

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOPARÇACIK İÇEREN UV İLE KÜRLEŞTİRİLMİŞ
KAPLAMALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Özlem KALABALIKOĞLU

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1 Absorpsiyon ve Emisyon.....	4
2.2 Işığın Madde ile Etkileşimi	6
2.3 Lambert-Beer Yasası	7
2.4 Uyarılmış Elektronik Haller	9
2.5 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı	9
2.5.1 Sigma Orbitalleri ($s \rightarrow s^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$).....	10
2.5.2 Pi Orbitalleri ($\pi \rightarrow \pi^*$)	10
2.5.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n)	11
2.6 Elektronik Geçişler	12
2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi	14
2.8 Singlet ve Triplet Haller	15
2.8.1 Jablonski Diyagramı	17
2.9 Floresans	18
2.10 Fosforesans	20
2.11 Stokes Kayması	21
2.12 Franck-Condon Olayı	22
2.13 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamalar	23
2.14 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Avantajları	24
2.15 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları	25
2.15.1 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Bileşenleri	26
2.15.2 UV Kürleştirme Donanımı	29
2.15.2.1 Lambalar	30
2.15.3 UV ile Kürleştirmede Çapraz Bağlanma Mekanizması	31
2.16 Serbest Radikal Polimerizasyonu	33
2.17 Fotobaşlatıcı Sistemleri	36
2.17.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar	36
2.17.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar	39
2.17.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	41
2.18 Fotobaşlatıcı Seçimi	45
2.19 UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu	45
2.19.1 FTIR Spektroskopisi Yöntemi.....	46
2.19.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	47
2.19.3 Mekanik Yöntemler	54
2.19.3.1 Film ile Kaplanmış Yüzeyde Yapılan Testler	54
2.19.3.2 Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler	54
2.19.4 Dinamik Mekanik Analizör (DMA)	55
2.19.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	59
2.20 Nanoteknoloji ve Nanokompozit Malzemeler.....	61
2.20.1 Nanoteknoloji	61

2.20.1.1	Nanoteknoloji' nin Tarihi Gelişimi	64
2.20.2	Nanokompozit Malzemeler	66
2.20.2.1	Polimerik Nanokompozitler	67
2.20.2.2	Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması	70
2.20.2.3	Polimerik Nanokompozitlerde Kullanılan Nanoparçacıklar	72
2.20.2.3.1	Nanotüpler	72
2.20.2.3.2	Silisyum dioksit (SiO ₂)	73
2.20.2.3.3	Titanyum dioksit (TiO ₂) ve Fotokataliz	75
2.21	Literatürde Nanoparçacık Kullanılarak Yapılan Çeşitli Çalışmalar	78
3.	DENEYSEL KISIM	84
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	84
3.2	Kullanılan Cihazlar	85
3.3	FTIR Spektrometresi ve UV Kürleştirme	86
3.4	Foto DSC Çalışması	86
3.5	UV ile Sertleştirme	88
3.6	DMA Çalışması	88
3.7	SEM Çalışması	88
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	89
4.1	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları	89
4.2	Foto-DSC Ölçüm Sonuçları	102
4.3	UV ile Kürleştirme Ölçüm Sonuçları	114
4.4	DMA Ölçüm Sonuçları	114
4.5	SEM Ölçüm Sonuçları	118
5.	KAYNAKLAR	121
	ÖZGEÇMİŞ	126

SİMGE LİSTESİ

∂	Gerilim
ϵ	Gerinim
[c]	Molar Konsantrasyon
A	Absorbans
Ar*	Argonun uyarılmış hali
c	Işık Hızı
c'	Işımanın Yayılma Hızı
E	Elastik Modülü
E*	Kompleks Elastiklik Modülü (Modulus)
E _D	Dönme enerjisi
E _E	Elektronik enerji
E ¹	Depolama Modülü (Storage Modulus)
E ¹¹	Kayıp Modülü (Loss Modulus)
E _T	Titreşim enerjisi
h	Planck Sabiti
I	Işık Yoğunluğu
I ₀	Gelen ışık yoğunluğu
I _t	Geçen ışık yoğunluğu
k	Hız Sabiti
l	Işık Etkisinde Bırakılan Ortamın Kalınlığı (cm)
R _p	Polimerizasyon hızı
S	Toplam Açısal Momentum
S ₀	Temel Singlet Hal
S ₁	Uyarılmış Singlet Hal
SiO ₂	Silisyum Dioksit
T	Transmitans
T ₁	Uyarılmış Triplet Hal
Tan δ	Maddenin Titreşimini Azaltabilme Yeteneği
T _c	Kristallenme Sıcaklığı
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TiO ₂	Titanyum dioksit
T _m	Erime Sıcaklığı
δ	Gerilim ve Gerinim Arasındaki Faz Açısı
ΔE	Enerji Toplamı
ϵ	Ortamın Dielektrik Sabiti
η	Manyetik Geçirgenlik
λ	Dalga Boyu
\acute{u}	Dalga Sayısı
ν	Işığın Frekansı
Φ	Kuantum Verimi
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı

KISALTIMA LİSTESİ

¹ H NMR	Proton NMR'ı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CNC	Seramik Nanokompozit
CNT	Karbon Nanotüpler
Co-I	Yardımcı Fotobaşlatıcı
DAP	Diallil Ftalat
DEEA	Etoksietil Akrilat
DMA	Dinamik Mekanik Analizör
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EB	Elektron Bombardımanı
EHA	2-Etilhekzil Akrilat
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IBoA	İzobornil Akrilat
IC	Sistem içi dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MEA	Metoksietil Akrilat
MEMS	Mikro Elektromekanik Sistemler
MMA	Metilmetakrilat
MMT	Montmorillonit
MNC	Metalik Nanokompozit
NC	Nanokompozitler
NVP	N-Vinil Prolidon
PA	Poliamid
PCN	Polimer Kil Nanokompozit
PEA	Fenoksi Akrilat
PI	Fotobaşlatıcı
PNC	Polimerik Nanokompozit
PVC	Poli Vinil Klorür
RT-FTIR	Zamana Bağlı Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
St	Stiren
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TDI/HEMA	Toluen Diizosiyanat/Hidroksietil-Metakrilat
TMPDAE	Trimetilolpropan Diallil Eter
TMPTAE	Trimetilol Triallil Eter
TX	Tiyokzanton
TX-A	Tiyokzanton-antrasen
TX-SH	2-Merkapto-tiyokzanton
TXSCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit
TXOCH ₂ COOH	2-(Karboksimetoksi)tiyokzanton
UV	Ultraviyole
VA	Vinil Asetat
Vis	Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga [1]	4
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması [2]	6
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	8
Şekil 2.4 Elektronik olarak uyarılmış hal geçişleri [3].....	10
Şekil 2.5 Sigma ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) orbitalleri [4].....	10
Şekil 2.6 Pi ($\pi \rightarrow \pi^*$) orbitalleri [4].....	11
Şekil 2.7 Bağ yapmayan orbital.....	11
Şekil 2.8 Elektronik geçişler [5].....	12
Şekil 2.9 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [6]	12
Şekil 2.10 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [7]	13
Şekil 2.11 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri [6]	14
Şekil 2.12 Donor ile acceptor arasındaki ilişki [8].....	15
Şekil 2.13 Elektron konfigürasyonları.....	16
Şekil 2.14 Jablonski diyagramı [9].....	17
Şekil 2.15 Floresans [3]	19
Şekil 2.16 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu [10, 11]	20
Şekil 2.17 Fosforesans mekanizması.....	21
Şekil 2.18 Stokes kayması [11]	22
Şekil 2.19 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi [12]	23
Şekil 2.20 UV kürleştirme ünitesi	29
Şekil 2.21 Orta basınçlı civa lambası	30
Şekil 2.22 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı [30]	31
Şekil 2.23 (a) UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi; (b) Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapısı oluşturması	32
Şekil 2.24 (a) Diferansiyel taramalı kalorimetrenin; (b) Analiz çıktısının temsili çizimleri [32]48	
Şekil 2.25 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı	49
Şekil 2.26 Polimer numune ve referans için penlerin cihazdaki yerleşimi	50
Şekil 2.27 DSC için kullanılan pen çeşitleri (a) Grafit pen; (b) Altın pen; (c) Bakır pen; (d) Alüminyum pen [31]	51
Şekil 2.28 Camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ait grafik.....	53
Şekil 2.29 Erime sıcaklığına (T_m) ait grafik	53
Şekil 2.30 Kristallenme sıcaklığına (T_c) ait grafik.....	54
Şekil 2.31 Viskoelastik maddenin uygulanan yüke tepkisi	55
Şekil 2.32 Dinamik mekanik analizörün (DMA) görünümü	56
Şekil 2.33 Viskoz ve elastik malzemelerin yüke karşı cevabı.....	57
Şekil 2.34 Viskoelastik malzemelerin yüke cevabı.....	57
Şekil 2.35 Kompleks elastiklik modulünün bileşenlerinin vektörel gösterimi.....	58
Şekil 2.36 Uygulanan yüke karşı malzemenin cevabı ve faz açısı	58
Şekil 2.37 Bir polimerin viskoelastik davranışı.....	59
Şekil 2.38 SEM'in şematik yapısı [28].....	60
Şekil 2.39 Nanometrenin diğer büyüklükler ile karşılaştırılması	63
Şekil 2.40 Dünyada polimer nanokompozit pazarının grafiksel ifadesi [22].....	68
Şekil 2.41 Nanokompozit malzemelerde bariyer özelliğinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 2.42 İki sentetik metodun birbirine göre durumu.....	70
Şekil 2.43 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi	71
Şekil 2.44 Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodunun şematik gösterimi	71
Şekil 2.45 Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodunun şematik gösterimi....	72
Şekil 2.46 Bir kömür tabakasından elde edilen betimlenmiş bir karbon nanotüp [18]	73

Şekil 2.47 Silikanın doğal görüntüsü [23]	73
Şekil 2.48 Silika molekülleri	74
Şekil 2.49 Süperhidrofobik yüzey üzerinde su damlalarıyla birlikte yuvarlanan tozlar [29]...	75
Şekil 2.50 Fotokataliz olayının mekanizması [25]	77
Şekil 4.1a % 0.1 TX-A beraberinde TiO ₂ ve SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)	90
Şekil 4.1b % 0.1 TX-A beraberinde TiO ₂ ve SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi	90
Şekil 4.2 TX-A'nın başlatıcısının polimerizasyonu başlatma mekanizması	91
Şekil 4.3 SiO ₂ ve TiO ₂ nanoparçacıklarının absorpsiyon spektrumu	92
Şekil 4.4 TX-A başlatıcısının absorpsiyon spektrumu	92
Şekil 4.5 TXOCH ₂ COOH başlatıcısının absorpsiyon spektrumu	93
Şekil 4.6 TXSCH ₂ COOH başlatıcısının absorpsiyon spektrumu	93
Şekil 4.7a % 0.1 TXOCH ₂ COOH beraberinde TiO ₂ ve SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye).....	94
Şekil 4.7b % 0.1 TXOCH ₂ COOH beraberinde TiO ₂ ve SiO ₂ nanopartikülleri ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi.....	95
Şekil 4.8a % 0.1 TXSCH ₂ COOH beraberinde TiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)	95
Şekil 4.8b % 0.1 TXSCH ₂ COOH beraberinde TiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi	96
Şekil 4.8c % 0.1 TXSCH ₂ COOH beraberinde SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)	97
Şekil 4.8d % 0.1 TXSCH ₂ COOH beraberinde SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi	98
Şekil 4.9 TXSCH ₂ COOH başlatıcısının polimerizasyonu başlatma mekanizması	99
Şekil 4.10 TX-SH başlatıcısının polimerizasyonu başlatma mekanizması	99
Şekil 4.11 TX-SH başlatıcısının absorpsiyon spektrumu	100
Şekil 4.12a % 0.1 TX-SH beraberinde TiO ₂ ve SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)	101
Şekil 4.12b % 0.1 TX-SH beraberinde TiO ₂ ve SiO ₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile	

incelenmesi	101
Şekil 4.13 TX-SH başlatıcısının oksijen varlığında peroksit radikallerini oluşturması	102
Şekil 4.14a TX-A, TXSCH ₂ COOH, TXOCH ₂ COOH ve TX-SH'ın nanoparçacıksız P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları.....	103
Şekil 4.14b TX-A, TXSCH ₂ COOH, TXOCH ₂ COOH ve TX-SH'ın nanoparçacıksız P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları.....	103
Şekil 4.14c TX-A, TXSCH ₂ COOH, TXOCH ₂ COOH ve TX-SH'ın nanoparçacıksız P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri.....	104
Şekil 4.15a TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları.....	105
Şekil 4.15b TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları	105
Şekil 4.15c TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri.....	106
Şekil 4.16a TXOCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları	106
Şekil 4.16b TXOCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları.....	107
Şekil 4.16c TXOCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri	108
Şekil 4.17a TXSCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları	109
Şekil 4.17b TXSCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları.....	110
Şekil 4.17c TXSCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri	111
Şekil 4.18a TX-SH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-	

DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları	112
Şekil 4.18b TX-SH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları.....	112
Şekil 4.18c TX-SH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ , TiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm ² 'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri.....	113
Şekil 4.19 TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının DMA cihazı ile Tg değerlerinin hesaplanması.....	115
Şekil 4.20 TXSCH ₂ COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının DMA cihazı ile Tg değerlerinin hesaplanması.....	115
Şekil 4.21 TX-SH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO ₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının DMA cihazı ile Tg değerlerinin hesaplanması.....	116
Şekil 4.22 TXSCH ₂ COOH + SiO ₂ 'nin SEM görüntüsü.....	119
Şekil 4.23 TXSCH ₂ COOH + % 3 TiO ₂ 'nin SEM görüntüsü	119
Şekil 4.24 TX-A + % 3 TiO ₂ 'nin SEM görüntüsü	120

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler	14
Çizelge 2.2 Tiyokzanton türevleri	41
Çizelge 3.1 TX-A Formülasyon Listesi.....	86
Çizelge 3.2 TXOCH ₂ COOH Formülasyon Listesi.....	87
Çizelge 3.3 TXSCH ₂ COOH Formülasyon Listesi	87
Çizelge 3.4 TX-SH Formülasyon Listesi	87
Çizelge 4.1 Foto-DSC ölçümleri için Tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcılar ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları ve polimerizasyonların gerçekleşme süreleri.....	114
Çizelge 4.2 TX-A fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları.....	116
Çizelge 4.3 TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları	117
Çizelge 4.4 TXOCH ₂ COOH fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları	117
Çizelge 4.5 TX-SH fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları	118

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi, öneri ve desteği ile beni yönlendiren, destekleyen ve bu tezin ortaya çıkmasında büyük katkısı olan tez danışmanım, çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Nergis ARSU'ya,

Manevi desteğini lisansımdan yüksek lisansıma kadar esirgemeyen hocam sayın Yard. Doç. Meral AYDIN'a,

Lise, Üniversite ve Yüksek Lisans eğitimim süresince benden desteğini, zamanını, yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen, arkadaşım, dostum Araş. Gör. Demet KARACA BALTA'ya,

Hem bilgisi hemde manevi desteği ile yanımda olan arkadaşım Gökhan TEMEL'e,

Tez çalışmam boyunca her zaman yanımda olan, beni dinleyen, her türlü yardımları ile her zaman beni destekleyen, Nurcan KARACA ve Duygu SEVİNÇ'e,

Yüksek lisans yapmam için beni teşvik eden eski müdürüm Fehmi TAŞ'a,

Yeni şirketimde beni maddi manevi destekleyen işverenim Uğur BOZLUOLÇAY'a ve yüksek lisansı bitirmem için beni yüreklendiren müdürüm Hasan Ulaş ÖZCAN'a

En stresli zamanlarımı paylaşan, umutsuzluğa düştüğüm zamanlarda bile pozitif yaklaşımları ile beni neşelendiren ve her zaman her konuda yardımcı olmaya çalışan arkadaşlarım Gökçe DADALI, Mert SOMTÜRK ve Serap ACAR DERMAN'a,

Beni ben yapan ve her zaman destekleyip, yanımda olan canım anne ve babam Tevliye ve Rauf KÜÇÜKŞAHİN'e, canımdan çok sevdiğim ablam Özden KÜÇÜKŞAHİN'e,

Üniversite ve yüksek lisansım boyunca karşılıksız beni destekleyen, bıkmadan usanmadan anlayış gösteren, maddi manevi desteğini esirgemeyen, canım eşim Taner KALABALIKOĞLU'na

Bana ve bu teze emeği geçmiş herkese sonsuz teşekkür ederim.

Özlem KALABALIKOĞLU

ÖZET

Tiyokzanton türevi olan Tiyokzanton-antrasen (TX-A), 2-Merkapto-tiyokzanton (TX-SH), 2-Tiyokzanton-tiyooasetikasit (TXSCH₂COOH) ve 2-(Karboksimetoksi)tiyokzanton (TXOCH₂COOH) fotobaşlatıcıları beraberinde yardımcı bir fotobaşlatıcı ilave edilmeksizin, epoksidiakrilat (P-3016) ve Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) akrilat sistemi içerisine, nanoparçacık ilave edilmeden ve edildikten sonra hazırlanan formülasyonların polimerizasyon reaksiyonları Foto-Diferansiyel Kalorimetre (Foto-DSC) kullanılarak gerçekleştirildi. Foto-DSC'den elde edilen ısı akışları kullanılarak, polimerizasyon hızları ve monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Nanoparçacık katkılı ve katkısız formülasyonlar Zamana Bağlı Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (RT-FTIR) kullanılarak sertleştirildi ve monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Hazırlanan formülasyonlar 60 µm kalınlığında, önceden kalıp ayırıcı (Polivaks) uygulanmış teflon plaka üzerine kaplanıp UV ile kürleştirme tekniği kullanılarak, Mini UV-Kür cihazından 5 m/dk hızla geçirilerek sertleştirildi. Filmler teflon plaka üzerinden çıkarılarak 5.3 mm eninde film kesme aparatıyla kesilerek örnekler hazırlandı. Hazırlanan film örneklerinin, 0.5 N sabit gerilim altında, oda sıcaklığından 100-130 °C' ye kadar 5 °C/dk hızla ısıtılarak kayıp modülü, depolama modülü ve Tan δ grafikleri elde edildi. Grafiklerin maksimum noktalarından Tg değerleri saptandı. Ayrıca elde edilen filmlerin çözücü dirençleri Metiletilketon ile silinerek saptandı.

Anahtar kelimeler: Nanoparçacık, TiO₂, SiO₂, DSC, DMA

ABSTRACT

In this study, without using any other coinitiators, the thioxanthone derivative photoinitiators TX-A, TX-SH, TXSCH₂COOH ve TXOCH₂COOH are used in P-3016 ve TPGDA acrylate system for determination of polymerization rate, conversion % and heat flow of nanoparticles added and non-added formulations by using Photo-Differential Scanning Calorimetry (Photo-DSC). By using heat flow of Photo-DSC, rate of polymerization (ΔH) and conversion percentage of monomer were calculated. The formulations with and without nanoparticles were cured by using Real Time-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (RT- FTIR) and the % conversion from monomer to polymer were calculated. Formulations were coated on 60 μm polytetrafloroetilen (teflon) that were treated with Polivaks before. After coating, these formulations were cured by UV curing system and the equipment that was used was Mini UV- Curing machine at speed of 5 m/min. The UV-Cured films were seperated from teflon plate and then cut into pieces by using 5.3 mm width film cutting aparate. The storage modulus, lost modulus and Tan δ graphs of the prepared film samples were investigated by treating at range of 100-130 $^{\circ}\text{C}$ temperature, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ heating speed and under the tension 0.5 N. By determination of maximum points of the graphs Tg values were calculated. Furthermore, the solvent resistance of the films were determiend by cleaning with Methlyethlyketon.

Key words: Nanoparticles, TiO₂, SiO₂, DSC, DMA

1. GİRİŞ

Günümüzde, sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli geliştirilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir.

Teknoloji alanında ileri durumda bulunan ülkelerde, bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bir bölümü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkan verecek farklı kimyasal yapılarıdaki monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir.

Değişik amaçlar için kullanılan materyalin, çeşitli dış etkenlerden korunması amacı ile veya dekoratif nedenler ile yüzeylerinin ince bir polimerik film ile kaplanması uzun zamandan beri çalışılan ve sürekli bir evrim içinde olan geliştirilmiş teknolojik bir konudur. 1960'lı yıllarda, UV ile kürleştirilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri özetle aşağıdaki gibi sıralanabilir;

Bu tür kaplamaların oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu sağlaması,

Çözücü içermediğinden çevre kirliliğine neden olmaması,

Isıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylığı,

Son üründeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği olarak sıralanabilir.

UV ışınlarına duyarlı kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında yer alan en önemli bileşenler olarak reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılar sayılabilir. Bu tür sistemlerde ayrıca, reaktif olmayan boyar maddeler, plastikleştiriciler, yapışmayı arttırıcılar, akışkanlık sağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır.

Bu bileşenler arasında, son üründeki birçok özellikleri belirlemesi nedeni ile reaktif oligomerler ayrı bir önem taşırlar. Bu nedenle, kaplamanın göstermesi arzu edilen performansını belirleyen ve bu özellikleri yapısında bulunduran, UV ve / veya EB ışınlarına duyarlı olan oligomerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Endüstride, UV ışınları ile sertleştirilen yüzey kaplama formülasyonlarında kullanılan oligomerler, akrilat, doymamış poliester/stiren, tiol-dien ve epoksi türleri olmak üzere başlıca

dört sınıfta toplanmaktadır. Üstün kaplama performansının gerekli olduğu uygulamalar için, akrillenmiş ürethan oligomerler tercih edilmektedir. Bu tür oligomerlerin kullanılması ile hazırlanan kaplamaların, aşınmaya karşı dirençli, sağlam bir yapıya sahip ve yırtılmaya karşı dayanıklı oldukları, ayrıca poliüretanların düşük sıcaklıklarda gösterdikleri üstün davranış özellikleri sergiledikleri bilinmektedir.

Diğer yandan, poliakrilatların sağladığı üstün optik özellikler ve çeşitli hava koşullarında gösterdikleri direnç gibi aranan nitelikler de akrillenmiş ürethanlardan hazırlanan koruyucu kaplamaların özellikleri arasındadır. Genellikle, akrilat fonksiyonel grupları ile örtülmüş poliürethan oligomerler, vinil monomerler (reaktif seyrelticiler) ile birlikte kullanılmaktadır. Bu seyrelticiler, oligomerin viskozitesini uygulama alanının gerektirdiği değere düşürdükleri gibi, hazırlanan filmin yapısında da kaldıkları için filmin fiziksel özelliklerini oligomerden sonra etkileyen ikinci önemli parametre olarak değerlendirilmelidir. Bu nedenle, koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılacak formülasyonda oluşan polimerik filmin özellikleri, oligomer ve reaktif seyreltici türlerine, ayrıca bunların oranlarına önemli ölçüde bağlı kalmaktadır. Bu amaçla yapılmış değişik çalışmalar mevcuttur. Ancak çalışmalar genellikle formülasyon içinde yüksek oranda kullanılan bileşenler üzerinde yapılmıştır.

Formülasyonlarda, çapraz bağlanmayı arttırmak amacıyla en az iki fonksiyonel grup olmak üzere, değişik yapıda bileşenler kullanılmakta ve bu bileşenlere de *çapraz bağlayıcılar* denilmektedir. Reaktif seyrelticiler de bu görevi yapmakla birlikte birincil görevleri seyreltme işini yapmaktır.

Işıkla başlatılan polimerizasyonlarda kullanılan en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. *Fotobaşlatıcılar*, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması ayrıca kokusuz olması tercih edilir.

UV ile sertleştirme endüstrisinin % 80'i serbest radikal polimerizasyon yöntemini kullanmaktadır. Hemen hemen tüm UV ile sertleştirme işlemleri hava ortamında yürütüldüğünden atmosferdeki oksijenin geciktirici etkisi, başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok ederek kendini gösterir. Bu nedenle, formülasyonlara yardımcı başlatıcı olarak amin ilave edilerek II. tip fotobaşlatıcılar kullanılır ya da oksijenden daha az etkilenen I. tip fotobaşlatıcılar tercih edilir.

Fotobaşlatıcı sentezi ve geliştirilmesi genellikle güç ve iddialı bir iştir. Bu nedenle radyasyonla kürleştirme proseslerinde, ürün ve market gelişimi açısından çok büyük öneme sahiptir. Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 25.000 ton/yıl civarındadır ve her yıl artış miktarı % 15 olarak düşünülmektedir. Ayrıca etkin fotobaşlatıcıların sentezlenmesi fotopolimerizasyonun verimine önemli katkıda bulunmaktadır.

Nanoteknoloji, nano boyutta şekil ve boyutun kontrolü ile yapı, alet ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasıdır. Nano boyutta bilinen kimya ve fizik kuralları uygulanamaz. Dahası renk, iletkenlik, sertlik, reaktiflik gibi karakteristik özellikleri makro boyuttan farklıdır. Örneğin karbon nanotüp çelikten 100 kat daha serttir ve 9 kat daha hafiftir.

Nano boyuttaki malzemelere olan ilgi sürekli artmaktadır. Nanomalzemeler önemli ölçüde yeni özellikler sağlarlar. Nano boyuttaki maddeler organik yapılarla moleküler seviyede birleştirildiği takdirde elde edilen organik-inorganik matris *nanokompozit* olarak adlandırılır ve çok fonksiyonlu yeni yapılar sağlar. Nanokompozitler uygulandıkları yüzeylere yüksek mekanik direnç, elektrik iletkenliği veya yalıtım, yanmaya karşı direnç, kimyasal direnç, şeffaflık, düzgün yüzey görünümü, gaz geçirgenliği, esneklik gibi pek çok özellik kazandırır.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Absorpsiyon ve Emisyon

Fotokimyasal bir reaksiyon, uygun dalga boyundaki ışığın molekül tarafından absorpsiyonunu içerir. Bu, molekülün elektronik olarak uyarılmış hale geçmesini sağlar. Bu uyarılmış hal ya kimyasal bir reaksiyon doğurur ya da kimyasal değişim olmaksızın fotofiziksel işlemler ile molekül enerjisini dağıtır.

Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır ve uzayda $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ hızla yayılır. Fakat ışık, ortamda bir madde varsa farklı hızda hareket edecektir (Guillet, 1985). Bu hız c' ile gösterilirse;

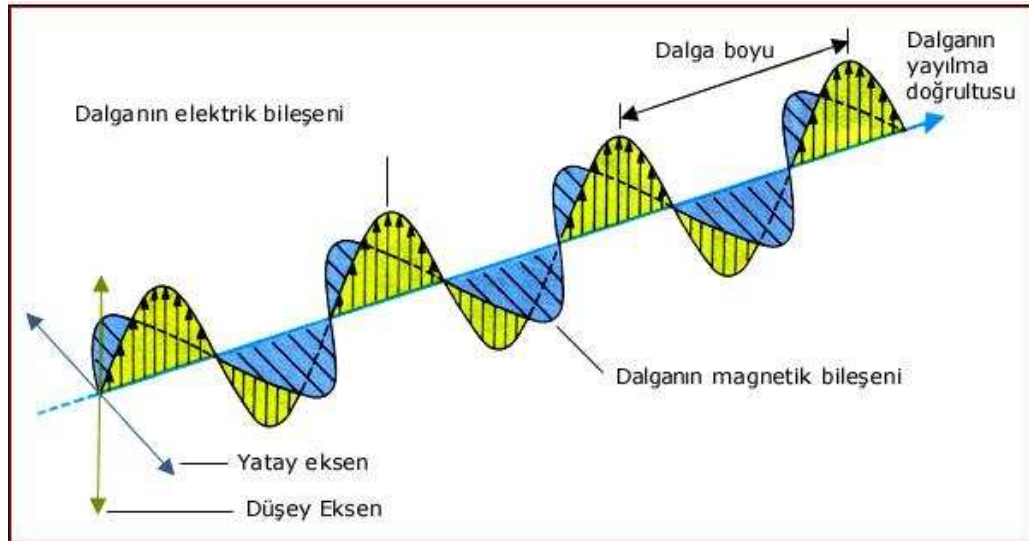
$$c' = c / (\epsilon/\eta)^{1/2} \quad (2.1)$$

c = Işık hızı

ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

Elektromanyetik teoreminin temeli olan Maxwell'in elde ettiği denklemler; zamanla değişen bir manyetik alanın bir elektrik alan oluşturması gibi, zamanla değişen bir elektrik alanının da bir manyetik alan oluşturacağını söylemektedir (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga [1]

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

$$c' = \lambda \cdot \nu \quad (2.2)$$

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir. Yayınlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \acute{\nu} \quad \mathbf{J.foton^{-1}} \quad (2.3)$$

bağıntısı bulunur.

h = Planck sabiti (6.62620×10^{-34} J.s)

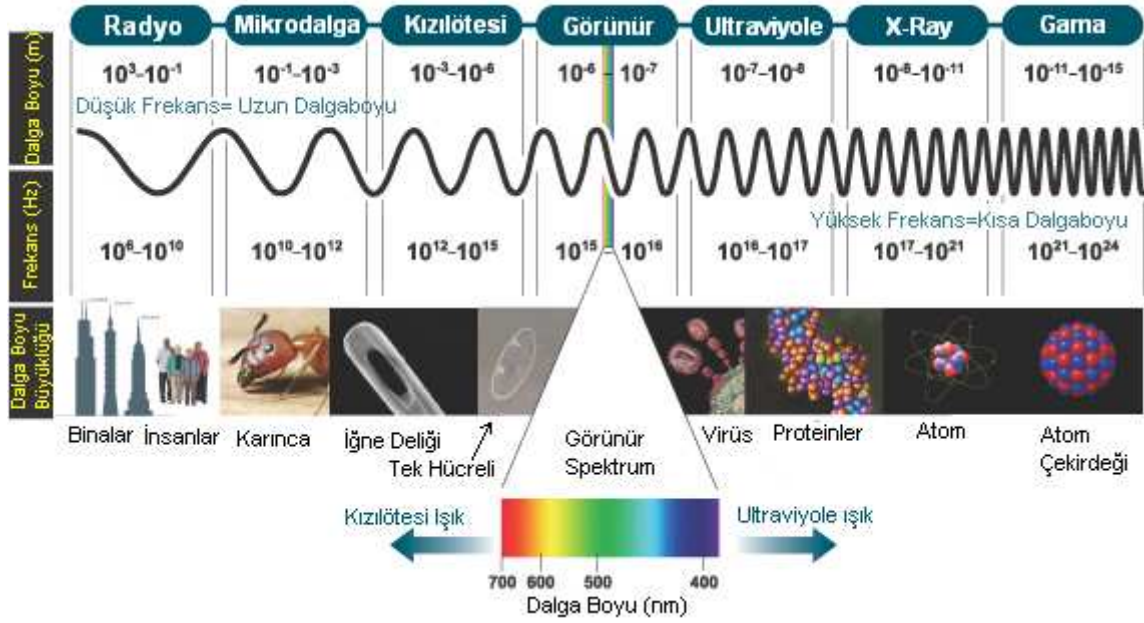
ν = Işığın frekansı (s^{-1})

λ = Dalga boyu (\AA , nm veya cm)

c = Işık hızı (2.997925×10^8 m.s $^{-1}$)

$\acute{\nu}$ = Dalga sayısı (cm^{-1})

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum kapsar. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Pappas, 1978), (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması [2]

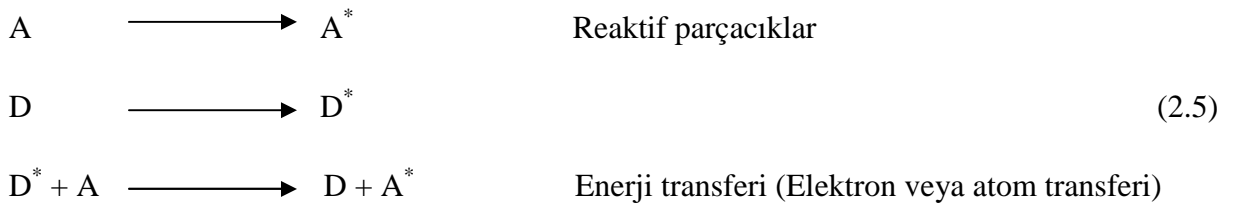
Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir.

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{Dalga boyu}} \propto \text{Dalga sayısı} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4 ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarları hesaplanabilmektedir.

2.2 Işığın Madde ile Etkileşimi

Bir sistemin ışığa duyarlı olabilmesi için onu absorplama yeteneğine sahip olması ve bunu ya polimerizasyonu başlatacak ya da çapraz bağlayıcı reaksiyona uğratabilecek türleri yaygınlaştırmak için kullanılması gerekmektedir.



Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki

kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı *kuantum verimi* olarak tanımlanır.

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.6)$$

Kuantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından büyük önem taşır. Eğer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek, 1996).

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1$ 'dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuantum verimlerinin toplamı 1'e eşittir (Wayne, 1970; Cowan ve Drisko, 1976; Guillet, 1985).

2.3 Lambert-Beer Yasası

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Lambert - Beer kanunu ile açıklanır (Guillet, 1985).

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir (Randy ve Rabek, 1975).

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir (O'dian, 1970).

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir (Şekil 2.3).

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.8)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

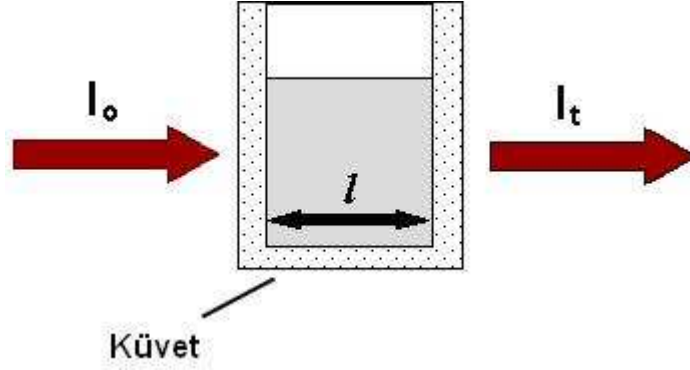
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.L^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir.



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilebilir;

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \epsilon.c.l = A \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte A, Absorbans, T ise Transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon.c.l \quad (2.10)$$

Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir (Pappas, 1978).

Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i].l} \quad (2.11)$$

Lambert-Beer kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar (Rabek, 1996).

2.4 Uyarılmış Elektronik Haller

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağın, bağ, anti-bağ ve bağ yapmayan orbitallerden meydana geldiği düşünülmektedir. Bağ yapmayan bir orbital için ön koşul, çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir heteroatom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bağ moleküler orbitali, bir bağ yapmayan orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bağ orbitali ise en yüksek enerjiye sahiptir (Dietliker, 1991).

Elektronik geçişler;



orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller d bağlarına sahiptir. p veya p* orbitalleriyle ilgili geçişler, yapıda çifte bağların varlığını gerektirir (Dietliker, 1991).

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi algılanabilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon kürleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle p orbitalleri, bağ yapmayan orbitaller ise n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden p* anti-bağ orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun p veya n-bağ orbitalinden, p* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko, 1976).

2.5 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur (Şekil 2.4). Bunlar:

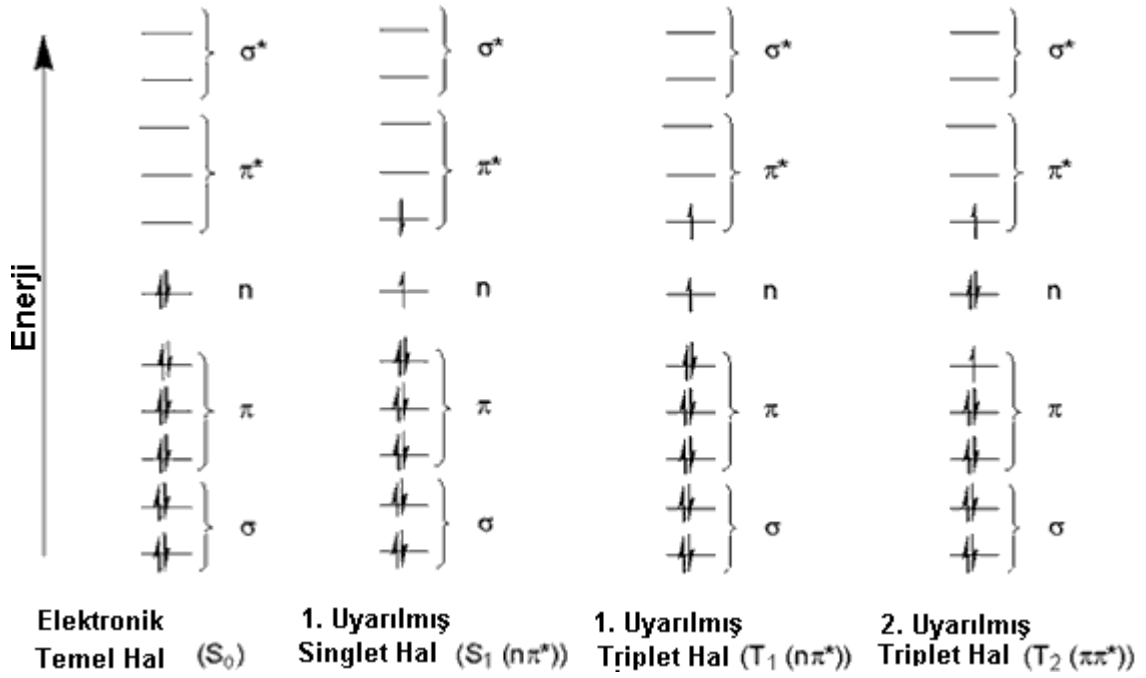
a- Sigma bağlanma orbitalleri (s, σ)

b- Sigma antibağlanma orbitalleri (s^*, σ^*)

c- Pi bağlanma orbitalleri (π)

d- Pi antibağlanma orbitalleri (π^*)

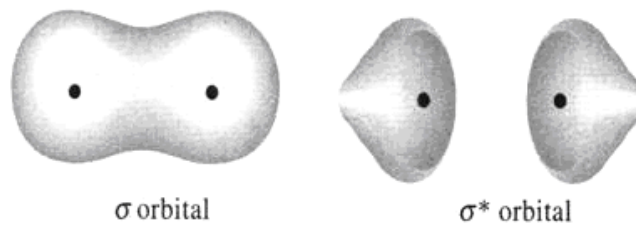
e- Bağ yapmayan orbitaller (n)



Şekil 2.4 Elektronik olarak uyarılmış hal geçişleri [3]

2.5.1 Sigma Orbitalleri ($s \rightarrow s^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$)

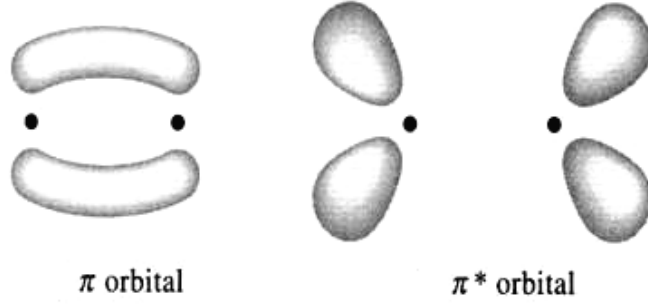
Atomik orbitallerinin “uç uca” örtüşmesi, diğer bir deyişle tek lop örtüşmesi ile oluşur. Şekil 2.5’te gösterildiği gibi, bir sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ ekseninde simetriktir. Her iki orbital de nükleer eksenlerine göre silindirik yapıdadırlar. Bununla birlikte s^* orbitaline uyarıldığında bağın kırılmasına sebep olurlar. Organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir.



Şekil 2.5 Sigma ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) orbitalleri [4]

2.5.2 Pi Orbitalleri ($\pi \rightarrow \pi^*$)

Pi (π) orbitalleri, iki tane p atomik orbitallerinin “yan yana” örtüşmesi ile oluşurlar. İki lop örtüşmesi ile meydana gelirler (Şekil 2.6). Bu orbitaller bağ eksenine doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.



Şekil 2.6 Pi ($\pi \rightarrow \pi^*$) orbitalleri [4]

Pi bağları çoklu bağlarda gözlenir ve atomik p orbitallerinin kombinasyonundan doğar. Örneğin; etilen molekülünde her bir karbon atomunun p atomik orbitalindeki elektronu, delokalize moleküler pi orbitallerini oluşturmak için üst üste çakışır (Cundall ve Gilbert, 1970).

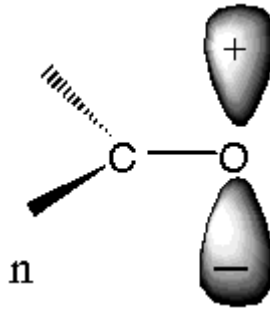
π ve π^* orbitalleri, fotokimyada en önemli orbitaldir. Çünkü hemen hemen tüm elektronik geçişler bir π ya da π^* orbitali içerirler (Şekil 2.6).

2.5.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n)

n orbitalleri genellikle heteroatom içeren moleküller için mümkün olan en düşük enerji geçişini içerirler (Cundall ve Gilbert, 1970). Bağ yapmayan orbital olarak bilinirler, çünkü bağlanmada yer alan kısımları çok küçüktür.

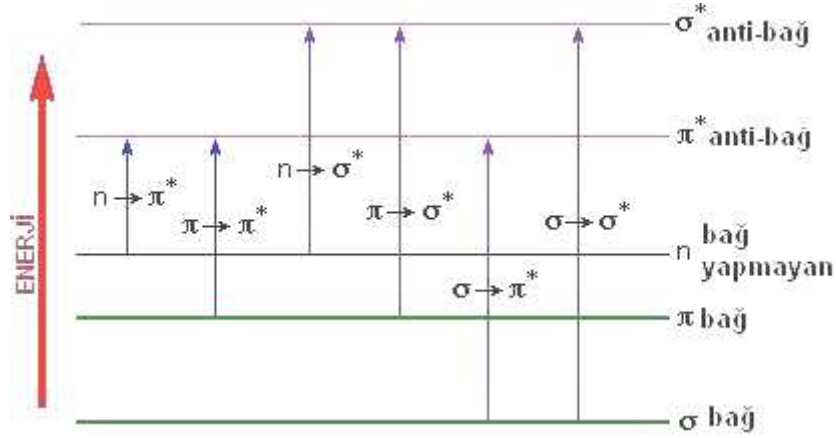
Karbonil örneğindeki oksijen için, n orbitali hemen hemen saf p karakterindedir. n orbitali, düşük iyonlaşma potansiyeli ve spektroskopik titreşim sabitlerinin göreceli hassaslığı ile karakterize edilir. Çünkü katkıları çok küçüktür.

Bağ yapmayan n orbitalleri bağlanmaya çok az katkıda bulunmalarına rağmen uyarılmış hale geçişte önemli bir rol oynarlar (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Bağ yapmayan orbital

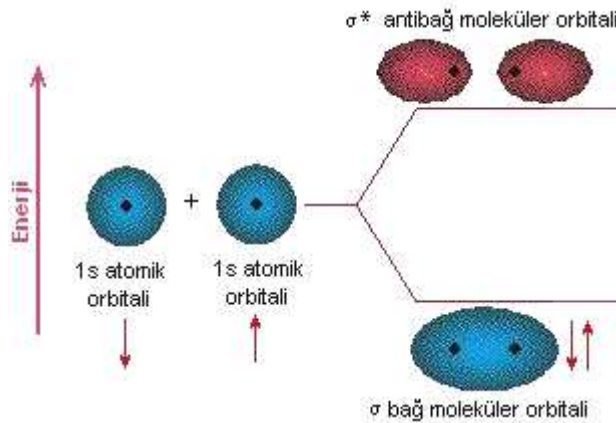
Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşı bağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$



Şekil 2.8 Elektronik geçişler [5]

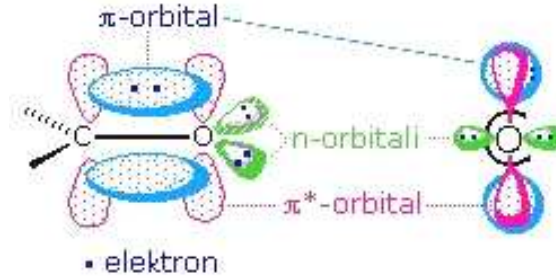
2.6 Elektronik Geçişler

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur (Şekil 2.9). Diğer elektronik geçişlere kıyasla, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan’ın 124 nm’de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan’ın absorpsiyon piki ise 135 nm’de görülür ki bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır. C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan bunun uyarılması daha az enerji ister [4].



Şekil 2.9 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [6]

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir (Şekil 2.10). Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100-3.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alır.

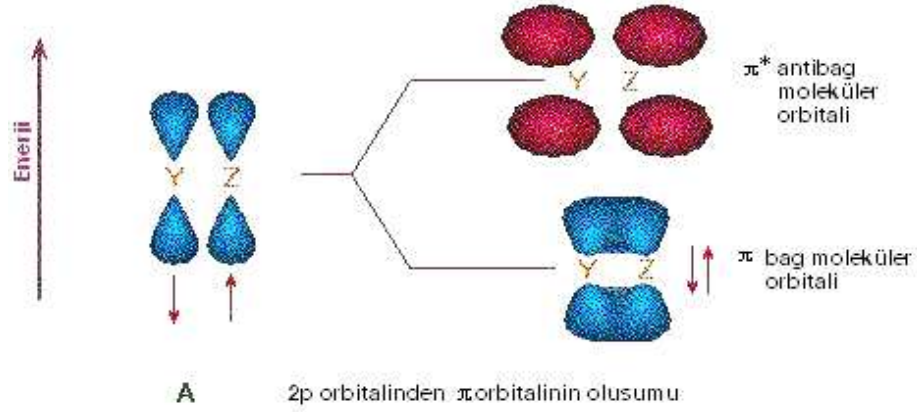


Şekil 2.10 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [7]

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri: Bu geçişler 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir (Şekil 2.11). Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptivite düşük olup, genellikle $10-100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alırlar. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak $1.000-10.000$ arasına rastlar.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (*hipsokromik veya maviye kayma*). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (*batokromik veya kırmızıya kayma*) geçerlidir.

Şekil 2.11 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri [6]

2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve çevresindekilerle termal dengede olmadığından kısa bir ömre sahiptir.

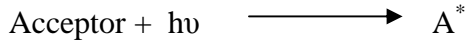
Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

Fotofiziksel işlemler	Fotokimyasal işlemler
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

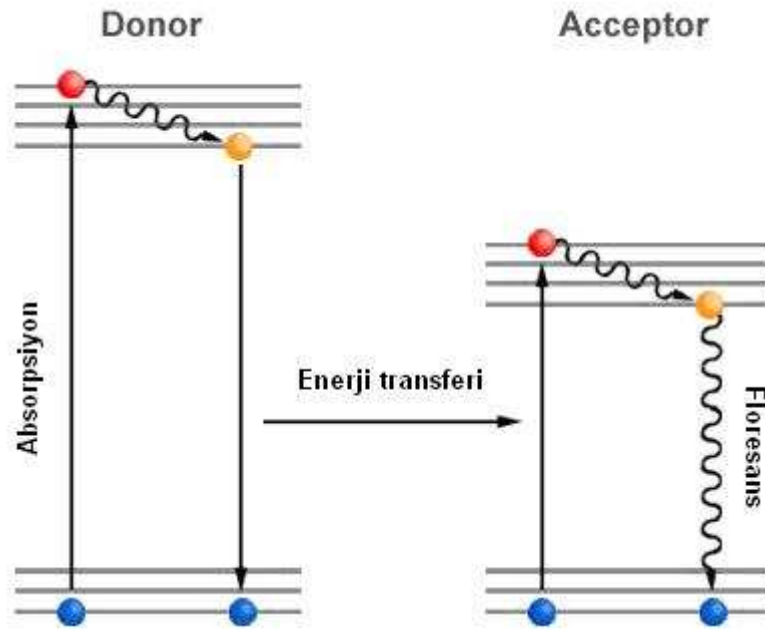
Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Çizelge 2.1’de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışışmalı enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür (Şekil 2.12):



$\text{D}^* \longrightarrow \text{D}$ 'ye bozunur ve A tarafından bu emisyon tekrar absorbe edilerek $\text{A} \longrightarrow \text{A}^*$ 'ya dönüşür. Bu işlem D^* 'in emisyon spektrumunda ayrılma sağlar ve A^* 'ın absorpsiyon spektrumu ile üst üste çakıştırır.

Elektronik enerji transferlerinin ikinci mekanizması ışımaz enerji transferidir. Enerji transferi ile D^* ve A etkileşimine gereksinim duyar. Bu işlemin $[\text{D}^*\text{A}]$ ikili kompleksinin oluşumuyla yürüdüğü düşünülmektedir.

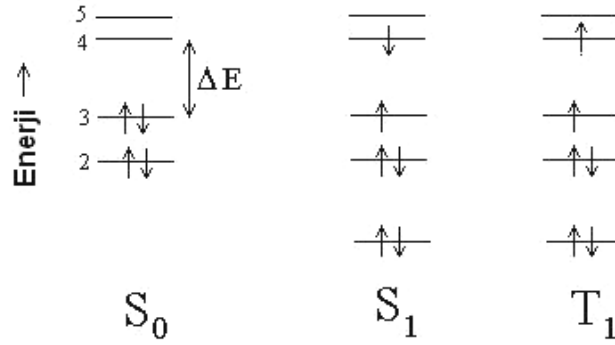


Şekil 2.12 Donor ile acceptor arasındaki ilişki [8]

2.8 Singlet ve Triplet Haller

Singlet ve triplet hal terimleri, elektronların spin momentumlarından elde edilen uyarılmış elektronik hallerin spin çokluğundan belirlenir.

Şekil 2.13'teki diyagram, 6 elektronlu bir molekülün moleküler orbitallerini göstermektedir. S_0 ile tanımlanan ilk konfigürasyon en düşük enerjiye sahip olanıdır. Çünkü bütün elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerindedirler. Buna *molekülün temel hali* denir.



Şekil 2.13 Elektron konfigürasyonları

S_1 konfigürasyonu daha yüksek enerjilidir ve bir elektronun 3. orbitalden 4. orbitale geçmesi için ihtiyacı olan (ΔE) enerji toplamına sahiptir. T_1 halinde orbitaller aynı şekilde doludur fakat çiftleşmemiş elektronlar paralel spinlidir. Buna triplet hal denir. Bunlardan daha yüksek enerjili konfigürasyonlar da mümkündür (S_2 , T_2 , S_3 , vb...).

Moleküldeki her elektronun, kuantum sayısı $S = \frac{1}{2}$ olan ve spin momentumu olarak saptanan bir spini vardır. Bu nedenle manyetik alan varlığında, bu spin iki yönlendirmeden birini alır. Ya manyetik alan yönünde sıraya dizilir ya da buna karşı çıkar. Bu, elektron için olabilir iki enerji durumu doğurur ve bir enerji seviyesinden diğerine geçiş, elektronun spinini değiştirmesini gerektirir. Bu nedenle elektronun manyetik momentinin düzeni değişir.

