLENDİRME ÇİZELGESİ.....	33
ÇİZELGE 5.1 : G1, G2, G3, G4 İLE KAPLANMIŞ YÜZEYLERİN TEMAS AÇI DEĞERLERİ.....	39
ÇİZELGE 5.2 : M1, M2, M3 İLE KAPLANMIŞ YÜZEYLERİN TEMAS AÇI DEĞERLERİ.....	41
ÇİZELGE 5.3 : NANOKOMPOZİT NUMUNELERİN AĞIRLIK KAYIPLARI.....	56
ÇİZELGE 5.4 : ALÜMİNYUM LEVHALARA UYGULANAN HİBRİT KAPLAMALARIN FİZİKSEL VE MEKANİKSEL KARAKTERİZASYONLARI.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

ŞEKİL 1.1 : ORGANİK İNORGANİK BAĞLANMA TÜRLERİ.....	4
ŞEKİL 1.2 : ORMOCER' LERİN KİMYASAL YAPI TÜRLERİ.....	5
ŞEKİL 2.1 : Sİ-ALKOKSİTLERİN ASİDİK KATALİZİ.....	8
ŞEKİL 2.2 : ASİDİK VE BAZİK KATALİZ İLE OLUŞAN ÜRÜNLER.....	9
ŞEKİL 2.3 : ORGANİK GRUP, SİLİSYUM VE OKSİJEN İÇEREN YAPILAR.....	9
ŞEKİL 2.4 : SİLİKAT AĞ YAPISI.....	10
ŞEKİL 2.5 : SİLİKAT AĞ YAPININ ORGANİK YAPI İLE MODİFİYE EDİLMESİ.....	10
ŞEKİL 2.6 : DALDIRMA YÖNTEMİ.....	11
ŞEKİL.3.1 : SICAKLIK ARTIŞI İLE KURU FİLM TABAKASI OLUŞUMU.....	14
ŞEKİL 3.2 : IŞIMA KAYNAĞI İLE FİLM OLUŞUMU.....	14
ŞEKİL 4.1 : GLYMO' NUN MOLEKÜL YAPISI 3D GÖSTERİMİ.....	18
ŞEKİL 4.2 : AMEO' NUN MOLEKÜL YAPISININ 3D GÖSTERİMİ.....	19
ŞEKİL 4.3 : MEMO' NUN MOLEKÜL YAPISININ 3D GÖSTERİMİ.....	19
ŞEKİL 4.4 : EPOKSİ İÇERİKLİ PREPOLİMER ELDESİ.....	20
ŞEKİL 4.5 : GLYMO PREPOLİMERİNİN AMEO İLE POLİMERİZEZASYONU VE BU YAPIYA METAL OKSİT İLE DOPLANMASI SONUCU ELDE EDİLEN YAPININ DETAYLI GÖSTERİMİ.....	21
ŞEKİL 4.6 : MEMO BAŞLANGIÇLI PREPOLİMERİNİN DAROCURE İLE POLİMERİZEZASYONU VE BU YAPIYA METAL OKSİT İLE DOPLANMASI SONUCU ELDE EDİLEN YAPININ DETAYLI GÖSTERİMİ.....	22
ŞEKİL 4.7 : GLYMO KULLANILARAK HAZIRLANAN SOL-JEL KAPLAMANIN PROSES AKIM ŞEMASI.....	24
ŞEKİL 4.8 : MEMO KULLANILARAK HAZIRLANAN SOL-JEL KAPLAMANIN PROSES AKIM ŞEMASI.....	26
ŞEKİL 4.9 : ÜSTTEN HAZNELİ KONVENŞİYONEL HAVALI SPREY TABANCASI FOTOĞRAFI.....	27
ŞEKİL 4.10 : TEMAS AÇISI.....	29
ŞEKİL 4.11 : CROSS CUT TEST BİÇAĞI.....	32
ŞEKİL 4.12 : CROSS CUT OLARAK ÇİZİLMİŞ BOYALI YÜZEYİN BANT İLE YAPIŞMA TESTİ UYGULANMASI.....	33
ŞEKİL.4.13 : CASS TESTİ UYGULANMIŞ BOYALI PLAKANIN GENEL DEĞERLENDİRİLMESİ.....	34
ŞEKİL 4.14 : KALEM SERTLİĞİ TEST DÜZENEĞİ.....	34
ŞEKİL 5.1 : GLYMO' NUN IR SPEKTRUMU.....	35
ŞEKİL 5.2 : GLYMO EPOKSİ SİLİNİN SU İLE HİDROLİZİ SONUCUNDA SİLİANOL GRUPLARI OLUŞUMU.....	36
ŞEKİL 5.3 : AMİN GRUP İÇERİKLİ AMEO' NUN IR SPEKTRUMU.....	37

ŞEKİL 5.4 : GLYMO VE DÖRT FARKLI G KAPLAMALARININ IR SPEKTRUMLARI.....	37
ŞEKİL 5.5 : MEMO VE ÜÇ FARKLI M KAPLAMALARININ IR SPEKTRUMLARI.....	38
ŞEKİL.5.6 : G1, G2, G3, G4 NOLU KAPLAMALAR İLE BOYANMIŞ PLAKALARIN SU İLE YAPTIĞI TEMAS AÇI GÖRÜNTÜLERİ..	38
ŞEKİL.5.7 : M1, M2, M3 NOLU KAPLAMALAR İLE BOYANMIŞ PLAKALARIN SU İLE YAPTIĞI TEMAS AÇI GÖRÜNTÜLERİ.....	40
ŞEKİL 5.8 : GLYMO' NUN KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİ.....	42
ŞEKİL 5.9 : AMEO' NUN KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİ.....	42
ŞEKİL 5.10 : GLYMO' NUN 0,1 M HCL İLE 10 DAKİKA HİDROLİZİ SONRASI NMR ANALİZİ.....	42
ŞEKİL 5.11 : GLYMO' NUN 0,1 M HCL İLE 6 SAAT HİDROLİZİ SONRASI NMR ANALİZİ.....	43
ŞEKİL 5.12 : GLYMO' YA AMEO İLAVESİ 2 DAKİKA SONRASI NMR ANALİZİ.....	44
ŞEKİL 5.13 : GLYMO' YA AMEO İLAVESİ 5 DAKİKA SONRASI NMR ANALİZİ.....	44
ŞEKİL 5.14 : MEMO' NUN 1H KİMYASAL KAYMA DEĞERLERİ.....	45
ŞEKİL 5.15 : MEMO' NUN UV IŞIĞI ALTINDA BEŞ DAKİKA SONRASI NMR ANALİZİ.....	46
ŞEKİL 5.16 : G1 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X160, SAĞDA X600).....	47
ŞEKİL 5.17 : G2 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X130, SAĞDA X1000).....	48
ŞEKİL 5.18 : G3 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X135, SAĞDA X500).....	49
ŞEKİL 5.19 : G4 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X150, SAĞDA X1000).....	50
ŞEKİL 5.20 : M1 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X150, SAĞDA X3000).....	51
ŞEKİL 5.21 : M2 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X500, SAĞDAX1200).....	52
ŞEKİL 5.22 : M3 İÇİN SEM GÖRÜNTÜSÜ (BÜYÜTME SOLDA X150, SAĞDAX 1200).....	52
ŞEKİL 5.23 : G3 İÇİN TG ANALİZİ.....	54
ŞEKİL 5.24 : G3 İÇİN TG-DTA GRAFİĞİ.....	54
ŞEKİL 5.25 : M2 İÇİN TG ANALİZİ.....	55
ŞEKİL 5.26 : M2 İÇİN TG-DTA GRAFİĞİ.....	56
ŞEKİL 5.27 : CROSS-CUT TESTİ UYGULANMIŞ BOYALI YÜZEYİN GÖRÜNTÜSÜ.....	57
ŞEKİL 5.28 : KÜRLEŞTİRİLMİŞ BOYALI PLAKANIN CASS TESTİ GÖRÜNTÜLERİ.....	57

ÖZET

METAL YÜZEYE UYGULANAN ENDÜSTRİYEL İNORGANİK ORGANİK HİBRİT SU BAZLI BOYALARIN KİMYASAL VE FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU

Evren ÇİÇEK, Ağustos 2011, 64 Sayfa

Uçucu organik maddeler insan sağlığına ve çevreye büyük zararlar vermektedir. Boya endüstrisinde büyük oranda kullanılmakta olan bu maddeler yerine su bazlı boya ve kaplama konusunda çalışmalar günümüzde önem arz etmektedir. Seramik, polimer, cam ve metal gibi materyallerin kaplanmasında çevreye karşı duyarlı malzemelerin üretilmesi için geliştirilen proseslerden biri de sol-jel yöntemidir. Sol jel kaplamalar, birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımının artırılmasının yanı sıra yüzeye antirefleksif, antiadhesif, antistatik, hidrofilik, hidrofobik ve oleofobik gibi özelliklerin kazandırılmasına da önemli katkılar sağlamaktadır.

Bu çalışmada, bir epoksi silan glisidiloksipropil trimetoksisilan (Glymo) ile bir akrilik silan metakriloksipropil trimetoksisilan (Memo) ele alınmış ve bunların polimerizasyonu ile çevreye zararlı olmayan hibrit nanokompozit yapılar üretilmiş ve bu yapılar yüzey kaplaması olarak alüminyum nanopartiküller eşliğinde metal yüzeylere ısısal ve UV ışığı ile kürleştirme uygulanmıştır. Sol jel yöntemi ile bu moleküllerin asit katalizöründe hidrolizi ve kondenzasyonu sağlanmıştır. Elde edilen prepolimerden Glymo için metalik görümlü alüminyum nano partiküllerin dört çeşit pigmenti ve Memo için de üç çeşit pigmenti kullanılmıştır. Elde edilen kompozit yapıların kimyasal karakterizasyonu FT-IR, TG-DTA ile yapılarak yapısal polimerizasyon ve termal karakter incelenmiştir. TG-DTA ölçümü ile ortalama %42 oranında madde kaybı gözlenmiştir. Alınan SEM görüntüleri yüzeyde kompozit yapıların homojen bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Yüzeyin su ile yaptığı değme açısı ölçümleri, alüminyum nanopartiküllerinin kompozit yapıya farklı derecelerde hidrofilik/hidrofobik özellikler verdiğini göstermektedir. G1 numunesi 81 derece açı ile en hidrofilik numune olarak bulunmuştur. Sprey kaplama yöntemiyle alüminyum metali üzerinde elde edilen yapıların fiziksel özellikleri ASTM' ye göre testleri yapılarak korozyon, tutunma, çizilme performansları incelenmiştir.

Sonuç olarak; örtücülüğü olan, su içerikli, çevreye karşı duyarlı olan boya oluşturulmuştur. Endüstriyel alanda yüzeyin koruyuculuğunu ve korozyon direncini arttırmak amacıyla uygulanan epoksi polyester karışimli astar uygulamalarına rekabet edebilecek düzeyde koruma sağlayan, yüzeye iyi tutunan ve korozyon direnci güçlü bir kaplama elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Epoksi silan, amino silan, akrilik silan, nanokompozit, hibrit polimer, su bazlı boya, sol-jel yöntemi

ABSTRACT

CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERIZATION OF WATER BASED INORGANIC-ORGANIC HYBRID PAINTS APPLIED ONTO THE METAL SURFACES

Evren ÇİÇEK, August 2011, 64 pages

Volatile organic molecules are pollute the environment and threaten the human life. Instead of large quantities of water-based paint and coating materials being used in this study is of great importance today. Sol-gel process is a candidate for the replacement of harmless materials as a painting method onto the metal, ceramic, glass, polymer surfaces as a protective agent. Sol-gel coatings contribute to the mechanical and chemical protection of materials and additionally provide antireflective, antiadhesive, antistatic, hydrophilic, hydrophobic feature to the surfaces.

In this work, an epoxysilane Glymo (Glycidyl oxypropyl trimethoxysilane) (epoxy molecule carrier) and an acrylic silane Memo (methacryloxypropyltrimethoxysilane) (acrylic group carrier) have been polymerized for the synthesis of water based hybrid coatings which is harmless for the environment. These coatings were doped with industrially available aluminium particles and applied onto the metal surfaces with spray coating and cured by UV light and thermally. Sol-gel method was applied and acid based catalysis was used for the hydrolysis and condensation reactions. Obtained prepolymers were doped with metallic aluminium particles (four different for the Glymo and three different for the Memo) for the decorative applications. Chemical analysis of produced hybrid nanocomposite structures were conducted with FT-IR, NMR and TG-DTA analysis. As a result, TG-DTA measurement of material loss was observed with an average of 42%. After spray coating and curing, coating surface was analysed with Scanning Electron Microscope (SEM) and roughness, surface morphology, nanoparticle distribution phenomena was discussed and homogeneous particle distribution, durable paint formulation has been identified. Contact angles of the surfaces with water revealed that aluminium particles modulate the hydrophobicity/hydrophilicity of the coating surfaces. G1 plate sample measured 81-degree angle with the most hydrophilic. Mechanical investigation of the coatings has been done according to the ASTM standards and corrosion, adhesion, scratch resistancy performances detected.

As a result, water based, environmentally harmless hybrid nanocomposites have been produced with aluminium particles and their covering properties for the decorative aims observed in details. These new coatings are the possible industrial candidates for the replacement of the paints which use epoxy based primers with the same and/or better chemical and mechanical properties.

Keywords: Epoxy silane, amino silane, acrylic silane, nanocomposite, hybrid polymer, water based paint, sol-gel metho

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler Ve Yapılmış Çalışmalar

Farklı amaçlar için kullanılan malzemelerin çeşitli dış etkenlerden korunması veya dekoratif amaçlı yüzeylerinin kaplanması uzun zamandan bu yana çalışılmakta olan ve sürekli geliştirilmekte olan teknolojik bir konudur. Bu bağlamda teknoloji geliştikçe bir yüzeyin kaplanması için birçok alternatif teknik ortaya konmuştur. 1960'lı yıllarda sol jel tekniği ile fırın kürleştirilmeli ve ultraviyole ışınları yardımı ile sertleştirilebilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır.

Sol jel prosesi kaplamalar, partiküller ve fiberler gibi çeşitli ürünlerin oluşturulmasında kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Metal alkoksit monomerlerinden, çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem, ilk kez 1800'lerde keşfedilmiş ise de, 1930'ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışmaya başlanmıştır. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir. Bu proses ile istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. Ayrıca jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler; fiberler, monolitler, ince kalın film tabakaları ve tozlar gibi çeşitli formlarda oluşturularak, optik, koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısı süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılabilir (Kartal ve diğ., 2009).

Uygulanan yeni teknolojilerde sol jel reaksiyonu büyük oranda yer almaktadır. Sol jel reaksiyonu inorganik polimerleşmeye dayanmaktadır. Birçok farklı yöntem

sahip olmakla beraber çıkış maddesi olarak alkoksitler kullanılırsa hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrası bir inorganik polimer ele geçmektedir. Bu polimer doğal olarak organik polimerlerden elastik özellikler, sertlik uygulama alanları gibi konularda farklı özellikler taşımaktadır. Organik polimerler ve inorganik polimerler yüzey kaplamalarında kullanılabilir. Fakat her iki kaplamanın da kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Organik kaplamalar darbe ve çizilmeye karşı direnç gösteremezken, inorganik kaplamalar ise kırılabilirlik ve esneklik sorunu mevcuttur. Bu nedendir ki hibrit kaplamalar, her iki sorunun da üstesinden gelebilecek özelliklere sahiptir. Özellikle endüstrinin hemen her alanında kullanılan metallerin bu kaplamalar ile kaplanması; onların asit ve bazlara karşı direncini arttırabilir ve buna paralel olarak büyük bir sorun olan korozyon için bir çözüm olabilir (Schmidt H., Wolter H., 1990).

Geleneksel kaplama tekniklerine göre sol-jel prosesinin başlıca avantajları, yüksek homojeniteye veya istenilen inhomojeniteye sahip kaplamaların elde edilebilmesi, büyük veya eğimli malzemelerin basit kaplama cihazları ile kaplanabilmesi, düşük ısı işlem sıcaklıklarının yeterli olması ve diğer metotlarla üretilmeyecek bazı malzemelerin (Örnek: Organik-anorganik hibrit malzemeler) elde edilebilmesidir (Uhlmann ve diğ., 1997).

Yapılan araştırmalar, hibrit yapılarda kullanılan seramik tozlarının sertliği arttırdığını, esneklik korunurken kimyasal dayanımı da arttırdığını, yapının polimerleşme sonrası hacim sorunlarının üstesinden gelmede yardımcı olduğunu ayrıca çok geniş bir yelpazede problemlere cevap verdiğini ortaya koymuştur (Zhang Y., Wang M., 2000).

Özellikle püskürtme ile uygulanan kaplamalar dekoratif, çevreye uyumlu, çıkış malzemeleri çevreye zararlı olmadığından “green” kimyasal uygulama olarak tanımlanabilir. Bu yüzden hibritler, kompozit yapılar, organik modifiye seramikler (**Ormocer**: Organically Modified Ceramics) gibi birden çok özelliği bir arada taşıyan malzemelere yönelik gerçekleştirilmiştir. Ormocer yapıların içerisine Al_2O_3 gibi yüksek sertliğe sahip ve endüstriyel olarak kolayca bulunabilen seramik tozları ilavesi ile yapılara sertlik, dekoratif görünüm kazandırılabilir. (Schmidt H., Wolter H., 1990).

Çevre örgütleri ve sağlık kuruluşları, uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlardan dolayı içerisinde organik yapıların bulunmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünlerini geliştirmeleri için kaplama endüstrisine

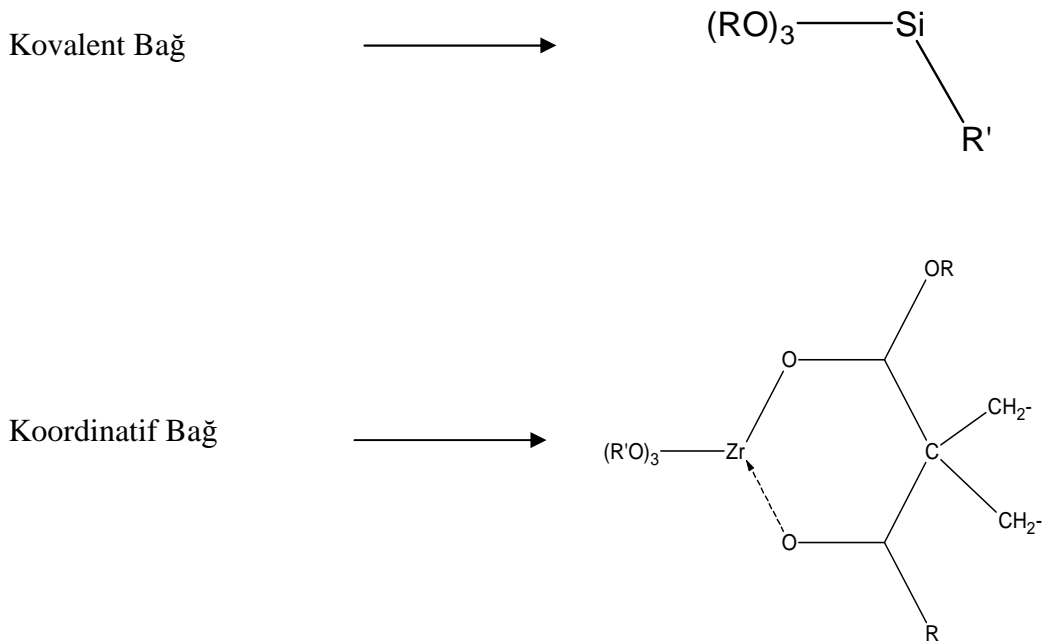
büyük baskılar uygulamaktadır. 1970'li yıllarda ortaya çıkan enerji sorunları farklı bir boyut kazanarak kaplama endüstrisinde yeni yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu yeni yöntemlerin başında UV ışınları ile sertleştirilebilen kaplamalar gelmektedir (Sokol A., 2003).

Boztoprak ve diğerleri (2007) çalışmalarında; polikarbonat panelleri, polyester bazlı reçine, çapraz bağlayıcı ve tetraetilortosilikat (TEOS) kullanarak sol-jel yöntemiyle ve çevre dostu olarak kabul edilen UV ışınları ile kurutularak kaplamıştır. Kaplanan panellere ve serbest filmlere yapılan testler ile kaplamaların fiziksel ve kimyasal yönden performansları incelenmiştir.

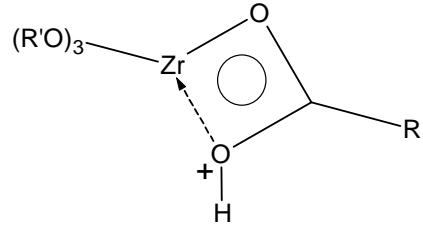
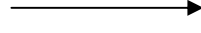
Bu çalışmada, organiksilan yapılar kullanarak sol jel yöntemiyle asit katalizörlüğünde hidrolizi ve kondenzasyonu sağlanmıştır. Elde edilen yapıya metalik görünümlü pigmentlerin ilavesiyle belli örtücülüğü olan, su içerikli, çevreye karşı duyarlı boya elde edilmiştir. Son aşamada, sertleştirici ilavesiyle kompozit hibrit yapılar elde edilmiştir. Elde edilen Glymo hammaddeli boya ile ısısız küreleştirme, Memo hammaddeli boya ile UV ışığı etkisiyle küreleştirilmiştir. Polimerizasyon sağlanmış boya plakaları üzerinde fiziksel testler ve kimyasal analizler uygulanarak yapı karakterizasyonu incelenmiştir.

1.2 Organik-İnorganik Hibrit Yapılar

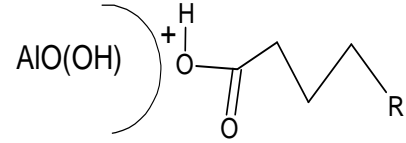
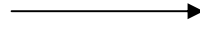
Bir organik inorganik yapı, dört farklı bağ ile meydana gelebilir.



İyonik/Koordinatif Bağ



İyonik/Bağ Adsorpsiyon

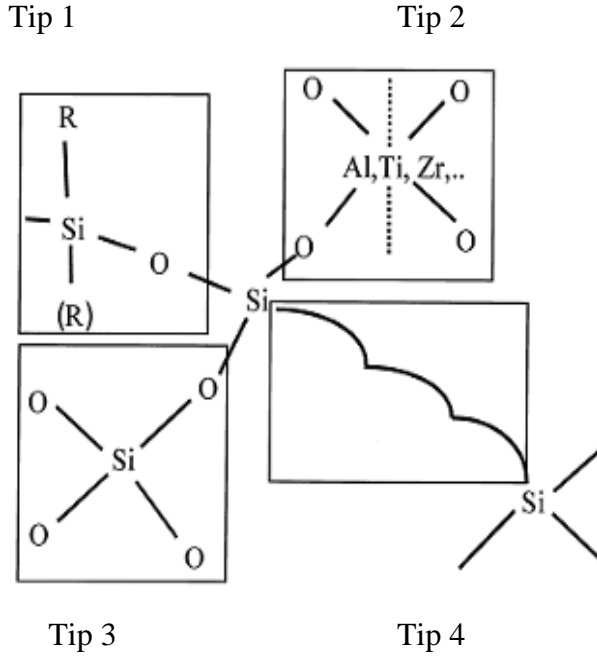


R= metil, alkil, amino, epoksi, metakriloksi, vinil veya benzeri

R' = alkil

Şekil 1.1 : Organik-inorganik bağlanma türleri (Kasenmann R., Schmidt H.,1994).