Açısal momentum spininin kuantum sayısı pozitif veya negatiftir. Bu, elektronun spinine bağlıdır. Elektron spini yukarı doğru ise (\uparrow) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (\downarrow) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

$$S = +\frac{1}{2} \text{ (} \uparrow \text{ için)} \quad (2.13)$$

$$S = -\frac{1}{2} \text{ (} \downarrow \text{ için)} \quad (2.14)$$

Elektronik halin spin çokluğu, manyetik momentin ortaya çıkan spin momentum kuantum sayıları ile ilişkilidir ve şu eşitlikle ifade edilir:

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.15)$$

Eğer iki elektronun spinleri antiparalel ise *spinleri çiftleşmiştir* denir. Sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) sıfırdır. Bu nedenle spin çokluğu tektir ve *singlet haldedir* denir. Bununla birlikte, eğer çiftleşmemiş iki elektronun spinleri paralel ise (ya $\uparrow\uparrow$, ya da $\downarrow\downarrow$) bu sefer sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) tektir ve spin çokluğu üçtür. Bu

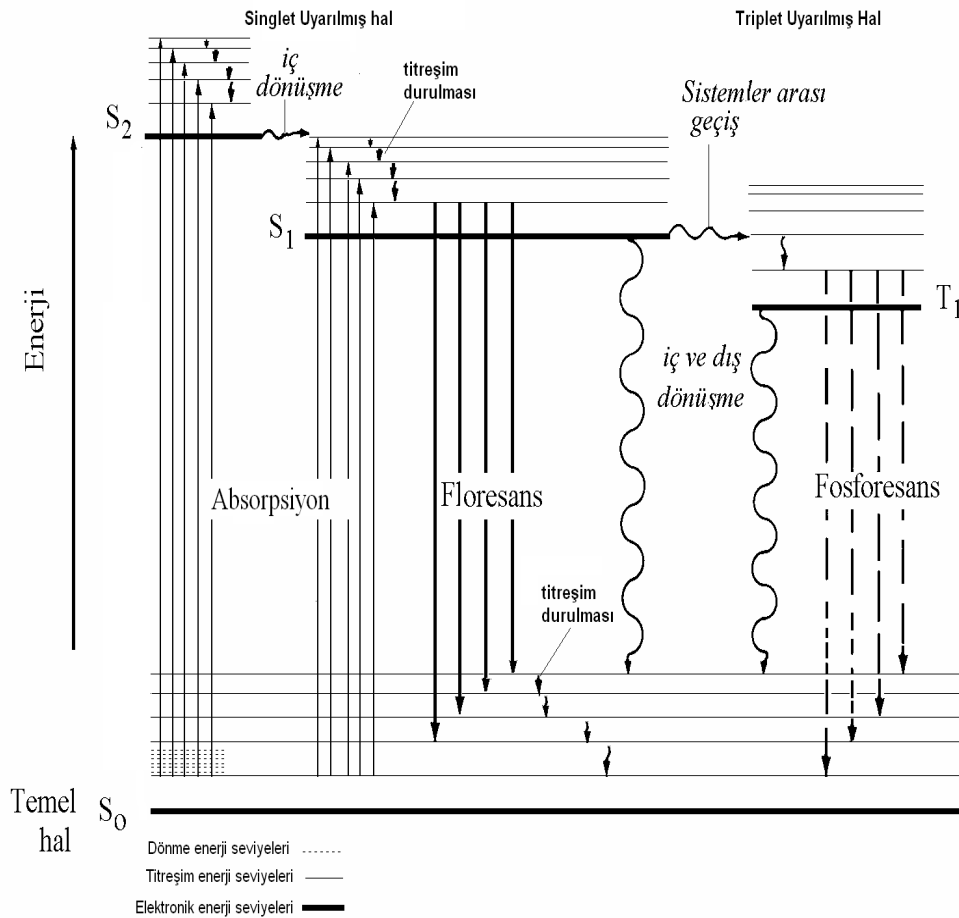
triplet hal olarak bilinir.

Elektronun HOMO'dan LUMO'ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir. Bu Wigners Kuralı olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \longrightarrow S_1$ 'e geçiştir.

S_0 'dan T_1 'e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.8.1 Jablonski Diyagramı

Olası uyarılmış hallerden enerji dağılım biçimleri Jablonski diyagramında verilmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Jablonski diyagramı [9]

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S_0 , S_1 , S_2 ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T_1 ve T_2 , triplet halleri göstermektedir (Cowan ve Drisko, 1976).

Jablonski diyagramında gösterilen ışımalı işlemler ışık asorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışımasız işlemler ise sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçişlerdir (ISC) (Cowan ve Drisko, 1976), (Şekil 2.14).

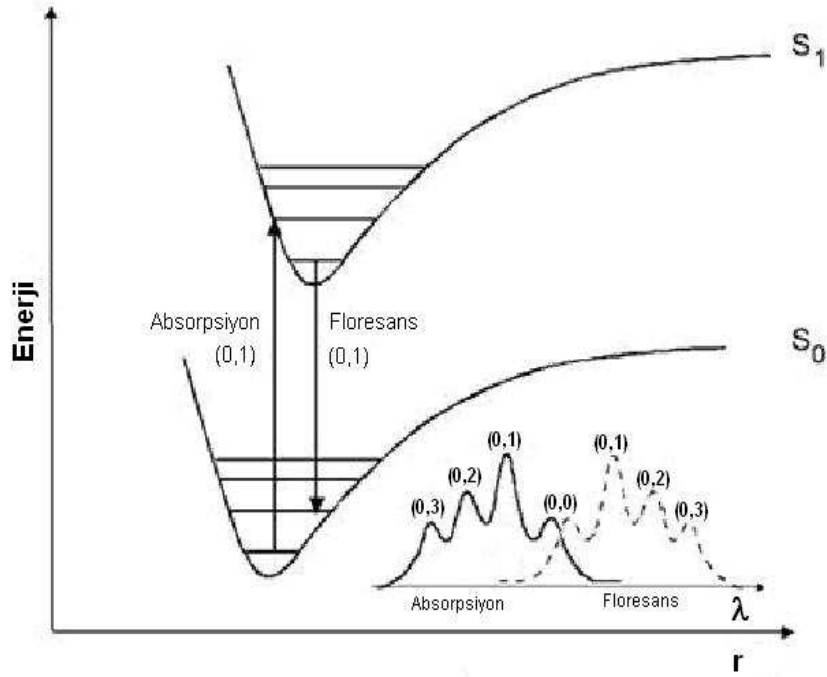
S_0 ile S_1 arasındaki dikey uzaklık temel haldeki molekülün uyarılmış ilk elektronik hale ilerlemesi için gerekli olan enerji (ΔE) miktarıdır. Aynı zamanda T_1 her zaman için S_1 'den daha düşük enerjilidir.

Spin çevrilme işlemi *Sistemler Arası Geçiş (ISC)* olarak adlandırılır ve genellikle absorpsiyon süreciyle alakalıdır, yavaştır ($\sim 10^{-9}$ saniye). Triplet durumda, temel duruma dönüş için spin çevrilmesi oluşmalıdır ve bu yavaş olduğu için triplet durumlar çoğu kez uzun ömürlüdür ($\sim 10^{-8}$ - 10^{-3} saniye). Triplet hallerin, singlet uyarılmış durumlardan daha uzun ömürlü olması normaldir. Bunun sonucu olarak kısa ömürlü uyarılmış singlet hallere göre daha çok bimoleküler tepkimelere uğrayabilirler.

Uyarılmış singlet durumlar temel hale spin dönüştürümü gerektirmeyen bir işlemle döndüklerinden kısa ömürlüdürler ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-9} saniye). Bir molekülde ilk geçiş olduğu zaman, bir foton daha yüksek enerji geçişi yerleşimine yol açacak şekilde absorplanabilir. Normal olarak bu uyarılmış durum ısı enerjisi şeklinde enerji kaybeder. Etraftaki moleküller en düşük uyarılmış singlet hale yerleşirse sistemler arası geçişe uğrayabilirler. Tüm bu işlemler Şekil 2.14'teki Jablonski diyagramı yardımıyla özetlenebilir.

2.9 Floresans

Floresans, aynı spin çokluğundaki iki hal arasında gözlenen emisyon olarak tanımlanabilir. Örneğin, S_1 ve S_0 arasında gözlenen floresansın mekanizması Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Uyarıcı ışın yok olduktan sonra floresans genellikle çok hızlı bir şekilde durur ($\sim < 20$ ns).



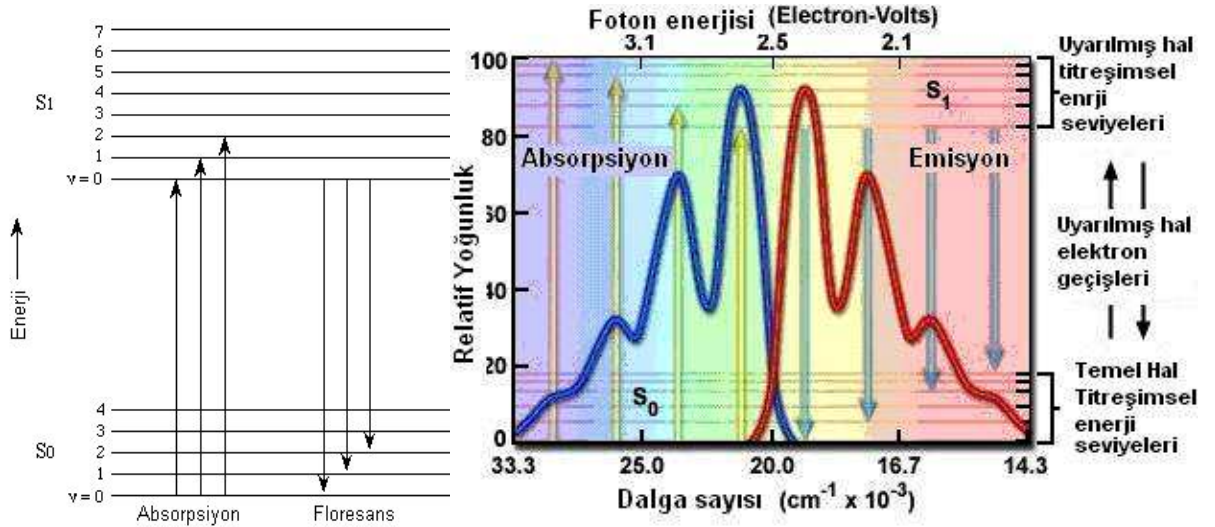
Şekil 2.15 Floresans [3]

Şekil 2.15'te ışığın, temel haldeki molekülü, singlet halden (S_0) uyarılmış singlet hale (S_1) uyarması gösterilmektedir. Ayrıca buna göre molekül, uyarılmış singlet halin titreşimsel seviyelerine uyarılır. Bu olay, hızlı bir şekilde ışısız deaktivasyon aşaması üzerinden yürür. Molekül en düşük uyarılmış singlet hale erişinceye dek bulunduğu ortamda çarpışmalar gerçekleştirerek indüklenir. Daha sonra molekül ya solvent tarafından tamamen deaktive edilir ya da floresans ışınması yapar.

Floresans olayının oluşumunu birkaç faktör kontrol eder. Eğer uyarılmış moleküller ve çevre arasındaki etkileşim güçlü ise ışısız bozunma etkin olacaktır. Fakat uyarılmış moleküller ve çevre arasındaki etkileşim, molekülün düşük elektronik hale geçmesi için ihtiyacı olan enerji transferini karşılamada yetersiz ise o zaman ışıklı bozunma etkin olur ve molekül floresans ışınması yapar.

Gözlenen floresans iki önemli karakteristik özellik gösterir. Bunlardan ilki:

Floresans, düşük enerji seviyesinde absorpsiyon spektrumunun yaklaşık olarak ayna görüntüsü gibi oluşur ve bu nedenle absorpsiyondan daha düşük frekansta, yüksek dalga boyunda oluşur (Şekil 2.16).

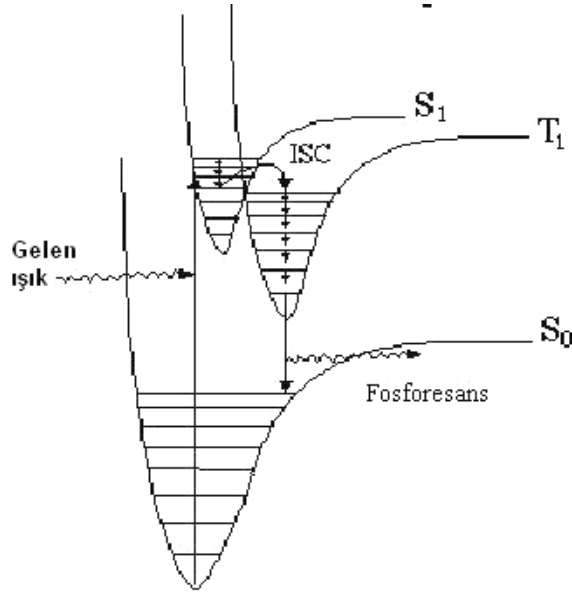


Şekil 2.16 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu [10, 11]

İki benzer bant arasındaki fark (dalga sayılarındaki) stokes kayması olarak bilinir (Şekil 2.18). İkincisi ise; floresans ışıması, molekülün temel haldeki kuvvet sabiti hakkında bilgi sağlayabilen titreşimsel yapısını gösterir (elektronik yapı, uyarılmış haldeki kuvvet sabiti hakkında bilgi sağlar). Ayrıca floresans, uyarılmış singlet halin enerjisi ve ömrü hakkında bilgi sağlamakta da kullanılır.

2.10 Fosforesans

Fosforesans, farklı spin çokluğundaki iki hal arasında ışımali geçişe göre gerçekleşen emisyon olarak tanımlanabilir. Örneğin, T₁ ve S₀ arasında uyarıcı kaynak yok olduktan sonra fosforesans ışıması birkaç saniye devam eder. Fosforesansın mekanizması Şekil 2.17'de gösterilmiştir. Floresans'tan farklı olarak fosforesans'ta maddeler soğurdukları enerjini hızlıca geri vermezler.



Şekil 2.17 Fosforesans mekanizması

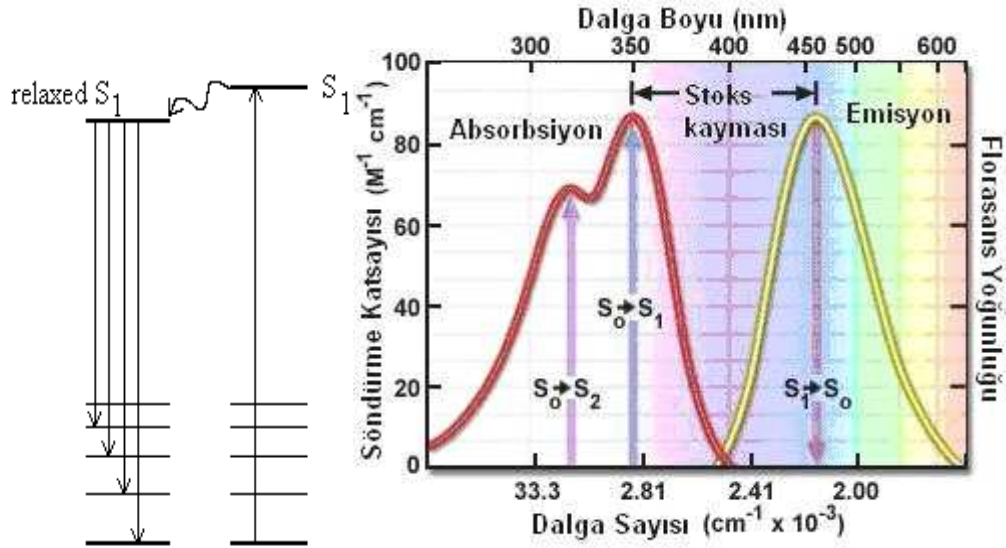
Bu grafik, gelen ışığın temel haldeki S₀ singlet molekülünün nasıl uyarılmış S₁ haline geçtiğini göstermektedir. Işımasız bozunma, aynı noktaya kadar gerçekleşir. Uygun enerjideki triplet hal eğer yakın ise, molekül spin-orbit çiftleşme etkisi altında triplet hale dönüşebilir. Sistemler arası geçiş işleminden sonra ışımasız bozunma devam eder. Fakat bundan sonra molekülün triplet halinde devam eder. En düşük uyarılmış triplet hal (T₁) yakalandığı zaman, devam eden deaktivasyon seçicilik kuralına göre spin yasaklı olan triplet-singlet geçişini gerektirir. Bununla birlikte sistemler arası geçiş olduğu gibi bu geçiş, spin-yörünge çiftleşmesinin, singlet-triplet seçim kurallarını kısmen bozmak için yeterli olduğunu gösterir. Bu geçişi “zayıfça” izinli yapar. Çünkü T₁ → S₀ geçişi sadece zayıfça izinlidir. Bu nedenle gelen ışın durduktan sonra, ışımaya birkaç saniye devam edebilir.

2.11 Stokes Kayması

Şekil 2.14 ve 2.16, en düşük enerjili absorpsiyon pikinin en yüksek enerjili floresans piki ile rastlaşmak zorunda olduğunu söyler. Genelde olay böyle değildir. Molekül uyarıldığında, moleküldeki elektron yoğunluğunun dağılımı değişir. Pikosaniyeler içinde, çözücü molekülleri uyarılmış molekül etrafında yeniden yönlendirilerek buna cevap verir ve enerjisini azaltır.

Floresans ışınması, en düşük S₁ hali ile temel S₀ arasında gerçekleşir. Absorpsiyon ile floresans arasındaki aralık *stokes kayması* olarak adlandırılır. Apolar çözücüler içerisindeki rijit apolar

moleküller, genellikle küçük stokes kaymalarına sahiptirler (Şekil 2.18). Stokes kaymaları polar çözücülerde daha büyüktür.



Şekil 2.18 Stokes kayması [11]

2.12 Franck-Condon Olayı

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeye uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışığa enerjileri 200-600 kJ/mol'dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun UV veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arası geçişlere ek olarak dönme titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir.

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki molekülün toplam enerjisi;

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_E + \mathbf{E}_T + \mathbf{E}_D \quad (2.16)$$

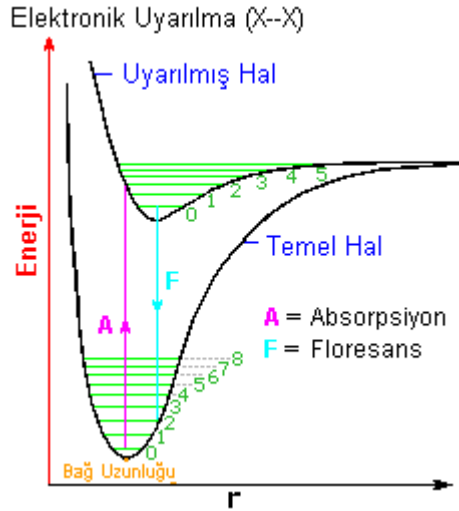
E_E = Elektronik enerji

E_T = Titreşim enerjisi

E_D = Dönme enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle, moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken

elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişimi için çok kısadır. Ayrıca oluşan uyarılmış düzey temel hal ile aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye *Franck - Condon Olayı* denir (Cowan ve Drisko, 1976), (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi [12]

Şekil 2.19’da gösterilen morse eğrileri, iki atomlu bir sistemin bağıl enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Enerjinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler düzeylerin vibrasyonel seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi, potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25°C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük vibrasyonel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır. Şekil 2.19’da görüldüğü üzere S_0 ve S_1 düzeyleri arasındaki bu geçiş *Franck - Condon Geçiş*i olarak isimlendirilir (Cowan ve Drisko, 1976).

2.13 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamalar

Son yıllarda petrol maliyetinde görülen artışlar, çözücü içeren kaplama sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliği sonucunda yeni bir teknoloji olan, UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların önemini arttırmaktadır. Bu kaplamaların endüstrideki uygulama alanları (Sacks, 1982; Colbert, 1982; Crosset, 1985);

- a) UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların endüstrideki ilk uygulamaları ahşap mobilya sektörü olup, 1960 yılı başlarında Almanya'da başlamıştır.
- b) Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.
- c) Mobilya ve otomotiv endüstrisinde uygulanmaktadır. Mobilya endüstrisinde imitasyon kaplama malzemesi olarak geniş uygulaması olan PVC filmler üzerine dekoratif baskıların yapılmasında kullanılmaktadır.
- d) Kağıt, metal, plastik film gibi malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacı ile baskı üstü lakı olarak veya baskı işlemlerinde mürekkep olarak kullanılmaktadır.
- e) Hava koşullarından kolayca etkilenen optik elyaflar, hızlı kuruyan UV ışınları sistemi ile kaplanmaktadır. Bu kaplamalar elyafları dış etkenlerden korumanın yanısıra elyafların fiziksel özelliklerini de iyileştirmektedir.
- f) PVC yer karolarının, seramiklerin dekoratif ve fonksiyonel amaçlı kaplamalarında kullanılmaktadır.
- g) Elektronik sanayiinde önemli yeri olan sıvı kristal üretiminde kullanılmaktadır.
- h) Hassas yüzeylerin yapıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- i) Diş dolgu malzemelerinde kullanılmaktadır.
- j) Darbeye dayanıklı çok katlı emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır.

2.14 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Avantajları

UV ışınları ile kürleştirilen kaplamaların başlıca avantajları şunlardır:

- UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda, kürleşme olayı (curing) bir radikal zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda olduğu gibi, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boyutlarına ulaşırlar. Sonuç olarak üretim çok hızlı, kaliteli ve yüksek kapasitede yapılabilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturucular, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile yürütülmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde oluşan bu film, 170-180 °C gibi sıcaklıkta 20-30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla, dayanıklı filmler yapılmaktadır. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte, harcanan enerjinin büyük kısmı, çözücüyü uzaklaştırmakta,

yüzeyi kaplanacak parçaları ve kurutma tünelineki hava kütlesini gereksiz doğal gazla ısıtılan fırınlarda harcanan enerjinin, ancak % 1'lik kısmının polimerik filmde çapraz bağ oluşturmada kullanıldığı, yapılan çalışmalarla saptanmıştır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

- Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmektedir.
- Uygulamada açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu yöntemde, toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.
- Elde edilen filmlerin, çapraz bağ yoğunluklarının yüksekliğinden dolayı ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılığı fazladır.
- Düşük kaliteli kağıt, polietilen ve polipropilen gibi birçok polimerik malzemeler ısıya karşı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmakta baskı işlemleri için özel tedbirlere gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları, düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV ışınları ile çalışan sistemlerde ise yüksek kapasitede ve kalitede üretim mümkün olmaktadır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Diğer sistemlere göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı daha kolaydır. Ayrıca boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında da önemli tasarruf sağlamaktadır.

2.15 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları

- ◆ Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçlükler neden olabilmektedir.
- ◆ Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Kullanılan reaktif çözücüsünün fazlası elde edilecek filmin özelliklerini aksi yönde etkileyebilmektedir.
- ◆ Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilebilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

2.15.1 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Bileşenleri

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda üç temel öge bulunmaktadır (Frish, 1984):

- a) Reaktif oligomerler
- b) Reaktif çözücüler ve çapraz bağ oluşturucular (bir veya çok fonksiyonel gruplu monomerler)
- c) Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile sertleşebilen sistemlerde, yukarıdaki temel öğelerin dışında, amaca göre çok çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar, reaktif olmayan pigmentler, yapışmayı artırıcılar, plastikleştiriciler, akışkanlığı ayarlayıcılar, boyalar, yüzey kayganlaştırıcılar gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir.

a) Reaktif Oligomerler

UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli ögedir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmakta ve bu özellikler özel test yöntemleri ile karakterize edilmektedir. Endüstride yaygın olarak kullanılan oligomerler dört grupta sınıflandırılabilir.

Bunlar:

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

Epoksi Oligomerler:

Epoksi esaslı oligomerler, metal yüzeyine iyi yapışabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle, metallerin fonksiyonel ve dekorasyon amaçlı kaplanmasında çok kullanılmaktadır. Epoksitler, UV ışınları etkisi ile Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcılarla, halka açılması ile polimerize olarak sertleşebilmektedir.

Tiyolen Oligomerler:

Tiyollerin serbest radikallerle reaksiyona girerek, tiyil radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çifte bağlara katılabildikleri, 1960 yılı sonlarında W. R. Grace firması araştırma laboratuvarlarında ilk olarak gözlenmiştir.

Tiyolen oligomerler, baskı plakalarının hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca, polivinil klorür (PVC) yer karolarının kaplanmasında ve elektronik endüstrisinde kullanımı da önem kazanmıştır.

Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler:

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont laboratuvarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır.

Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, havanın oksijeninden etkilenenler olarak adlandırılan türüdür. İtakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış grupları içerir. Diğeri ise havanın oksijeninden etkilenmeyen, allil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlara örnek olarak trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilol triallileter (TMPTAE), diallil ftalat (DAP) oligomerleri verilebilir.

Akrilat Oligomerler:

Akrilatların elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla akrilat grupları çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre;

- a) Akrillenmiş poliesterler
- b) Akrillenmiş epoksitler
- c) Akrillenmiş polieterler
- d) Akrillenmiş akrilatlar
- e) Akrillenmiş poliüretanlar

olmak üzere beş genel sınıfta toplanmaktadır (Pelgrims, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984; O'Hara, 1985; Dufour vd., 1991).

b) Reaktif Çözücüler

Oligomerler, UV-ışınları ile hazırlanan filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olmalarına karşın aşağıdaki nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır (Mark, 1990).

- I. Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.
- II. Düşük çapraz bağ yoğunluklu film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Sonuç olarak oligomerler, reaktif çözücülerin belirli oranlarda katılması ile uygulama alanının gerektirdiği viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır.

Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek için kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini de etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının da artmasını sağlamaktadır (Polmanter, 1959).

Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IBoA), N-vinil piroolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerler içinde yer almaktadır.

Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerinin istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılması durumunda filmde büzülme, kırılmalara ve dolayısıyla filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar.

Uygulamada, dietilenglikol dimetakrilat, 1,6-hekzandiol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, gliserilpropoksi triakrilat gibi çok fonksiyonlu çeşitli monomerler kullanılmaktadır.

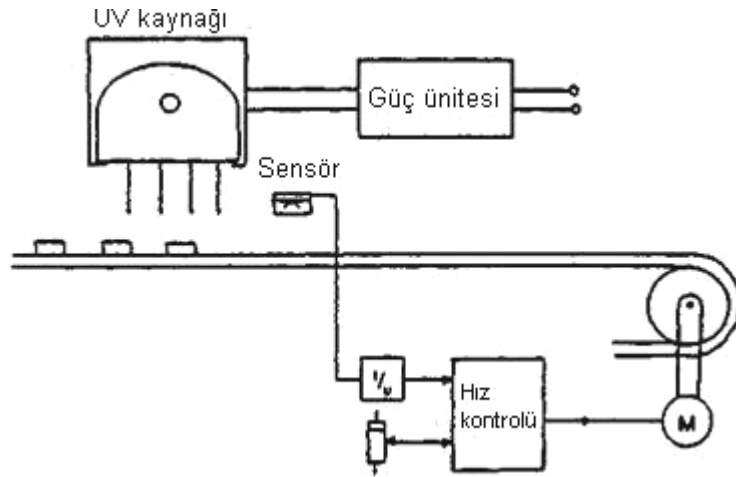
c) Fotobaşlatıcılar

UV ışını ile başlatılan, serbest radikal polimerizasyonu için, UV ışını ile parçalanarak polimerizasyonu başlatıcı serbest radikalleri oluşturabilen fotobaşlatıcılar gerekmektedir. Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır.

İkinci tip fotobaşlatıcılar, ışığın etkisi ile uyarılmış duruma geçerler. Fakat başlatıcı radikal oluşturmazlar. Bunlar kendilerine H verebilen maddelerle etkileşmeye girerek, serbest radikallerin H taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar. Enerji transferini sağlayan bu tip fotobaşlatıcı, fotosensitizer, H taşıyıcı ise yardımcı başlatıcı olarak tanımlanmaktadır.

2.15.2 UV Kürleştirme Donanımı

Temel bir UV kürleştirme biriminde şekil 2.20’de gösterildiği gibi bir veya daha çok lamba mevcuttur. Kürleştirilecek madde lambaların altından, hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı, kaplamanın ne kadar süre ile ışığın etkisinde kalacağını belirler.



Şekil 2.20 UV kürleştirme ünitesi

Diğer önemli parametre reflektör sisteminin dizaynıdır. Buna ait çeşitli görüşler bulunmaktadır. Bunlar; ışığı kaplamanın üzerine odaklayan parabolik reflektör kullanmanın daha iyi olduğunu savunanlar ve oval reflektörleri ışınları yaymak için, büyük bir kaplama alanı sağlayan odaklanmamış parabolik reflektörü tercih edenler olarak ikiye ayrılırlar.

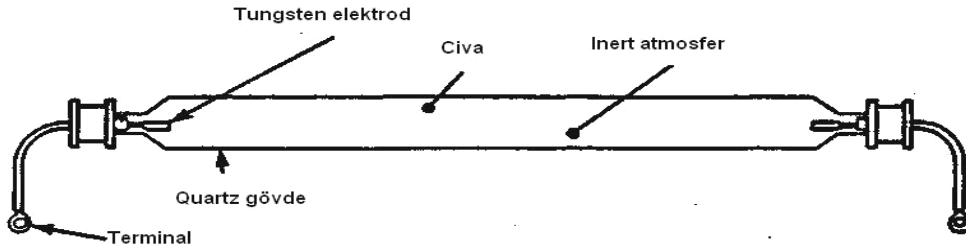
Lambanın tipi ve güç oranında kürleştirme verimi ve ışınlanma bölgesindeki ısının miktarının da önemli bir etkisi vardır.

2.15.2.1 Lambalar

Polimerizasyonu başlatmak için birçok lamba çeşidi kullanılabilir. Bunlar;

- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Ekzimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot kürleştirme lambaları
- Devamlı dalga ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodları

UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni sadece başlatıcıları uyarmak için kullanılan emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Şekil 2.21’de tipik bir civa ark lambası şekli vardır.

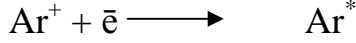
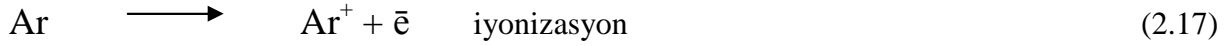


Şekil 2.21 Orta basınçlı civa lambası

Her iki ucunda da elektrotları olan, uçları lehimle kapatılmış cam silika ya da kuvarz tüptür. UV ışığını geçirir. Tüp az miktarda civa ve inert gaz ile doldurulmuştur. Lambanın içinde ark oluşumunu sağlayabilmek için, elektrotlar genellikle alkalin metal karışımı ve tungsten’den yapılır. Elektrotlara doğru yüksek voltaj eklenmesiyle gaz boşalımı yaptırılır. Boşalımla uyarılan civa buharı düşük enerji haline döndüğünde UV ışığı lambadan yayılır. İntert gaz olarak genellikle argon kullanılır. Çünkü argon, lambanın çalışmaya başlamasına, elektrotların ömrünün uzamasına ve termal kayıpları en aza indirmeye yardımcı olur.

Orta basınçlı civa lambaları 25 ile 70 cm arasında çeşitli uzunluklardadır ve çapı da yaklaşık olarak 2.2 cm’dir. Lamba yapımı sırasında, lambanın içine yaklaşık olarak $1.4 - 15 \text{ mgHgcm}^{-1}$

ark ağırlığında civa eklenir. Civa lambasının içindeki basınç 10^2 ile 10^4 Torr arasındadır (760 Torr = 1 atm). Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman işletilen gaz iyonlaşır.

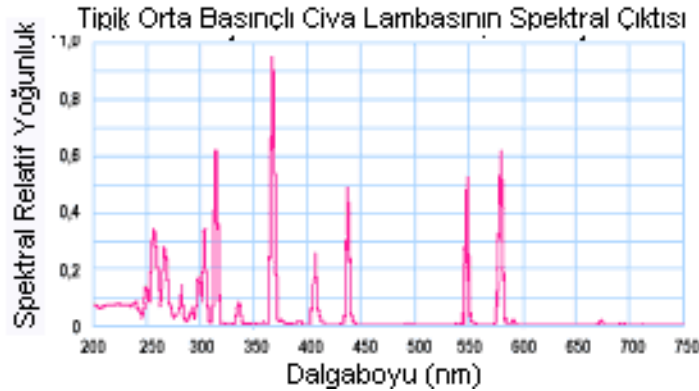


Ar^* = Argonun uyarılmış hali

İyonlaşan elektronun argon katyonu ile yeniden birleşmesi, elektronik açıdan uyarılmış bir argon atomunu verirken bir civa atomunu iyonlaştırır.



Orta basınçlı lambanın içinde yüksek plazma sıcaklığı nedeniyle, buharlaşmış civa birkaç uyarılmış halde bulunur. Uyarılmış halden düşük enerji seviyelerine geçiş çeşitli dalga boylarında ışığın serbest bırakılması ile sonuçlanır. Bu nedenle, orta basınçlı lambanın UV spektral çıktısı, 245 nm'nin altında UV'nin devamlılığı ile çok sayıda pik içerir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı [30]

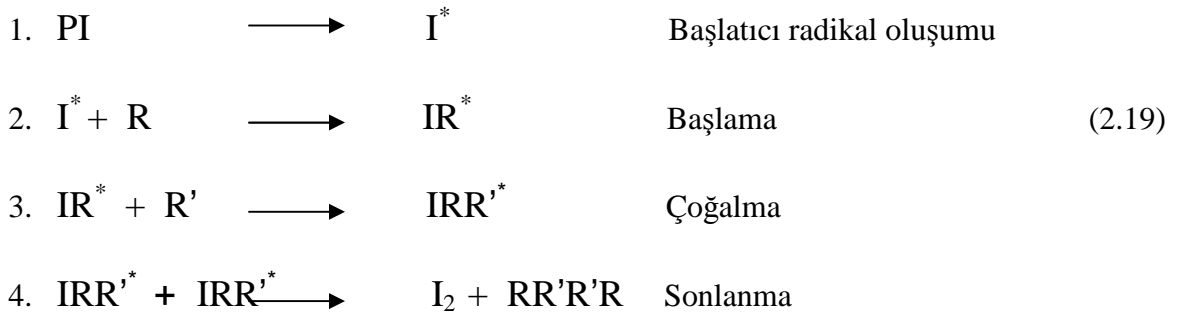
2.15.3 UV ile Kürleştirmede Çapraz Bağlanma Mekanizması

Kaplamadaki UV kürleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal ve katyonik polimerizasyondur. En yaygını ise dört aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

- 1- Başlatıcı radikal formülasyonu
- 2- Başlama
- 3- Çoğalma
- 4- Sonlanma

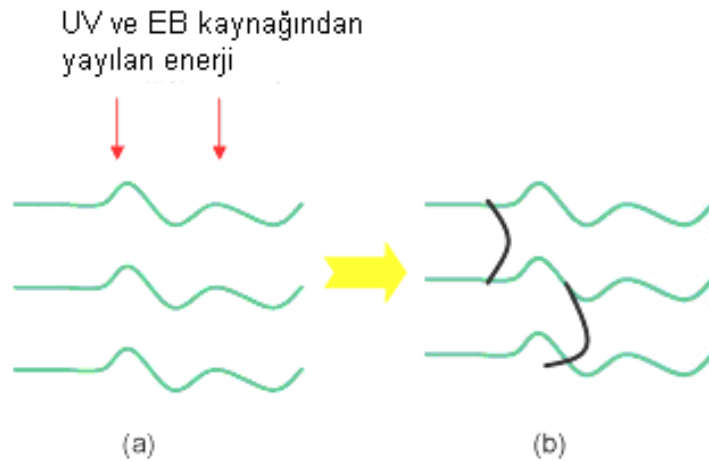
Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler (R, R') kullanılarak 2.19'daki eşitlikte gösterilmiştir. UV kaplama ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerine neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Neyse ki birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

Serbest radikal UV kürleştirme mekanizması:



UV kaplamalarında genellikle orta basınçlı civa lambası, elektrotsuz buhar lambaları, ksenon lambalar ve lazerler kullanılır. Genellikle 200-760 nm arasındaki elektromanyetik radyasyon emisyonu kullanılır.

Yüksek sıcaklığa ve kimyasala dirençli, mükemmel fiziksel özelliklerde dayanıklı kaplamalar yapmak için radyasyonun çapraz bağlanmayı gerçekleştirmesi istenir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 (a) UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi; (b) Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapısı oluşturması

Radyasyonla kürleştirme teknolojisi en az dört değişkene bağlıdır:

- Radyasyon kaynağının tipi
- Aydınlatılmış organik polimerler
- Fiziksel ve kimyasal etkileşim mekanizması
- Kürleşmiş ürünle birleşmiş final özellikler

2.16 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşur.

a) Başlama

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O'dian, 1981).

Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon, 1995), (2.20).

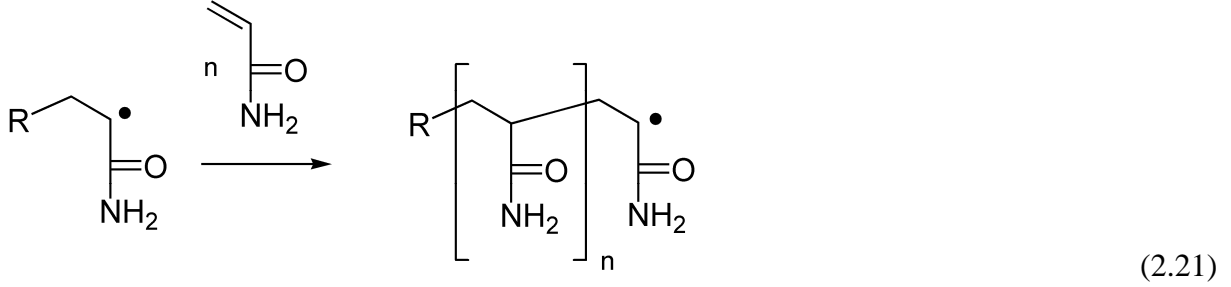


Radikallerin kararlılığı;

Primer > sekonder > tersiyer şeklindedir.

b) Büyüme

Aktif polimer zincirlerinin, monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır (2.21).



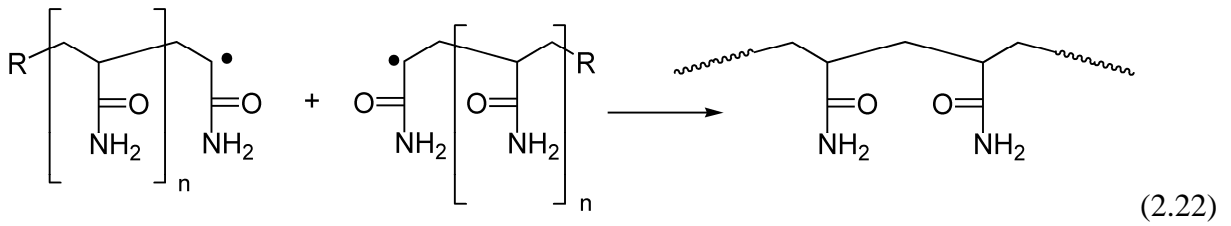
c) Sonlanma

Sonlanma adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler.

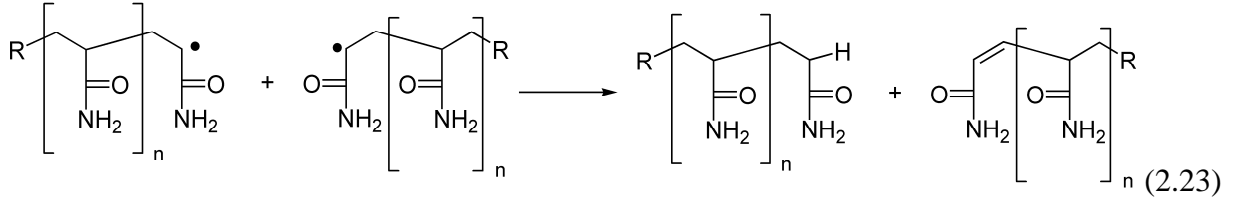
Sonlanma adımı iki mekanizma üzerinden yürür:

1. Birleşme ile sonlanma
2. Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanma, bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti arasındaki katılmalardır. Zincirlerin birleşme noktalarında, baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar (2.22).



Orantısız sonlanma ise, doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma), (2.23).



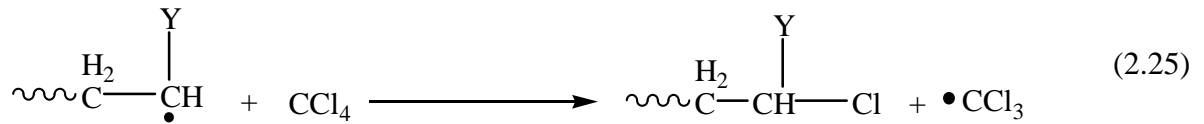
Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı ayrı ilerlemesi monomer yapısına ve polimerizasyon sıcaklığına yakından bağlıdır. Her iki sonlanmanın yürüme olasılığı; k_{tc} , birleşerek sonlanma hız sabitini; k_{td} , ayrı-ayrı sonlanma (orantısız sonlanma) tepkimesinin hız sabitini; A ve E, Arrhenius sabitlerini göstermek üzere:

$$\frac{\text{Birleşerek sonlanma olasılığı}}{\text{Orantısız sonlanma olasılığı}} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} \cdot e^{(E_{td}-E_{tc})/RT} \quad (2.24)$$

oranıyla yorumlanır.

Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, birleşerek sonlanma çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir. Orantısız (ayrı-ayrı) sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır.

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (O'dian, 1981), (2.25).



Sonlanma reaksiyonları, radikalleri başka radikaller meydana getirmeksizin harcar ve oluşum hızları, reaksiyon hızını ve üretilen polimerlerin ortalama moleküler ağırlığını düşürür. Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör vardır. Bunlar:

- a- Radikallerin yüksek konsantrasyonu,
- b- Düşük viskoziteye sahip ortamdan yararlanabilen radikallerin yüksek hareketliliği'dir.

2.17 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığıyla oluşan polimerizasyon reaksiyonlarını da başlatmak için kullanılabilirler. Katyonik başlatıcılardan olan iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri, serbest radikal mekanizmasıyla da polimerizasyonu başlatabilirler (Davidson, 1999).

Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılır.

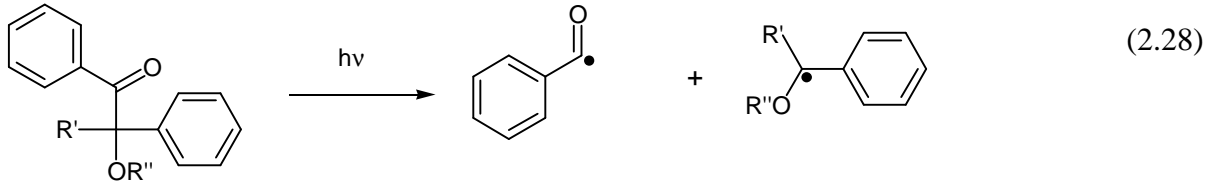
2.17.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı, 1998).



$$d[R_1\cdot]/dt = d[R_2\cdot] / dt = k[PI^*] \quad (2.27)$$

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa ***α-bölünmesi***, eğer bağ β pozisyonunda ise ***β-bölünmesi*** gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α-bölünmesidir ki bu *Birinci Tip Norrish Reaksiyonu* olarak adlandırılır.



$R' = \text{H}$, Alkil, Sübstitüe alkil

$R'' = \text{H}$, Alkil, Sübstitüe alkil

α -bölünmesi reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur ($k_{\text{dis}} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$). Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1\text{-}50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Stiren gibi düşük triplet enerjiye sahip ($E_T = 259 \text{ k.J.mol}^{-1}$) monomerlerin söndürücü etkisi bazen görülür (Yağcı, 1998).

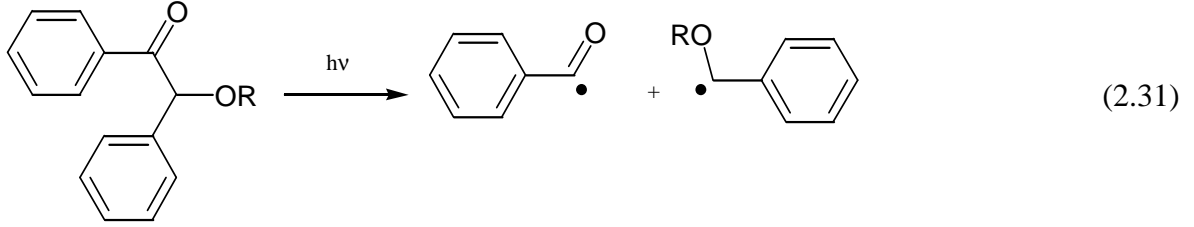
Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) "sensitizer" kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar ve triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir. Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır (Yağcı, 1998).



Benzoin ve türevleri

İlk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300\text{-}400 \text{ nm}$ ($\epsilon \geq 100\text{-}200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).

Ürün analizi, radikal yakalanması, ^1H NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır (Dietliker, 1991).



R = H veya alkil

Benzoil radikal

α -süstitüentli benzil radikali

Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalin reaktif olmadığı ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson, 1999).

Benzoin türevleri α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikallerini oluşturur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi radikalin konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet söndürücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa ömre sahip olması bunda en büyük etkendir. Bu nedenle, benzoin fotobaşlatıcıları stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır (Yağcı, 1998).

2.17.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez. Çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir; düşüktür. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir moleküle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.



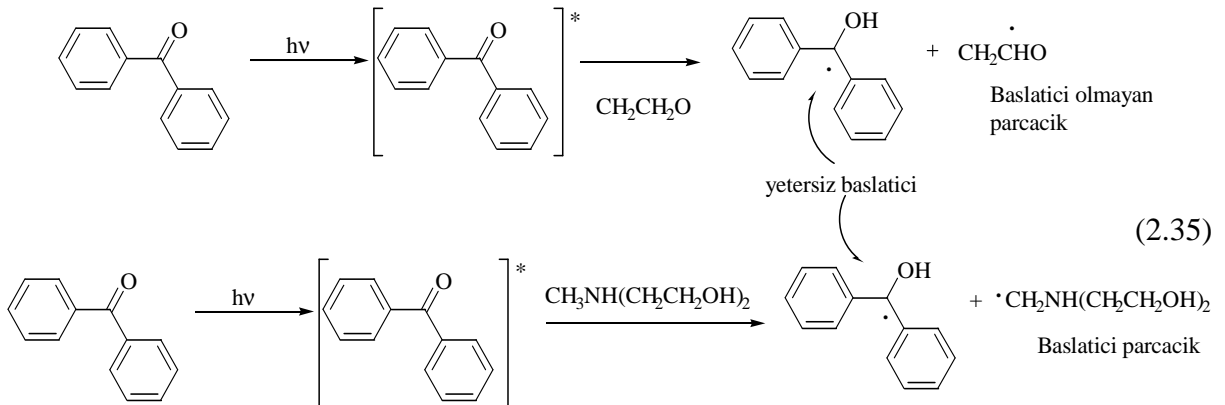
II. tip başlatma sistemiyle radikal oluşumu için iki temel reaksiyon bulunmaktadır. Bunlar:

- 1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu,
- 2- Fotoindüklenmiş elektron transferi'dir.

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır. Bunlar; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvvetidir. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir.

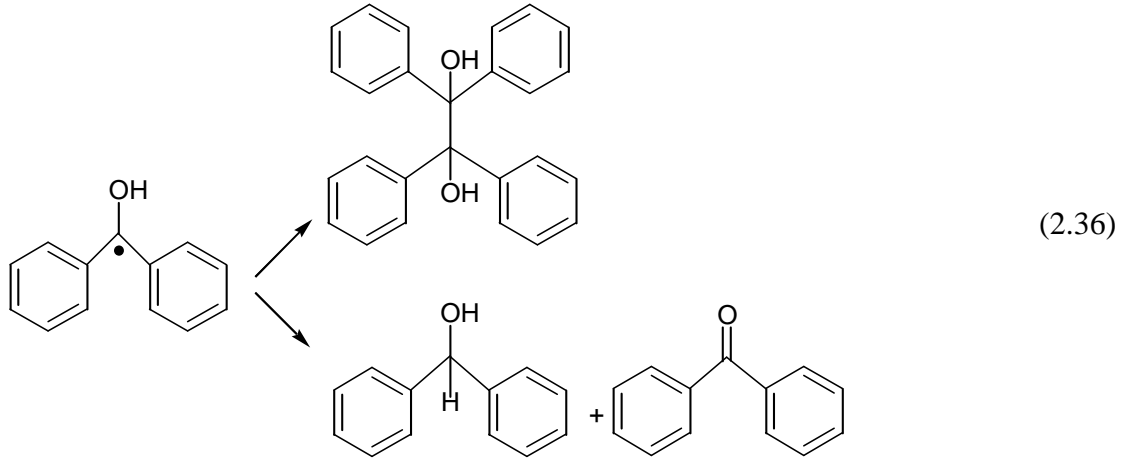
a) Benzofenonlar

En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalinin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır ve bunlar çok reaktiftir (Dietliker, 1991). Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir:



Aminden oluşan karbon merkezli radikal, uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir. α -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stiren polimerizasyonunda daha az etkilidir.

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir.



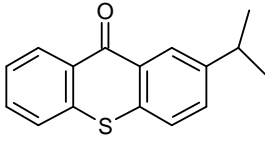
Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyum tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

Benzofenon aromatik halkasına substitüentlerin takılması ile absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede küreştirme oranına ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksi benzofenonda olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi sübstitüentler absorpsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Sülfür sübstitüentinin varlığı temel absorpsiyon bandını kırmızıya daha fazla kaydırır (Dietliker, 1991; Davidson, 1999).

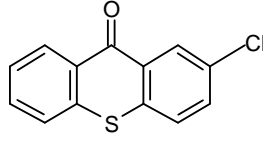
b) Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm ($\epsilon = 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998).

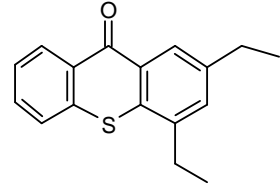
Çizelge 2.2 Tiyokzanton türevleri



2-izopropil tiyozanton



2-kloro tiyozanton

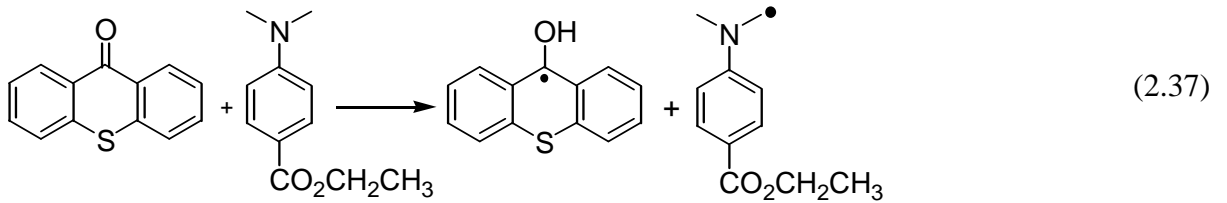


2,4-dietil tiyozanton

En yaygın kullanıma sahip olan ticari türevleri 2-kloro tiyokzanton ve 2-izopropil tiyokzanton'dur. İyonik tiyokzanton (TX) türevleri de geliştirilmiştir. Bunlar, su bazlı kürleşme formülasyonlarında kullanılmaktadır. Tiyokzantonların renksiz olmaları ve son üründe sarılaşmaya neden olmamaları büyük bir avantajdır. Kullanırken diğer II. tip başlatıcılarda olduğu gibi, düşük triplet enerjili monomerlerin söndürücü etkisi göz önüne alınmalıdır.