Bu tip çıkış maddeleri kullanılarak organik ve inorganik yapıların değiştirilmesi ve yeni özellikler kazandırılması mümkün olmaktadır. Organik modifiye edilmiş hetero polisiloksanlardan elde edilmiş hibrit inorganik organik polimerler, yaygın şekilde kullanılmaktadır. Monomerlerin kimyasal yapıları ve onların modifiye edilmiş sol jel prosesleri olarak tanımlanmıştır. Diğer bir genel görüşe göre, molekül boyutunda malzemelerin mekanik, elektriksel, optik gibi değişik özelliklerinin kontrolü için de ışık tutmaktadır. Endüstride başarılı malzeme gelişimi ve üretimleri bulunmaktadır. Silikon gibi poliorgano-polisiloksan blokları liner Si-O-Si bağlarıyla kopolimerleşmiştir. Kopolimerlerin yeni tipleri cam gibi inorganik ağ polimerleri ve organik ağlar kullanılarak geliştirilmiştir ve buna organik inorganik kopolimerler denmiştir. Kopolimerler, sıvı haldeki öncülerden sol jel prosesin başlatılmasıyla hazırlanmıştır. Ormocer gibi inorganik-organik hibrit yapıların mümkün olabilecek türleri dört çeşittir.



Şekil 1.2: Ormocer' lerin kimyasal yapı türleri (Hass ve Wolter, 1999).

Tip 1: Organik fonksiyonel gruplarla çapraz bağ oluşumu, **Tip 2:** -Si-O-Si- haricinde bağ oluşumu, **Tip 3:** -Si-O-Si- bağları temeline dayanan inorganik silika ağı, **Tip 4:** Organik ağlarla çapraz bağ oluşumu

Netice olarak, Ormocer' ler organik ve inorganik yapılar arasında kuvvetli kovalent bağların olduğu yapılara sahiptir. Ormocer işlemleri boyunca inorganik ağ ile organik yapıların bağlanması gerçekleştirilir (Hass ve Wolter, 1999).

2. İNORGANİK AĞ OLUŞUMU (SOL JEL TEPKİMESİ)

2.1 Sol - Jel Tepkimesi

Sol-jel yöntemi, organik modifiye silisyum-alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ve kondenzasyonu ile organik ağın oluşturulması ve daha sonra inorganik ağ bağlanması ile polimerize olabilen grupların termal veya UV başlatıcı sistemler ile aktive edilerek reaksiyon vermesi esasına dayanır. Son yıllarda teknolojiye hızlı ilerleme, kullanılacak malzemelerin aranan özellik ve performanslarında da artışa neden olmuştur (Woters ve diğ., 2004).

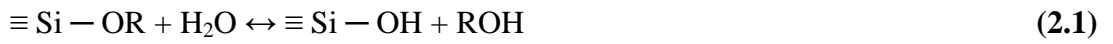
Sol-jel kaplamalar polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımının artırılmasının yanı sıra yüzeye antirefleksif, antiadhesif, antistatik, hidrofilik, hidrofobik ve oleofobik gibi özelliklerin kazandırılmasına da önemli katkılar sağlamaktadır. Bu tepkime fonksiyonel grup içeren ve içermeyen silanlar başta olmak üzere başka birçok metal alkoksitlerin hidroliz kondenzasyon tepkimeleri ile gerçekleşir. Bu proses vasıtası ile homojen bir inorganik ağ oluşturulabilir (Brinker C.J., Sherer G.W., 1990).

Malzeme bilim ve mühendisliği bu gelişmelere paralel olarak hızla ilerlemekte olup, hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemeler üretmekte, hem de geliştirilen yeni malzemeler sayesinde teknolojik alanda bazı gelişmeler olmaktadır. İleri mühendislik seramiklerinin üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mikron altı boyutta, saf reaktif ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Sol-jel yöntemi tüm bu etkiler neticesinde seramik malzemeler alanında son yıllarda hızla gelişen bir alan olmaktadır. Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir seramik üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Genellikle sol-jel metodunda metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Si-alkoksitlerin kullanılmasının yanında periyodik çizelgedeki birçok

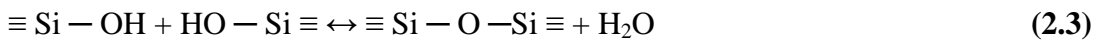
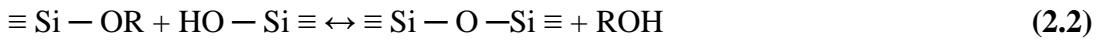
ametal ve metalin alkoksitleri de kullanılır. Sol jel tepkimesi temel olarak üç aşamadan oluşur. Bunların birincisi alkoksitin su ile hidroliz olması (hidroliz), daha sonra oluşan –OH gruplarının kendi arasındaki kondenzasyonu (su kondenzasyonu) veya bir –OH grubu ile bir –OR grubunun kondenzasyonudur (alkol kondenzasyonu) (Brinker, 1988; Zheludkevich ve diğ., 2005; Tripathi ve diğ., 2010).

2.2 Silisyum Alkoksitlerin Hidrolizi ve Kondenzasyonu

İlk adımda oluşan tepkime silisyum alkoksitin hidrolizidir. Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir (Denklem 2.1).



Bir sonraki tepkime silan gruplarının kondenzasyonu ile silokzan (Si-O-Si) bağlarının oluşmasını içeren kondenzasyon tepkimesidir. Bu tepkime iki yol ile oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkoliz tepkimesi (Denklem 2.2) ve su veren ileri tepkime ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir (Denklem 2.3). Çoğu durumlarda, kondenzasyon tepkimesi hidroliz tepkimesi tamamlanmadan başlamaktadır.

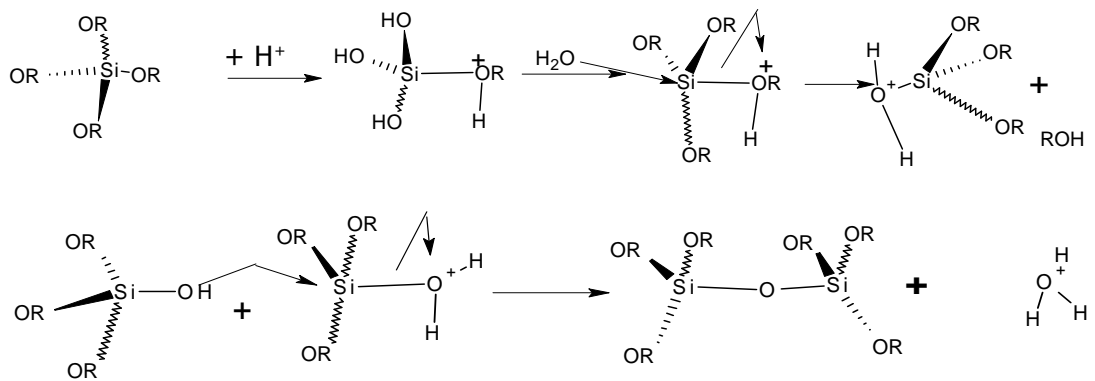


Hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin göreceli hızları son yapıyı belirler. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonu ile ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur. Normal şartlarda, tipik bir sol-jel tepkimesinde kinetik nedenlerden dolayı uç bağı olmayan sonsuz bir polimer oluşur ve tüm metal alkoksitlerin dönüşümü % 90' dan daha öteye geçemez. Sonuç olarak, sol-jel prosesi tamamlandıktan sonra jeldeki silisyum atomlarının üzerinde tepkimeye girmemiş bölgeler izlenebilir.

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

oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir. Sol-jel alanındaki çoğu çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak $M(OR)_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünürler (Schmidt, 1988).

Tepkimeler paralel ve yarışmalı olarak beraberce yürür. Sol-jel tepkimesinde, kullanılan su miktarı, çıkış maddesi olarak kullanılan monomerlerin farklılığı, sıcaklık gibi tepkime kinetiğine ve yönüne direkt olarak etki eden faktörler çok önemlidir. Metal alkoksitlerin reaktiviteleri dikkate alınırsa; benzer alkoksi gruplarının varlığı düşünülerek $Si(OR)_4 \lll Sn(OR)_4$ ve bununla beraber $Ti(OR)_4 < Zr(OR)_4 < Ce(OR)_4$ sıralaması, hidrolize karşı reaktiflik olarak açıklanabilir. Silisyum alkoksitlerin reaktivitesi oldukça düşüktür ve bir katalizöre gerek duyulmaktadır. Diğer alkoksitlerle karşılaştırıldığında oldukça düşük hidroliz reaktivitesine sahip olan silisyum alkoksitler için asidik ve bazik kataliz gereklidir. Eğer silanların hidrolizinde katalizörün etkisi tartışılırsa asidik ve bazik katalizin oldukça önemli bir faktör olduğu ortaya çıkar. Brinker, silisyum alkoksitlerinin düşük pH değerlerinde hidrolizinin, kondenzasyona göre hızlı olduğunu belirtmiştir (Brinker C.J., Scherer G.W., 1985). Kondenzasyonun düşük olması monomerlerin birbirine katılarak kondenzasyon derecesi düşük yapıların elde edilmesine neden olur. Bazik kataliz ile elde edilen ürünlerde hidroliz yavaş ilerler fakat kondenzasyonun oldukça hızlı olması dallanmış yapıların oluşumuna neden olur. Asidik katalizde daha önce de belirtildiği gibi hidroliz kondenzasyondan daha hızlıdır. Dolayısı ile asidik şartlar protonlanmış silanol türlerinin daha çok oluşumuna neden olur, nükleofilleri azaltır. En bazik silanol türleri monomerler veya çok az dallanmış oligomerlerdedir.



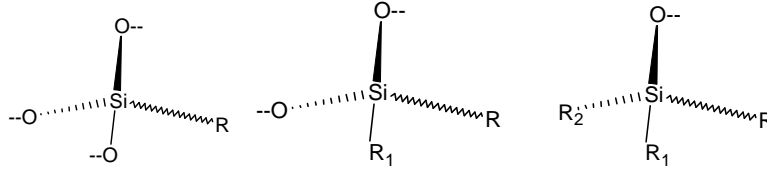
Şekil 2.1 : Si - Alkoksitlerin asidik katalizi.

Asidik katalizli hidroliz kondenzasyon tepkimelerinde, alkollü Si alkoksit çözeltileri kullanılırsa tepkime kontrol altına alınmaktadır. Asidik ve bazik ortamda oluşan ürünler Şekil 2.2’ de gösterilmiştir. Farklı tetra alkoksi grupları içeren silanların hidroliz tepkimeleri karşılaştırıldığında, sterik perdeleme etkisi ortaya çıkmaktadır. Perdeleme etkisi ile alkoksi büyüklüğü arttıkça reaksiyona girme eğilimi azalır. Çözücü seçiminin ile sol-jel tepkimesini etkilediği Bernards ve diğ. (1991) tarafından tartışılmıştır.

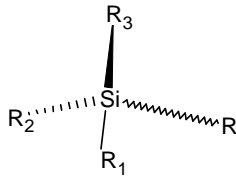
	Sol	Jel Formu	Jel
Asidik Ortam			
Bazik Ortam			

Şekil 2.2 : Asidik ve Bazik kataliz ile oluşan ürünler (Url-1).

Genel olarak silan yapısı, silisyum, bir organik grup ve oksijen içermektedir. Yapıları kısaca şu şekilde gösterebiliriz.



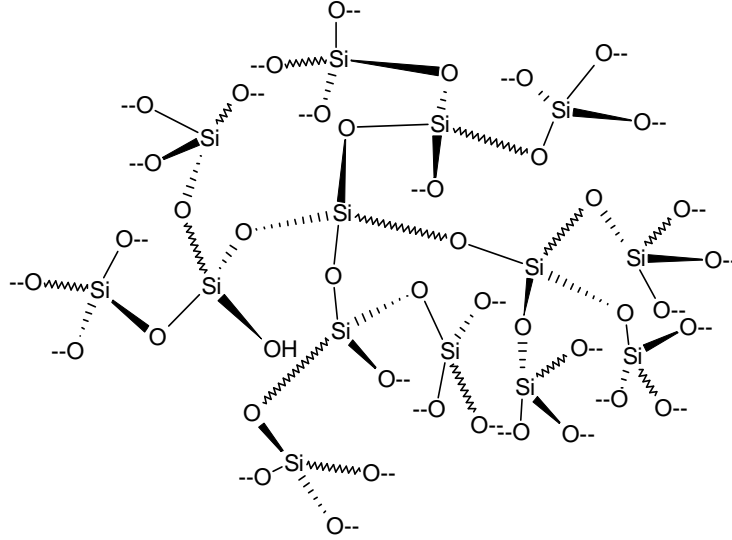
Organosiloksan yapılar



Silisyum organik bileşiği

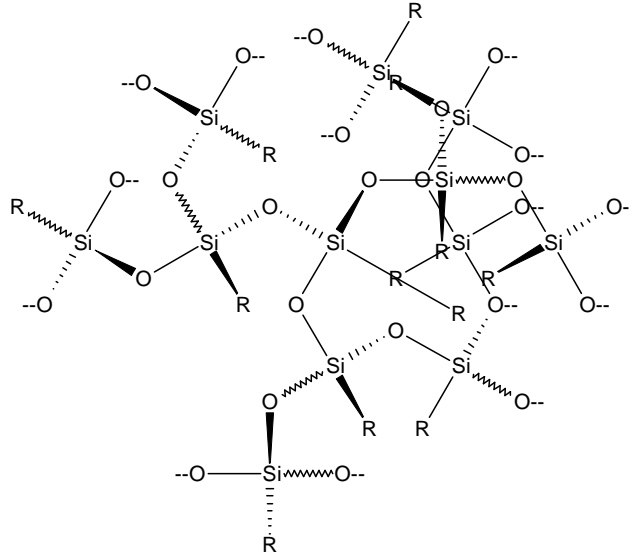
Şekil 2.3 : Organik grup, silisyum ve oksijen içeren yapıları (Beari ve diğ., 2001).

Silanlar genel olarak $R_nSiO_{4-n/2}$ formülü ile gösterilmektedir. Silikat ağının görüldüğü gibi her bir oksijen iki tane silisyum tarafından paylaşılmaktadır.



Şekil 2.4 : Silikat ağ yapısı (Bernards T., 1991).

Bu yapıya ayrıca modifiye eden organik gruplar eklenirse, yapının genel formülünün $R_nSiO_{4-n/2}$ olduğu görülür.



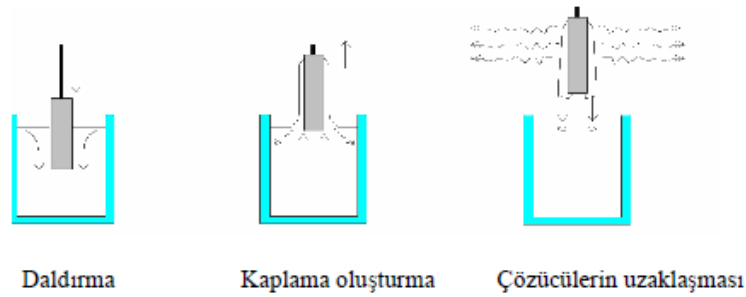
Şekil 2.5 : Silikat ağ yapının organik yapı ile modifiye edilmesi (Bernards T., 1991).

2.3 Sol-jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri

Sol-jel prosesinde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine boya sektöründe yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme, döndürme, akıtma, serigrafik baskı vb. kaplama teknikleriyle kaplanabilir (Budakoğlu R. ve diğ.,2006).

2.3.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama

Daldırma yöntemiyle kaplama, homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemidir. Daldırma esnasında alt malzemeye tutunan sıvı film alt malzeme ile birlikte kaplama çözeltisinden dışarıya çekilir ve sıvının bir kısmı kaplama çözeltisine geri akar. Aynı zamanda bu çekiş esnasında çözücü buharlaşır ve ortaya çıkan etkiler bir dengeye ulaşarak kaplama çekişi boyunca sabit kalınlığa ulaşır.



Şekil 2.6 : Daldırma yöntemi (Budakoğlu R. ve diğ., 2006).

Bu yöntemin avantajları:

- Bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- İyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,
- Çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi
- Kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,
- Farklı şekillerdeki düz parçacıkların kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Daldırma yönteminin avantajların yanında geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Uhlmann ve Kreidl, 1984; Bach ve Krause, 1997). Daldırma yönteminde kaynama noktası düşük ve dolayısıyla hızlı kuruyan çözücüler (etanol, izopropanol, v.b.) tercih edilir. Ayrıca, kaplama kompozisyonunda kullanılan

Çözücünün yüzeyi iyi ıslatabilme özelliği taşıması kaplamanın daha homojen olmasını sağlar.

2.3.2 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama

Bu teknikle el tabancası veya sabit püskürtme sistemleri ile düzgün olmayan yüzeyler (şişe, lamba vb.) kolaylıkla kaplanabilmektedir. Kaplamanın kalınlığı, kullanılan tabancanın ağız büyüklüğü, çözelti viskozitesi, atış hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Bu tekniğin avantajları kullanılacak miktar kadar kaplama çözeltisinin hazırlanabilmesi ve daha hızlı olmasıdır.

2.3.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken çözeltinin yüzeye damlatılması ve çözeltinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Döndürme yöntemiyle kaplama mikroelektronik, optik lensler ve gözlük camların kaplamasında kullanılmaktadır.

3. KAPLAMA TÜRÜNE GÖRE BOYANIN SINIFLANDIRILIMASI

3.1 Genel Boya Bilgisi

Boya genel olarak; reçine, pigment, solvent ve katkı malzemelerinde oluşur. Boya hammaddelerin çeşitliliği yanında, boyanın bir yüzeye uygulama yöntemleri ve boyanın işlevine göre sınıflandırılması da oldukça önemlidir ve geniş kapsamlıdır (Tunçgenç M., 2004).

Boyayı işlevine göre bir kaplama olarak ele alırsak, üçe ayrılır.

- Kuru film oluşturma süreçlerine göre boyalar
- Boya gamı içerisindeki yerlerine göre boyalar
- Çevre ile etkileşimleri açısından kaplama türlerine göre boyalar

3.2 Kuru Film Oluşturma Süreçlerine Göre Boyaların Sınıflandırılması

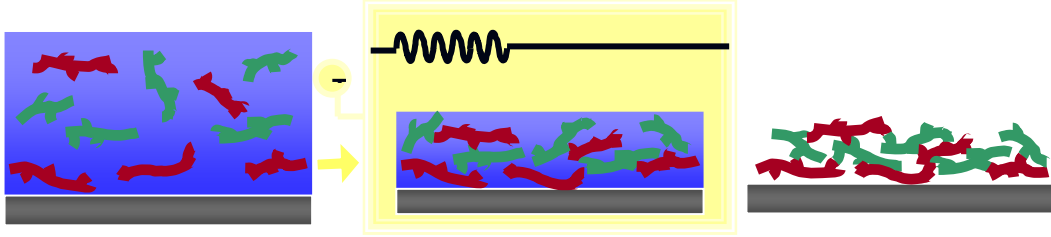
Film oluşumu, sıvı kaplama malzemesinin sert, iyi yapışan ve dayanıklı bir ince kaplama tabakasına dönüşmesi sürecidir. Bu süreçte reçine; boyaya dayanım, yapışma, elastikiyet, sertlik, parlaklık gibi temel özellikleri veren hammadde olarak görev yapar. Boya uygulandıktan sonra, çözücü uçuşması ve/veya kimyasal bir reaksiyon sonucu sıvı halden katı hale dönüşen malzemelerdir. Film oluşum sürecinde oluşturdukları veya hali hazırda sahip oldukları makro-moleküler, yapı ile yaş boyaya sertlik kazandırarak mekanik özelliklerini verirler.

Çizelge 3.1 : Film oluşturma sürecine göre boyaların sınıflandırılması
(Tunçgenç M., 2004).

Kimyasal Kurumalı
Fırında Sertleşen Boyalar
Nem Kürlenmeli Boyalar
Oksidatif Kurumalı Boyalar
Işıma (Radyasyon) ile Sertleşen Boyalar
Fiziksel Kurumalı
Çözücü Buharlaşması ile Film Oluşturan Boyalar
Kaynaşma (Koalesans) ile Sertleşen Boyalar

3.2.1 Fırında Sertleşen Kaplamalar

Film oluşumu çapraz bağlanma ile gerçekleşir. Birbirleri ile kimyasal tepkime yatkınlığına sahip olan reaktif grupları içeren küçük molekül ağırlıklı reçineler aynı boya formülünde bağlayıcı olarak kullanılırlar. Oda sıcaklığında kimyasal reaksiyon (çapraz bağlanma) gerçekleşmediği için yeterince sert ve kalıcı film oluşmaz. Bu yüzden ortam sıcaklığı artırılarak reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sağlanır.

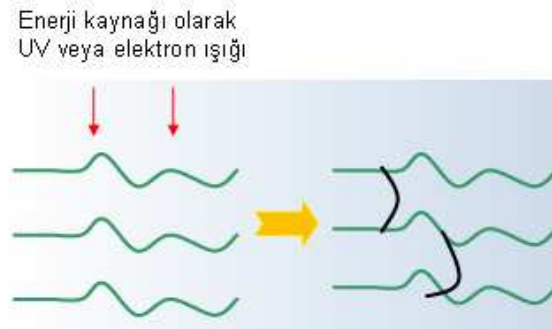


Şekil.3.1 : Sıcaklık artışı ile kuru film tabakası oluşumu (Tunçgenç M., 2004).

Bu tip yüksek sıcaklıkta kendi içinde reaksiyona girerek sertleşen sistemler “termoset (ısıyla sertleşen) kaplamalar” olarak adlandırılır. 80-300 °C’ lik fırınlarda bir dakika ile üç saat arasında değişen sürelerde tutularak kürleştirme sağlanır. Bazı sentetik lenslerde, toz ilaveli çizilmeyen kaplama sistemleri elde edilmiştir.

3.2.2 Işıma ile Oluşan Kaplamalar

Reçine içindeki tepkenler ışın enerjisi yardımıyla çapraz bağlanma yaparak sert bir film oluştururlar. Film oluşumu iki türde gerçekleşebilir. İlki kullanılan UV ışını veren lambalar yardımı ile boya içindeki foto başlatıcılar aktif hale gelir. Aktiflenen foto başlatıcılar reçine içinde çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatırlar. İkincisi ise elektron ışını bağlayıcıyı direk olarak aktifler ve iyonlaştırır. Aktif hale gelen iyonlaşmış bağlayıcılar çapraz bağlanma reaksiyonları verirler.



Şekil.3.2 : Işıma kaynağı ile film oluşumu (Tunçgenç M., 2004).

Birçok kaplama türlerinde termal olarak kür işlemi yapılmaktadır. Buna alternatif olarak UV ışınlarıyla yapılan kür teknikleri geliştirilmiştir. UV ışınlarıyla hazırlanan kaplamaların en büyük avantajları; ekonomik olmaları, düşük enerji gereksinimi, çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmanın gerçekleşebilmesi, oda sıcaklarında uygulanabilmesi ve formülasyonda çevre ya da sağlığa zararlı uçucu organik yapı içermemesi gibi sıralanabilir. UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon çift bağına (C=C) sahip foto duyarlı organik gruplar içerirler (İnan ve diğ., 2002).