N-etoksi-2-metil piridinyum tuzu, tiyokzanton ve monomer (metilmetakrilat) içeren karışıma eklendiğinde reaksiyon hızında bir artış olduğu gözlenir. Bu etki, tiyokzantondan oluşan ketil radikalının piridinyum tuzu ile reaksiyon verip başlatıcı özelliğe sahip etoksi radikallerini oluşturmasıyla olur (Yağcı, 1998).

Son zamanlarda 400 nm'de absorpsiyon veren tiyokzantonlar sentezlenmiştir. Tiyokzantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de kullanılabilirler. Örneğin; etil-4-dimetil amino benzoat ve ilgili esterleri sinerjist olarak kullanılırlar (Davidson, 1999).



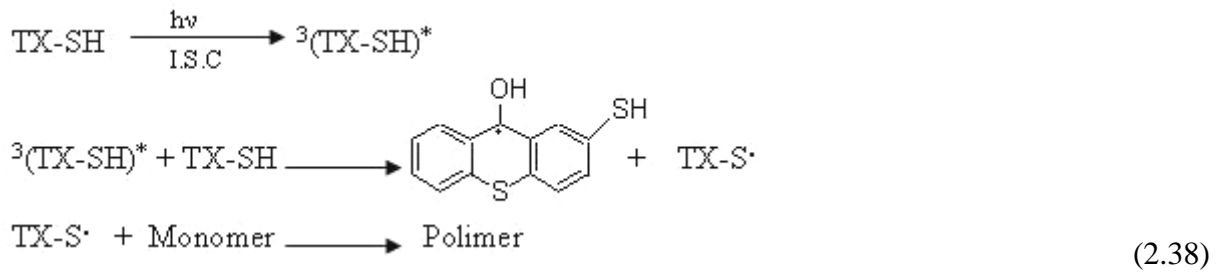
2.17.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tiyokzanton ve tiyokzanton türevleri serbest radikal polimerizasyonunda II. tip fotobaşlatıcı davranışı sergilerler. Bu bileşikler fotobaşlatma işleminde triplet uyarılmış hallerinin bir hidrojen vericiden hidrojen abstrakte etmesi sonucunda oluşan başlatıcı radikal ile polimerizasyonda görev alırlar.

Tiyokzanton bazlı tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar son yıllarda sentezlenmiş ve fotopolimerizasyon reaksiyonlarındaki etkinlikleri incelenmiştir. Fotobaşlatma mekanizmaları ileri teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır (Aydin vd.; 2003)

Merkapto tiyokzanton

Serbest radikal polimerizasyonunda tiyokzantonun tiyol türevinin fotobaşlatıcı olarak kullanımı incelenmiştir. Bu fotobaşlatıcının en büyük avantajı herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymamasıdır. Bu nedenle tek bileşenli II. tip fotobaşlatma sistemi olarak ele alınabilir. Metilmetakrilat (MMA), Stiren (St) ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak davranma etkinliği incelenmiştir.



Fotobaşlatıcının başlatma mekanizması, temel haldeki 2-Merkapto tiyokzanton (TX-SH)'ın tiyol kısmı ile ${}^3\text{TX-SH}^*$ 'in triplet halinin intermoleküler reaksiyonuna dayanmaktadır. TX-SH bir monomer varlığında aydınlatıldığında triplet fotosensitizer ve hidrojen verici olarak davranır ve tiyol radikalleri polimerizasyonu başlatır.

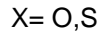
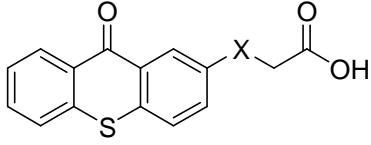
İntramoleküler hidrojen abstraksiyonunun laser flash fotoliz deneylerinin sonucunda elimine edilmiştir. Seyreltik TX-SH'nin flash fotolizi sonucunda 1. dereceden kinetik doğru ve ömrü 20 μs olarak bulunmuştur.

TX ve TX-SH'nin fosforesans spektrumları başlatma mekanizmasını açıklamak için gereken ilave bilgiyi sağlamıştır. 2-metil-tetrahidrofuran'daki TX-SH ve polimerin fosforesans spektrumlarının birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. 77 $^\circ\text{K}$ 'de ölçülen fosforesans ömürleri de benzer olarak 147 ms ve 145 ms olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar polimere TX grubunun takıldığını göstermektedir.

$n - \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri, $\pi - \pi^*$ ömrü ile kıyaslandığında çok daha kısa olduğu bilinmektedir (100 ms'den fazla). TX-SH için en düşük triplet hal $\pi - \pi^*$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç tiyokzantonun kendisi içinde en düşük triplet halinin $\pi - \pi^*$ ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

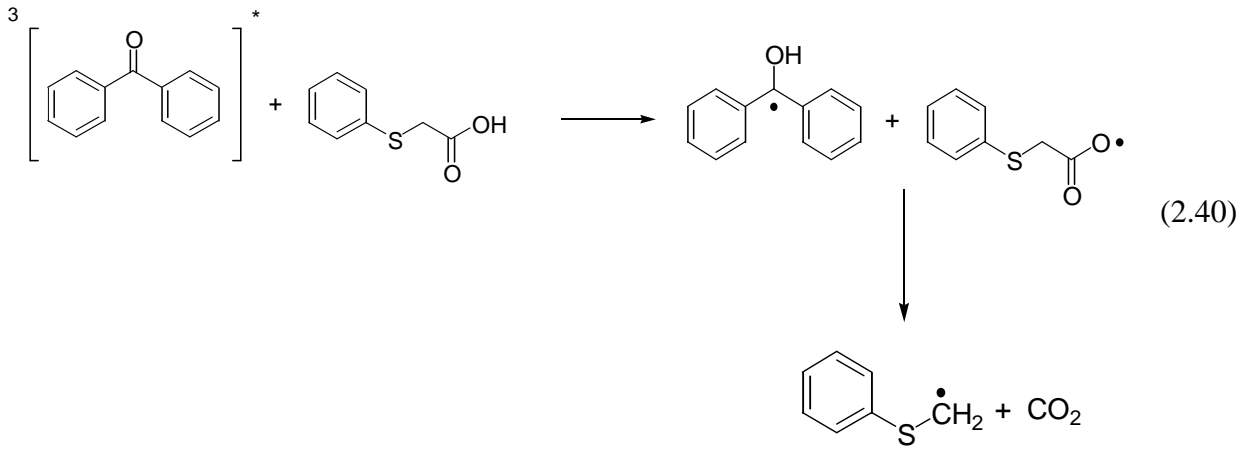
Tiyokzanton asetik asit türevleri

Tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemine örnek olarak tiyokzanton asetik asit türevleri verilebilir. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur.



(2.39)

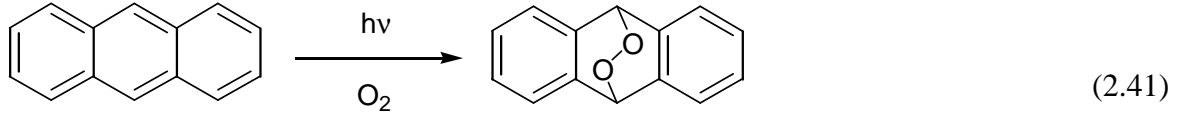
Daha önce yapılan çalışmalarda, çift bileşenli sistemlerde (başlatıcı + yardımcı başlatıcı) karbonil grubu içeren bir aromatik bileşiğin uyarılması ile dekarboksilasyona uğrayan yardımcı başlatıcıyı içeren bir fotobaşlatıcı sistemi incelenmiştir. Uyarılmış aromatik karbonil bileşenleri benzofenon gibi kükürt veya oksijen içeren karboksilik asitlerle karboksilat radikali vererek elektron transferi yaparlar. Daha sonra bu radikalin dekarboksilasyonu bir alkil radikal üretir (Aydın vd., 2003).



Bir tiyokzanton türevi olan tiyokzanton tiyoasetik asit yakın UV bölgede mükemmel bir optik absorpsiyona sahiptir. Kükürt içeren karboksilik asitlerin dekarboksilasyon reaksiyonu fotouyarılmış aromatik karbonil bileşeni üzerinden yürür. Tiyokzanton tiyoasetik asidin fotolizi sonucu karbondioksit çıkışı meydana gelir ve fotopolimerizasyonu başlatacak aktif parçacık oluşturur (Aydın vd., 2003).

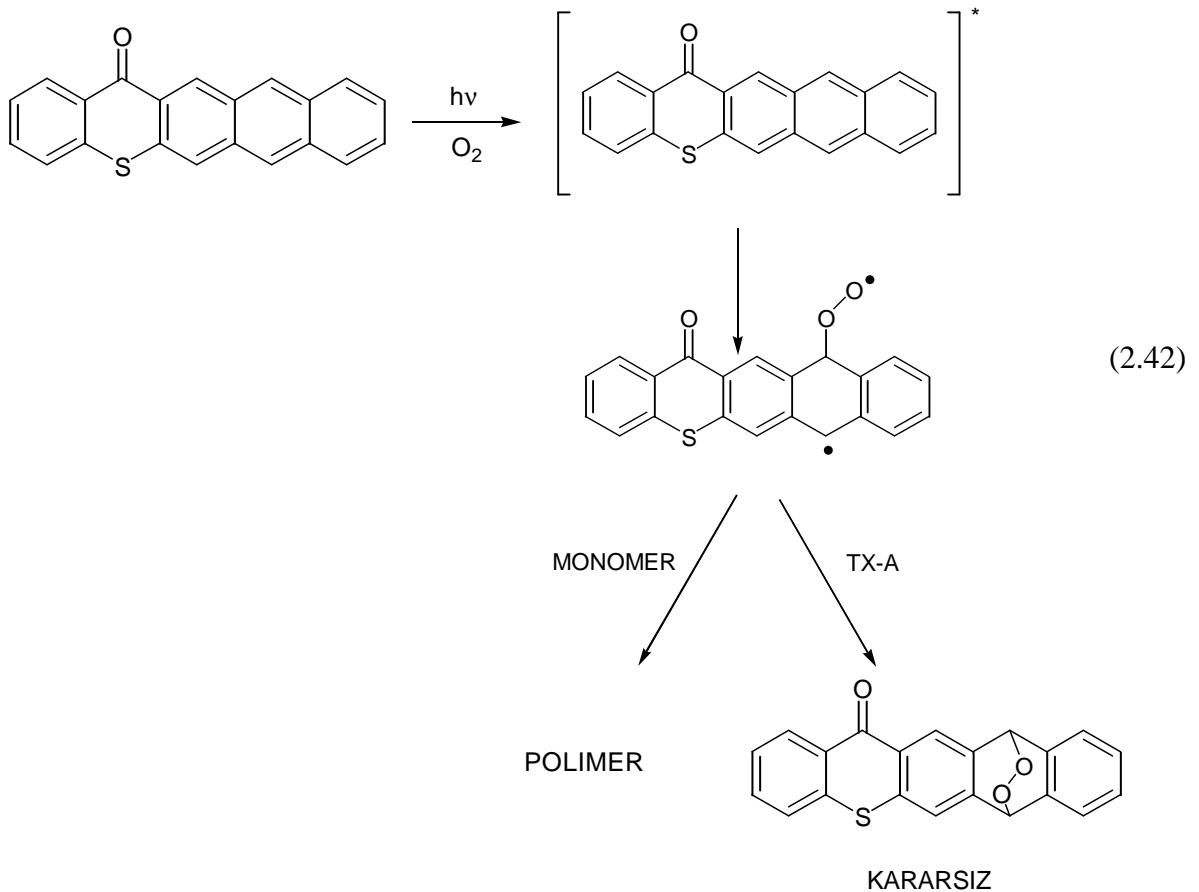
Tiyokzanton Antrasen (TX-A)

Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan, Drisko; 1976). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (2.41). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Ortamdan O_2 uzaklaştırıldığında herhangi bir fotoliz ürününe rastlanmamıştır (Cowan, Drisko; 1976).

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren polimerizasyonunu başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (2.42).



2.18 Fotobaşlatıcı Seçimi

Dekoratif veya fonksiyonel amaçlı kaplamalarda oluşan koruyucu filmlerin istenilen fiziksel özellikleri gösterebilmesi, polimerin belirli zincir uzunluğuna erişmesi ile gerçekleşmektedir. Büyümekte olan polimer radikallerinin O_2 ile oluşturdukları peroksit radikalleri zincir büyümesinde etkin değildirler. Bu nedenle, oksijen, akrilat monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir önleyicidir. Kısa zincirli polimer molekülleri oluşturması nedeni ile kaplamanın yüzeyi yumuşak ve yapışkan (tacky) kalmaktadır.

Oksijenin, polimerizasyonu önleyici etkisi, iki yolla giderilmektedir. Birincisinde, fotobaşlatıcı sistemini değiştirerek, diarsilketon/tersiyeramin başlatıcı sistemlerinde olduğu gibi, polimerizasyonda büyüme hızı artırılıp, oksijenin önleyici etkisi en az düzeye indirilmektedir. Diğer yöntemde ise polimerizasyon azot (N_2) atmosferi altında yapılmaktadır (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984; Bassi, 1987).

Fotobaşlatıcıların seçiminde önem verilecek diğer unsurlar:

- a) Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.
- b) Fotobaşlatıcının konsantrasyonunun fazla olması durumunda, gelen UV ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.
- c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar absorpsiyon sabitinin (ϵ) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984).

2.19 UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu

Endüstride ilk uygulanmaya başlandığı yıllarda, UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların özellikleri, filmin yüzeyinin kuruluşu, çözücülere karşı olan dayanıklılığı ve band ile yapılan yapışma testleri ile belirlenmiştir. Bu teknolojinin, endüstride yaygınlaşması ile daha kapsamlı test yöntemlerinin kullanılma gereksinimi doğmuştur.

UV ışınları ile sertleşebilen koruyucu kaplamalar, değişik endüstrilerdeki kullanım amaçlarına bağlı olarak çok çeşitli özellikler gösterirler. Önemli olan klasik kaplama sistemlerinde olduğu gibi, film özelliklerinin kesin olarak ölçülebilmesidir. Herhangi bir yöntemle kaplanmış yüzeyde oluşturulan koruyucu filminin, fiziksel özelliklerinin anlamlı olabilmesi için, filmin her defasında kontrollü şartlarda ve belli enerji harcanarak

hazırlanması gerekmektedir (Pasternack, 1983).

Deney sonuçlarının duyarlı ve tekrarlanabilir olabilmesi için filmlerin homojen olarak hazırlanması ve kalınlığının her yerde aynı olması gereklidir. Gerek toz, gerekse hava kabarcıklarının film içinde kalması ile meydana gelebilecek bozukluklar önlenmelidir. Dekoratif veya fonksiyonel kaplama amacı ile yüzeyde oluşan filmlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile iki tip örnek hazırlanmaktadır. Ürünün performansı hakkında bilgi edinebilmek için kriterler:

1. Kalite kontrol amacı ile üretim sırasında yapılan testlerde, yüzeyleri kaplanmış test örnekleri kullanılmaktadır.
2. Bazı testlerde ise, ürünün özel performans değerlerini belirlemek amacı ile serbest film örnekleri kullanılmaktadır.

Her iki tip örnek hazırlama işleminde de örneklerin tamamen kurumuş olmasına özen gösterilmelidir.

2.19.1 FTIR Spektroskopisi Yöntemi

FTIR, Matematiksel Fourier Dönüşümü metodu ile bir frekans dizisinden oluşan kırmızı ötesi sinyali frekanslarına ayıran ve her birini şiddeti ile gösteren işlem sonucunda ölçüm yapar [20]. Organik ve inorganik bileşiklerin her ikisinde de karakter tanımlanması için kullanılabilir. Bu teknik, çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu materyalin yapısı itibarıyla ölçme amaçlı ele alır. Bu kızılötesi absorpsiyon bantları spesifik moleküler bileşikler ve yapılarını tanımlar.

Sertleşebilen filmlerin karakterizasyonu için, en çok kullanılan yöntem IR analizidir. Filmlerin IR-spektrumlarında, UV ışınlama süresine bağlı olarak çift bağların azalışları izlenerek polimerizasyon dönüşüm oranı saptanmaktadır (Feit, 1973).

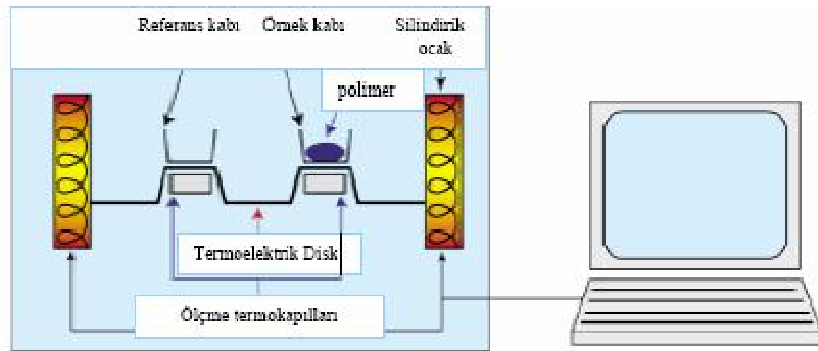
ARSU, N. ve grubu (2008) tarafından yapılan çalışmada tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılardan olan 2-Tiyokzantonyoasetik asit ($\text{TXSCH}_2\text{COOH}$) ve 2-(Karboksimetoksi)-tiyokzanton ($\text{TXOCH}_2\text{COOH}$) fotobaşlatıcılarının çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları RT-FTIR yöntemi kullanılarak incelendi. Formülasyonlar hazırlanan KBr tabletleri üzerine kaplanarak UV spot aydınlatma cihazı ile belirli sürelerde aydınlatıldı. Aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanı için spektrum alınarak akrilat çifte bağlarına ait olan 810 cm^{-1} 'deki absorbans değişiminden yararlanılarak polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Bunun

sonucunda, çeşitli akrilat sistemleri içeren formülasyonlar için en etkili fotobaşlatıcı TXSCH₂COOH olarak bulundu.

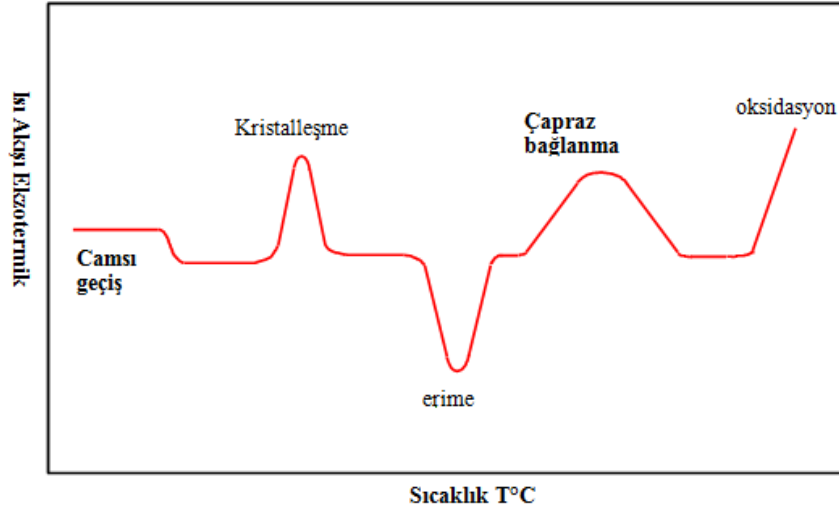
2.19.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, maddeleri sabit basınçta kontrollü ısı/zaman programına maruz bırakarak sıcaklıklarını ve ısı akışlarını ölçer. Faz değişikliği, erime, oksidasyon ve diğer sıcaklıkla ilgili değişikliklerin sebep olduğu fiziksel geçişler süresince maddelerin endotermik ve ekzotermik işlemlerinde kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar [32].

Şekil 2.25'te gösterilen diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC), polimer örneğinin bulunduğu boş ve bir referans maddesinin bulunduğu iki küçük metal kap (pen) özel elektrik ısıtıcısı ile ısıtılırlar. Numune ve referans malzeme aynı test sıcaklığı içindedir ve bir ısı sensörü ile her bir kabın sıcaklığı izlenir. Test sırasında genellikle sistemin sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak lineer biçimde arttırılır. Geçiş (transition) sırasında numune aniden ısı absorplar, eklenen ısı sensör tarafından bulunur. Bulunan sonuç DSC eğrisinin tepe noktasıdır. Referans ısı akışından, numunenin ısı akışı çıkarılarak diferansiyel ısı akışı hesaplanır. Şekil 2.24'te diferansiyel taramalı kalorimetrenin temsili bir çizimi ve analiz çıktısı görülmektedir [32].



(a)



Şekil 2.24 (a) Diferansiyel taramalı kalorimetrenin; (b) Analiz çıktısının temsili çizimleri [32]

DSC ile polimerik malzemelerin geçiş sıcaklığı, reaksiyon ısısı, geçiş ısısı ve ısı kapasitesi belirlenir. DSC kullanımının en önemli avantajlarından biri hızıdır. Ayrıca çok küçük numunelerin dikkatli ölçümleri için uygundur (Li ve Lee, 2005).

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termo analitik bir tekniktir. Hem numune hem de referans deney süresince hemen hemen aynı sıcaklıklarda muhafaza edilirler. Genelde bir DSC analizi için sıcaklık programı, bir zaman fonksiyonu olarak düzenli bir şekilde artan sıcaklığı tutan numune ile düzenlenir. Referans örneğinin tetkik edilmesi için sıcaklık değerinin üstünde bulunan sınırları iyi belirlenmiş bir sıcaklık kapasitesine sahip olması gerekir. Bu tekniğin temelini teşkil eden ana prensip, numune, dönem geçişleri gibi fiziksel bir değişime uğradığı zaman numune ve referansı aynı sıcaklıkta muhafaza edebilmek için daha fazla ya da daha az sıcaklığa ihtiyaç olmasıdır. Daha fazla ya da daha az sıcaklığın numunede bir akım sağlaması işlemin endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlıdır. Örneğin; yoğun bir numune eridiğinde bir sıvı olması için referans ile numunenin sıcaklığını aynı oranda arttırmak gerekecektir. Katıdan sıvıya dönebilmesi için numune tarafından sıcaklık absorplanarak endotermik bir geçişe uğrar. Bununla birlikte numune kristalleşme gibi ekzotermik işlemlere uğradığı zaman numunenin ısı derecesini yükseltmek için daha az sıcaklık gerekecektir. Numune ile referans arasındaki sıcaklık akışı gözleendiğinde, diferansiyel taramalı kalorimetreler geçişler süresince absorplanan ya da salıverilen enerji miktarını hesaplayabilirler. DSC ile camsı geçişler gibi çok ince değişimler bile gözlemlenebilir. DSC genellikle endüstriyel alanda bir kalite kontrol aracı olarak polimer küreleşmesini araştırmak ve uygun olabilen saflığını değerlendirmek için kullanılır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ile inert referans madde arasındaki sıcaklık farkını sıfıra yaklaştırmak için gerekli olan enerjinin ölçüldüğü bir tekniktir. İki çeşit DSC sistemi vardır (Li ve Lee, 2005).

Genel olarak kullanılan DSC’de referans ve numunenin sıcaklıkları birbirinden bağımsız benzer ısıtıcılarla kontrol edilir. Referans ve numunenin sıcaklıkları ısıtıcılardan çıkan ısının değiştirilmesiyle aynı seviyeye getirilir. Bunun için gerekli enerji, numunenin referansa bağlı olarak ölçülen entalpisi veya ısı kapasitesi hesaplanarak sağlanır.

Diğeri ise ısı akışlı DSC sistemidir. Burada ise numune ve referans düşük dirençli ısı akışına bağlıdır (metal bir disk) ve kapalı sistem tek bir ısıtıcı vardır. Örneğin entalpi veya ısı kapasitesindeki değişiklikler referansın sıcaklığına göre değişime sebep olur. Isı akışındaki bu fark diferansiyel termal analizle kıyaslanır. Çünkü numune ve referans termal bağlantı içindedir.

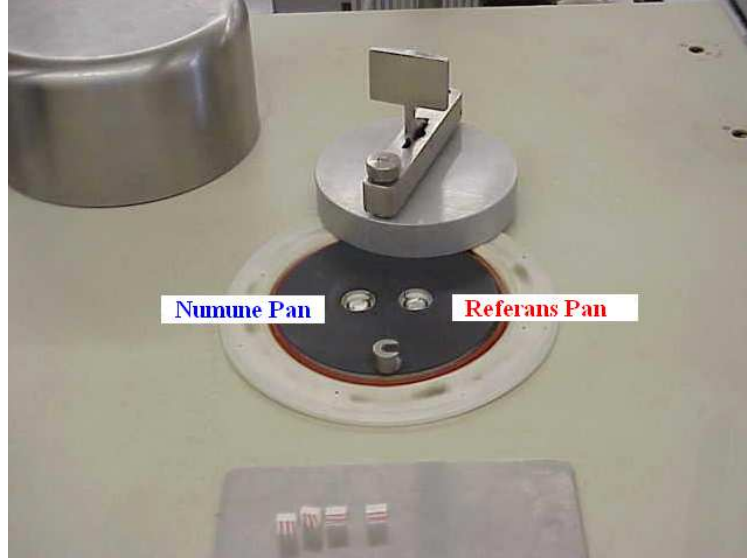
Numune ile referansı aynı sıcaklıkta tutmak için gerekli olan enerji farkı numunedeki ısı değişikliği tarafından sağlanır. Numune ile referans arasındaki fazla enerji düşük dirençli ısı akışı sağlayan metal diske iletilir. Bu özellik diferansiyel termal analiz’de (DTA) bulunmaz.