UV ışınlarıyla hazırlanan kaplama formülasyonları oligomerler (film oluşumu ve temel özellikler için), foto başlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için), dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticisine bağlı olarak farklı viskozitelerde sıvı halde uygulanır. Yüzeve kaplama uygulandıktan sonra uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılır. Sertleşme serbest radikal veya katyonik mekanizma ile gerçekleşir. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerin ağ yapısında yer alırlar. Yani yüzeve uygulanan kaplamanın % 100'ü sertleşerek herhangi bir kalıntıya sebep olmaz. Sertleşme esnasında hiçbir şekilde uçucu bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler (Güngör A., 1987 ve Sacks M., 1982)

Elde edilen kür olmuş filmler için ayrı bir ısıtm A.a vs. gibi ek bir işleme ihtiyaç duyulmaz. Bu yöntem kâğıt, plastik ve ahşap gibi ısıya duyarlı farklı yapılar için rahatlıkla kullanılabilir. Özellikle matbaa, ambalaj gibi sektörlerde UV ışınları ile yapılan çalışmalar oldukça yaygındır. Kür zamanı çok kısa (saniyeler içinde) olduğu için verimliliği yüksektir. Bütün fotokimyasal reaksiyonlar belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılması moleküllerin aktive olması temeline dayanır. Birçok foto başlatıcı türleri, yapılarında karbonil (C=O) grubunun bulunduğu en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınları kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Işık enerjisinin foto başlatıcı tarafından absorplanması ile uyarılmış moleküller oluşur (Pappas S.P, 1978).

Sonuç olarak inorganik kısmın formülasyona girmesiyle kaplamanın mekanik dayanımı artmıştır. Yine bununla birlikte, son yıllarda organik polimerleşmeye ve çözümlere dayalı boyaların yerini yapısal ve fiziksel olarak birçok farklı ve ekstra özelliklere sahip silan içerikli uygulamalar almıştır. Bu uygulamalar genellikle herhangi bir organik fonksiyonel silanın su ile polimerleşmesi ve daha sonrada

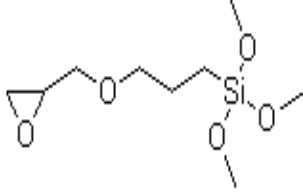
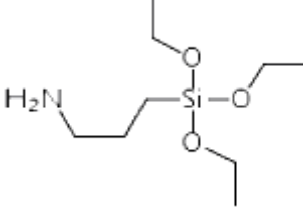
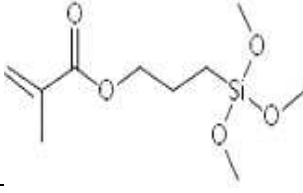
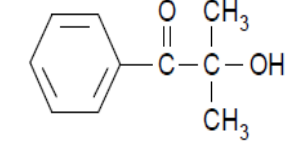
organik fonksiyonel grubun ultraviyole (UV) ışın ile veya ısısız olarak polimerleşmesini içerir. Uygulanan yeni teknolojilerde sol-jel reaksiyonu büyük oranda yer almaktadır. Sol-jel reaksiyonu sonucu elde edilen polimer doğal olarak organik polimerlerden elastik özellikler, sertlik uygulama alanları gibi konularda farklı özellikler taşımaktadır.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasallar Ve Materyaller

Çalışmada kaplamaların hazırlanmasında kullanılan çeşitli başlangıç maddelerinin isimleri, kimyasal yapıları, saflık dereceleri ve üretici firmaları ile birlikte Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Çalışmada kullanılan monomerler ve kompozit ağ yapıcı inorganik başlangıç kimyasalları.

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Saflık Derecesi	Üretici Firma
3-Glisidiloksi propiltrimetoksi silan	GLYMO		> %98	Degussa Dynasytan
3-Amino propiltrioksi silan	AMEO		> %98	
3-Metakrilikoksi propiltrimetoksi silan	MEMO		> %98	
2-Hidroksi 2-metil 1-fenil propanon	DAROCURE		> %98	Ciba GEICY

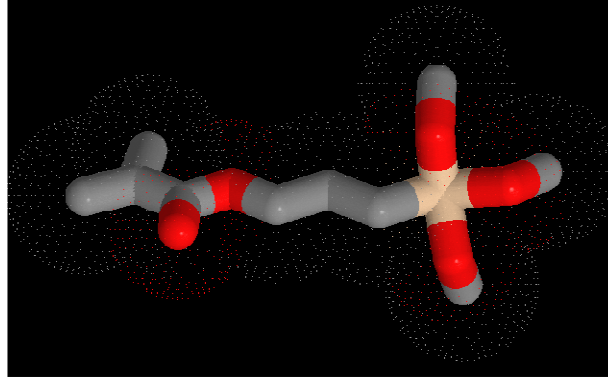
Çalışmanın ilk aşaması olan hidroliz aşamasında, hidroliz için saf su, hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin hızlandırılması için ise HCl asidi (Merck) kullanılmıştır. Boya pigmenti olarak alüminyum ve bronz pastalar kullanılmıştır. Kullanılan pigmentler bütül glikol (Merck) içerisinde ıslatılarak hazırlanmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 : Boya çözeltilerinde kullanılan pigmentler.

Malzeme Adı	Malzeme İçeriği	Üretici Firma
Aquamet CP-BG/3400/60	%60 Alüminyum ve ortalama 34 µm boyutlu metal içeren pigment	Schlenk
Aquamet CP-BG/2600/60	%60 Alüminyum ve ortalama 24 µm boyutlu metal içeren pigment	Schlenk
Aluminium Paste IL Hydrolan 501	% 53 Alüminyum metali ve % 7 SiO ₂ D10 Metoduna göre 9 µm boyutlu pigment	Eckart
Bronze Paste 304	% 88 Bronz pigment	Eckart

Çalışmalar süresince kullanılan 0,4 mm kalınlığında ve (7 x 15) cm boyutlarındaki alüminyum plakalar Kansai Altan Boya A.Ş' den temin edilmiştir.

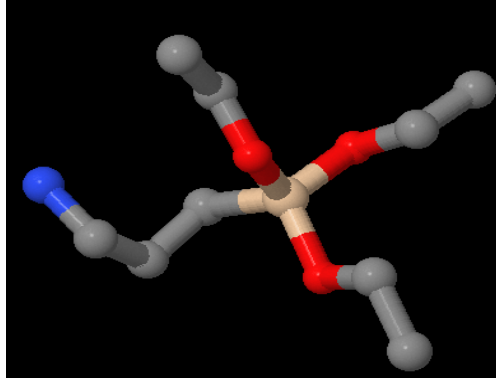
4.1.1 Glymo (C₉H₂₀O₅Si)



Şekil 4.1 : Glymo' nun molekül yapısı 3D gösterimi (Url-2).

Glymo' nun (3-Glisidiloksi propiltrimetoksi silan) molekül ağırlığı 236,38 g/mol' dür. Bifonksiyonel organik silan yapıdır. Genellikle cam ve metal yüzeylerine boya ve kaplamanın yüzeyindeki oluşabilecek korozyona karşı direnci arttırmak amacıyla kullanılır. Bununla birlikte kaplama olarak kullanıldığı yüzeylerde bükülme ve gerilme gibi mekanik özelliklerde iyileşme sağlar.

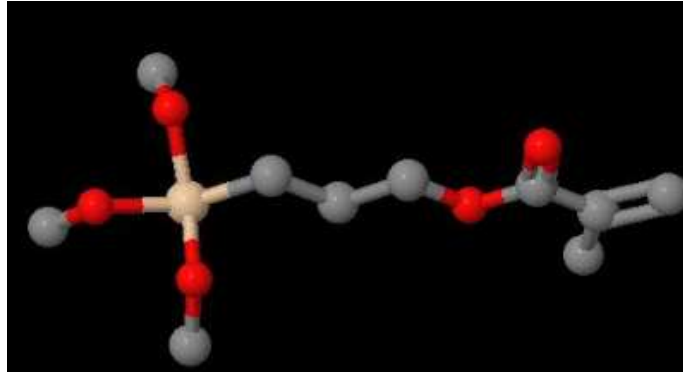
4.1.2 Ameo (C₉H₂₃NO₃Si)



Şekil 4.2 : Ameo' nun molekül yapısının 3D gösterimi (Url-2).

Ameo' nun (3-Aminopropil trietoksisilan) molekül ağırlığı 221,37 g/mol' dür. Bifonksiyonel organik silan yapıda olup, cam ve metal yüzeylere korozyon direncini arttırmak amacıyla uygulanır. Uygulandığı yüzeyde yapışma promotörü, çapraz bağlanma ajanı, yüzey modifiye edici gibi davranışlar gösterir. Boyada; korozyon ve nem direnci, elektrik ve mekanik özellikleri artırıcı davranış gösterir.

4.1.3 Memo (C₁₀H₂₀O₅Si)



Şekil 4.3 : Memo' nun molekül yapısının 3D gösterimi (Url-2).

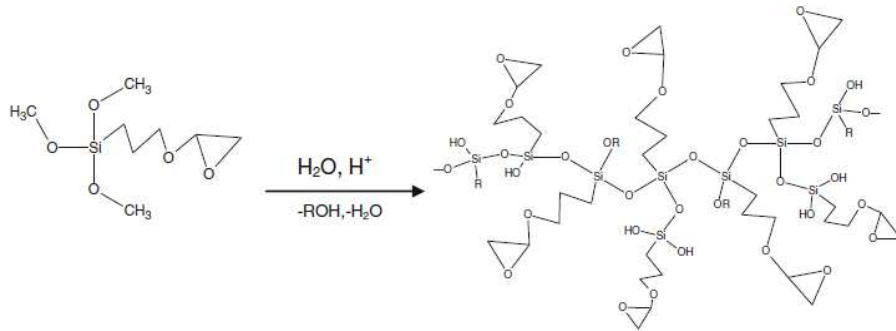
Memo' nun (metakriloksipropiltrimetoksisilan) molekül ağırlığı 248,35 g/mol' dür. Reaktif bir metakrilat grup ile hidroliz olabilecek bir trimetoksil grubun birleşiminden oluşan bifonksiyonel bir organik silan yapıdır. Uygulandığı yüzeyde yapışma promotörü, çapraz bağlanma ajanı, yüzey modifiye edici gibi davranışlar gösterir. Boyada; korozyon ve nem direnci, elektrik ve mekanik özellikleri artırıcı davranış gösterir.

4.2. Yöntem

Son yıllarda sulu boyaların diğer çözügen ihtiva eden yapıdaki boyalara nazaran kullanımının artmasına paralel olarak çalışmanın kapsamı çizilmiştir. Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak alkoksitler kullanılmıştır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrası bir inorganik polimer elde edildi. Bu polimer doğal olarak organik polimerlerden elastik özellikler, sertlik uygulama alanları gibi konularda farklı özellikler taşımaktadır. Genel olarak çalışmada, iki farklı grup başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Bunlardan ilki; 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan Glymo' nun başlangıcıyla elde edilen polimer yapıya, yüzeyi temizliği sağlanmış, piyasadan temin edilen alüminyum levhalar üzerine püskürtme metoduyla uygulanmasıyla yapılmıştır. Arslan ve diğ., (2010) çalışmalarında; hibrit yapıların sol-jel tekniği ile alüminyum plakalara uygulanmış kaplamalarda 160 - 175 °C sıcaklık aralığını kullanmıştır. Bu çalışmada 175 °C sıcaklık seçildi ve kaplanmış plakalar etüvde kürleştirildi.

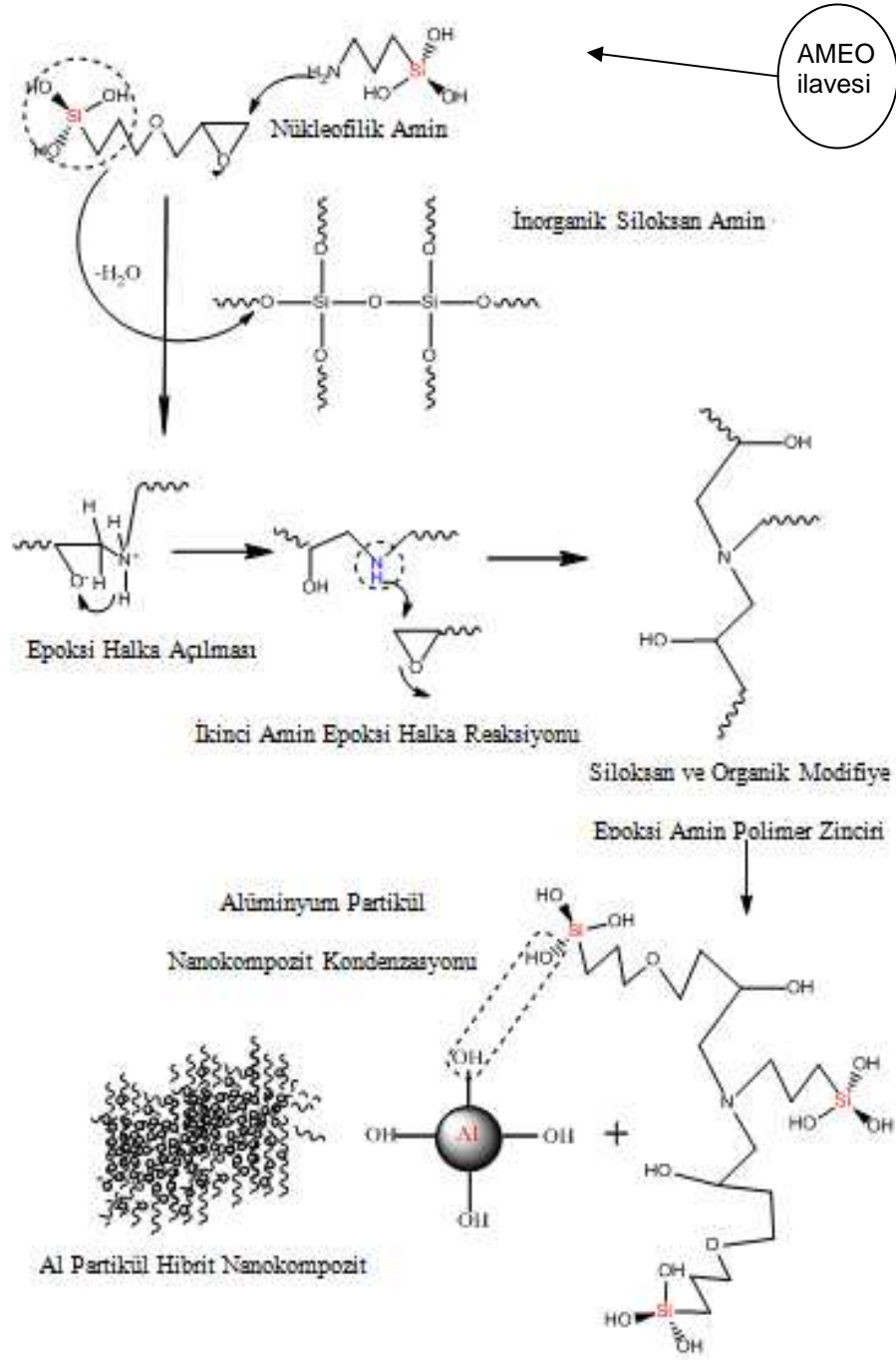
İkinci grupta ise; Memo' nun başlangıcıyla elde edilen polimer yapıya, yüzeyi temizliği sağlanmış, piyasadan temin edilen alüminyum levhalar üzerine püskürtme metoduyla uygulanmasıyla yapılmıştır. Amerio E. ve diğerleri (2008) çalışmalarında; Memo ile birlikte değişik oranlarda metakrilat esaslı organik-inorganik hibrit yapılar kullanmış ve kaplamaların UV ışığı altında zamana bağlı kürleşmelerine bağlı kimyasal karakterlerini incelemiştir. Bu çalışmada ise kaplanan alüminyum plakalar Ultralight marka, 360 nm dalga boylu, 100 watt/cm gücünde galyum ışığı altında ortalama bir dakika boyunca kürleştirilmiştir.

Başlangıç molekülü olarak epoksi yapı içerikli 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan Glymo su ile hidroliz edilmiştir. Şekil 4.4' de gösterildiği üzere Glymo' nun su ile kısmi hidrolizi, alkoksi yapıları birbirine bağlayarak epoksi yapılarının açılmadan, sonraki polimerizasyon için kullanılmasını sağlayacak bir öncül prepolimer elde edilmiştir. Bu öncül prepolimer amin içerikli başka bir sulu silan ile polimerleştirilmiştir.



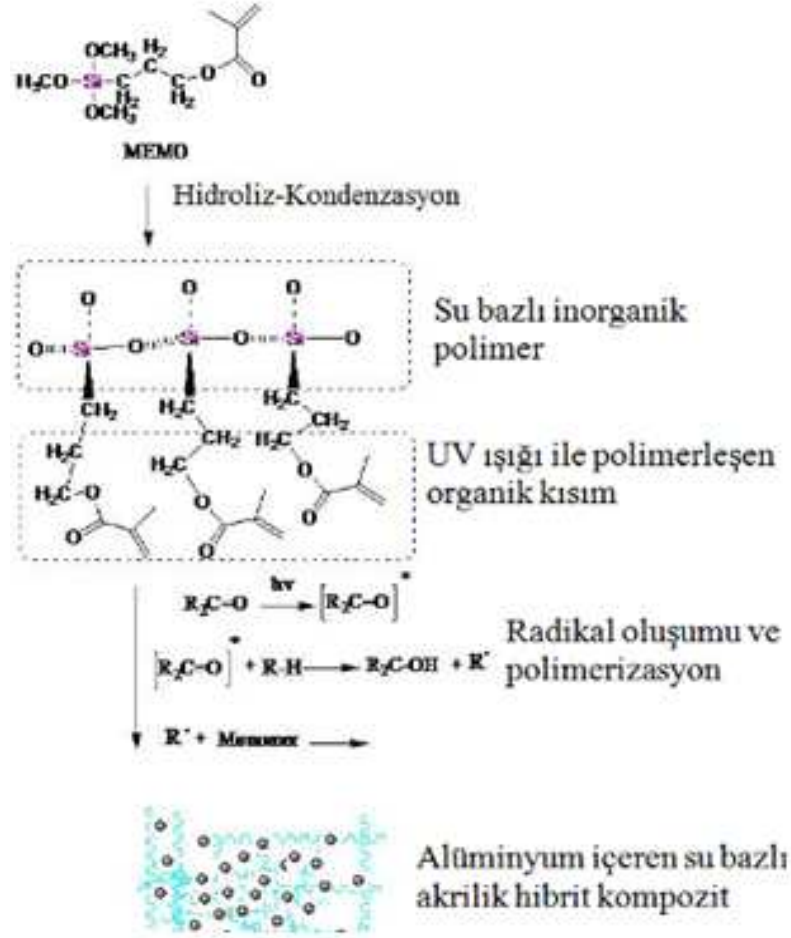
Şekil 4.4 : Epoksi içerikli prepolimer eldesi (Arslan ve diğ., 2010).

Şekil 4.5’ de gösterildiği üzere elde edilen prepolimer yapıya Degussa Dynasytan firmasından temin edilen Aminopropiltrietoksisilan (Ameo) ilave edilerek sulu inorganik-organik polimer elde edilmiştir. Ardından alüminyum içerikli metalik pastalar, hazırlanan bu sulu inorganik-organik polimer yapılarına belirli oranlarda ilave edilerek dekoratif ve sert hibrit yapılar sentezlenmiştir.



Şekil 4.5: Glymo prepolimerinin Ameo ile polimerizasyonu ve bu yapıya metal oksit ile doplanması sonucu elde edilen yapının detaylı gösterimi.

Metakriloksipropil trimetoksisilan (Memo) akrilik yapı içeren fonksiyonel gruplar, hidroliz kondenzasyon sonrası, UV ışığı etkisiyle polimerleştirilerek inorganik polimerlerin içerisine eklenir. Elde edilen prepolimer yapıya Ciba firmasından temin edilen Darocure 1173 ilave edilmiştir ardından alüminyum içerikli metalik pastalar, hazırlanan bu sulu inorganik-organik polimer yapılarına belirli oranlarda ilave edilerek dekoratif ve sert hibrit yapılar sentezlenmiştir. Akış şeması Şekil 4.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Memo başlangıçlı prepolimerinin Darocure ile polimerizasyonu ve bu yapıya metal oksit ile doplanması sonucu elde edilen yapının detaylı gösterimi.

4.2.1 Glymo ile Sol-jel Kaplamanın Hazırlanması

Bu çalışmada, Çizelge 4.2’ de belirtildiği üzere dört farklı pigment kullanılmıştır ve sırasıyla hazırlanan kaplama çözeltileri G1, G2, G3, G4 olarak kısaltılmıştır.