Şekil 2.25 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı

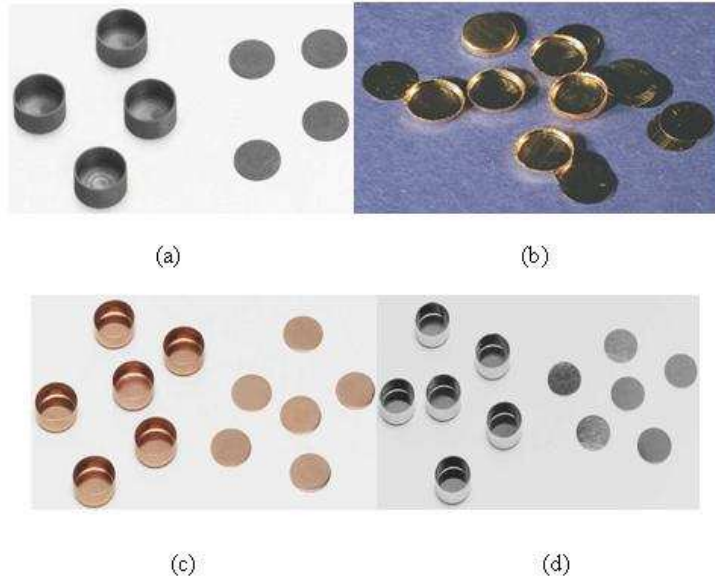
Tipik bir diferansiyel taramalı kalorimetre 2 tane sızdırmaz pen içerir. Bu penlerden biri numune diğeri referans için kullanılır (Şekil 2.26). Genelde referans peni boştur. Bu penler

genelde alüminyumdan oluşmuştur ya da çevrilidir ve ışın kalkanı gibi davranırlar (Şekil 2.27). İki pen arasındaki sıcaklık akışı farkı izlenirken, penler düzgün bir şekilde ısıtılır ya da soğutulur. Bu sabit bir sıcaklık altında (izotermal olarak) yapılabilir. Fakat daha genel bir biçimde sabit bir oranda sıcaklığı değiştirerek yapılır.



Şekil 2.26 Polimer numune ve referans için penlerin cihazdaki yerleşimi

DSC, deney süresince, referans ile numune arasındaki sıcaklık akışındaki farkları ortaya çıkarır. Bu bilgi bir zaman fonksiyonu olarak numune ve referans arasındaki diferansiyel sıcaklık akışı farkının bilgisayarda bir grafiği ile sonuçlanır. Hiçbir termodinamik kimyasal bir işlem gerçekleşmezken numune ile referans arasındaki sıcaklık akışı farkı, ısı ile hafif bir şekilde değişir ve grafikte bir düzlük gözlenir. Buna rağmen bir ekzotermik ya da endotermik işlem numune içinde iki sıcaklık akışı arasında oldukça önemli bir sapmayla sonuçlanabilir. Sonuç, DSC eğrisinde bir piktir. Genelde diferansiyel sıcaklık akışı numunenin sıcaklık akışından referansın sıcaklık akışını çıkartarak hesaplanır. Endotermik işlemler negatif bir pik ile ekzotermik işlemler ise pozitif bir pik ile gösterilir. Sıvı, kristal ya da pudra gibi formlarda genelde alüminyum bir numune peninin içinde bulunan numune hücrelerine yerleştirilir. Numune penleri yüksek termal iletkenliğe sahip olacak şekilde düzenlenmişlerdir. Numune genelde 100 mg ile 0.1 mg arasında ağırlığa sahiptir. Cihazın bölümleri genelde dış termal karışıklıklardan numune ve referansı korumak için hava sızdırmazdır. Bu da değişen basınç ve atmosfer altında deneylerin gerçekleşmesine izin verir.



Şekil 2.27 DSC için kullanılan pen çeşitleri (a) Grafit pen; (b) Altın pen; (c) Bakır pen; (d) Alüminyum pen [31]

Fotokalorimetre

Foto DSC tekniğinde standart DSC cihazı, ışın kaynaklarını barındırmak üzere modifiye edilmektedir. Genelde bu deneyler açık örnek kaplarıyla (sample pan) yapılabilir de, potansiyel buharlaşmayı engellemek üzere kapalı modifikasyonlar tercih edilmektedir. Foto DSC deneylerinin büyük çoğunluğu sabit sıcaklık altında, birkaç kez yapılmak suretiyle, sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kinetiği elde edilmesini sağlamaktadır (Li ve Lee, 2005).

Fotokalorimetre, DSC'nin içinde yer alan numunelerin görünebilir ya da mor ötesi ışın ile aydınlatılmasına izin verir. Numuneler (genelde foto polimerler) ışığı karşıladığı zaman sıcaklık salıverilir. Bu sıcaklık hesaplanır ve bağlı rölativiteye ve/veya reaksiyonun kinetiğine çalışmak için kullanılır. Çalışılan reaksiyonlar tipine özgü olarak hızlı ve sonuçlar 15 dakikadan daha az bir süre içinde elde edilir.

DSC'de Sıcaklık Akışı

Kalorimetreler tarafından dengelenen güç numune ve referans için kullanılan ısıtıcılara ayrılır. Bu Pelkin Elmer tarafından öncülük edilen klasik DSC dizayndır. Hem numune hem de referans aynı ısı derecesinde, onların ısıtıcıları tarafından kullanılan elektrik gücü kontrol edilerek muhafaza edilirler. Bu ısıtılan elementler termal denkleşmenin, soğutmanın, ısıtmanın mümkün olabileceği şekilde çabuk ilerlemesini sağlamak için yaklaşık 1 gram

olacak şekilde tartılan çok küçük miktarlarda muhafaza edilirler. Numune ve referans ayrı ayrı ısıtıcılarının üzerine yerleştirilir ve ısı dereceleri penlerin hemen altında bulunan elektronik sıcaklık sensörleri kullanarak kontrol edilir.

Elektronik olarak, araçlar iki tane sıcaklık kontrol dairelerinden oluşmaktadır. Ortalama bir sıcaklık kontrol devresi sıcaklık kontrol programının gelişimini kontrol etmek için kullanılır. Dizayn edilen bu devre operatör tarafından kontrol edilen sıcaklığın numune ve referansın ortalama sıcaklığı olmasını garantiler. Diferansiyel bir sıcaklık kontrol ünitesi numune ve referansın bağıntılı sıcaklıklarına karar vermede kullanılır. Gücü ayrı ayrı ısıtıcılara gönderirken her ikisinde aynı sıcaklıkta muhafaza edilmesini garantiler. Diferansiyel sıcaklık kontrol devresinden DSC eğrisini meydana getirmek için faydalanılır.

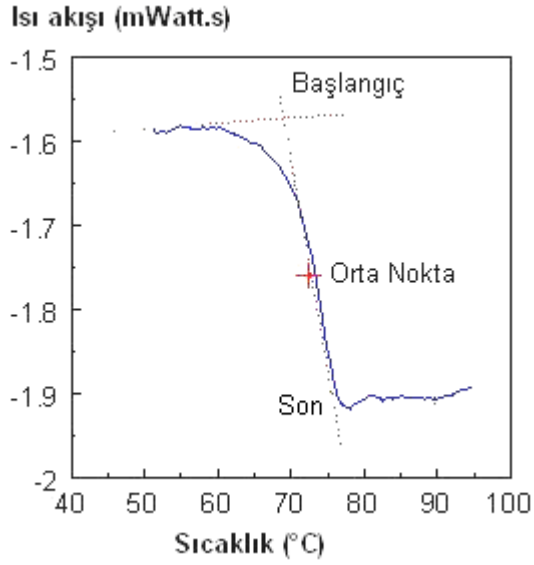
DSC ile Yapılan Ölçümler

DSC en çok kullanılan termal analiz tekniğidir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g), erime noktalarını, kristallenme zamanlarını ve sıcaklıklarını, yüzde kristalleşmelerini, erime ve reaksiyon sıcaklıklarını, spesifik sıcaklıklarını, oksidatif dayanıklılıklarını, küreleşme oranlarını, kinetik reaksiyonlarını, saflıklarını ve termal dayanıklılıklarını ölçer.

Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçişler amorf katılığın arttığı bir sıcaklıkta meydana gelir ve amorf maddeler yumuşar. Bir camsı geçiş viskozitedeki azalma ile karakterize edilir.

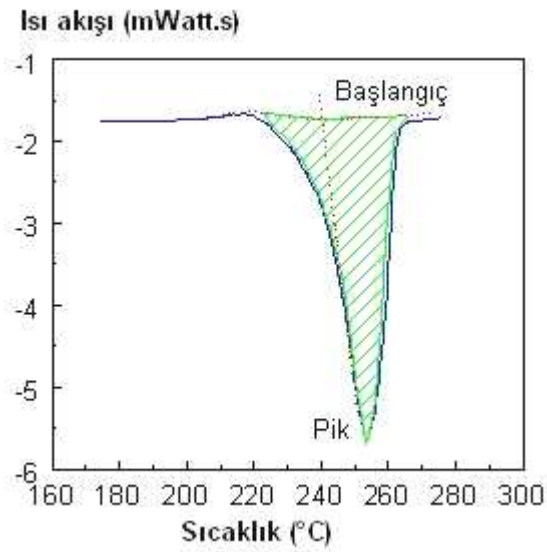
Polimerlerin ısıtmasıyla belli bir sıcaklıkta ısı akışı yukarı doğru çıkmaya başlar. Bu noktada daha çok ısı akışı elde edilir. Polimerin ısı kapasitesinde artış meydana gelir. Bu artış polimerin camsı geçiş sıcaklığına ulaştığını gösterir. Polimerler, camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda daha yüksek ısı kapasitesine sahiptirler. Camsı geçiş sıcaklığında meydana gelen bu ısı kapasitesindeki değişim sayesinde DSC camsı geçiş sıcaklığının ölçülmesinde kullanılır. Bu değişim aniden meydana gelmez bir sıcaklık aralığında meydana gelir. Grafikte çıkan eğimin orta noktası alınarak “camsı geçiş sıcaklığı” bulunur (Şekil 2.28). Camsı geçiş sıcaklığında amorf maddeler yumuşar. Camsı geçiş evresi maddedeki amorf faz miktarıyla doğru orantılıdır.



Şekil 2.28 Camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ait grafik

Erime Sıcaklığı

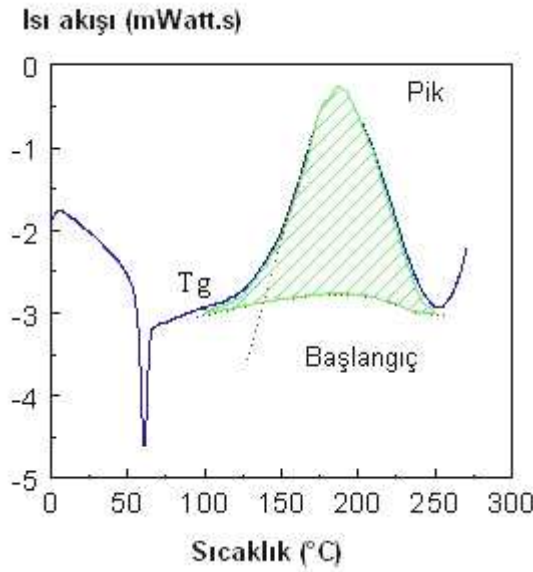
Polimerlerin erime sıcaklığı olan " T_m " değerine ulaşıldığında polimerlerin kristal yapısı bozulup erimeye başlarlar. Düzenli istiflenmiş kristal yapının zincirleri bozulup hareket etmeye başlar. Erime sıcaklığına ulaşıldığında polimerin sıcaklığı, bütün kristaller eriyene kadar yükselmez. Bu geçiş endotermiktir. Eğrinin altındaki alan erime sıcaklığına eşittir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Erime sıcaklığına (T_m) ait grafik

Kristallenme

Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerler hareketliliğe sahiptirler. Aynı noktada uzun süre sabit kalmazlar. Doğru sıcaklığa eriştiklerinde düzenli bir sıraya girebilmelerine yetecek kadar enerji kazanmış olurlar ve böylece kristal hale geçerler. Polimerler bu kristal düzene geçtiklerinde dışarı ısı verirler. Bu polimerin sıcaklığındaki en düşük nokta olan kristallenme sıcaklığıdır (Şekil 2.30). “T_c” ile gösterilir. Ayrıca bu düşmedeki alan ölçülerek polimerin gizli kristallenme enerjisi de bulunabilir. Bu düşme polimerin kristallenebileceğini de gösterir. Tamamen amorf olan bir polimerde bu düşme gözlenmez. Örneğin; ataktik polistiren. Polimer kristallenme sıcaklığında ısı verdiği için buna *ekzotermik geçiş* denir.



Şekil 2.30 Kristallenme sıcaklığına (T_c) ait grafik

2.19.3 Mekanik Yöntemler

2.19.3.1 Film ile Kaplanmış Yüzeyde Yapılan Testler

- Sertlik
- Film Esnekliği
- Yapışma

2.19.3.2 Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

Gerilme-Gerinim Testleri (Stress-Strain)

Gerilme-gerinim (stress-strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test,

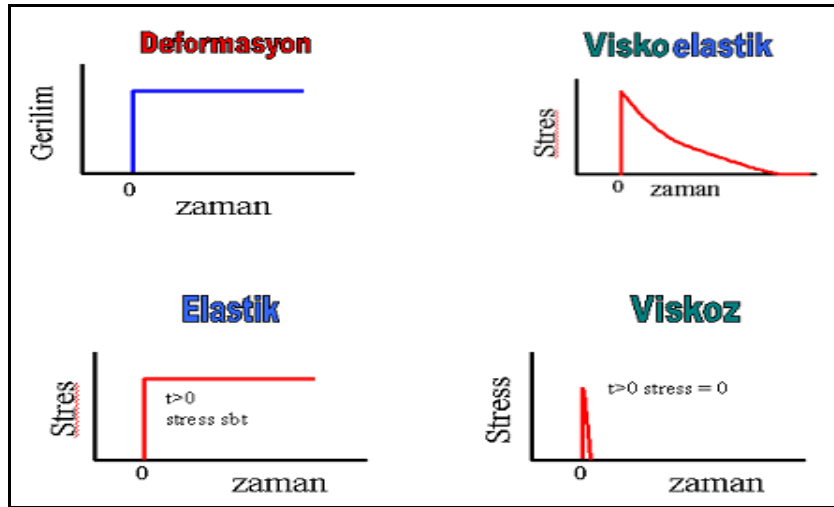
boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır (Ives vd., 1971). Bu testler Dinamik Mekanik Analizör (DMA) cihazı ile yapılmaktadır.

2.19.4 Dinamik Mekanik Analizör (DMA)

Dinamik mekanik analizör, bir kaplamayı mekanik olarak deforme eden ve kaplamanın tepkisini hesaplayan cihaza verilen isimdir.

Bir termal analiz tekniği olan dinamik mekanik analiz, bir maddenin belirli karakteristik özelliklerinin zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmasını sağlar.

Malzemeler viskoz, elastik ve viskoelastik olarak sınıflandırılırlar. Eğer malzeme, ideal elastik bir malzemeyse üzerine kuvvet uygulandığında şekil değişimi gözlenir. Kuvvet ortadan kaldırıldığında ise tekrar eski haline döner. Viskoz bir malzemeye kuvvet uygulanıp ortadan kaldırıldığında deformasyon kalıcı olmaktadır. Viskoelastik malzemeler ise hem viskoz hem de elastik özellik gösterirler ve her iki türünde özelliklerini içlerinde barındırırlar. Polimerler viskoelastik özelliklere sahip malzemelerdir. DMA ile genellikle polimerlerin viskoelastik yapısı gözlenir ve dinamik mekanik analizör cihazı ile maddelerin viskoelastik özellikleri hesaplanır.



Şekil 2.31 Viskoelastik maddenin uygulanan yüke tepkisi

DMA ile Yapılan Analizler

Dinamik Mekanik Analizör, bir kaplamanın solvent gerilimi, sertliği, dayanıklılığı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceler. Polimerleri karakterize eder. Bunun için önemli olan amorf geçişleri özellikle de camsı geçişi (T_g) tayin eder.

DMA ile elastik, viskoz ve viskoelastik özellikler sıcaklık, zaman, basınç ve frekansın bir

fonksiyonu olarak karakterize edilir. Kürleştirilmiş kaplama filmin kürleşme kinetiğini inceler ve elde edilen verilerle camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve elastik modülü (E) hesaplanır. Ayrıca çapraz bağlanma, polimer degregasyonu, pigment - bağlayıcı ilişkisi gibi konular hakkında da bilgi edinilmesinde büyük rol oynar.

Analiz edilecek örnek her zaman inert bir substrat üzerine yerleştirilir ve periyodik bir kuvvetle yüklenir. Yüksek bir sıcaklık değerinde veya frekans sınırında örneğin deformasyon sonucu hesaplanır. Buna bağlı olarak da camsı geçiş sıcaklığı bulunur.

DMA Çalışma Prensipleri ve Hesaplamaları

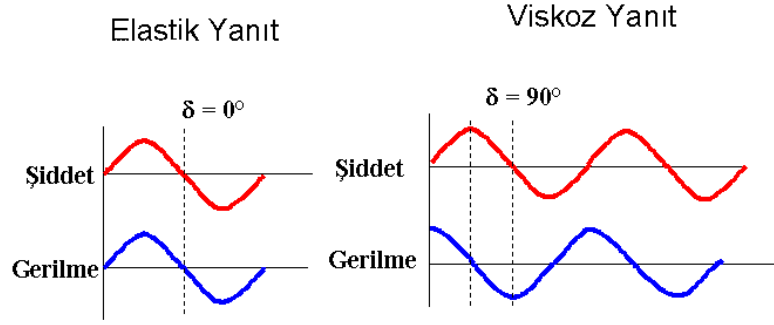
Tez çalışması sırasında TA Instruments Q800 DMA cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 Dinamik mekanik analizörün (DMA) görünümü

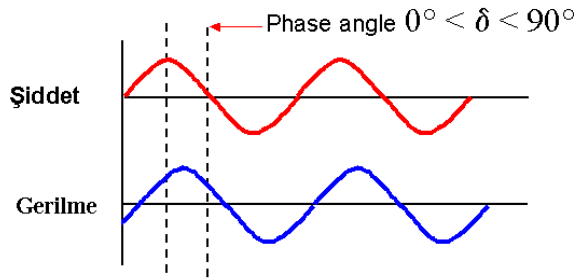
DMA cihazı, güç kontrollü bir cihazdır. Yani, cihaz belli değerler arasındaki güçleri malzemeye uygulayabilmektedir. Genel olarak, malzemeye gerilim uygulayan bir motordan ve gerinimi ölçmeye yarayan bir sensörden oluşmaktadır. Cihaz istenen gerinime ulaşıncaya kadar güç uygulayarak malzemeyi iki ucundan eşit yüklerde çeker ve deformasyona uğratar.

DMA hesaplamalarının yapılabilmesi için çalışma sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığı (T_g) civarında olmalıdır. 1 Hz'lik frekans şiddetinde, 30 mm'den daha ince filmlerle ve 10 K/dk'lık bir ısıtma hızıyla çalışılmalıdır. DMA tekniği camsı geçiş sıcaklığını belirlemede Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniğinden 1000 kat daha duyarlıdır.



Şekil 2.33 Viskoz ve elastik malzemelerin yüke karşı cevabı

DMA'da kuvvet uygulanarak viskoelastik madde periyodik bir kuvvetle yüklenir. Uygulanan şiddet doğrultusunda maddede meydana gelen gerilme yani şekil değişikliği ölçülerek şiddetle gerilme arasındaki faz açısı (δ) hesaplanır (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 Viskoelastik malzemelerin yüke cevabı

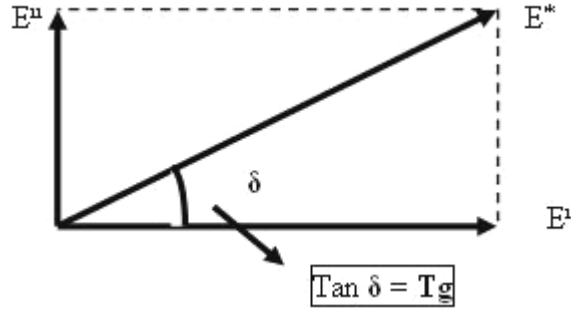
Elastiklik modülü, dışarıdan bir kuvvet uygulandığında maddenin deformasyona karşı verdiği toplam cevaptır ve gerilimin gerinime oranıdır (Şekil 2.35). Elastiklik modülü dinamik deneyler ile kompleks elastiklik modülü olarak ifade edildiğinde, kayıp modülü ve depolama modülü olarak iki bölüme ayrılır.

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E}' + \mathbf{E}'' \quad (2.43)$$

\mathbf{E}^* = Kompleks elastiklik modülü (modulus); maddenin deformasyona karşı toplam yanıtı,

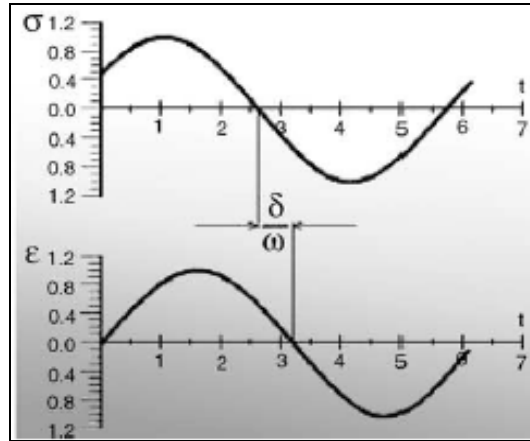
\mathbf{E}' = Depolama modülü (storage modulus); maddenin elastikliğinin ölçüsü,

\mathbf{E}'' = Kayıp modülü (loss modulus); maddenin enerjisini dağıtabilme yeteneği (enerji ısı olarak açığa çıkar)



Şekil 2.35 Kompleks elastiklik modülünün bileşenlerinin vektörel gösterimi

Depolama modülü, periyodik deformasyonda enerji depolama ve bırakma ile ilgilidir. Kayıp modülü ise ısı şeklinde enerji kaybıyla ilgilidir. Madde moleküler mekanizmasına bağlı olarak mekanik enerjisini ısı enerjisine dönüştürebilmektedir.



Şekil 2.36 Uygulanan yüke karşı malzemenin cevabı ve faz açısı

$$E' = (\partial_0 / \epsilon_0) \cos \delta \quad (2.44)$$

$$E'' = (\partial_0 / \epsilon_0) \sin \delta$$

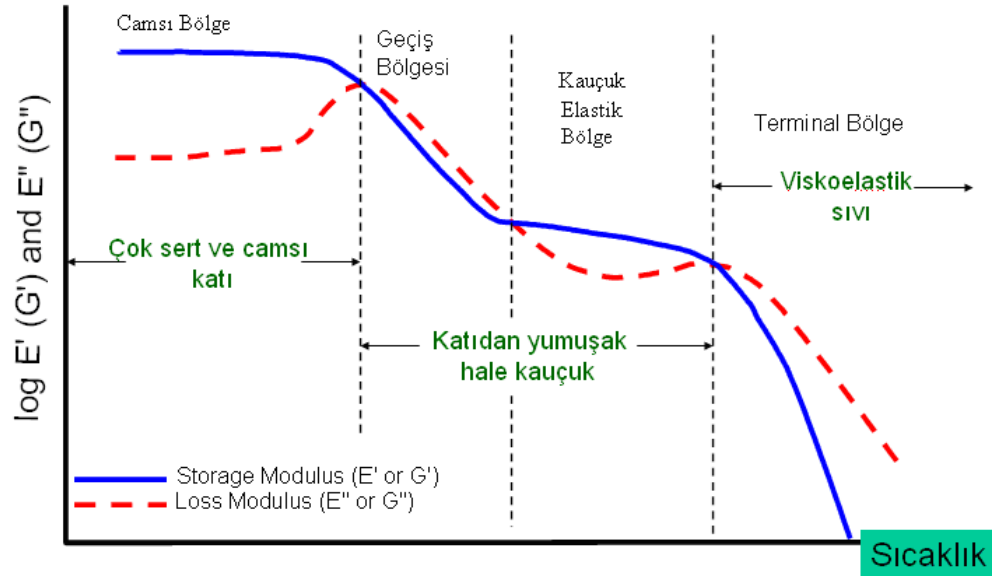
$$\tan \delta = E'' / E' = Tg$$

δ = Gerilim ve gerinim arasındaki faz açısı

$\tan \delta$ = Maddenin titreşimini azaltabilme yeteneğidir.

∂ = Gerilim

ϵ = Gerinim



Şekil 2.37 Bir polimerin viskoelastik davranışı

Bir malzemenin T_g değerinin hesaplanmasında E'' ve E' değerleri büyük önem taşır. Bu değerlerin cihaz tarafından hesaplanıp $\tan \delta$ bulunmasıyla T_g değerine ulaşılmış olur.

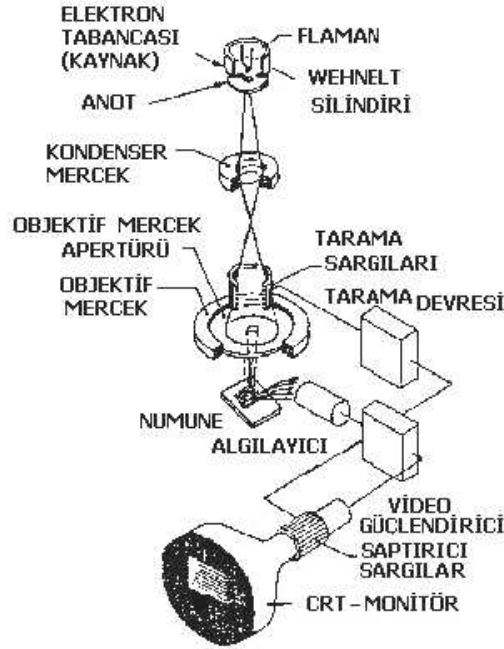
2.19.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur [27].