Birinci numune; 30,3 g. Glymo (0,128 mol) ve 2,3 g. 0,1 N HCl’ in 12 saat boyunca 800 devir/dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz edildi. Ardından, bu karışıma % 65’ lik 7,5 g. Aquamet CP-BG/3400/60 (Schlenk)

pigmenti % 15 katı madde oranında ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 4,6 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam edildi. Elde edilen karışıma ilave edilecek Ameo miktarı başlangıçta % 10 oranında ilave edildi. Prosesin devamında polimerizasyon gerçekleşmediği görüldü. Kademeli olarak yapılan arttımlar neticesinde % 15 oranında Ameo ilavesinde de polimerizasyon gerçekleşmediği görüldü. % 20 oranında ise uygun polimerizasyon sağlandığı görüldü. Polimerizasyonun uygun bir biçimde gerçekleştiği, elde edilen çözeltinin kürleşmesinin uygunluğu ile doğrulandı. % 25 oranında yapılan Ameo ilavesinde ise karışımın çok kısa sürede donduğu için uygulama yapılamadı. Netice olarak, optimum seviyede Ameo ilave % 20 oranında olduğu tespit edildi. Kullanılan Glymo' nun % 20 oranında (0,0256 mol) 5,67 g. Ameo ilave edildi ve beş dakika karıştırılmaya devam edildi. Alüminyum boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

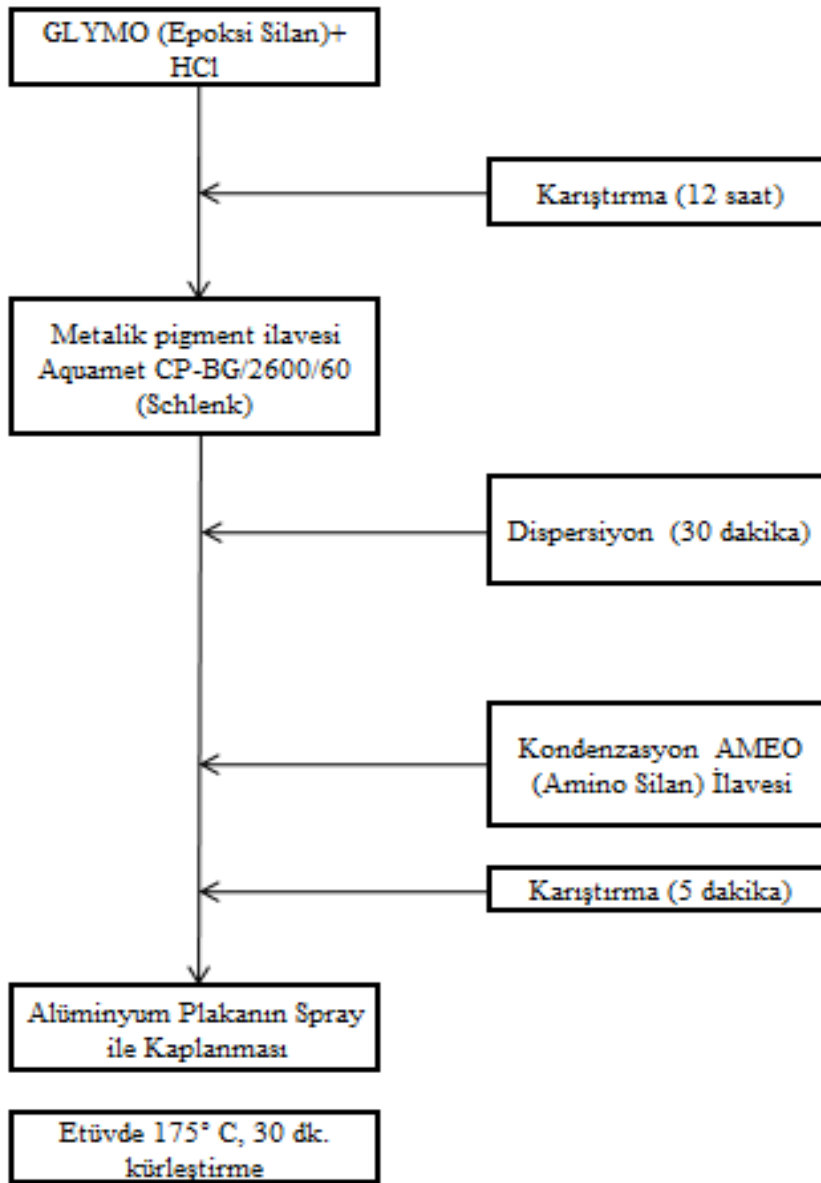
İkinci numune; 25,42 g. Glymo (0,108 mol) ve 1,93 g. 0,1 N HCl' in 12 saat boyunca 800 devir/dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz edildi. Ardından, bu karışıma % 15 katı madde oranında 6,31 g. Aquamet CP-BG/2600/60 (Schlenk) pigmenti (% 65' lik) ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 3,86 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam edildi. Elde edilen karışıma, başlangıçta kullanılan Glymo' nun % 20 oranında (0,0216 mol) 4,78 g. Ameo ilave edildi ve beş dakika karıştırıldı. Alüminyum boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

Üçüncü numune; 29,44 g. Glymo (0,125 mol) ve 2,24 g. 0,1 N HCl' in 12 saat boyunca 800 devir / dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz edildi. Ardından, bu karışıma % 15 katı madde oranında 7,92 g. Aluminium Paste IL Hydrolan 501 (Eckart) pigmenti (% 60' lık) ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 4,48 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam edildi. Elde edilen karışıma, başlangıçta kullanılan Glymo' nun % 20 oranında (0,025 mol) 5,53 g. Ameo ilave edildi ve beş dakika karıştırıldı. Alüminyum boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

Dördüncü numune; 38,66 g. Glymo (0,164 mol) ve üç g. 0,1 N HCl' in 12 saat boyunca 800 devir/dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz

edildi. Ardından, bu karışıma % 15 oranında 7,10 g. Bronze Paste 304 (Eckart) pigmenti (% 88' lik) ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 6 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam edildi. Elde edilen karışıma, başlangıçta kullanılan Glymo' nun % 20 oranında (0,0328 mol) 7,26 g. Ameo ilave edildi ve beş dakika karıştırıldı. Alüminyum boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

Böylece, dört farklı boya kaplama çözeltisi edildi. Her biri sprey tabancası yardımı ile alüminyum plakalara uygulandı. Numune plakalar 175 °C' de 30 dakika süreyle etüvde kürleştirildi (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Glymo kullanılarak hazırlanan sol-jel kaplamanın proses akım şeması.

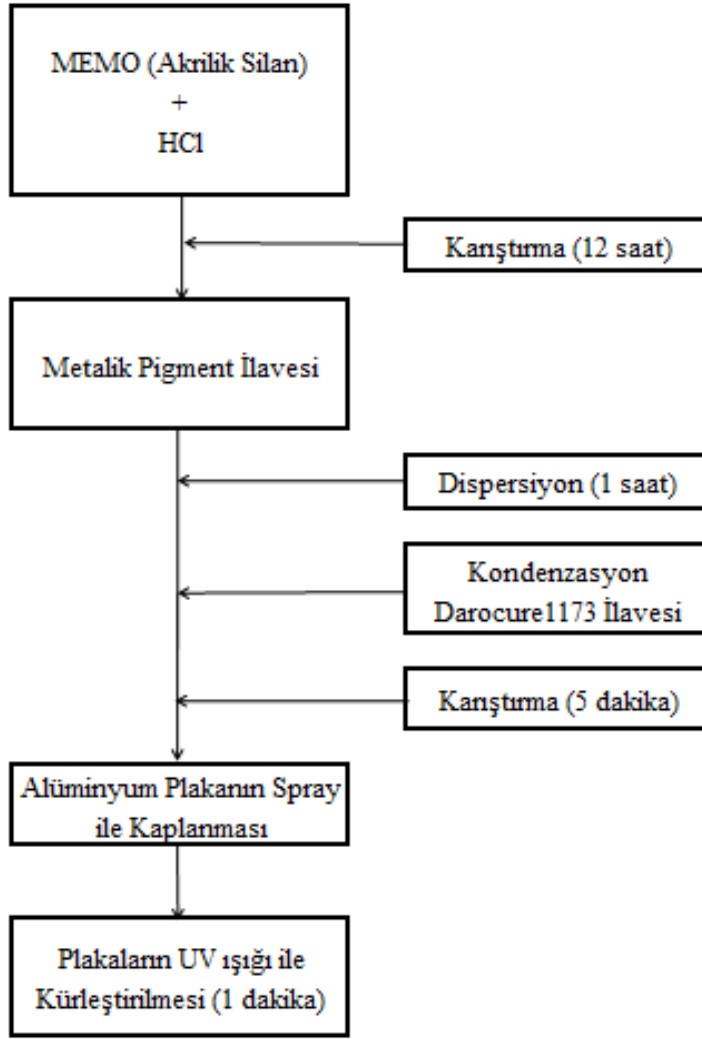
4.2.2 Memo ile Sol-jel Kaplamanın Hazırlanması

Bu çalışmada, Çizelge 4.2' de belirtildiği üzere üç farklı pigment kullanılmıştır ve sırasıyla hazırlanan kaplama çözeltileri M1, M2, M3, olarak kısaltılmıştır. Birinci numune; 40 g. (0,161 mol) Memo ile 2,9 g. 0,1 N HCl ile 12 saat boyunca 800 devir/dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz edildi. Ardından, bu karışıma % 65' lik 9,9 g. Aquamet CP-BG/3400/60 (Schlenk) pigmenti % 15 katı madde oranında ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 5,8 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam edildi. Elde edilen karışıma, başlangıçta kullanılan Memo' nun % 20 oranında (0,0322 mol) 5,29 g. Darocure 1173 ilave edildi ve beş dakika karıştırılarak alüminyum plakayı boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

İkinci numune; 40 g. (0,161 mol) Memo ile 2,9 g. 0,1 N HCl ile 12 saat boyunca 800 devir/dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz edildi. Ardından, bu karışıma % 65' lik 9,9 g. Aquamet CP-BG/2600/60 (Schlenk) pigmenti % 15 katı madde oranında ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 5,8 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam ettirildi. Elde edilen karışıma, başlangıçta kullanılan Memo' nun % 20 oranında (0,0322 mol) 5,29 g. Darocure 1173 ilave edildi ve beş dakika karıştırılarak alüminyum plakayı boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

Üçüncü numune; 40 g. (0,161 mol) Memo ile 2,9 g. 0,1 N HCl 12 saat boyunca 800 devir / dakika sabit hızlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla hidroliz edildi. Ardından, bu karışıma 10,73 g. Aluminium Paste IL Hydrolan 501 (Eckart) pigmenti (% 60' lık) % 15 katı madde oranında ilave edilerek 30 dakika dispermatör yardımıyla karıştırıldı ve pigmentlerin çözelti içerisinde dispersiyonu sağlandı. 5,8 g. 0,1 N HCl ilavesinden sonra, 30 dakika dispersiyona devam edildi. Elde edilen karışıma, başlangıçta kullanılan Memo' nun % 20 oranında (0,0322 mol) 5,29 g. Darocure 1173 ilave edildi ve beş dakika karıştırılarak alüminyum plakayı boyamaya hazır kaplama çözeltisi elde edilmiş oldu.

Böylece, üç farklı çözelti edildi. Her biri sprey tabancası yardımı ile alüminyum plakalara uygulandı. Numune plakalar UV altında kurluşturildi (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : Memo kullanılarak hazırlanan sol-jel kaplamanın proses akım şeması.

4.3 Alüminyum Plakaların Temizlenmesi

Alüminyum yüzeyler ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bağ oluşturulabilmesi için plakalar kaplanmadan önce temiz olmalıdır. Bu çalışma süresince, plakalar kaplama işlemine geçmeden önce sırası ile yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi, Hayes Lemmerz İnci Alüminyum Jant A.Ş. boyahane tesisinde yağ alma banyolarında Novaspray 6706 kimyasalı ile yıkandı. Ardından plakalar durulama banyosunda durulandı. Yağ alma banyosu, 10 mol / L bazik bir çözelti (pH: 9) içermekte olup plakalara 60 °C sıcaklıkta uygulanmıştır, durulama banyosu ise saf su içermektedir. Plakalar, önce üç dakika birinci banyoya tutulduktan sonra saf su içeren ikinci banyoya alınmıştır. Kurutma işlemi maksimum 120 °C’ de kurutma fırınında 20 dakika süreyle kurutulmuştur.

4.4. Kaplama Prosesi

Plakalar püskürtme sprej kaplama yöntemiyle kaplanmış ve elde edilen kaplamalar yaş halde etüv içerisinde kurutulup sertleştirilmiştir.

4.4.1 Kaplama Yöntemi

Kaplama yöntemi olarak plaka kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan Püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Kaplamanın yüzeye uygulanması için püskürtme metodu tercih edildi. Bu yöntem sayesinde, yüzeye pulverize edilerek gönderilen boyanın parçalanarak homojen olarak plakayı kaplaması sağlandı. Havalı sprej tabancası olarak piyasadan temin edilen Voylet marka boya tabancası, 2.5 bar basınçta alüminyum plakalara püskürtüldü.



Şekil 4.9 : Üstten hazneli konvansiyonel havalı sprej tabancası fotoğrafı (Url-2).

4.5. Kaplamaların Kimyasal Yapı Karakterizasyon Analizleri

Kaplamaların analizlerinde bazı enstrümantal analiz teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen kompozit yapıların kimyasal karakterizasyonu FT-IR, TG-DTA ile yapılarak yapısal polimerizasyon ve termal karakter incelenmiştir. Alınan SEM görüntüleri yüzeyde kompozit yapıların homojen bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Yüzeyin su ile yaptığı değme açısı ölçümleri, kaplamaların temas açıları ve serbest yüzey enerjileri değerlendirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskop ile yüzey morfolojileri ve kalınlık ölçümleri, pusluluk ölçümleriyle ise optik özellikleri tespit edilmiştir.

4.5.1 FT-IR Analizleri

Glymo ve Memo başlangıç malzemeleri ile elde edilen kaplamaların; FT-IR spektrumları ile kaplama çözeltileri ve jelleri içerisinde oluşan tepkimeleri incelenmiştir. Polimerizasyonun karakterizasyonu kapsamında Bruker Tensor 27 cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır.

4.5.2 ¹H NMR Analizleri

Elde edilen inorganik organik hibrit naokompozit yapının ¹H NMR analizi yapılırken bazı hususlara dikkat edilmiştir.

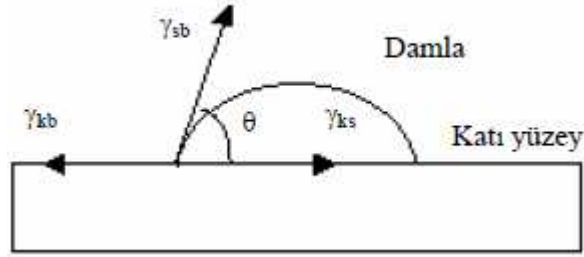
Başlangıç maddelerinin saflığı: Glymo, Ameo ve Memo türü silan yapıları genellikle üretici firmadan temin edildiğinde içeriklerindeki silan miktarı önemlidir. Çünkü kaplama çözeltileri hazırlanırken kullanılan maddelerin % 100 saflıkta olduğu hesap edildiğinden ilave bir çözücü ya da başka bir katkı maddesinin belirtilen silanlarda olması polimerizasyon reaksiyonunu ve elde edilen nanokompozit yapının final özelliklerini değiştirecektir. Bu nedenle yapılan ve hiç bir ilave olmaksızın gerçekleştirilen ¹H NMR analizinde tüm başlangıç maddelerinin % 99,9 oranında saflığı NMR piklerinin tahmin edilen yerlerde belirmesinden ve de ekstra başka bir pik gözlenmeyişinden saptanmıştır.

NMR analizinde suyun etkisi: Elde edilen nanokompozit yapısı moleküllerini bir reaktif olarak kullanmaktadır. Başlangıçtaki silan molekülleri alkoksi gruplarının hidroksi gruplarına dönüşmesiyle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını başlatır. Bu nedenle reaksiyon ortamında bol miktarda serbest alkol molekülü (alkoksit yapısına bağlı olarak metanol veya etanol) ve serbest su molekülleri gözlenecektir. Bu da karbon atomlarına bağlı diğer hidrojenlerin göreceli olarak pik şiddetlerinin azalmasına neden olur. Bu durumda alkol ve su moleküllerinin bu azaltıcı etkisi göz önünde bulundurulmuştur. Ortamda ilave olarak bir de HCl kataliz edici olarak ilave edildiğinden su bazlı ve çevreye duyarlı nanokompozit sentezi için başlangıç maddelerinin ¹H analizindeki pik yerleri ve şiddetleri değişir.

4.5.3 Temas Açısı (Budakoğlu R. ve diğ., 2006)

Hidrofobik kaplamalar, en genel ifade ile kaplama yüzeylerinin üzerine bırakılan sıvı damlalarının yüzeye yaptıkları temas açılarıyla (θ) karakterize edilir. Temas

açısı; damlanın katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar ara yüzelerinin çakıştığı yer ile katı yüzey arasında oluşan açıdır (Budakoğlu R. ve diğ., 2006).



Şekil 4.10 : Temas açısı.

Temas açısı, malzemelerin termodinamiği açısından dikkate alındığında üç faz arasındaki serbest ara yüzey enerjilerini içeren Young denklemi ile ifade edilebilir.

$$\gamma_{sb} \cdot \cos\theta = \gamma_{kb} - \gamma_{ks} \quad (4.1)$$

γ_{sb} , γ_{kb} , γ_{ks} sırasıyla sıvı/buhar, katı/buhar ve katı/sıvı ara yüzelerinin serbest enerjileridir. Niteliksel formda olan bu denklem, 1805 yılında Young tarafından oluşturulmuş ve genel kabul görmüştür. Üç sınır faz arasındaki etkileşim damlanın şeklini ve katı yüzeyi iyi veya kötü ıslattığını belirler. Temas açısı ölçümü, Young-Laplace metodunu esas alınır. Yüzeydeki damlanın şekli optik gonimetre ile ölçülür. Bilgisayar yazılımı damla profilindeki tüm noktalardan yararlanarak Young denklemini damlanın şekline uyarlar.

Temas açısı değerinin 80° ' den küçük olması suyun katı yüzeyi iyi ıslattığını büyük olması ise zayıf ıslattığını ifade etmektedir. Plakanın temas açısı $15-30^\circ$ civarında iken, hidrofobik plakalarda bu değer $100 - 110^\circ$ civarında, süper-hidrofobik nano/mikro yapılı yüzeylerde ise 150° ' den büyük değerler alır. Süper-hidrofobik özelliğe sahip Nilüfer yaprağının temas açısının 170° olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmalarda hidrofobik kaplamaların temas açıları kontak açısı KSV CAM-200 goniometri ile gerçekleştirilmiştir. Statik şartlarda 0,1 mm kalınlığındaki iğnelerden damlatılan üç mikro litrelik damlalar beş saniye sonrasında ölçülmüştür. Ölçümlerin tekrarlanabilirliği açısından 10 farklı ölçüm alınarak hata payı en aza indirilmeye çalışılmıştır. Temas açısı ölçüm cihazıyla ölçülen değerlerin ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

4.5.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütle veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram olarak adlandırılır. Diferansiyel termal analiz tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak inceler. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı (T_s) zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır (Skoog ve diğ. 1997).

Diferansiyel termal analiz pikleri, numunedeki sıcaklık değişimlerinin yol açtığı fiziksel değişimler ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşur. Fiziksel değişimler endotermik olup bunlar başlıca füzyon, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon olabilir. Adsorpsiyon ve kristallenme genellikle ekzotermiktir. Kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olabilir. Endotermik reaksiyonlar sırasında su kaybetme, gaz atmosferinde indirgenme ve bozunmalar örnek verilebilir. Ekzotermik reaksiyonlar arasında da hava veya oksijen atmosferinde yükseltgenme, polimerleşme ve katalitik reaksiyonlar sayılabilir. Diferansiyel termal analiz saf silikatlar, killer, camlar, seramikler gibi birçok inorganik bileşiklerin termal özellikleri ile ilgili ölçümlerinde de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, alüminyum eklenmiş nanokompozit yapıların termal analizi işlemler sabit olarak 25 ml N_2 / dakika atmosferinde ve dakikada 10 derecelik bir artış olacak şekilde 800 °C ye kadar sabit hızla ısıtılarak Schimadzu System-50 cihazı ile gerçekleştirildi. Bu işlemler sonrasında elde edilen TG / DTA analizi incelendiğinde termal özellikler saptanabilir.

4.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarını merceklerle değiştirerek, daha küçük ayrıntıları görebilmesini sağlayan mikroskop denilen aygıtlar geliştirilmiştir. Işığa nazaran daha küçük dalga boylu elektron demetlerinin kullanılması ile duyarlılık çok daha fazla artırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda, katı yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur.

Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır (Skoog ve diğ. 1997).

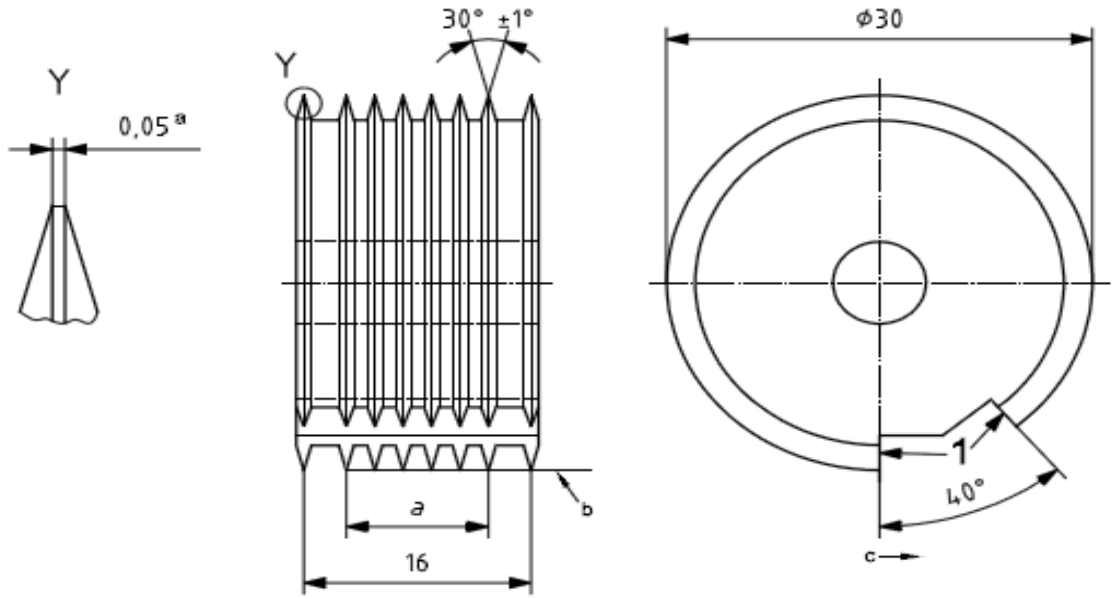
Elektron-optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scannig Electron Microscope), bu amaca hizmet eden aygıtlardan biridir. Ayrım gücü, odak derinliği, görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunu araştırmalarda geniş ölçülerde kullanılan aygıt haline getirmiştir (Küçük Ö., 2003). SEM için hazırlanan numunelerde aranan başlıca şartlar; vakumda bozulmamaları, iletken ve temiz olmalarıdır. Katı haldeki numuneler genellikle vakuma dayanıklıdır. Metaller gibi iletken numuneler ise doğrudan incelenebilir. Seramik gibi yalıtkan numuneler ise mikroskoba konmadan önce iletken bir tabaka ile kaplanırlar (Savaşkan T., 1986).

Bu çalışmada, SEM fotoğrafları JEOL 6360LV, EDS: Noran System Six cihazı ile elde edilmiştir.

4.6 Kaplamalara Uygulanan Fiziksel Testler (Url-3)

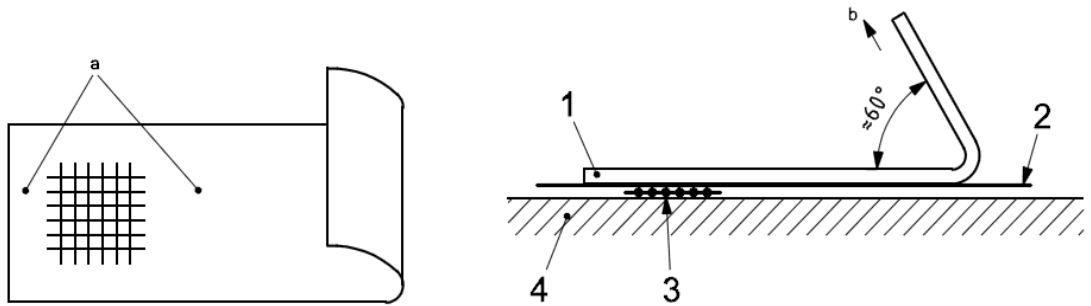
4.6.1 Cross Cut Testi (DIN 53151)

Cross Cut testi genel olarak boyalı katmanın herhangi bir yüzeye hangi oranda tutunduğunun testidir. Kürleştirilmiş boya katmanının alt yüzeydeki metale tutunmasını test amaçlı Ericson çoklu bıçağı kullanılır. Şekil 4.11' da görüldüğü üzere $30\pm 1^\circ$ açılı ve kalınlıkları 0,05 cm olan sekiz eşit çelik bıçağın bir arada olduğu ve set olarak kullanıldığı bir aparatdır. Bu bıçak tutma koluna monte edilip 40° açı ile sabitlenir.



Şekil 4.11 : Cross Cut test bıçağı.

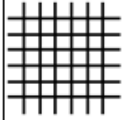
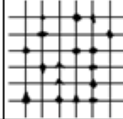
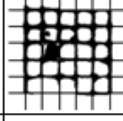
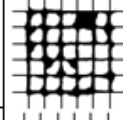
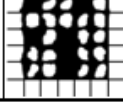
Alüminyum levhaların kaplama öncesinde temizlenmesinin de yapışmaya katkısı olumlu olmaktadır. Boya ve kaplamayı kafes şablonu şeklinde alt metal yüzeyine kadar keserek, kaplamanın alüminyum levhadan ayrılma direncini test etme metodudur. Cross cut bıçağı ile boyalı yüzey 90° çakışacak şekilde çizilir. Çizilmiş yüzeye 3M 250 bandı iyice yapıştırılır ve yüzeye 60° açı yapacak şekilde çekilir. Boyalı yüzeyde kopma, kırılma olup olmadığı test edilir. Test yüzeyindeki boya karelerinin kalkmasını ifade eden GT (Greater Than) ile tanımlanır. Test, 0-5 değerleri arasında puanlandırılır. 0 değeri, boyalı yüzeyde hiçbir boya kalkması olmadığını beş değeri ise boyanın yüzeyde tutunmadığını ifade etmektedir.



Şekil 4.12 : Cross cut olarak çizilmiş boyalı yüzeyin bant ile yapışma testi uygulanması.

Bant çekildikten sonra cross cut yapılan boya kaplı yüzeyde oluşan boya kalkma sınıflandırılmaktadır (Çizelge 4.3).

Çizelge.4.3 : Cross Cut Test Sonuçları Değerlendirme Çizelgesi.

Sınıflandırma	Tanımlama	Görünüm
0	Çizili bölgede herhangi bir kırılma, kopma, deformasyon görülmez	
1	Yüzeyde çizili kareciklerde %5 den daha az küçük deformasyonlar	
2	Yüzeyde çizili kareciklerde %15 den daha az küçük deformasyonlar	
3	Yüzeyde çizili kareciklerde %35 den daha az küçük deformasyonlar	
4	Yüzeyde çizili kareciklerde %65 den daha az küçük deformasyonlar	

4.6.2 CASS (Cooper Asetik Salt Spray) Testi (ASTM B-368) (Url-3)

Hızlandırılmış korozyon testidir. % 5 NaCl sulu çözeltisine % 0,025 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiş ve pH= 3.2 asetik asit ile ayarlanmış kapalı test düzeneğinde ortama sürekli çözeltili buharı verilmektedir. Plaka 240 saat süresince ortamda bekletilmektedir. Testin öncesinde yüzeyine atılan üç mm.' lik çizimin etrafında oluşan korozyon kaplamanın performansının bir göstergesidir. Bir mm kalınlığındaki kesici bıçakla, test numunesi 10 cm uzunluğunda ve alüminyum yüzeyine incek derinlikte tek hat olarak deforme edilir. Boya plakasının değerlendirme yüzeyi boya kabarma ölçüsü olarak tanımlanan blister boyutudur. Bir mm. genişliğinde ve 10 cm.' lik deformasyon boyunda sağ ve sol yöndeki boya deformasyonu ölçülür. Deformasyona uğratılmış olan hattın başlangıcından bir cm.' lik mesafelerle numaralandırma yapılarak numaralı her alan için boyadaki korozyon ilerlemesi ölçülür. Elde edilen 10 bölgede boyanın korozyona uğramış olduğu genişlik en uç noktalardan (en soldan kesici sınırına dek ve en sağdan kesici sınırına kadar) cetvel veya kumpas yardımıyla ölçülerek kaydedilir. Bulunan 10 değer in ortalaması korozyon değerini verir. Ortalaması üç mm.' nin üzerinde olan veya 10

bölgeye ayrılmış deformasyon bölgelerinden bir adedinde üç mm.' den fazla korozyon olan numune ret olarak kabul edilir.



Şekil.4.13 : Cass testi uygulanmış boyalı plakanın genel değerlendirilmesi.

4.6.3 Kalem Sertliği Testi (Pencil Hardness ASTM D3363)

Kalem sertliği test metodu olarak kullanılan kurşun kalemler 6B (yumuşak) den başlayıp 6H (sert) seviyesine kadar ilerlemektedir. Kalemin monte edildiği küçük tekerlekli düzeneğe sırayla kalemler takılır ve boyalı plaka üzerinde hareket sağlanarak serbest bir kuvvetle kalemin yüzeyi çizip çizmediği kontrol edilir. Sonuç, çizilmelere ve sürtünmelere karşı kaplama yüzeyinin dayanımının bir göstergesidir (ASTM D3363).



Şekil 4.14 : Kalem sertliği test düzeneği.

4.6.4 Metil Etil Keton (MEK) Testi

Kürleştirilmiş boyalı yüzeye uygulanan bir testtir. Numunenin solvante karşı göstereceği direnç, MEK solvent direnci testi uygulaması ile değerlendirilmiştir. Metil etil keton ile ıslatılmış pamuk ile yapılan direnç testi, tekrar sayısı kadar dayanımı ifade eder.

5. BULGULAR

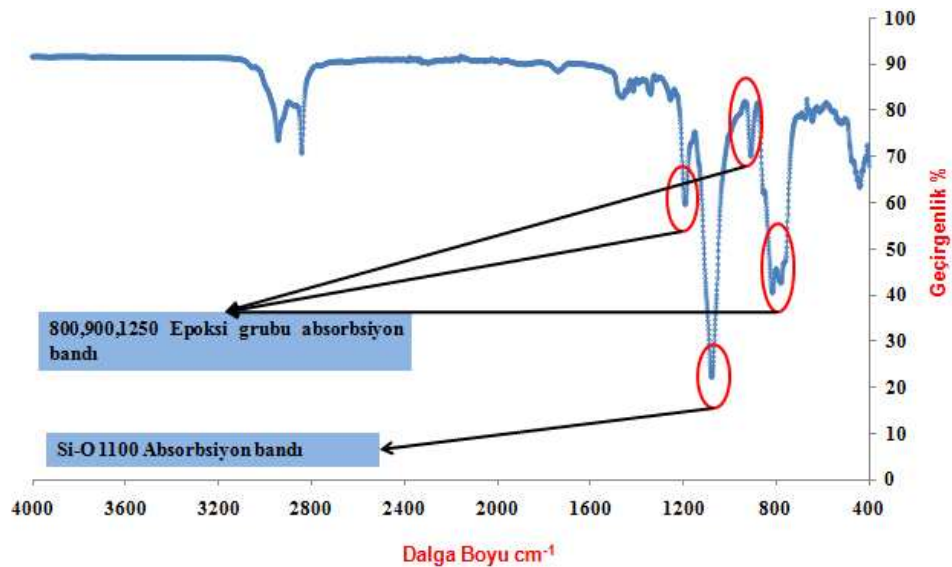
5.1 Nanokompozit Kaplamaların Kimyasal Karakterizasyonu

FT-IR analizleri ile kompozit yapıların kimyasal karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi ve kalınlıkları, temas açısı ve serbest yüzey enerjisi değerleriyle hidrofobik özellikleri, ^1H NMR-spektroskopisi ile kimyasal yapı analizi, TG-DTA kullanılarak yapıların ısıl karakterizasyonları sembolize edilmiştir.

5.1.1 Nanokompozit Kaplamaların FT- IR Analizleri

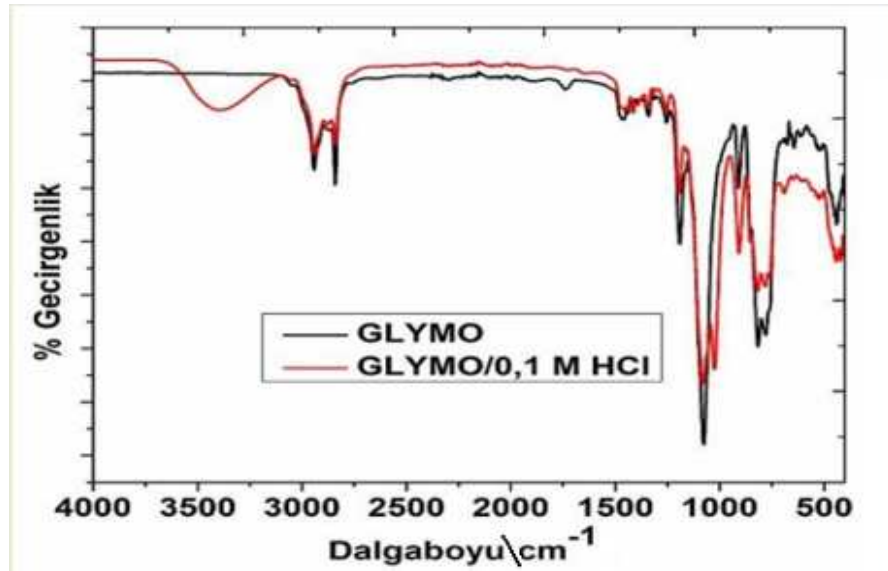
5.1.1.1 Glymo Nanokompozit Kaplamannın FT-IR Analizi

Nanokompozit yapılar bir epoksi silan ile bir amino silandan meydana geldiği için gerçekleşen tepkime bir epoksi-amin polimerizasyonudur. Aynı zamanda alkoksi gruplarının da hidroliz ve polimerizasyonu gerçekleştiği için sonuçta inorganik-organik hibrit bir boya elde edilmekte ve ısıl olarak sertleştirilmektedir. Şekil 4.4' de, su ile hidroliz edilen epoksi silan bileşiğinin hidroksi $-\text{OH}$ gruplarını oluşturduğunu ancak polimerizasyonu için gerekli polietilenoksit yapısını oluşturacak olan epoksi halkası açılmasına bir etkide bulunmadığını göstermektedir (Arslan ve diğ., 2010).



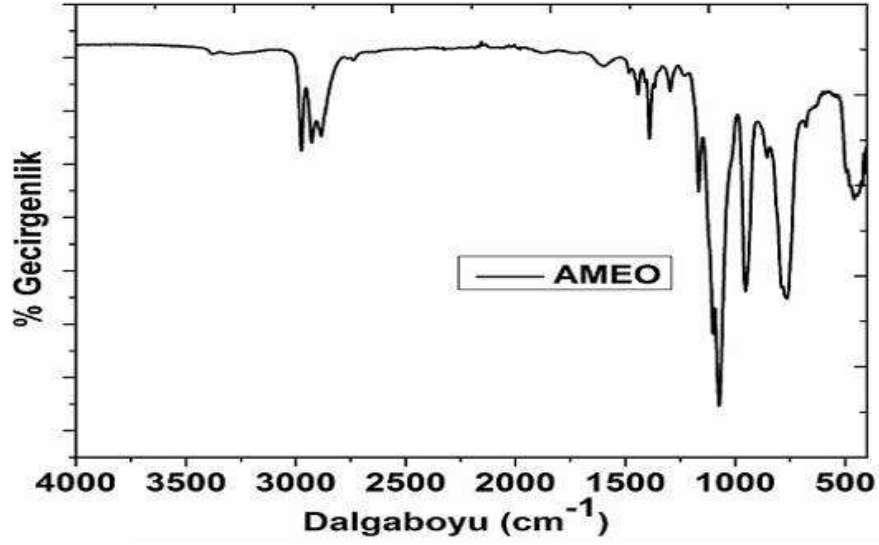
Şekil 5.1 : Glymonun FT-IR spektrumu.

Şekil 5.1' de Glymo' nun herhangi bir reaksiyona girmeden önceki durumu görülmektedir. 0,1 M HCl hidrolizinden önce ise epoksi silan hiç bir silanol grubu içermemektedir. Bunu siyah renkteki FT-IR spektrumunda görmekteyiz (Şekil.5.2). Ancak özellikle 12 saatlik hidroliz ve kısmi kondenzasyonu sonrası silanol gruplarının oluşumu 3350-3400 cm^{-1} civarında gözlenebilir. 1075 cm^{-1} deki pik silisyum atomu ile oksijen arasındaki bağı gösterir ve tüm oluşan yapılarda sürekli olarak bulunmaktadır. Bu pik sentezlenen inorganik-organik hibrit yapının bir sembolüdür. 907 cm^{-1} deki pik ise epoksi halkasını göstermektedir. Asitlendirme, halkanın protonlaşarak hassaslaşmasına neden olsa da henüz bir polimerizasyon gerçekleşmemiş yani bir polietilen oksit oluşumu gözlenmemektedir.



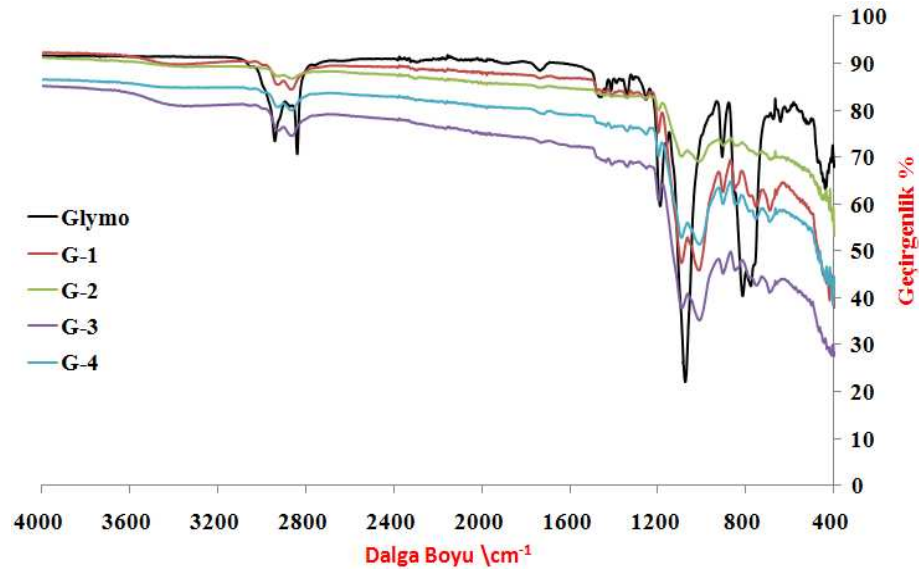
Şekil 5.2 : Glymo Epoksi silanın su ile hidrolizi sonucunda silanol grupları oluşumu.

Şekil.5.3' de ise Ameo' nun FT-IR analizi incelendiğinde, benzer şekilde 1075 cm^{-1} alkoksi gruplarından kaynaklanan Si-O piklerini görülmektedir. 3400 cm^{-1} civarında gözlemlenen N-H gerilmesine ait pik ve 2950-3000 cm^{-1} civarındaki C-H gerilme pikleri propil grubuna bağlı amin grubunu doğrulamaktadır. Amin ilavesinden sonra ise azalan epoksi halkasının pik şiddeti ve en sonda yok olması bir epoksi-amin polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Bu sırada alkoksi gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları da gerçekleştiği için bir silikat ağı ve ona bağlı etilen oksit ağı büyür ve inorganik-organik hibrit polimer meydana gelir. Benzer hibrit yapılar daha önce de aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılmıştır. (Arslan ve diğ, 2007)



Şekil 5.3 : Amin grup içerikli Ameo' nun FT - IR spektrumu.

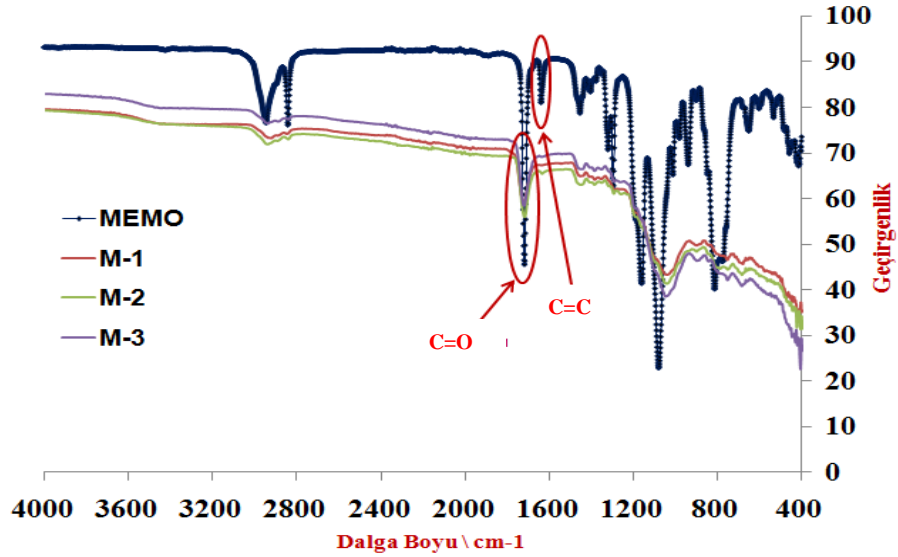
Şekil 5.4' de ise polimerizasyon sonucu dört farklı pigment ile çeşitlendirilerek elde edilen kaplama örneklerinin IR spektrumları verilmiştir. 907 cm^{-1} ' de epoksi halkasının bozunduğu pikin kaybolması ile görülmektedir. Dört farklı numunenin birbirleri ile yapısal benzerlik gösterdiği ve polimerizasyonun buna bağlı olarak gerçekleştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 5.4 : Glymo ve dört farklı G kaplamalarının FT-IR spektrumları.

5.1.1.2 Memo Nanokompozit Kaplamanın FT-IR Analizi

Şekil 5.5’ de gösterildiği üzere 1640 cm^{-1} ’ de Memo’ nun yapısında bulunan C=C çift bağının polimerizasyon sonucu kaybolmaktadır. Ayrıca 1720 cm^{-1} ’ de karbonil grubunun şiddetinin azaldığı ve polimerizasyon sonucunda kaybolduğu görülmektedir.

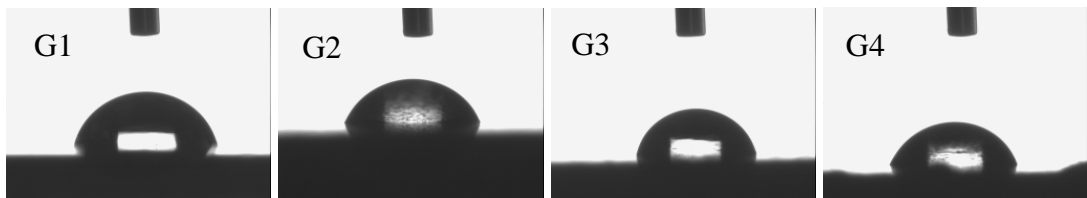


Şekil 5.5 : Memo ve üç farklı M kaplamalarının IR spektrumları.

5.1.2 Nanokompozit Kaplamaların Temas Açıları

5.1.2.1 Glymo Silan Nanokompozit Kaplamaların Temas Açıları

Nanokompozit plaka yüzeyi için elde edilen farklı temas açıları Şekil 5.6 ve Çizelge 5.1’ de verilmiştir.



Şekil.5.6 : G1, G2, G3, G4 nolu kaplamalar ile boyanmış plakaların su ile yaptığı temas açısı görüntüleri.

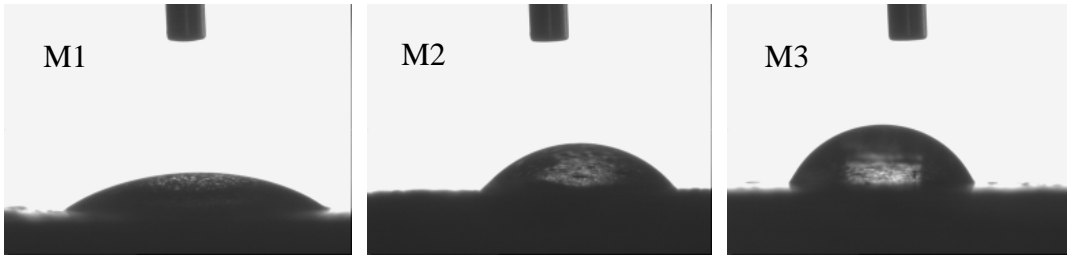
Çizelge 5.1 : G1, G2, G3, G4 ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı değerleri.

Numune	Tekrar Sayısı	Kontakt Açısı (θ) [°]	Serbest Yüzey Enerjisi (mN/m)
G-1	1	76,1	7,31
	2	75,8	7,26
	3	75,8	7,27
	4	84,3	8,81
	5	84,2	8,79
	6	84,1	8,79
	7	78,3	7,24
	8	78,1	7,21
	9	78,1	7,23
	10	78,2	7,29
	Ortalama	80,2±3,7	7,95±0,76
G-2	1	78,7	11,25
	2	78,2	11,1
	3	67,8	7,23
	4	68,4	7,36
	5	69,3	7,67
	6	68,5	7,23
	7	68,9	7,82
	8	69,4	7,66
	9	68,6	7,34
	10	68,6	7,34
	Ortalama	71,5±4,81	8,65±1,63
G-3	1	82,5	14,14
	2	81,4	13,91
	3	73,7	8,77
	4	73,4	8,69
	5	81,4	8,33
	6	81,2	8,42
	7	81,3	8,48
	8	80,6	8,31
	9	80,5	8,31
	10	80	8,21
	Ortalama	78,7±3,80	10,36±2,63
G-4	1	68,2	4,29
	2	68,3	4,33
	3	72,3	8,64
	4	71,7	8,57
	5	69,1	10,2
	6	68,8	10,12
	7	69,3	10,33
	8	68,8	10,13
	9	69,1	10,22
	10	68,8	10,16
	Ortalama	69,8±1,64	7,72±2,52

Dört farklı kaplama numunesi birbiriyle kıyaslandığında G1 kaplaması daha hidrofobtur. G1 numunesinin polimerizasyonu ve kürleşmesinin yanında kullanılan pigmentteki metal partikülleri daha iyi dağılmıştır. Yüzeyde pürüzlülük diğerlerine göre daha azdır. Şekil 5.6' de gösterildiği üzere, yüzeye bırakılan standart su damlasının diğer numunelere göre daha az yayılması bu nedendir.

5.1.2.2 Memo Silan Nanokompozit Kaplamaların Temas Açıları

Üç farklı kaplama numunesi birbiriyle kıyaslandığında M3 kaplamasının daha hidrofob özellikte olduğu görülmektedir. M1 numunesinin polimerizasyonu ve kürleşmesinin yanında kullanılan pigmentteki metal partiküllerinin daha iyi dağılmıştır. Yüzeyde pürüzlülük diğerlerine göre daha azdır. Şekil 5.7' de gösterildiği üzere, yüzeye bırakılan standart su damlasının diğer numunelere göre daha az yayılması bu nedendendir. Nanokompozit plaka yüzeyi için elde edilen farklı temas açıları değerleri Çizelge 5.2' de verilmiştir.



Şekil.5.7 : M1, M2, M3 nolu kaplamalar ile boyanmış plakaların su ile yaptığı temas açı görüntüleri.

Çizelge 5.2 : M1, M2, M3 ile kaplanmış yüzeylerin temas açısı değerleri.