Taramalı Elektron Mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitorüne verilmektedir [28].

Çalışma Prensibi:

Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektorler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [28].



Şekil 2.38 SEM'in şematik yapısı [28]

Numune Hazırlama:

Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilmektedir.

Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan

incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmaktadır. Organik numunelerin incelenebilmesi için numunelerin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekmektedir. Özellikle böcek türleri, polenler, selüloz türü organik numuneler kurutulduktan ve altın kaplandıktan sonra düşük voltaj altında incelenebilir [28].

2.20 Nanoteknoloji ve Nanokompozit Malzemeler

2.20.1 Nanoteknoloji

Nano kelimesi Yunanca “nannos” kelimesinden gelir ve “cüce” demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Nano ölçeklerde yapılan bilim çalışmaları diğer adı ile nanobilim çok yeni değildir. Kimyacılar yüzyıllardır nanobilim ile uğraşmaktadırlar. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda keşfedilen yeni yöntemler ile bu çalışmalar uygulamalı teknolojiye odaklanmıştır. Uygulamaya dönük nanobilime nanoteknoloji denmektedir.

Çoğu bilimci tarafından nanoteknoloji 21. yüzyılın teknolojisi olarak kabul edilse de bu alandaki çalışmalar çok eskilere dayanmaktadır. 100 yıl önce sanatçılar tarafından geliştirilen ve kullanılan çok ince ve dayanıklı boyaların, özel renkli camların, yarı iletken ve transistörlerin üretimi aslında nanoteknolojinin ilk uygulamalarıdır. Özel organometalik yüzey katalizörlerinin hazırlanması da bir tür nanoteknoloji ürünüdür. Nanoteknoloji terimi ilk kez 1986 yılında K. Eric Drexler tarafından kullanılmışsa da bu alandaki ilk araştırmaların moleküler robotlar ve robot parçaları üretimi çalışmaları ile başladığı kabul edilmektedir. Feynman 1959 yılındaki bir konuşmasında “atom-atom” moleküllerin oluşturulup parçaların imal edilebileceğini bildirmiştir. K.E. Drexler’in “Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation” kitabı 1992 yılında John Wiley and Sons yayınevi tarafından yayınlanmasından sonra yaygın kullanım alanı bulmuştur [16].

Nanoteknolojinin üç tanımlayıcı özelliği vardır:

Boyut: nanoteknoloji 1 (10^{-9} metre) ile 100 nanometre boyutları arasında olan nano yapıların araştırılıp, teknolojilerinin geliştirilmesidir. Nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimi olup, basitçe bir saç teli çapının 50.000 de biri kadar uzunluğu ifade eder. Bu

büyüklik çıplak gözle ve en iyi optik mikroskopla görülemediğinden, çok küçük olduğu düşünülse de atom boyutunun 5-100 katı bir büyüklüktür. Maddenin boyutu nanometre boyutuna kadar küçüldükçe mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özellikleri ve çevresi ile ilişkileri çok değişmekte, önceden öngörülmeyen büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranış gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik, büyük boyuttaki maddeden çok üstün niteliğe sahip malzemeler ve sistemler geliştirilmesine imkan vermektedir [33].

Nanoteknolojinin uygulanma alanları genellikle malzeme, yapı ve sistem olmak üzere üç grupta ele alınır:

- Malzeme, çok küçük boyutta sentezlenen ilaç, metal gibi parçacıkları kapsar (nanoparticles),
- Yapı, güneş (solar) sistemleri gibi, pek çok kullanışlı özelliğin birleştirilmesi ile oluşturulan çeşitli malzemeleri içeren bileşimlerdir (nano structures),
- Sistem, bilgisayar hafızası gibi, bir işlevi yerine getirmek üzere oluşturulmuş kompleks yapılardır (nano systems).

Nanometrenin diğer büyüklükler ile karşılaştırılması Şekil 2.39'da verilmiştir. Tek atomların çapı birkaç angstrom veya nanometrenin onda biri uzunluğa sahiptir. DNA molekülleri 2.5 nanometre genişliğindedir. Kan hücreleri gibi biyolojik hücrelerin çapı bin nanometredir. Kan hücreleri gibi biyolojik hücrelerin çapı bin nanometredir. Baş parmaktaki toplu iğne büyüklüğündeki bir leke bir milyon nanometredir. 2 metre uzunluğundaki bir insan ise 2 milyar nanometredir [21].



Şekil 2.39 Nanometrenin diğer büyüklükler ile karşılaştırılması

Davranış; nanoteknolojide üretilen ve kullanılan yapılar çok küçük olduğundan, bu boyutlarda sınır ve kuantum etkileri baskın hale gelir. Yani nano yapıların fiziksel davranışları daha büyük boyutlardaki (mikro) yapılara kıyasla farklı özellikler gösterir. Nanoteknoloji bu farklılıkların yaratılmasını ve yararlı şekilde kullanılmasını sağlayan teknolojidir.

Atom boyutunda işleme; nanoteknoloji atomik ölçekte kontrol yeteneğinin geliştirilmesidir.

Nanoteknolojinin Avantajları

Nanoteknoloji ile;

- Tasarruf edilebilmekte,
- Daha az maliyetle, daha çok üretim sağlanabilmekte,
- Enerji kaynaklarından elde edilen tasarruf ile enerji maliyetleri düşürülebilmekte,
- Üretim süreçleri kısaltılarak zaman ve maliyet kaybı önlenilmekte ve böylece rekabet gücü arttırılabilmekte,
- Teknolojik yarışta geri kalmayıp öne geçilebilmekte,
- Yaşam standartları ve kalitesi yükseltilebilmekte,
- Ürün kalitesi yükseltilebilmekte,
- Daha sağlıklı ve daha güvenli bir yaşam sunulabilmektedir [13].

Nanoteknoloji Uygulamalarının Dezavantajları

Nanoteknoloji gibi kendi kendini tekrarlayan üretim mekanizmalarında en küçük birimlerin doğal ortamda ve kontrolsüz çevrede kendini tekrarlaması mümkün olmayacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Bu mekanizmanın işlemesi için mutlaka dışarıdan enerji ihtiyacı temin edilmelidir [13].

Teorik olarak moleküllerin kontrolü mümkün olması halinde nanoteknoloji her gün muazzam bir şekilde geliştirilebilir. Fakat tek tek atomların dizilmesi çok uzun zaman alır. Bu nedenle farklı üretim mekanizmalarına ihtiyaç vardır ve bu üretimin çalışabilir olması gerekmektedir [13].

2.20.1.1 Nanoteknoloji' nin Tarihi Gelişimi

Nanoteknoloji kavramını ilk defa dile getiren Amerika Birleşik Devletleri'nden Eric Drexler'dir. Nanoteknoloji üzerine yoğunlaşan Foresight Enstitüsü'nün kurucusu Drexler, ünlü MIT laboratuvarındaki eğitimi sırasında, biyolojik sistemlerden esinlenerek, moleküler makineler yapılabileceğini önermiş, nanoteknoloji kavramını ortaya atan kişi olmuştur [15].

1960'lı Yıllar- Richard Feynman:

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışı, Aralık 1959'da Caltech'te Amerikan Fizik Topluluğu'nda söz alan ünlü fizik profesörü Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına dayandırılabilir (There is Plenty of Room at the Bottom). Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. Ayrıca fizik kanunlarının mevcut halinin atom üstüne atom dizilerek yeni bir yapı oluşturulmasına ters düşmediğini verdiği örneklerle ifade etmiştir [33].

Çok değil bu konuşmadan yaklaşık 40 yıl sonra nano dünyanın aslında devrimsel bir nitelik taşıdığı ortaya çıktı. Nano boyutlara gelindiğinde kuantum gibi farklı fizik kuralları işlemeye başlıyor, geleneksel malzeme özellikleri değişiyor, yüzey davranışı bütün malzemeyi daha baskın bir şekilde etkiler hale geliyor. Bu sayede nano boyutlardaki malzemelerin özellikleri kontrol edilerek, farklı özellikler ihtiva eden yepyeni malzemeler dizayn edilebilme olasılığı ortaya çıkıyor [17].

1980'li Yıllar- Uygun Mikroskopların Geliştirilmesi:

Araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte bir çok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe, yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü “Taramalı Tünelleme Mikroskopu” (STM) geliştirilmiştir. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986’da Nobel Fizik ödülünü almışlardır. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türeviden olan “Atomik Kuvvet Mikroskopu” (AFM) geliştirilmiştir. Feynman’ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (taramalı elektron mikroskopu, atomik kuvvet mikroskopu vb.) 1980’lerde geliştirilmesi ve eşzamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nano skalasında ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur.

1990'lı Yıllar-Fullerene-Karbon Nanotüpler-Drexler:

1990’ların başında Rice Üniversitesi’nde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “fullerene” molekülleri geliştirmiştir. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahiptir. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından birinin, Sumio Iijima’nın, karbon nano tüpleri bulunduğunu duyurdu. Karbon nano tüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahiptir. Çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6’da 1’i kadardır. 1990’larda ayrıca Feynman’ın fikirleri Eric Drexler tarafından yazılan kitapta (Engines of Creation) geliştirildi. Drexler’in fikirleri şüpheyle karşılanmasına karşın 1992 yılında yayınlamış olduğu kitabında (Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation) genel kavram ve düşüncelerini detaylı analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır.

2000'li Yıllar-Yarış başlıyor:

1999 yılında ABD’de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programında Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etti. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız verdi [16].

2.20.2 Nanokompozit Malzemeler

Nanoteknoloji, üretim ve tanecikli yapılar için yeni bir yol açmaz ancak malzeme özelliklerini geliştirmek, moleküller ve parçacıklar arasındaki eksikliği gidermek için bir köprü gibidir (Peukert vd., 2003). Çizilme, aşınma, çözücü ve sıcaklık direnci, saydamlık, sertlik, gaz bariyerleri kadar iyi bir kıvam içeren geliştirilmiş malzeme özellikleri, polimerik bir matriks içine yerleşen inorganik nanoparçacıklardan şekillendirilen nanokompozitler hakkında bilgi verir. Son yıllarda ilgi çekici çalışmaları kapsayan nanoteknoloji alanında organik-inorganik nanokompozitlerin üretimi önemli bir çalışma konusudur. Nano boyutta yapılan malzeme çalışmaları, yüzeylerin makroskopik birçok özelliklerini düzeltmektedir. Bu sonuçlar kaplama uygulamaları içinde önemlidir. İnorganik nanoparçacıklara (örn. n-SiO₂) kıyasla organo-alüminyum nano dolguların kullanımı malzemelerin reolojik ve yüzey mekanik özelliklerini diğer nanokompozitlere oranla daha da iyileştirmektedir. Bu tür uygulamalar endüstriyel alanda da üretime geçebilmektedir (Glasel vd., 2007). Nanomalzemeler, metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit malzemeler olabilir. Tanımlayıcı nitelikleri 1 ile 100 nm arasındaki boyutlardır. Nanomalzemeler, yalnızca minyatürizasyonda yeni bir aşama olarak düşünülmemelidir. Tümüyle yeni bir alandır. Nano dünya, atomik ve kuantum fenomenleri ile kütle malzeme ölçeğinin arasında yer almaktadır. Nanomalzemeler boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık gösterirler. Bu farklılığın nedenleri ise yüksek yüzey-hacim oranları, hacimsel davranışlar ortaya çıkmadan sınırlı sayıda atom ya da molekül arasındaki kooperatif fenomenler ve nano boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkileridir [33].

Nanokompozitler, son birkaç yıldır oldukça büyük ilgi gören bir konudur. Nanokompozit oluşumların gelişmiş yanma geciktirici özellikleri, arttırılmış eğilme modülleri ve ısıl şekil değiştirme sıcaklıkları ile düşük geçirgenlik özellikleri avantaj sağlamaktadır. Polimer içinde nanoparçacıkların dağılımıyla veya polimerin işlenmesi esnasında dolgu parçacıklarının kimyasal olarak oluşturulmasıyla elde edilirler. En bilinen nano malzeme kil olmakla birlikte grafit, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler, çift tabakalı hidroksitler, kalsiyum karbonat, silika ve titan da nanokompozitlerde nano malzeme olarak kullanılabilir (Chigwada, 2005).

Nanokompozitler (NC) bir ya da iki bileşenden oluşan matriks içinde dağılmış nanometre boyutunda partiküller içeren materyallerdir. Bunun yanında, sisteme güçlenme, iletkenlik, sertlik, vb. gibi farklı özellikler katan materyaller de içerebilir ve matriks olarak kullanılan

malzeme metalik, seramik ve polimerik olabilir.

Matriks yapısına göre, nanokompozitler üç kategoride toplanabilir:

- Polimerik (PNC)
- Seramik (CNC)
- Metalik (MNC)

Nanoparçacıkları ise şu şekilde sıralayabiliriz:

- Katmanlı
- Lifli
- Borusal
- Küresel
- Diğer

İzometrik olmayan partiküllerden mekanik ve bariyer özellikleri geliştirmek için özellikle katmanlı olanlar, sertlik ve sağlamlığı geliştirmek için ise lifli olanlar tercih edilir. Optik, elektriksel iletkenlik vb. gibi özellikler için de küresel ve diğer partiküller kullanılabilir.

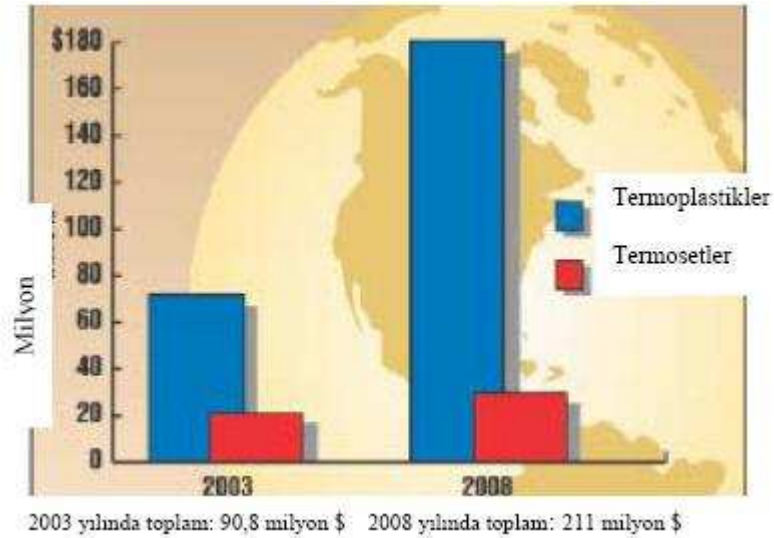
2.20.2.1 Polimerik Nanokompozitler

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı / dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca *nano dolgulu polimer kompozitler* ya da *anorganik-organik hibrit malzemeler* olarak da adlandırılmaktadır (Chem. Mater., 2001).

Nanometre boyutlarında güçlendirici dolgularla doldurulan kompozit malzemelerin, polimerin mekanik özelliklerini iyileştiren geniş bir potansiyele sahip olduğuna inanılmaktadır. Polimer nanokompozitler, büyük yüzey alanını güçlendirici dolgularla doldurulmuş 2 fazlı sistem içeren polimerlerdir. Bu gibi sistemler, günümüzde çok ilgi çekmektedir, çünkü onlar çok az dolgu içerdiklerinde mekanik özelliklerin iyileştirmeleri için umut vermektedir. Buna ek olarak, nanokompozitler, geleneksel polimer işleme ile uyumlu olması nedeniyle daha ekonomiktir (Schafer ve Justice, 2007).

Makroskopik özelliklerin istenilen şekilde ayarlanabilmesi için nano ölçekteki malzemeler polimer teknolojisinde önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte kaplama uygulamalarında kaplamaların yüzey özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir (Mehnert vd., 2000).

Halen termoplastik ve termoset polimerlerin üstün performanslı nanokompozitlerinin geliştirilmesini amaçlayan araştırmalar hızla artmasına rağmen, polimer nanokompozitlerin endüstriyel ürünler olarak kullanıma sunulması süreci oldukça yavaş ilerlemektedir. Ancak daha güçlü, daha hafif, daha ucuz olan çok yönlü polimer nanokompozitlere ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle konvansiyonel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir. Hafiflik, özellikle polimer nanokompozitlerin en yoğun endüstriyel kullanım hedeflerinden biri olan otomotiv plastikleri sektöründe etkin kazanımlar için potansiyel oluşturmaktadır. Örneğin; polimer nanokompozitlerin Amerikan otomotiv üreticisi firmalar tarafından etkin olarak kullanımı durumunda, yıllık 1.5 milyar litre yakıt tasarrufuna ve toplam CO₂₂ emisyonunda 10-12 milyon pound'luk bir azalmaya yol açacağı bildirilmiştir [22].



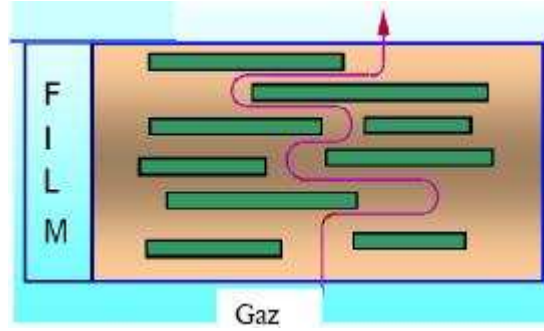
Şekil 2.40 Dünyada polimer nanokompozit pazarının grafiksel ifadesi [22]

Şekil 2.40'da 2003 yılında mevcut olan ve 2008 yılında beklenen, termoset ve termoplastik polimer nanokompozitlerin dünya çapında pazar grafikleri görülmektedir. Buna göre

termoplastik polimer nanokompozitlerin pazarı termoset polimer nanokompozitlerden daha fazladır ve 2008 yılında toplam polimer nanokompozit pazarının dünya çapında 211 milyon dolar olması beklenmektedir [22].

Nanokompozitlerde, nano dolgular çok küçük boyutlara sahip oldukları için, çok düşük miktarlardaki yüklemelerde bile polimer içindeki konsantrasyonları yüksek olduğundan yüksek takviye edici etki sağlarlar.

Nanokompozitte matriks polimerinin çekme uzaması (elongation) korunurken sertliği ve rijitliği artar. Ayrıca nanokompozitlerde; nano dolgular, polimer içinde gazların ve sıvıların geçişi için dolambaçlı bir yol meydana getirdiğinden geçirgenlik özelliği azalır (Şekil 2.41). Bununla birlikte, kimyasal madde ve nem mukavemetini artırarak bariyer özelliklerini iyileştirir. Ayrıca nanoparçacıkların çekirdekleştirme (nükleating) ajanı gibi davranması şeffaflık özelliğini iyileştirir ve bu etki ambalaj ve film uygulamaları için yarar sağlar.



Şekil 2.41 Nanokompozit malzemelerde bariyer özelliğinin şematik gösterimi

Nanoparçacıklar uygulama esnasında etkilenmez ve işlenebilirlikleri değişmez. Bu nedenle fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler olmadan geri dönüştürülüp tekrar işlenebilirler.

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano ölçekli dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matrisini oluşturan polimer, nano boyutlu dolgu / katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır (compatibilizer). Polimer nanokompozitlerin bileşenleri arasındaki etkileşimler ve uyumluluk, nanokompozit ürünlerin şekillendirilmesi ve bu malzemelerin fiziksel performansları üzerinde de doğrudan etkilidir. Bu anlamda, polimer nanokompozitlerde, farklı yapıdaki bileşenler için, “polimer-dolgu”, “polimer-uyumlaştırıcı” ve “uyumlaştırıcı-dolgu” arasındaki etkileşimlerin bilinmesi, malzemenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde oldukça önemlidir. TiO_2 içeren nanokompozitler daha

iyi elektrokimyasal özellikler, gaz ayırma özellikleri, fotokatalitik ve elektroeolojik özellikler göstermektedirler. Nano-TiO₂ plastik ve kauçuk kaplamalar için dolgu malzemesi, dolgu macunu, mürekkep ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Li vd., 2006) .

Polimerik nanokompozitlerin sınıflandırılmasında çeşitli metotlar bulunmaktadır. Polimer matrikse dağıtılan partiküllerin nanometrik düzeyde boyut sayısına göre şu şekilde sınıflandırılır:

a) Tek Boyut

Bu boyuttaki nanopatiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kağıt şeklinde maddelerdir. Bu yüzden *polimer katmanlı kristal nanokompozitler* olarak adlandırılırlar (Pinnavaia ve Lan, 2000).

b) İki Boyut

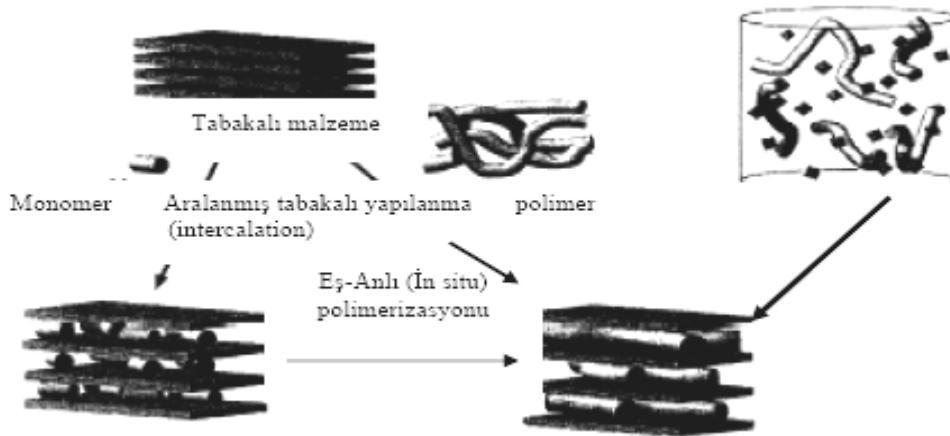
Bu nanopatiküllere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri, vb. örnek olarak verilebilir (Ebbesen, 1997). Polimerik nanokompozitler bir-duvarlı ya da iki-duvarlı karbon nanotüpler (CNT) içerirler ve bu konuda geniş çalışmalar yapılmaktadır.

c) Üç Boyut

Genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak geçerler. Sol-gel ve polimerizasyon yöntemleriyle direkt olarak yüzeylerinden elde edilirler (Von Werne vd., 1999).

2.20.2.2 Poliolenin Nanokompozitlerin Hazırlanması

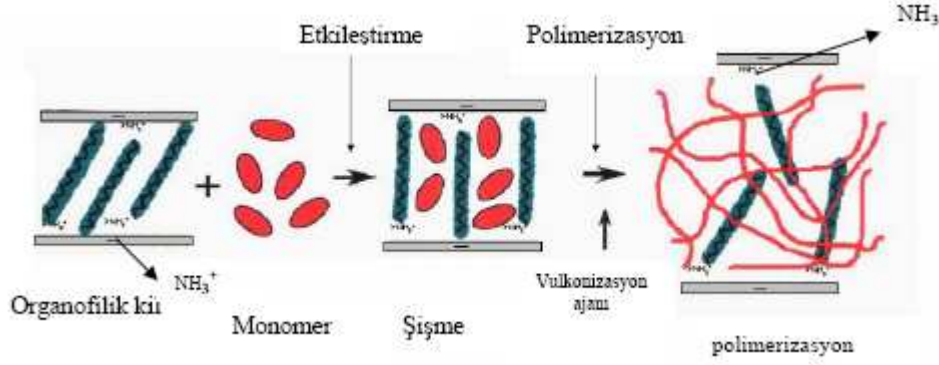
Polimer kil nanokompozit (PCN) hazırlamak için birkaç yöntem vardır. En yaygın üç metot Şekil 2.42'de gösterilmektedir (Zheng, 2005).