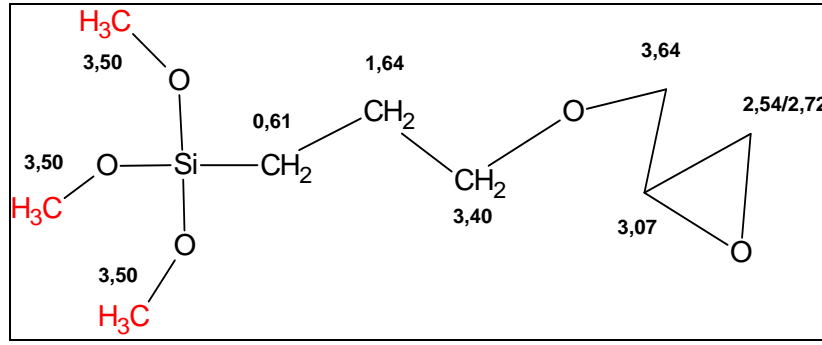
Numune	Tekrar Sayısı	Kontakt Açısı (θ) [°]	Serbest Yüzey Enerjisi (mN/m)
M-1	1	44,6	9,4
	2	43,6	9,15
	3	42,6	8,93
	4	42,6	9,23
	5	34,1	12,48
	6	33,3	12,39
	7	33,1	12,31
	8	36,4	11,74
	9	34,5	11,74
	10	32,6	11,28
	Ortalama	37,0±4,75	10,98±1,38
M-2	1	52,6	8,39
	2	50,6	8,12
	3	49,2	8,07
	4	55,1	8,94
	5	54,6	8,82
	6	54,2	8,65
	7	53,9	8,59
	8	70,3	8,36
	9	68,9	8,12
	10	68,4	8,11
	Ortalama	57,8±8,09	8,36±0,29

Numune	Tekrar Sayısı	Kontakt Açısı (θ) [°]	Serbest Yüzey Enerjisi (mN/m)
M-3	1	43,5	9,29
	2	42,6	9,02
	3	42,2	9,24
	4	41,8	9,25
	5	58,6	10,74
	6	56,2	10,31
	7	55,6	10,36
	8	74,3	10,11
	9	73,7	10,13
	10	73,9	10,34
	Ortalama	57,9±13,02	7,95±0,76

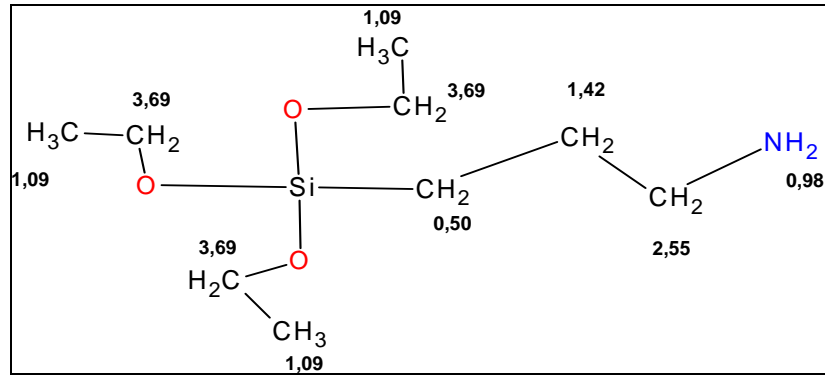
5.1.3 Nanokompozit Kaplamaların ¹H NMR Analizleri

5.1.3.1 Glymo Silan Nanokompozit Kaplamaların ¹H NMR Analizleri

Şekil 5.8 ve 5.9' da Glymo ve Ameo' nun hidrojen atomlarının kimyasal kayma (tetrametilsilan standardına karşı) değerleri belirtilmiştir. Glymo' nun hidrolizinin altıncı saati sonunda yapılan analizde, 2,54 veya 2,72' deki epoksi halkası hidroliz ile kısmen açılmış olur. Ardından bu pikler Ameo ilavesi sonrası polimerizasyonun gerçekleşmesiyle birlikte gittikçe azalarak etilen oksit türü yapıya dönüşmektedir.

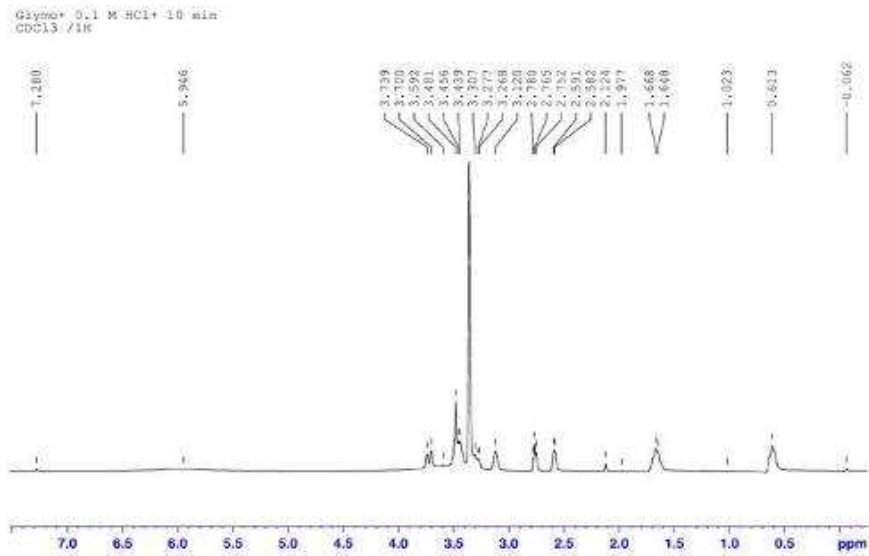


Şekil 5.8 : Glymo' nun Kimyasal Kayma Değerleri.



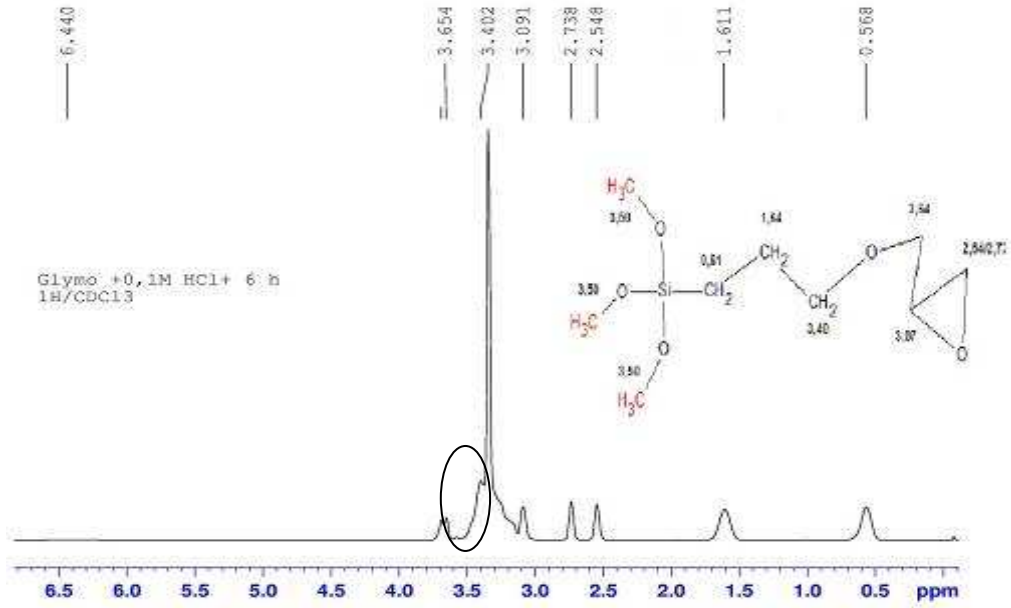
Şekil 5.9: Amino Glymo' nun Kimyasal Kayma Değerleri.

Ortama HCl kataliz edici olarak ilave edildiğinden su bazlı ve çevreye duyarlı nanokompozit sentezi için başlangıç maddelerinin 1 H analizindeki pik yerleri ve şiddetleri oldukça karmaşık bir hal alır.



Şekil 5.10 : Glymo' nun 0,1 M HCl ile 10 dakika hidrolizi sonrası NMR analizi.

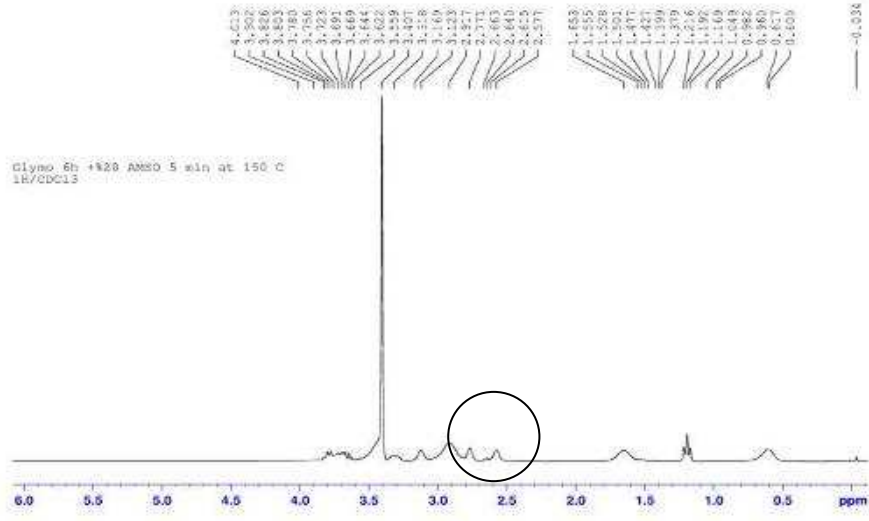
Glymo' nun hidrolizinin altıncı saati sonunda yapılan analizde, alkoksit grupları neredeyse tamamen hidroksi grubuna dönüşmüş olur. Ardından bu pikler Ameo ilavesi sonrası polimerizasyonun gerçekleşmesi ile birlikte gittikçe azalarak etilen oksit türü yapıya dönüşmektedir (Şekil 5.11).



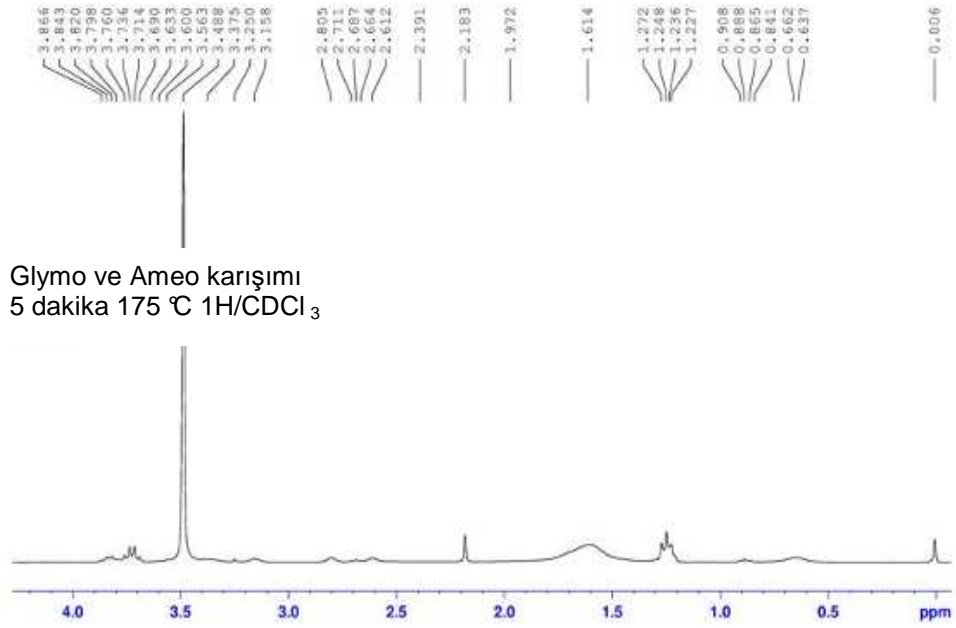
Şekil 5.11 : Glymo' nun 0,1 M HCl ile altı saat hidrolizi sonrası NMR analizi.

Altı saatlik hidroliz sonrası alınan 1H NMR bize göstermektedir ki, 3,51 kimyasal kayma değerine sahip olan alkoksi gruplarının pikleri gerçekleşen reaksiyonlar sonrası ortadan kaybolmuştur. Bu da bize daha önce FT-IR analizi ile göstermiş olduğumuz alkoksi yapısının hidroksi yapısına dönüştürülmesi prosesini doğrulamış olmaktadır.

Kullanılan sentez yöntemine göre polimerizasyon için izlenmesi gereken en önemli pikler epoksi halkasına ait olan hidrojen pikleri ve dolayısı ile polimerleşme sonrası oluşan etilen oksit örgüsünün pikleridir. Buna göre, epoksi halkasına ait olan 2,54 veya 2,72' deki kimyasal kayma değerli epoksi halkasının polimerizasyonu sonrası azalmalıdır.



Şekil 5.12 : Glymo' ya Ameo ilavesi iki dakika sonrası NMR analizi.



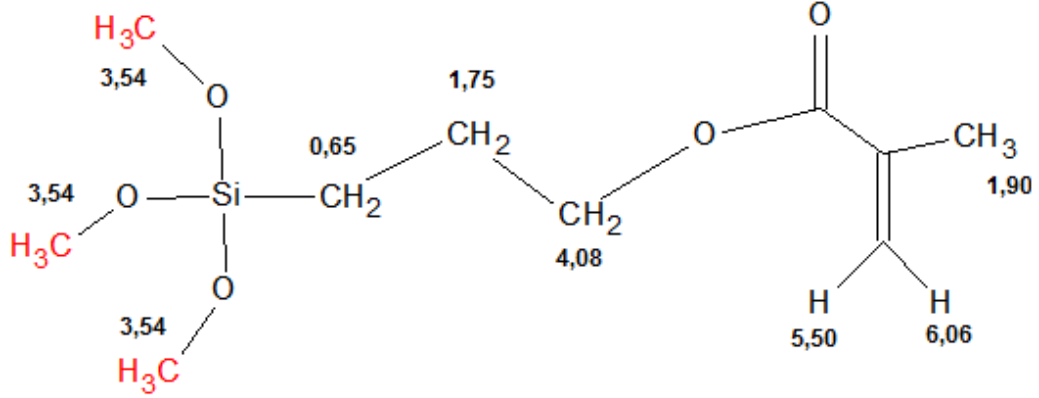
Glymo ve Ameo karışımı
5 dakika 175 °C 1H/CDC₃

Şekil 5.13 : Glymo' ya Ameo ilavesi beş dakika sonrası NMR analizi.

Şekil 5.12 ve 5.13' den görüleceği üzere epoksi halkasına ait olan kimyasal kayma değerleri gittikçe azalarak polimerleşmenin önerildiği üzere gerçekleştirildiği yönünde bilgi vermektedir. Dolayısı ile NMR analizi hibrit nanokompozit yapının önerilen kimyasal yapısını desteklemektedir.

5.1.3.2 Memo Silan Nanokompozit Kaplamaların ¹H NMR Analizleri

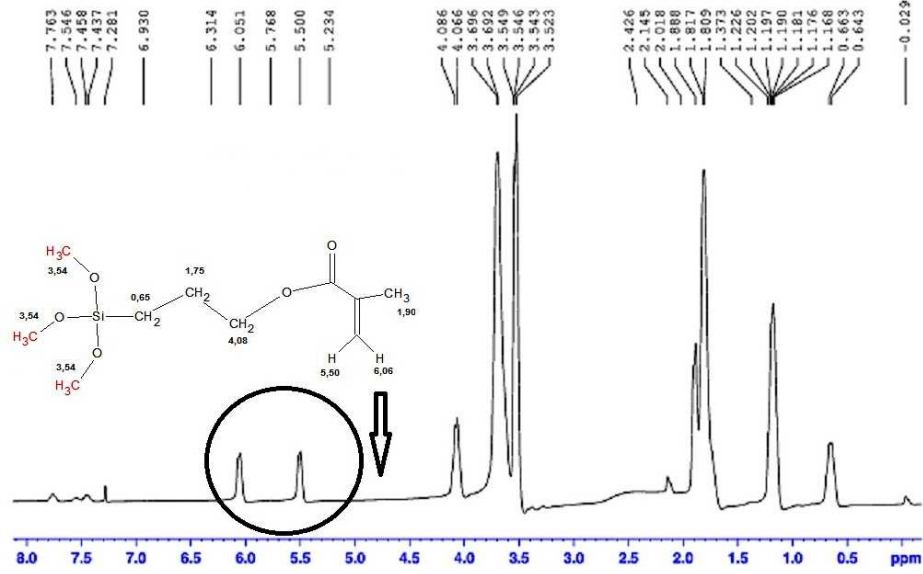
UV kürleşme ile polimerleşen bu hibrit yapı da daha önce belirtildiği gibi su ve saflık açısından incelendikten sonra gerekli olan polimerizasyon incelenmiştir. Teorikel olarak akrilik grubunun çifte bağlarına ait kimyasal kayma değerlerinin giderek zamanla azalması gerekmektedir. Bu bizim radikal başlatıcı kullanarak gerçekleştirdiğimiz radikalik polimerizasyonun bir saptanma metodu olacaktır.



Şekil 5.14 : Memo' nun ¹H kimyasal kayma değerleri.

Kimyasal kayma değerlerinden de görüleceği üzere akrilat grubunun karakteristik pikleri 5,50 ve 6,06 kimyasal kayma değerleridir. UV kürleşmesi sonucu bu piklerin şiddeti azalacaktır ve buna ilaveten 1,80-1,90 arası pikler CH₂-CH₂-CH₂- zincirinin oluşumundan dolayı fazlalaşır ve akrilat grubu kürleşir. Şekil 5.14' de bu polimerizasyonun ilk anlardaki kimyasal kaymalarına ait bir NMR spektrumu görülmektedir. En başta görüldüğü üzere 1-2 kimyasal kayma değerine sahip olan pikler gittikçe bir araya gelerek polimerleşen karbon zincirini temsil eder. 5-6 kimyasal kayma değerine sahip akrilat grubu da zamanla azalarak yok olacaktır (Şekil 5.15).

Sonuç olarak, NMR spektrumları incelendiğinde inorganik-organik hibrit yapılar için önerilmekte olan polimerizasyon mekanizması ¹H NMR analizi ile desteklenmektedir. Su moleküllerinin ve hidroliz-kondenzasyon sonrası ortaya çıkan alkol moleküllerinin dikkate alınması ile final malzemeye ait yapının kimyasal karakterizasyonu şekilsel olarak da belirtildiği üzere gerçekleşmektedir.



Şekil 5.15 : Memo' nun UV ışığı altında beş dakika sonrası NMR analizi.

5.1.4 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

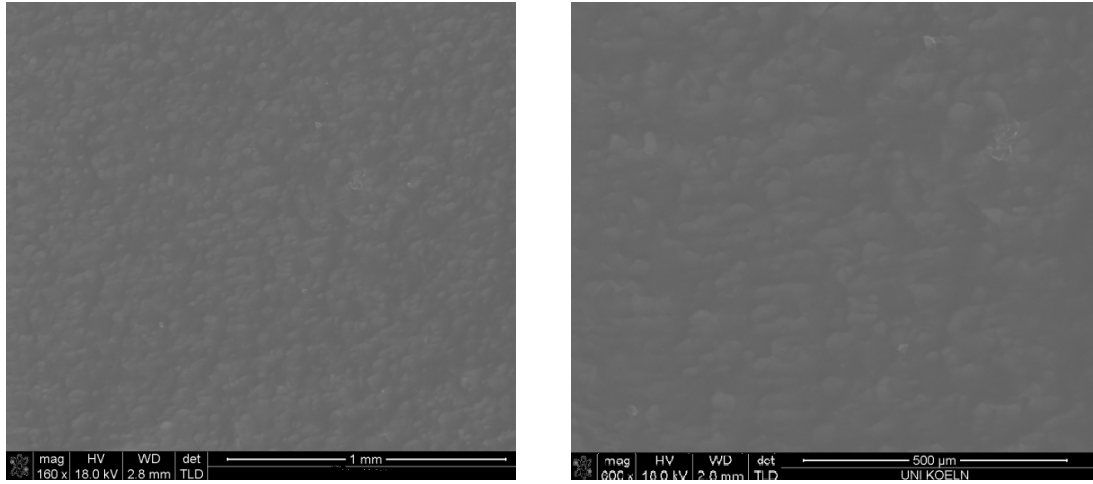
Taramalı elektron mikroskop analizi, malzemelerin yüksek enerjili elektronların ışınları ile taranarak elde edilen bilginin kaydedilmesi ile oluşur. Malzemeyi oluşturan atomlar ile elektronlar etkileşerek malzemenin yüzey topografisi, kompozisyonu veya elektriksel iletkenliği gibi bilgiler elde edilir. Büyütme oranları 10 kere büyütmeden 500,000 kez büyütme kadar değişebilir. Hazırlanan malzemelerin tamamı ölçüm alınacak olan SEM odasına hazır hale gelmelidir. Genellikle maddeyi hareket etmektan koruyan yapışkan bir yüzey üzerine yerleştirilirler.

Burada elde edilen fotoğraflar alüminyum yüzey üzerinde direkt olarak alınmıştır. Sprey kaplanmış ve kurluşmuş alüminyum plakalar 2x2 cm boyutlarında kesilerek SEM odasına yerleştirilmiş ve ilave bir işlem gerçekleştirilmeden malzemelere dikey olarak bakılarak fotoğraflar sağlanmıştır. SEM analizli burada aşağıdaki durumlar dikkate alınarak incelenecektir.

- 1) Yüzey topografisi ve morfolojisi
- 2) Yüzeyin düz olması veya kaba olması (roughness)
- 3) Nanopartiküllerin sistem içerisinde dağılması
- 4) Kurlenme sonrası yüzeylerin su ile gösterebilecekleri kontak açıları
- 5) Büyütme oranına bağlı olarak hibrit sistemin detaylı analizi
- 6) Birleştirilmiş ve karşılaştırmalı analiz

5.1.4.1 Glymo Sistemleri İçin SEM Analizi

G1 Sistemi

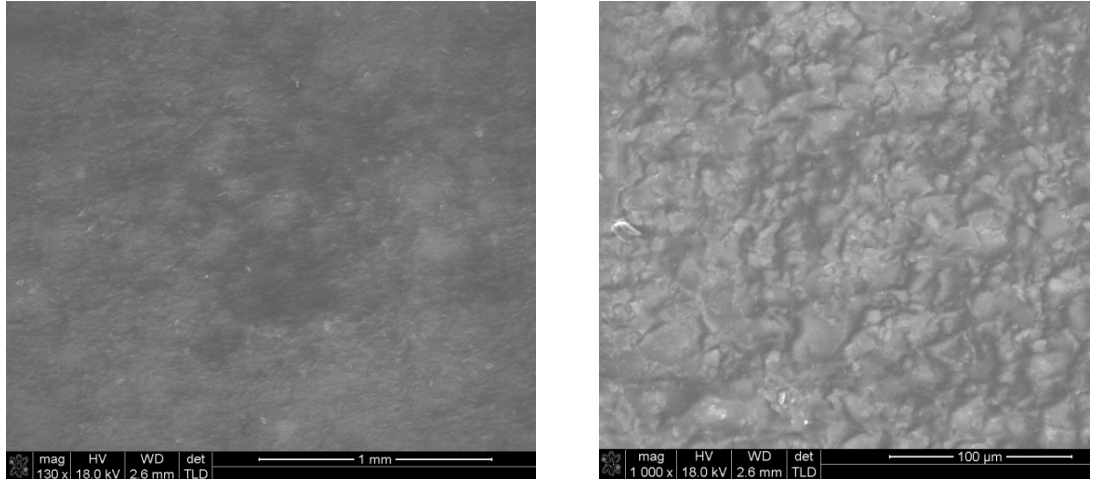


Şekil 5.16 : G1 için SEM görüntüsü (Büyütme solda X160, sağda X600).

G1 sistemi oluşturulurken Aquamet CP-BG/3400/60 (Schlenk) pigmenti silan içerisinde disperse edilerek amin ile polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Genel olarak Glymo-Ameo sisteminde değişen girdi sadece eklenen farklı pigmentler olduğu için yüzey karakteristikleri, örtücülük, tutunma, yüzey açısı, dispersiyon özellikleri, yüzeydeki kabalık (roughness) veya düzlük bu pigmentlerden kaynaklanan bir değişiklik olacaktır. G1 sistemi incelendiğinde iki tane farklı büyütme kullanılarak elde edilen taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafları bize elde edilen hibrit sistem ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Şekil 5.16' da ilk fotoğraftaki 160 kez büyütme sonrası alüminyum pigmentinin hazırlanan karışım içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olduğu çok açık görülmektedir. Pigmentler polimer karışım içerisinde belli olmaktadır ve yüzeyin topografisi çok açık bir şekilde gözlenmektedir. Büyütme oranı 600 kez yapıldığında, daha önceki fotoğrafta görülen alüminyum pigmentlerini şekilsel olarak görebilecek ve boyutlarını ölçebilecek bir duruma ulaşırız. Yüzeydeki kabarıklığın (roughness) alüminyum pigmentinin dağılımından dolayı oluşturduğu inişli çıkışlı tepeler dolayısı ile olduğu açıktır. Yüzey açısı analizleri ile birleştirildiğinde bu yüzeyin diğer üç aynı karışıma oranla en hidrofobik olandır. Dolayısı ile diğer pigmentlere kıyasla G1 sisteminde kullanılan Aquamet CP-BG/3400/60 (Schlenk) pigmenti, tüm parametreler aynı varsayıldığında en hidrofobik etkiyi yapan pigmenttir. Bu etki nedeni ile yüzeyin enerjisi diğer kaplamalara oranla daha düşüktür. Bu durum kaplamaların dışarıdan gelecek olan

çözgen, kirlenme, çizilme gibi etkilere karşı daha dayanıklı olacağını göstermektedir.

G2 Sistemi

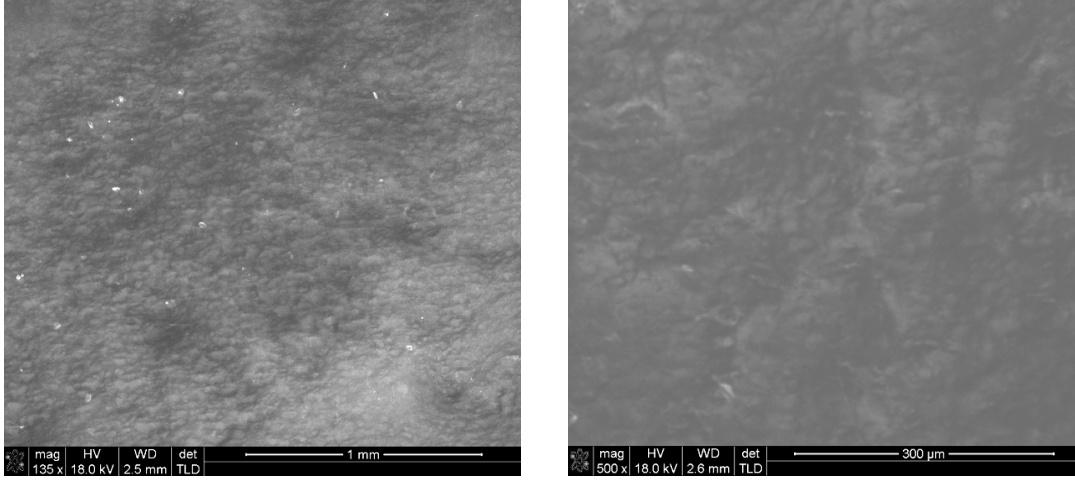


Şekil 5.17 : G2 için SEM görüntüsü (Büyütme solda X130, sağda X1000).

G2 sisteminde kullanılan pigment Aquamet CP-BG/2600/60 (Schlenk) pigmentidir. İlk SEM fotoğrafında büyütme oranı X130 olarak belirlenmiştir. Bu fotoğrafa bakıldığında yüzeyin genel topografik özelliği belirlenir. Genelde pigmentlerin hazırlanan polimer karışım içerisinde dağılımı oldukça homojen bir şekilde gerçekleşmiştir ve partiküllerin yoğunlaşmış aglomerasyon (bir araya gelme) gösterdiği bir durum gözlenmemektedir. G2 sistemi içerisinde disperse edilen pigmentin G1 sistemi için kullanılan pigmentlere oranla oldukça küçük bir boyutta olduğu dolayısıyla yüzeydeki girinti ve çıkıntıların daha da küçüldüğü görülmektedir. Yüzeydeki kabalık (roughness) kesinlikle G1 sistemine göre daha azdır. İkinci fotoğraftaki büyütme oranı X1000 olarak belirlenmiştir ve partiküllerin polimer içerisindeki dağılım davranışı daha iyi gözlenebilmektedir. Yüzeyin su ile yaptığı temas açıları dikkate alındığında G2 sistemi 71 değerine sahiptir ve bu G1 sisteminin temas açısından daha düşük bir değerdir. Bu durum bize elde edilen yüzey enerjisinin G1 sistemine göre daha yüksek olduğunu ve dolayısıyla dışarıdan gelen çözgen, korozyon gibi etkilere G2 sistemini G1'e kıyasla daha çok etkileneceğini göstermektedir. Genel bir sonuç çıkarmak gerekirse hazırlanan G1 ve G2 sistemleri arasındaki tek fark pigmentler olduğundan daha küçük boyutlu pigmentlerin daha düz yüzeyler oluşturacağı ve yüzey enerjilerinin daha yüksek olacağı sonucu çıkarılabilir. G2 sisteminin, buradaki SEM fotoğraflarından da

görüldüğü üzere pigmentlerin dağılmasında oldukça iyi bir sonuç verdiği görülmektedir.

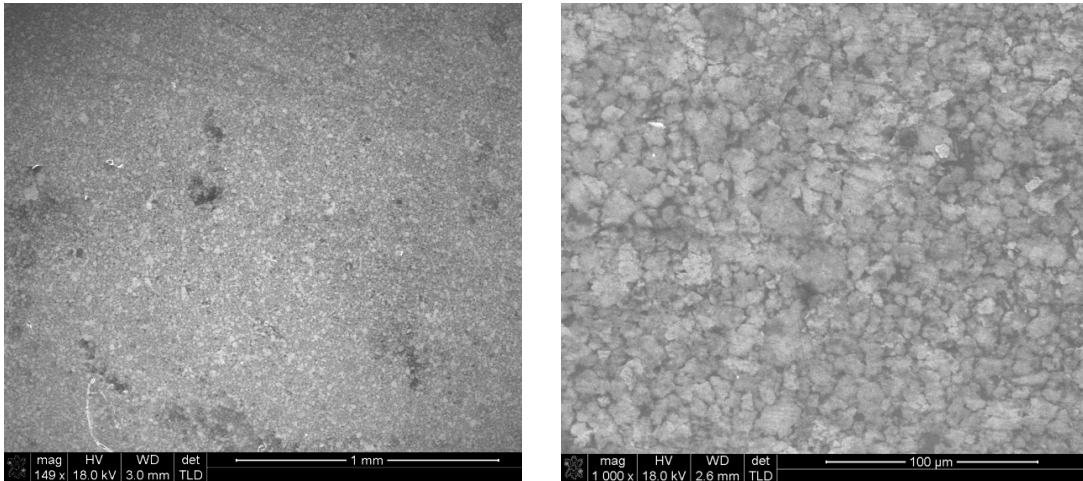
G3 Sistemi



Şekil 5.18 : G3 için SEM görüntüsü (Büyütme solda X135, sağda X500).

G3 sistemi için kullanılan pigment Aluminium Paste IL Hydrolan 501 (Eckart) pigmentidir ve bu pigment G1 ve G2 sistemine kıyasla farklı özellikler gösterir. SEM fotoğraflarının ilkindeki büyütme oranı X135' dir ve bu fotoğraf bize yüzeyin genel topografik özelliklerini gösterir. Partiküller daha önceki sistemlerde olduğu gibi homojen bir şekilde dağılmışlardır fakat parçacık büyüklüğünün G2 sistemine oranla biraz büyük olduğu görülmektedir. Homojenize edilmiş olan kaplama sistemi partiküllerin dağılımının sorunsuz olduğunu belirtmektedir. Büyütme oranı 500' e çıkarıldığında partiküllerin dağılımı ve polimerleşme sonrası ortaya çıkan daha iyi gözlenmektedir. Partiküllerin genel görünümü hepsinin aynı şekilde büyüklüğe sahip olmadığı ve bir takım yarılmalara gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum polimerleşme sonrası polimer hacmindeki ani küçülme sonucu da meydana gelmiş olabilir. Yüzey açısı kontrol edildiğinde beklendiği üzere açının G1 ve G2 arasında bir değer olan 78 olduğu görünmektedir. Bu da bize büyük yapılı pigmentlerin büyük yüzey açıları oluşturduğu teorisini destekleyen bir bilgi sunmaktadır. Dolayısı ile çözgen dayanımı, korozyona dayanıklılık G2 den daha iyi olabilir diye düşünebilir. Çünkü yüzey enerjisi G2 sistemine göre daha düşüktür. Yüzeyin kabalık oranı (roughness) G1 sistemi ile aynı görünmesine rağmen daha lokal bölgelere gidildiğinde aynı homojenizasyon göze çarpmamaktadır. Bu da bize pigment sisteminin hibrit yapıya olan etkilerini anlamada başka bir kolaylık sağlamaktadır.

G4 Sistemi



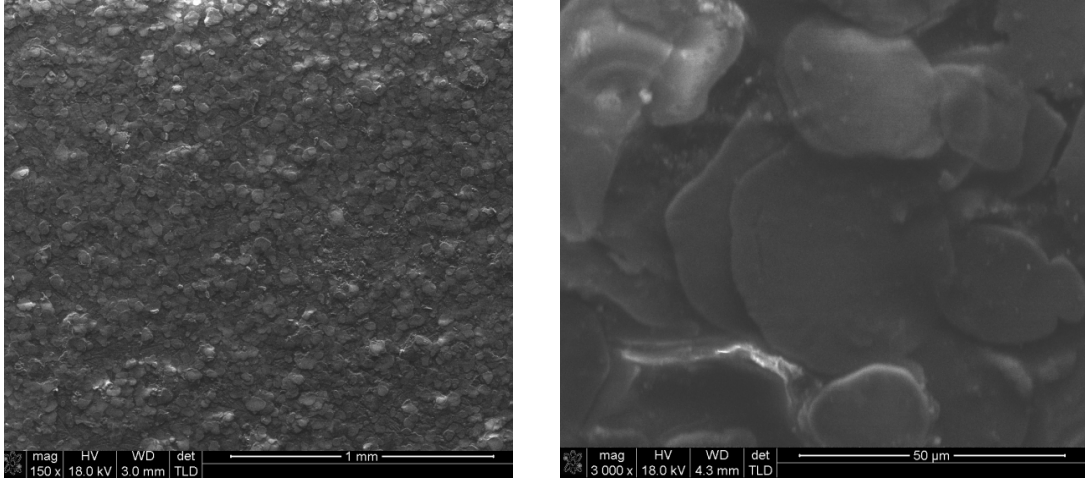
Şekil 5.19 : G4 için SEM görüntüsü (Büyütme solda X150, sağda X1000).

G4 sistemi Bronze Paste 304 (Eckart) pigmentini kullanmaktadır. Ancak bu sistemin SEM fotoğraflarına göz atıldığında bariz bir farklılık gözlenmektedir. Birincisi burada kullanılmakta olan pigmentlerin açık ve seçik bir biçimde ama polimer karışımından bağımsız olarak gözlenmesi bir polimer partikül sorunu bulunduğunu göstermektedir. Hibrit polimer ile nanopartiküllerin etkileşimi çok iyi gözükmemektedir. Partiküller polimer yapıya tutunma olmaksızın ya da tutunma derecesi çok düşük bir şekilde olacak şekilde film oluşturmuşlardır. Daha önceki G sistemlerinde görülen hibrit polimerin varlığı neredeyse belirsizdir. Dolayısı ile yüzey topografisi sadece nanopartiküllerin olduğu fakat birbirlerine bağlanmayan bu partiküllerin polimer içinde iyi bir şekilde dağılmadığı sonucunu göstermektedir. SEM fotoğrafı büyütme oranı 1000'e çıkarıldığında elde edilen sistemdeki sorun daha da açık bir şekilde ortaya çıkar. Kaplama sadece partiküllerin bir arda aglomerasyonu ile meydana gelmiştir. Aralarda çok büyük boşluklar bulunmaktadır ve de bu sonuç doğal olarak bir su damlası eklendiğinde yüzeyin boşluklarına dolan bu suyun yüzey ile verdiği temas açısının G sistemleri arasında en küçük değer olan 69 olmasına neden olmuştur. Yüzey enerjisi en yüksek olan kaplamadır.

5.1.4.2 Memo Sistemleri İçin SEM Analizi

G sistemlerinde kullanılan polimerizasyon ile Memo sistemlerinde kullanılan polimerizasyon yöntemi farklıdır. G sistemlerinde basitçe epoksi-amin polimerleşmesi gerçekleşirken, Memo sistemlerinde radikalik çifte bağ polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Kullanılan M1 sisteminde Aquamet CP-BG/3400/60 (Schlenk) pigmenti disperse edilerek radikalik polimerizasyon ile yüzeye uygulanmıştır.

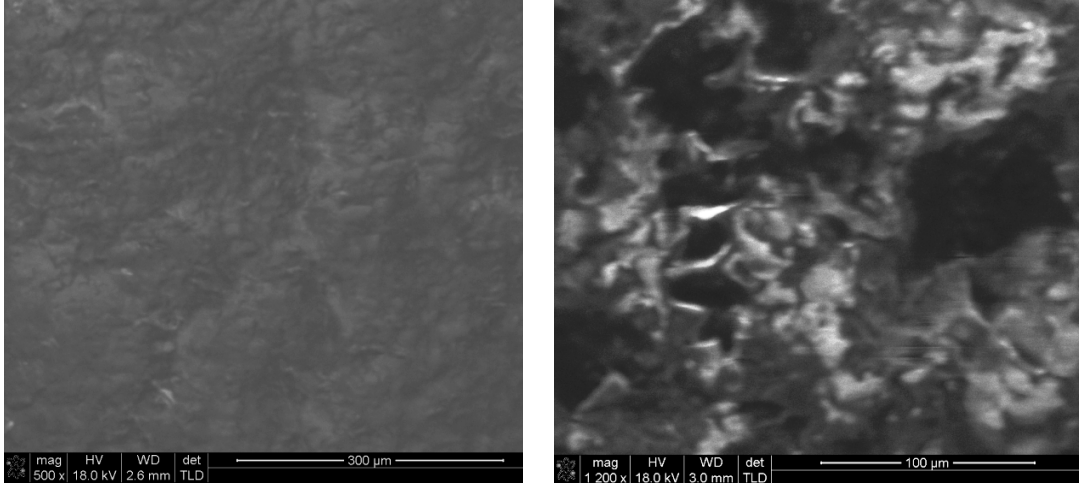
M1 Sistemi



Şekil 5.20 : M1 için SEM görüntüsü (Büyütme solda X150, sağda X3000).

Elde edilen SEM fotoğraflarına göre değerlendirme yapıldığında X150 büyütme (sol) göz önüne alınırsa partiküllerin polimer içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve yüzeyin morfolojik özellikleri gözlenebilir. Partiküllerin tabak halindeki yapısı ise X3000 büyütme sonrasında büyüklükleri ölçülecek derecede açıktır. Birbirleri üzerinde yığın olarak yerleşen ve polimer içerisinde dağılan bu partiküller yüzeye oldukça hidrofilik bir özellik verir. 37 derecelik temas açısı tüm kaplamalar içerisindeki en düşük temas açısıdır. Bu da sisteme en yüksek yüzey enerjisi ve en yüksek kararsızlığı verir. Yine de bu temas açısı dekoratif amaçlar için uygun olabilir. Nanopartiküllerin polimer içerisindeki dağılımları ilk fotoğraftan açık bir şekilde görülmekle birlikte yüzeyin kabalığı (roughness) çok yüksek boyutlarda değildir. Bu da daha sonra elde edilen X3000 fotoğrafında görüldüğü gibi partiküllerin dikey değil yatay olarak polimer içerisinde yığılmaları sonucunda gerçekleşmiştir. Aksi durum yüzey topografisinde büyük oranda inişli çıkışlı görüntüler sağlayabilecektir.

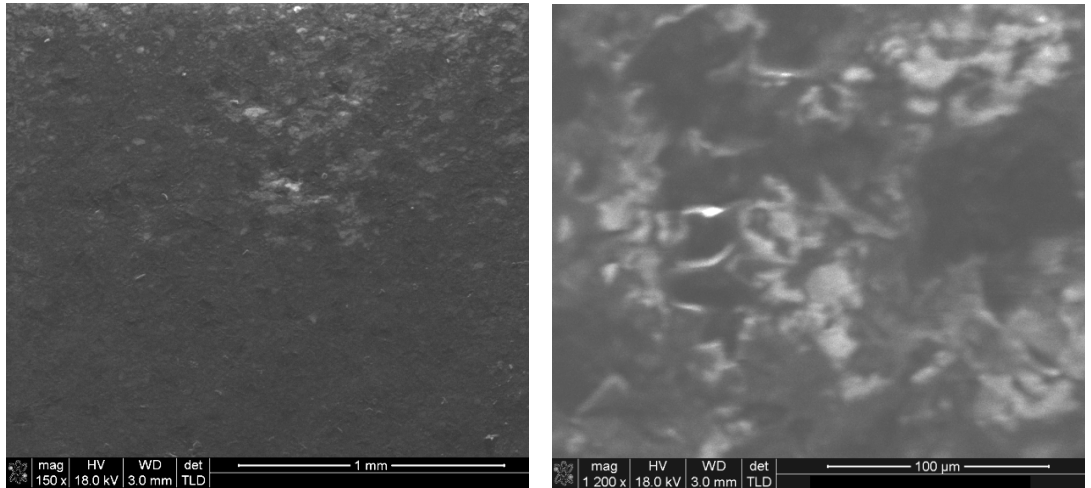
M2 Sistemi



Şekil 5.21 : M2 için SEM görüntüsü (Büyütme solda X500, sağda X1200).

M2 sistemi için X500 SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin kabalığı büyük bir değerde gözükmez ve pigmentin polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olduğu görülür. Pigmentin dağılımı polimer içerisinde büyük oranda aglomerasyon olmasından dolayı net olarak gözlenemez ve polimerin partiküller arasındaki dağılımı kaplanmış yüzeyin final morfolojisini belirler. Yüzeyin su ile temas açısı 57 derecedir ve genel olarak değerlendirildiğinde Memo polimerinin yapısının hidrofilik olduğu söylenebilir.

M3 Sistemi



Şekil 5.22 : M3 (Büyütme solda X150, sağda X1200).

M3 sistemi içerisinde Aluminium Paste IL Hydrolan 501 (Eckart) pigmenti disperse edilmiştir. X150 SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin kabalığı büyük bir değerde gözükmez ve pigmentin polimer içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olduğu

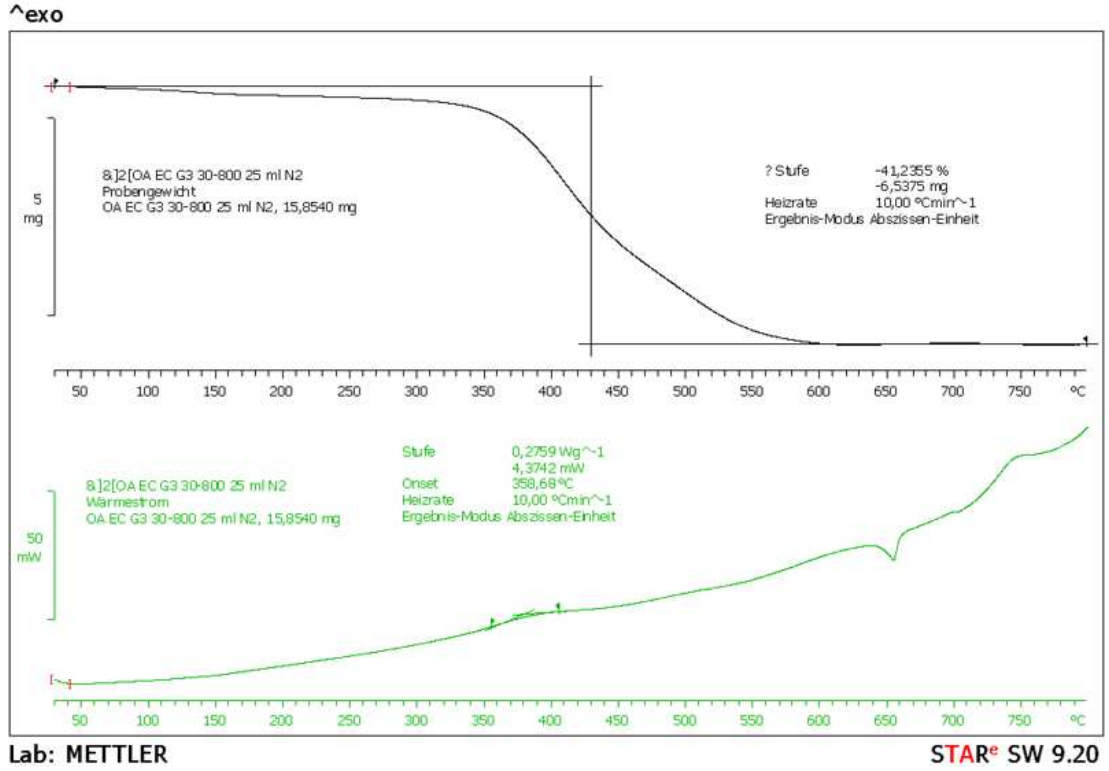
görülür. Pigmentin dağılımı polimer içerisinde büyük oranda aglomerasyon olmasından dolayı net olarak gözlenemez ve polimerin partiküller arasındaki dağılımı kaplanmış yüzeyin final morfolojisini belirler. Yüzeyin su ile temas açısı 58 derecedir ve genel olarak değerlendirildiğinde Memo polimerinin yapısının hidrofilik olduğu söylenebilir. Burada pigmentin önemi ortaya çıkmaktadır. Bir önceki M1 hibrit kompozisyonunun su ile temas açısı oldukça küçük bir değer iken buradaki uygulama sonrası ortaya çıkan açı değeri sadece ve sadece pigmentin etkisi nedeniyle farklılaşmıştır. Yüzeyin kabalığı pigmente bağlı olarak çok büyük bir değerde görülmez ancak çifte bağın polimerizasyonu sonrası polimerin toplam hacmindeki azalma pigment etkisi ile birleşince yer yer çatlaklar gözlenmektedir. Yüzey enerjisi önceki M1 uygulamasına göre daha düşüktür ve ona göre daha iyi bir polimer partikül dağılımı oluştuğu söylenebilir.

5.1.5 Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

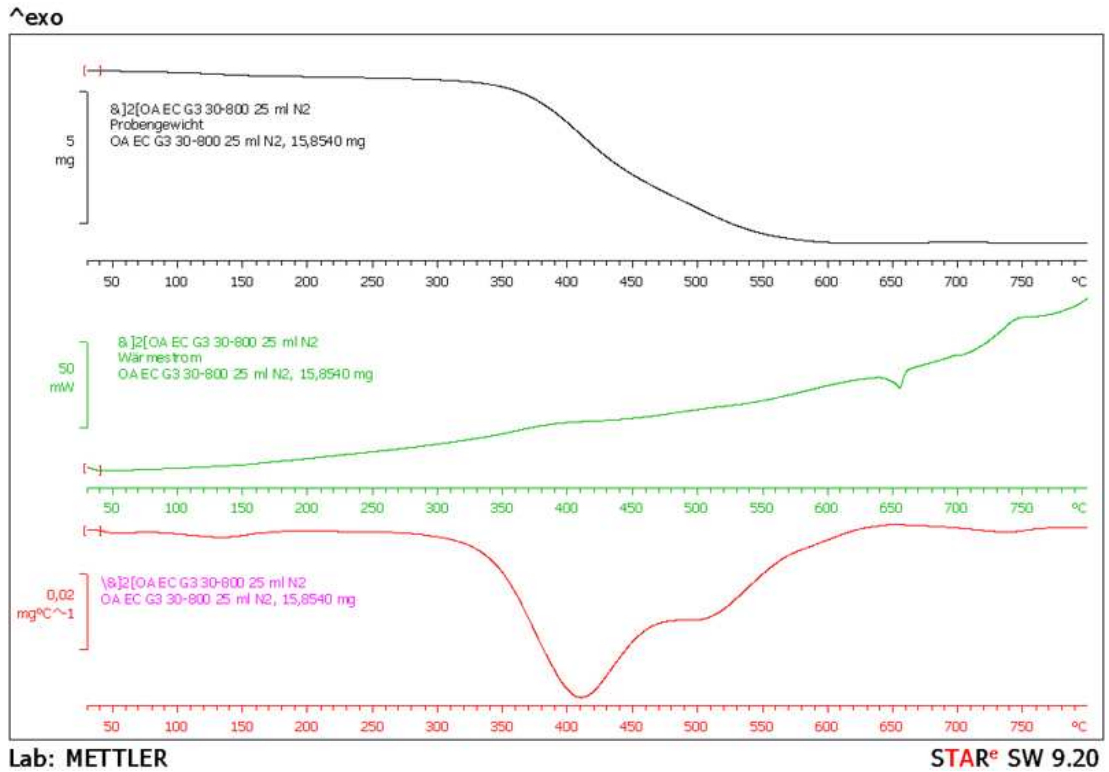
Glymo ve Memo silan yapıların termogravimetrik analizleri ile malzemenin bozunma eğrileri, sıcaklığa karşı dayanımları, madde kayıpları incelenmiştir. Sıcaklığa karşı izlenen madde kayıpları Çizelge 5.3' de verilmiştir.

5.1.5.1 Glymo Silan Nanokompozit Yapıların TG-DTA' leri

Glymo ile yola çıkılarak elde edilen dört farklı kaplamaya uygulanan termogravimetrik analizlerde gözlenen ortak sonuç, yapıların iki farklı basamakta bozunduğudur. Madde kayıpları birbirine çok yakındır. Aralarındaki küçük değer farkları, yapıların kullanılan pigmentler hariç birbirinin benzeri olduğundandır. Şekil 5.23' de TG analiz grafiğinden görüleceği üzere maddenin toplam ağırlığının %41,2355' lik kısmı sıcaklığın etkisiyle uzaklaşmıştır. Malzemenin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Sıcaklık skalasından takip edilerek sırası ile 30-140°C' ye kadar madde üzerindeki adsorbe olmuş uçucu bileşikler (solvent, su gibi) veya kolay buharlaşan maddeler uzaklaştırılır. 150-400°C sıcaklık aralığında organik maddeler uzaklaşır, bu organik malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak yandığı, uzaklaştığı aralıktır. 500-900°C arasında seramik türü malzemeler oluşmaya başlar, genellikle tüm organikler yandığı için camsı veya sıcaklığa dayanıklı seramikler maddeler meydana gelir, mesela metal oksit oluşumu gözlenir. Şekil 5.24' de ise G3 numunesinin TG-DTA grafikleri toplu olarak verilmiştir.



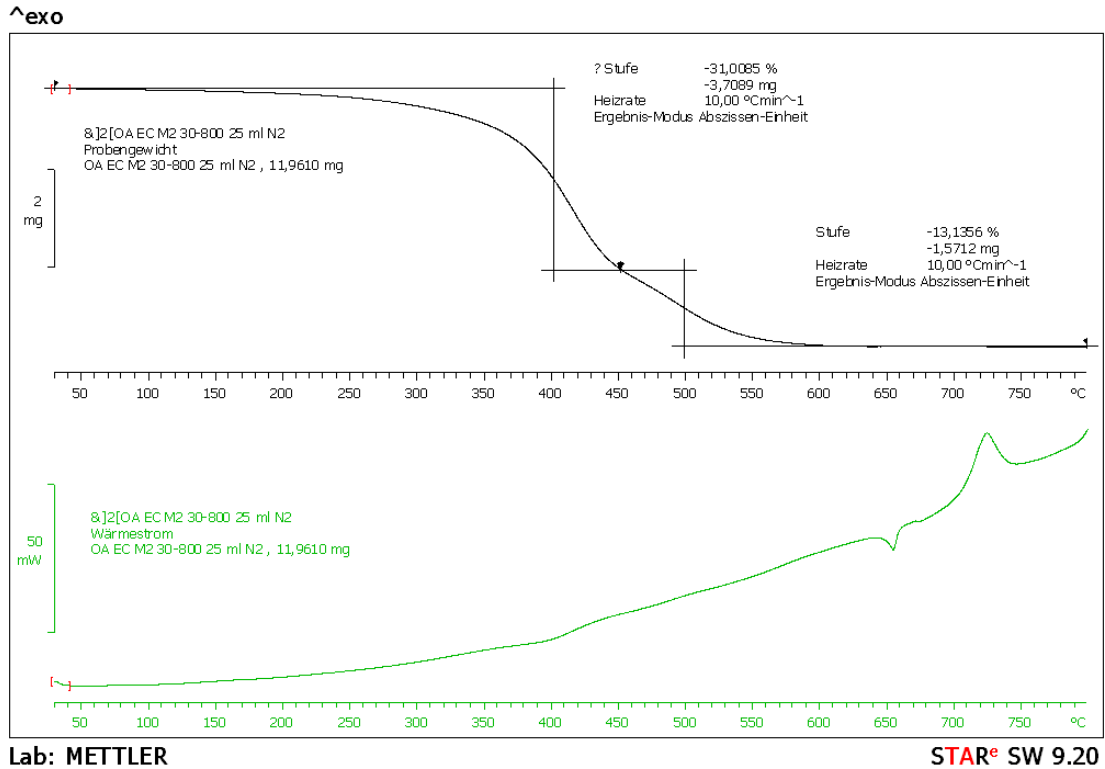
Şekil 5.23 : G3 için TG Analizi.



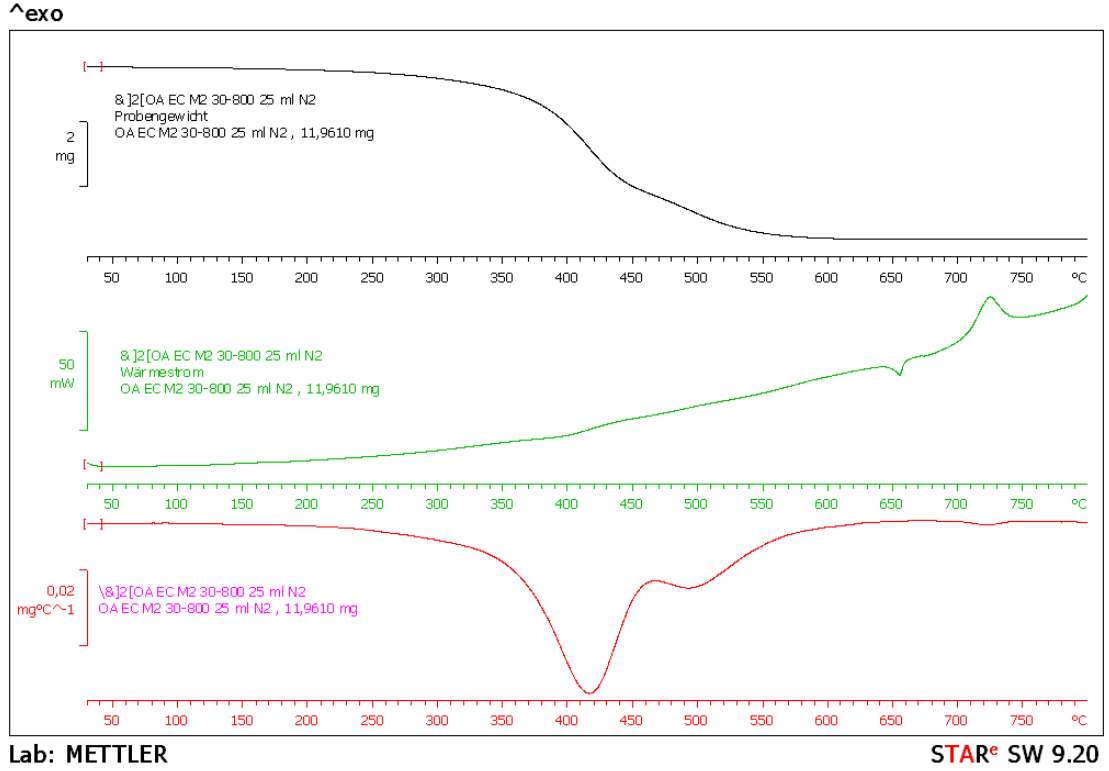
Şekil 5.24 : G3 için TG-DTA grafiği.

5.1.5.2 Memo Silan Nanokompozit Yapıların TG-DTA'leri

Memo ile yola çıkılarak elde edilen üç farklı kaplamaya uygulanan termogravimetrik analizlerde gözlenen ortak sonuç, yapıların iki farklı basamakta bozunduğudur. Şekil 25 ve 26' da M2 bileşiği incelenmiştir. Şekil 26' nın altında kırmızı grafikte M2' nin iki basamaklı bir bozunma gösterdiği görülmektedir. Bu kırmızı grafik TGA' nın birinci türevidir. Görüldüğü üzere 420°C' de birinci aşağı doğru kayış, 500°C civarında ikinci aşağı doğru kayış vardır. İkinci kayış daha zayıftır, çünkü madde kaybı daha azdır. Birinci bozunmada maddenin %31 i uzaklaşmış, dolayısı ile bu uzaklaşma M2 üzerinde adsorbe olmuş su, M2' de uçucu ve adsorbe olmuş diğer maddeler, organik grupların yanması nedeni ile olur. Bu birinci bozunma grafiğe göre 450°C' ye kadar sürer. 450°C' den sonra ikinci bozunma başlar. Bu basamakta; tam anlamı ile uzaklaşmamış organik gruplar tamamen uzaklaşır, kompozit yapı içinde alüminyum olduğu için alüminyum silikatlar uzaklaşır. Madde kaybı yaklaşık 600°C civarında biter ve sonra gözlenen bir ağırlık kaybı yoktur. Sonuç olarak; M2 için termal olarak bozunmanın tam anlamı ile başladığı 250°C' ye kadar dayanıklıdır.



Şekil 5.25 : M2 için TG Analizi.



Şekil 5.26 : M2 için TG-DTA grafiği.

Çizelge 5.3: Nanokompozit numunelerin ağırlık kayıpları.

Numune	% Madde Kaybı
G1	41,87
G2	42,69
G3	41,24
G4	47,87
M1	36,47
M2	44,14
M3	45,24

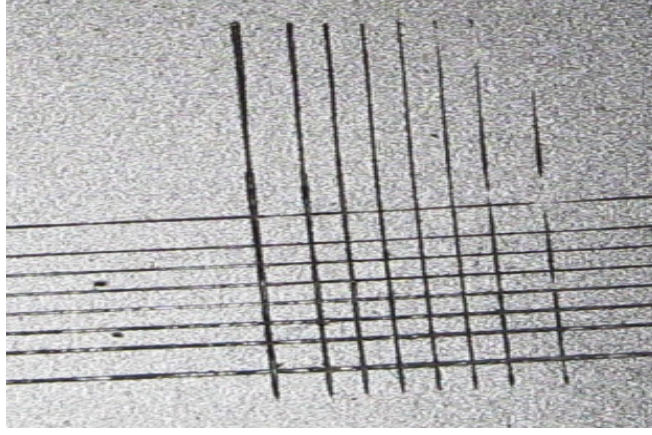
5.2 Nanokompozit Kaplamaların Fiziksel Karakterizasyonu

Fiziksel testler kapsamında tüm numunelere ortak testler uygulanmıştır ve sonuçları

Çizelge 5.4' de gösterilmiştir.

5.2.1 Cross-Cut Testi

Numune plakaların boyasının yapışması cross-cut testi ile değerlendirilmiştir. Tüm numunelerin yapışma sonucu GT=0' dır. Yüze %100 tutunma gözlenmiştir.



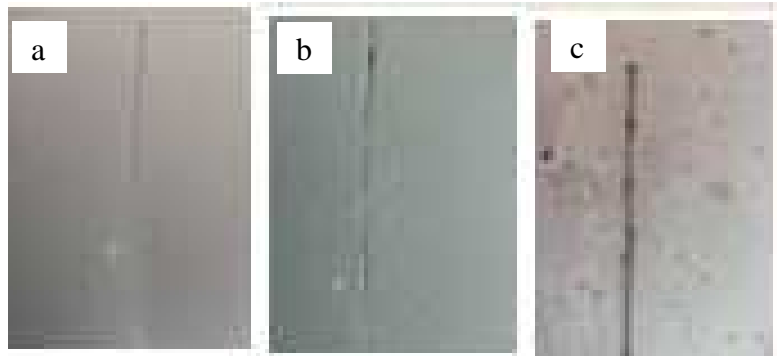
Şekil 5.27 : Cross-cut testi uygulanmış boyalı yüzeyin görüntüsü.

5.2.2 Kalem Sertliği Testi

Glymo kaplamaların kalem sertliği 6H seviyesindedir. Memo' nun ise 5H seviyesindedir. Glymo' nun Memo' ya göre kaleme karşı çizilme dayanım direnci bir birim daha iyidir.

5.2.3 Cass Testi

Testin öncesinde yüzeyine atılan üç mm.' lik çizginin etrafında oluşan korozyon, kaplamanın performansının bir göstergesidir (ASTM B368). Oluşturulan malzemeden 10 gün sonunda boyalı yüzeyde korozyon gözlenmemiştir.



Şekil 5.28 Kürleştirilmiş boyalı plakanın cass testi görüntüleri a) İlk gün sonunda b) Beşinci günün sonunda c) Onuncu günün sonunda.

5.2.4 Metil Etil Keton Testi

Numunelerin solvente karşı göstereceği direnç, MEK solvent direnci testi uygulaması ile değerlendirilmiştir. Metil etil keton ile ıslatılmış pamuk ile yapılan direnç testi, ortalama 500 tekrar sonunda yüzeyde deformasyona neden olmamıştır.

Çizelge 5.4 : Alüminyum levhalara uygulanan hibrit kaplamaların fiziksel ve mekaniksel karakterizasyonları.

Numune	Cross Cut (GT)	Kalem Sertliği	CASS Testi (İlerleme mm)	Kaplama Kalınlığı (μ)	Yapışma Testi	MEK
G-1	0	6H	0,5	26	Kayıp Yok	480
G-2	0	6H	0,5	24	Kayıp Yok	500
G-3	0	6H	0,8	28	Kayıp Yok	490
G-4	0	6H	1	32	Kayıp Yok	475
M-1	0	5H	1	33	Kayıp Yok	465
M-2	0	5H	1,2	31	Kayıp Yok	470
M-3	0	5H	1	32	Kayıp Yok	450

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Sentezlenen nanokompozit yapının ısısal dayanımının endüstriyel alanlarda uygulanabilir bir düzeyde olabileceği görülmektedir.
- Sağlık kuruluşları ve çevre örgütleri, uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlardan dolayı içerisinde organik yapıların bulunmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünlerini geliştirmeleri için kaplama endüstrisine büyük baskılar yapmaktadır. Mevcut talepler boya kaplama endüstrisinde yeni yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur ve bu çalışmanın ana hedeflerindedir.
- Su bazlı boya mantığında yapılan bu çalışma kapsamında, FT-IR spektrumu ile polimerizasyon basamakları incelenmiştir. Glymo için, 907 cm^{-1} ' de epoksi halkasının bozduğu pikin kaybolması ile görülmektedir (Şekil 5.1). Memo için, 1640 cm^{-1} ' de Memo' nun yapısında bulunan C=C çift bağının polimerizasyon sonucu kaybolmaktadır. Ayrıca 1720 cm^{-1} ' de karbonil grubunun şiddetinin azaldığı ve polimerizasyon sonucunda kaybolduğu görülmektedir (Şekil 5.5).
- Kontak açısı ile kaplanmış alüminyum levhanın su iticilik özelliğinde gelişim görülmektedir. Epoksi silan içerikli numuneler ile kaplanan levhaların, akrilik silan içerikli levhalara ile kaplanmış numunelere göre daha su itici olduğu görülmektedir. G1 numunesi 81 derece temas açısı değeri ile en hidrofob numunedir. Bu çalışmada kullanılan materyallerin içerisine yüzey aktif ajanlar ilave edilerek hidrofilite artırılabilir.
- TG-DTA ile malzemelerin termal dayanımı ve kademeli olarak sıcaklık karşısındaki davranışları değerlendirilmiştir. 500°C ' ye iki aşamalı olarak ve ortalamada % 42 oranında madde kaybı gözlenmiştir.
- Yapının kimyasal olarak ısısal ve UV ışığı ile kürlenme esnasında tahmin edildiği gibi homojen bir şekilde polimerizasyonu gerçekleştirdiğini ve endüstriyel olarak kullanılabilir potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.
- Cross-cut testi ile yapışma sonucu $GT=0$, yani yapışma %100' dür. Kalem sertliği G grubu için 6H ve M grubu için 5H değerindedir. Yapılan fiziksel testler değerlendirildiğinde yüzeye iyi tutunabilen, dayanıklı kaplama elde edilmiştir.

- CASS testi ile kaplamaların korozyona karşı direnç ve metil etil keton (MEK) testi ile boyalı yüzeyin kimyasal dirençlerine karşı gösterdiği direnç üst seviyededir.

KAYNAKLAR

- Amerio E., Sangermano M., Colucci G., Malucelli G., Messori M., Taurino R., Fabbri P.,** 2008: UV Curing of Organic-Inorganic Hybrid Coating Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Blocks, *Macromoleculer Journals* Vol: **293**, 700-707
- Arslan O., Arpac E., Sayilkan F., and Sayilkan H.,** 2007: Hybrid sol-gel coating on Al, *J.Mater. Sci.*, Vol. **42**, 2138-2142
- Arslan O., Arpac E., Sayilkan H.,** 2010: Siliconcarbide Embedded Hybrid Nanocomposites as Abrasion Resistant Coating, *J. Inorg Organomet Polym*, **20**, 284-292
- Bach H.and Krause D.,** 1997: Thin Films on Glass, *Springer*, Germany,
- Beari F., Brand M., Jenkner P., Lehnert R., Metternich H.J., Monkiewicz J., Siesler H.W** 2001: Organofunctional alkoxy silanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability, *Journal of Organometallic Chemistry* Vol.**625**, 208-216
- Bernards T.N.M., Von Bommel M.J., Bonstraa A.H.** 1991: Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxy silanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents *J. Non-Cryst. Solids* Vol **1**.134.
- Boztoprak Y., Kahraman M., Akdemir Z., Güngör A.,** 2007: UV Işınları yardımıyla kaplanan polikarbonatların mekanik özelliklerinin incelenmesi, 8. *Uluslar Arası Kırılma Konferansı Bildiriler Kitabı*, İstanbul Türkiye, 7 – 9 Kasım 2007
- Brinker C.J., Scherer G.W.,** 1985: Glasses and Ceramics from Colloids, *J. Non-Cryst. Solids* Vol.**73**, 661-667
- Brinker C.J.,** 1988: Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure, *Journal of Non-crystalline solids*, 100, 31-50.
- Brinker C.J. and Sherer G.W.** 1990: Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego
- Budakoğlu R., Arpaç E., Avcıata U.,** 2006: Cam Yüzeylerine Sol-jel Prosesiyle Hidrofob ve Oleofob Özelliklerin Kazandırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Bitirme Tezi*, İstanbul
- Güngör A.** 1987: UV Işınları ile Sertleşebilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, İTÜ., Fen Bil. Enst., *Doktora Tezi*, İstanbul
- Hass K., Wolter H.,** 1999: Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.**4**, 571-580
- İnan T.Y., Ekin E., Kuyulu A., Güngör A.,** 2002: Preparation of Novel UV-curable Methacrylated Urethane Resins from a Modified Epoxy Resin and Isocyanatoethylmethacrylate (IEM), *Polymer Bull.*

- Kartal İ., Kahraman M., Akdemir Z., Güngör A.,** 2009: Üretan modifiye perfloro alkoksasilan oligomer sentezi ve PMMA levhalarının UV ışınları yardımı ile kaplanması. *5. Uluslar arası İleri Teknolojiler Sempozyumu* Karabük, Türkiye, 13-15 Mayıs 2009
- Kasenmann R., Schmidt H.** 1994: Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel, nanocomposites, *New J. Chem.*, Vol. **18**, 1117-1123
- Küçük Ö.,** 2003: Uleksitten monosodyum pentaborat üretimi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pappas S.P.,** 1978: UV Curing Science and Technology, *Technology Marketing Corporation*, Stanford, USA
- Sacks M.,** 1982: UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives, *Process Economics Program*, Menlo Park, California, Report No.152.
- Savaşkan, T.,** 1986: Elektron mikroskoplarının endüstriyel problemlere uygulanması, KTÜ Basımevi No: **108**, 6-15., Trabzon.
- Schmidt H., Wolter H.,** 1990: Organically modified ceramics and their applications, *Journal of Non-crystalline solids*, Vol. **121**, 428-435.
- Schmidt H.K.,** 1988: Chemistry of Material Preparation by the sol-gel Process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **100**, 51-64.
- Skoog, Holler and Nieman** 1997: Enstümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayınları
- Sokol A.A.** 2003: Ultraviolet (UV) Cured Coatings, UV Coatings Ltd., Cleveland.
- Uhlmann D.R. and Kreidl N.J.** 1984: Glass: Science and Technology, Academic Press Inc., New York.
- Uhlmann D.R., Suratwala T., Davidson K., Boulton J.M. and Teowee G.** 1997: Sol-Gel Derived Coatings on Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **218**, 113-122.
- Tripathi B. P., Vinod K. S.,** 2010: Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Journal of Progress in Polymer Science*- 672, pg 35.
- Tunçgenç, M.,** 2004: Boya Teknolojisine Giriş, Akzo Kemipol A.Ş.
- Woters M.E.L., Wolfs D.P., Van der Linde M.C., Hovens J.H.P., Tinnemans A.H.A.;** 2004 Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol–Gel Method, *Elsevier, Progress in Organic Coatings*, Vol. **51**, 312–320
- Zhang Y., Wang M.,** 2000: Mechanical characterization and optical properties analysis of organically modified silicates, *Journal of Non-crystalline solids*, Vol. **271**, 88-93.
- Zheludkevich M.L., Miranda Salvadob I. and Ferreira G.S.,** 2005: Sol–gel coatings for corrosion protection of metals, *J. Mater. Chem.*, Vol. **15**, 5099–5111

İnternet Kaynakları

Url-1 < web.sakarya.edu.tr/~toplant/Amorf3.pdf > alındığı tarih 02.07.2011

Url-2 < <http://www.acros.com/DesktopModules/ameo-memo-glymo> >
alındığı tarih 02.07.2011

Url-3 < www.ihserc.com (ASTM Standarts) > alındığı tarih 02.07.2011

ÖZGEÇMİŞ

ADI: Evren

SOYADI: ÇİÇEK

DOĞUM YERİ VE TARİHİ: Manisa - 27.02.1979

EĞİTİM BİLGİLERİ:

Lise : Mehmet Akif Ersoy Lisesi - Manisa (1992-1995)

Üniversite : Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Denizli (1995-99)

MESLEK BİLGİLERİ:

- Doğuş Genel Makine Tekstil Boya A.Ş (2001-2005)
- Hayes Lemmerz İnci Alüminyum Jant A.Ş. (2005-Halen)

e-mail: evren_cicek@hotmail.com

TEL: 0505 452 1059