Şekil 2.42 İki sentetik metodun birbirine göre durumu

➤ Eş-Anlı (In-Situ) Polimerizasyon Metodu

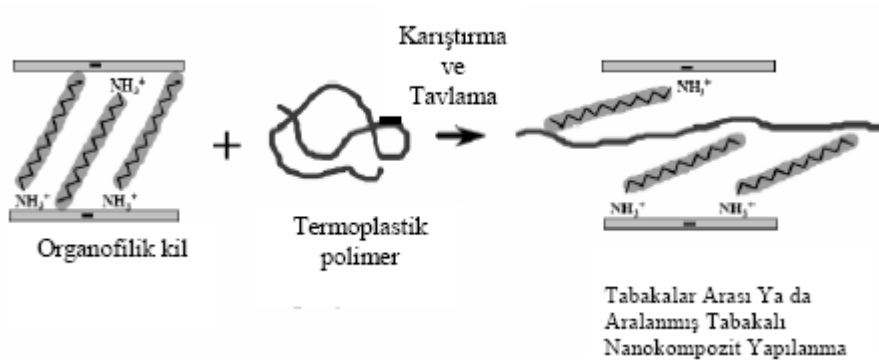
Bu yöntem; sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir. Monomer polimerizasyonu mineral kil tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar. Polimerizasyon, ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır. Şekil 2.43'te Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.43 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi

➤ Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

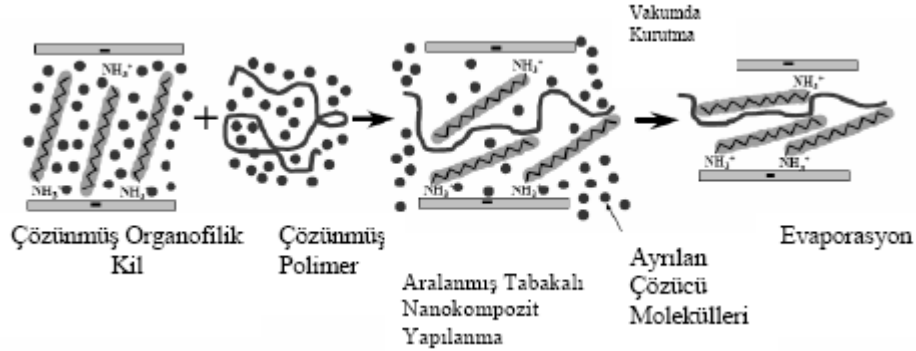
Erimiş durumdaki polimer matriks ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uygun olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır. Şekil 2.44'de eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.44 Eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodunun şematik gösterimi

➤ Çözeltide Harmanlama Metodu

Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir. Şekil 2.45'te çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.45 Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodunun şematik gösterimi

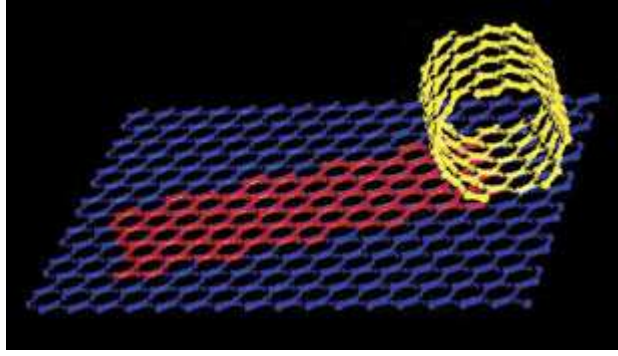
2.20.2.3 Polimerik Nanokompozitlerde Kullanılan Nanoparçacıklar

Polimerik nanokompozitlerde kullanılan nanopartiküller nanometrik ölçekte içerdikleri boyut sayısı ile ayrılırlar. Nanopartikülleri, katmanlı, borsal, lifli, küresel ve diğer nanopartiküller olarak sınıflandırabileceğimiz gibi, sanayide tercih edilmeleri ve geniş kullanım alanları açısından; nanotüpler, SiO₂, TiO₂ ve kil şeklinde de sınıflandırabiliriz.

2.20.2.3.1 Nanotüpler

Nanotüpler, 1991'de keşfedilmelerinden sonra ne kadar önemli materyaller oldukları üstün mekanik ve elektronik özellikleri sayesinde kanıtlanmıştır (Iijima, 2002).

Nanotüp en iyi karbon nanotübü ile anlatılabilir. Karbon nanotübü moleküler yapı olarak katlanmış kömür (grafit) yapısına benzer (Şekil 2.46). Fakat yapılış itibariyle C₆₀ (Fulleren) sentezine benzemektedir. Bu tüpsel yapı genel olarak tüm nanotüplere uygulanabilir. 1 g nanotübün bir futbol sahası büyüklüğüne eşit alana sahip olduğu varsayılmaktadır.



Şekil 2.46 Bir kömür tabakasından elde edilen betimlenmiş bir karbon nanotüp [18]

Nanotüpler çelikten daha serttir ve plastik kadar esnektir. Enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelere göre daha iyi iletirler ve metan gazı gibi bilinen maddelerden yapılırlar.

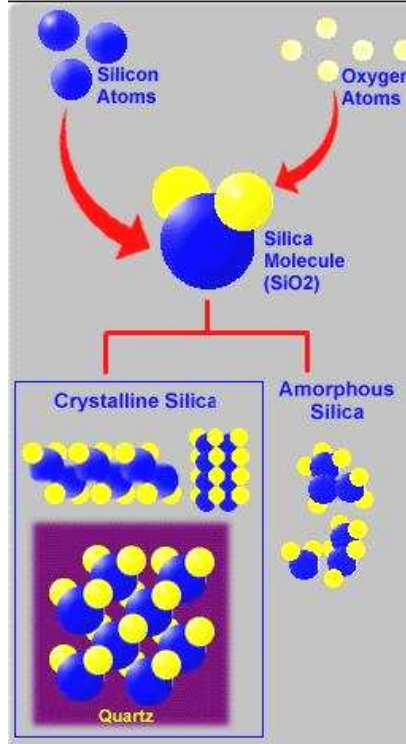
2.20.2.3.2 Silisyum dioksit (SiO₂)

Silika (silikon dioksit), yer kabuğunu ve bilinen kaya türlerinin % 95'ini oluşturan maddedir (Şekil 2.47). Kimyasal formülü SiO₂ olarak gösterilir. Molekül ağırlığı 60.1 g/mol, yoğunluğu katı fazda 2.6 g/cm³, sudaki çözünürlüğü 0.012 g/100 g su, erime sıcaklığı 1.650 (±75) °C, kaynama sıcaklığı ise 2.230 °C'dir. Dörtüzlü geometrik yapıya sahiptir ve genelde kullanımı bu geometriyle gerçekleşir [23].



Şekil 2.47 Silikanın doğal görüntüsü [23]

Silikanın kuvars, tridimi ve kristobalit olmak üzere üç ana kristalin çeşidi vardır (Şekil 2.48). Silika mineralleri topraktan çıkarıldıktan sonra toz haline getirilir ve farklı amaçlarda kullanım için piyasaya sunulur. Farklı mineraller içeren silikalarda farklı yapılar kendini gösterebilir ve bu da polimerizasyon derecesini etkileyebilir.



Şekil 2.48 Silika molekülleri

Silisyum dioksit, oksijene ya da havaya maruz kaldığında kendini oluşturur. Oksijenle etkileşime girdiğinde 1 nm gibi çok ince bir tabaka olan “doğal oksit” yüzeyinde oluşur. Daha yüksek sıcaklıklar ve alternatif şartlarda daha kontrollü ve yüksek verimli silisyum dioksitler elde edilebilir. Silisyum dioksit kovalent bağlı ağ yapı oluşturarak hidroflorik asitle beraber yarı iletken endüstrisi için en önemli malzemeleri oluştururlar. Diğer silika örnekleri olarak cam (renksiz, yüksek saflıktaki yapı, eriyik silika), sentetik amorf silika ve silika jel (yeni elbiselerde kurutucu madde ve derilerde kullanılmaktadır) olarak gösterilebilir.

Çeşitli kullanım alanlarına örnek verecek olursak; içecek şişeleri ve camlar en genel kullanım alanı olarak verilebilir. Bunun yanında seramikler, portland çimentosu için hammadde ve kozmetik için de katkı maddesi olarak kullanılabilir. Mikro elektroniklerde yüksek kimyasal stabilitesi, elektrik yalıtkanlığı ile öne çıkmaktadır.

Nanokompozit sentezinde kullanılmak üzere farklı isimlerde silika çeşitleri kanemit, makatit, oktosilikat, magadit ve kenyanit içerirler ve genel olarak SiO_4 dörtyüzlü geometrisine ama farklı tabaka kalınlıklarına sahiptirler. Magadit, yüksek kimyasal ve ısıl stabilitesiyle polimerlere araya girme yöntemiyle katılmada öne çıkar. Magadit basit reaktanlar olan SiO_2 , NaOH ve su ile hidrotermal olarak sentezlenebilir. Magaditin dışında yakın zamanlarda kaolinit denilen silika türü ile çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Pinnavaia ve Beall, 2000).

Kimyasal formülü $\text{Al}_4\text{SiO}_{10}(\text{OH})_8$ 'dir. Yapısında bir tabaka dörtyüzlü SiO_4 ve bir tabaka

sekizyüzlü $AlO_2(OH)_4$ bulunmaktadır. Yüksek yüzey oranı bulunur ve iç tabakalar arası boşluk 0.71 nm civarındadır.

Kaolinit ile elde edilen polimerik nanokompozitlerin, montmorillonit (MMT) ile hazırlanan nanokompozitlerden farklı davranışlar göstermesi beklenir. Tunney ve Detellier 1996'da bu konudaki ilk çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmada anizotropik iyonik iletkenliğin sağlanması önemli bir faktör olmuştur ve toplam dağılım bu şekilde gerçekleşmiştir. İki adımda bu çalışma başarılı olmuştur:

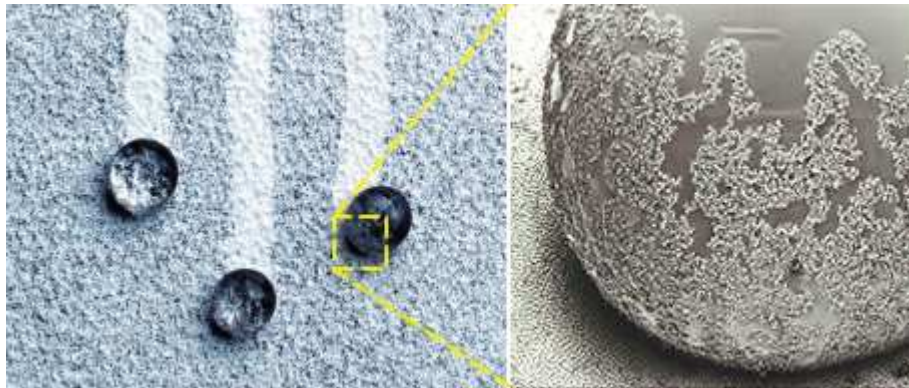
1. Bir çözücü yardımı ile kaolinitin araya girmesi
2. Kaoliniti polimer ile birleştirme sürecinde çözücünün sistemden ayrılması

Bu adımlar sonucu iç tabakalar arası boşlukta 0.94 ve 1.08 nm'lik iki sistem elde edilmiştir.

2.20.2.3.3 Titanyum dioksit (TiO_2) ve Fotokataliz

Bazı süperhidrofilik yüzeyler (titanyum dioksit kaplı yüzeyler) morötesi ışıktaki (UV) aktive olup radikaller oluşturabilirler. Oluşan bu radikaller yüzeye tutunmuş organik kirleri parçalama yeteneğine sahiptirler ve böylelikle kirlerin suyla uzaklaştırılmasını kolaylaştırırlar. (Şekil 2.49). Titanyum dioksit içerikli kaplamalar, kirlerin temizlenmesinin yanı sıra dezenfektasyonunda kendiliğinden olmasını sağlar. Güneş ışığı titanyum dioksit parçacıklarını aktive eder ve oluşan radikaller yüzeydeki bakterileri ve mikropları öldürür.

Titanyum dioksit, içindeki bazı oksijen atomları azot atomları ile değiştirildiği zaman görünür ışıktaki da aktive olur. Böylelikle çok daha aktif olmanın yanı sıra güneş ışığına olan bağımlılıktan kurtulmuş olunur. Titanyum dioksit güneş ışığı olmadığı sürece hidrofobik özellik gösterip kirlerini temizleyemezken azot katkılandırılmış yüzey, lamba ışığında bile aktif hale gelip kendini temizleyebilir [29].

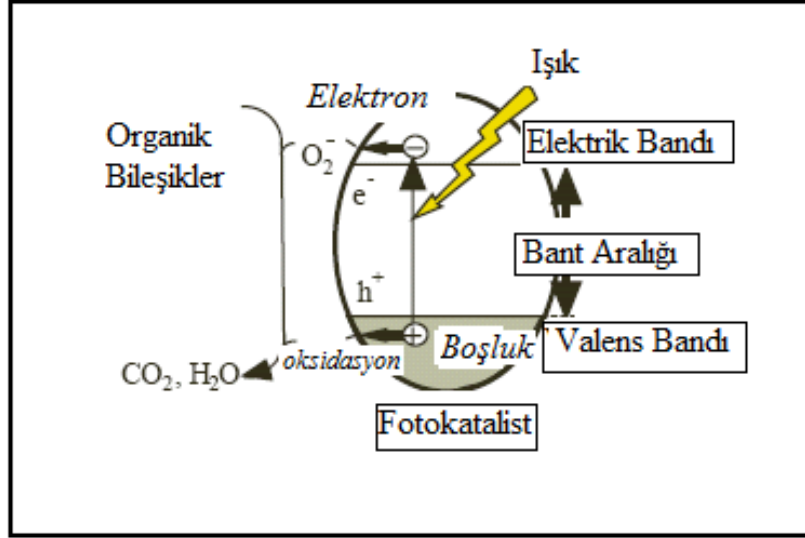


Şekil 2.49 Süperhidrofobik yüzey üzerinde su damlalarıyla birlikte yuvarlanan tozlar [29]

Endüstriyel kirlilik ve atmosfer tabakasının her geçen gün biraz daha kirlenmesi, yeni teknolojiler üreterek sürekli temizliği zorunlu hale getirmiştir. 1969'da Japon araştırmacı Fujishima'nın Honda- Fujishima etkisi olarak bilinen çalışması foto katalizler ile temizleme tarihinin başlangıcı olmuştur. Son yıllarda nano teknolojinin gelişmesiyle de fotokataliz olayı üzerine çalışmalar da gelişerek artmıştır. Bu temizlik çevreye zarar vermeyen ve tamamıyla temiz kimyasal teknolojidir [24].

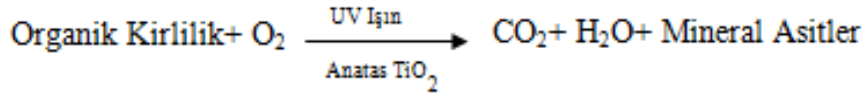
Fotokataliz, ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlayan maddedir. Fotosentez olayında klorofille benzer. Işığa maruz kaldığı sürece gün boyu aktiftir. Bilinen en güçlü ve en ucuz fotokataliz ise titanyum dioksittir. Titanyum dioksitin yarı iletken metal olması bu fonksiyonu sağlar. Kimyasal ve biyolojik olarak inert olan bu madde reaksiyona girmeme özelliğinden dolayı ortamda kalarak sürekli olarak temizleme prosesini gerçekleştirmesini sağlar. Işık ile oldukça aktif olan bu madde buna rağmen parçalanmaz. Bu da titanyum dioksitin diğer bir avantajıdır [24]. TiO_2 ile ince film kaplanmış cam, metal veya seramik malzemeler UV ışınlarına maruz kaldığında yüzey süperhidrofilik özellik gösterir. Bu süperhidrofiliklik yüzeyde iki önemli özelliğin ortaya çıkmasına neden olur. Bunlardan birincisi, yüzey suyla temas ettiğinde taşıdığı hidrofilik özellik sayesinde su tamamen yayılarak yüzeyle arasındaki açı sıfır dereceye yaklaşır. Bu teknikle üretilen camlarda buğulanma görülmemektedir. İkincisi ise kazanılan süperhidrofilik özellik ile yüzey kendi kendini temizleyebilmektedir. Bu sayede yüzeydeki organik kaynaklı birçok madde (virüs, bakteri, maya, parazit, mantar gibi) sabun kullanılmadan yok edilebilmektedir. Kirli havanın deodorizasyonu, suyun temizlenerek içilebilir su elde edilmesi, bakterilerin öldürülmesi nanoteknolojik kaplamalarla mümkün olacaktır.

Fotokatalitik prosesler ışığın yarı iletken nano parçacıklar tarafından absorplanmasıyla başlar. Yarı iletkenler bir enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşurlar. Bu iki bant valans ve iletkenlik bandıdır. Foton enerjisine maruz kalan kristal, eğer aldığı enerji kendi enerji aralığının üzerinde ise enerjisini valans bandındaki bir elektrona verir ve elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar [24]. Bu duruma, yarı iletkenlerinkine benzer olarak *foto uyarılmış hal* denir. Foto uyarılma için gerekli olan ışının dalga boyu: $1.240 \text{ (Plank sabiti, } h) / 3.2 \text{ eV (boşluk bandının enerjisi)} = 388 \text{ nm' dir [25].}$



Şekil 2.50 Fotokataliz olayının mekanizması [25]

TiO₂, UV ışına ($\lambda < 388$ nm) maruz kaldığı zaman, yüzeyde elektron ve boşluk çiftlerini oluştururlar. Bu oluşum 2.8-3.2 eV gibi bir enerji aralığı oluşturur. TiO₂'deki pozitif boşluklar su moleküllerinin hidrojen gazı ve hidroksil radikaline parçalanmasına neden olur. Negatif elektronlar süper oksit anyonu vermek üzere oksijen molekülüyle reaksiyona girer. Bu çevrim ışık olduğu sürece devam eder. Yüzeydeki bu oluşum, havanın nemi ve oksijenle birlikte yüzeydeki organik kirliliklerin ve gazların yanarak parçalanmasına neden olur.



(2.43)

Sonuçta elektron boşluk çiftleri oluşur. Valens ve iletkenlik bandına yerleşen boşluk- elektron çiftleri güç kaynağı olur. TiO₂'de, elektronlar Ti³⁺, boşluklar O¹⁻'dir. Enerji aralığının büyüklüğü ve pozisyonlar fotokatalitik reaksiyonları etkiler. Valens ve elektrik bantlar arasındaki enerji farkı *bant aralığı* olarak bilinir. Yarı iletkenin içinde de elektron ve boşluklar oluşmaktadır. Ancak gerekli olan elektrik alanını bulamazlar.

3 tip TiO₂ vardır. Bunlardan fotokatalitik olarak en etkinini üzerinde çalışılan anatas tipidir. Brokit ve rutil tipi üzerinde çalışmalar ise yeni başlamıştır. Hemen hemen tüm organik kimyasalların oksijenli TiO₂ sulu çözeltisinde, UV ışığı geldiği zaman çözündüğü görülmüştür. Çözünen organik kimyasallar daha sonra parçalanmaya uğrar. Sonuçta ortaya çıkanlar karbondioksit, su ve çeşitli mineral asitleri (HCl, HNO₃, H₃PO₄ gibi) şeklinde olan inorganik moleküllerdir. Mineral asitleri de, tuzlara dönüşerek ya da yağmur ile ortamdan uzaklaşırlar.

UV ışığı güneşte olduğu gibi birçok lambada da mevcuttur. Ancak etkinliği gün ışığından çok daha azdır. Argon ve neon gazı ile doldurulan floresans lambalar iç mekanlarda temizliğin sağlanmasına katkıda bulunur. Güneş ışığı 310-410 nm dalga boylarında 2.3 mW/cm^2 şiddette ışık verirken 40 W'lık floresans lamba 30 cm mesafede 0.03 mW/cm^2 şiddette ışık vermektedir. Bu nedenle daha karanlık iç mekanlar için atomik düzeyde müdahalede bulunarak fotokatalitik etki artırılır. Nano teknoloji sayesinde yüzey alanı yaklaşık 5-10 kez büyüdüğü için etkinliğinde de istenilen fotokatalitik etki yakalanır. Önemli olan nano teknolojik inorganik/organik kimyasal matriks oluşturabilmektir. Organik/inorganik matriks oluşturulmadığı takdirde uygulama çok kısıtlıdır ve süreklilik yakalanamaz. Nano parçacıkların matriks oluşturmadan direkt boyaya ilavesi boyadaki organik malzemelerin de parçalanmasına neden olduğu için bu şekilde kullanılamaz. Floklaşmalar da oluşabilecek bir başka sorundur [26].

2.21 Literatürde Nanoparçacık Kullanılarak Yapılan Çeşitli Çalışmalar

Mehnert R. ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, UV ile sertleştirilebilen kaplamalar için fotobaşlatıcının tipi ve fotobaşlatıcı içeriğinin yüzey özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun artırılması ile yüksek akrilat dönüşümü sağlanmış ancak yüzey sertliğinin azalmasına sebep olmuştur. Bu nedenle oksijenli ortamda sertleştirme işlemi gerçekleştirilirken ağırlıkça % 6'lık fotobaşlatıcı konsantrasyonu yerine ağırlıkça % 2'lik fotobaşlatıcı konsantrasyonu kullanılmıştır. Nanokompozit malzemelerle karşılaştırıldığında, UV ile sertleştirilmiş poliakrilat kaplamalara silika nanoparçacıkları ve alüminyum oksit ilave edildiğinde daha yüksek aşınma direnci göstermiştir. Çeşitli derecelerde alüminyum oksit kullanılmasıyla nano ve mikro parçacıklar arasında beraber çalışan (sinerjetik) bir etki gözlemlenmiştir. Bu nano/mikro-hibrit kompozit malzemeler, parke ve döşeme uygulamalarında temiz bir kaplama tabakası elde etmek için önerilmektedir. Uygun koşullarda, güçlendirilmiş akrilat kaplamaların sertleştirilmesi ksenon eksimer lamba (172 nm fotonlar) ve civa ark lambası ile yapılmıştır. Bu çiftli lamba sistemi, sertleştirme koşulları ve akrilat formülasyonuna bağlı olarak parlaklık seviyesinin 1'den 20'ye kadar (60°C) elde edilmesine izin vermiştir.

Mehnert R. ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan diğer bir çalışmada saydam nanokompozitler, nano boyutlu silikalardan ve ışığa ile sertleşebilen akrilatlardan hazırlanmıştır. Silika nanoparçacıkların akrilat matriksindeki yerleşimini geliştirmek için, dolgu yüzeyi trialkoksisilanlarla değiştirilmiştir. Trialkoksisilanların asit katalizli ön

hidrasyonu veya yoğunlaşmasından dolayı nanoparçacık yüzeyde beklenen monomerik silan dokuları yerine polisiloksanlar görülmüştür. Silika yüzeyini kaplayan polisiloksan yapılar, sıcaklık ayarlı oksidasyon, kızılötesi ve çoklu nükleer MAS NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. MALDI –TOF kütle spektroskopisi ile 20 monomerik silan biriminden daha fazla bir polisiloksan oligomer yapısı elde edilmiştir. Merdiven benzeri polisiloksan zincirler önerilmiş ve yüzeye biriken organosilanların yapısının görüntülenmesi için atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Bu merdiven benzeri yapıların UV veya EB ile sertleştirilmeleri sırasında poliakrilat zincirleri ile kısa mesafeli ağlar oluşturduğu varsayılmıştır. Akriyat formülasyonlarına ilave edilen silika nanoparçacıkların organofilik değişikliklerinden dolayı yeterli reolojik özellikleri koruyarak ağırlıkça % 50 nanodolgu içerebilmektedir. Bu formülasyonlar polimer film, kağıt, metal, ahşap, pamuklu yüzeylerde kaplama olarak kullanılabilir. Nanoparçacık ilave edilmiş poliakrilat kaplamaların UV veya EB ile sertleştirilmesinden sonra düzgün polimerlere göre belirgin gelişmiş özellikler elde edilmiştir: Artan mikrosertlik ve modulus, artan çizilme ve aşınma direnci, daha yüksek gaz bariyerleri ve ısıya direnç gibi. Nano boyutlu silika dolgu sayesinde sertleştirilebilen kaplamalar saydamlığını, berraklığını ve parlaklığını korumaktadırlar. Rulo kaplama, perde kaplama ve spreyci uygulamaları için pilot ölçekte akrilat nanokompozit kaplama üretilmiştir. Yine aynı çalışmada trialkoksisilanların dokusunu ortaya çıkarmak için elementer analiz, ¹³C ve ²⁹Si NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Değişiklikten sonraki silika yüzey morfolojisi AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile incelenmiştir. Bununla birlikte, nanoparçacık ilaveli poliakrilat malzemelerin optik, mekanik ve viskoelastik özellikleri incelenmiş ve teknik uygulamalar tartışılmıştır. Bu çalışmada (Mehnert vd., 2005) 10-50 nm çapındaki nano boyutlu silika parçacıkları, viskoelastik ve mekanik özellikleri geliştirilmiş saydam kaplamaları üretmek için UV ve EB ile sertleştirilebilen akrilatlarla birlikte kullanılmıştır. Bu kaplamalar özellikle dekoratif mobilya, kağıt ve döşemelerin ömrünü uzatabilmek için gereklidir (Vu vd., 2002). Organik ve inorganik nanokompozitleri hazırlamanın ana sorunu, polimer matriksin içindeki inorganik dolguların nasıl düzgün dağılacaktır. Toplanma ve faz ayrımından kaçınılmalıdır. Örneğin, ağırlıkça % 5 nano boyutlu silika, formülasyonun kalınlaşmasına yol açacaktır. Bununla birlikte, poliakrilat nanokompozitlerin aşınma direncini yükseltmek için nanodolguların ağırlıkça % 20-40 civarında kullanılması zorunludur. Yüksek silika içeren nanoparçacık ilaveli yüzeyler ile akrilatların uyumsuzluğundaki problemin üstesinden gelmek için hidrofilik yapının organofilik bir yapı ile değiştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden işlevsel hale getirilmiş olan trialkoksisilanlar hidrofobik yapıları ve yüzey OH grupları ile kondensasyon reaksiyonlarından

dolayı monomerler arasında geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Mehnert R. ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan başka çalışmada, inorganik-organik hibrit malzemelerde, organik bileşen genellikle kompozitin elastikliğini sağlarken, inorganik bileşenin sertliği ve mekanik direnci arttırdığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak nano ölçekli inorganik bileşenler boyanın saydamlığını da koruyarak, çizilme ve aşınma direncini arttırmaktadırlar (Hajji vd., 1999; Bauer vd., 2000). Faz ayrımını engelleyerek ve viskozite artışı olmaksızın yüksek katı madde oranına ulaşmak için, inorganik parçacıkların yüzey değişikliklerinin dolgu parçacıkları ile organik matriks malzemenin uyumunu ve adhezyonunu artırdığı görülmüştür (Abboud vd., 1997; Glasel vd., 1999). Sililasyon bu alanda sık kullanılan bir yüzey değişikliğidir. Özellikle trialkoksisilanların polimerleşebilen metakriloksipropil ya da glisidiloksipropil grupları ile oluşturduğu fonksiyonel gruplar, ısı ve fotokimyasal olarak sertleştirilebilen kaplamalarda oksit parçacıkların üzerindeki dokulara eklenebilmektedir. Çünkü bunların polimer ağa kovalent bağlarla bağlanma avantajları bulunmaktadır. İnorganik parçacıklar, monomerik metal alkoksitler, sıvı faz çökmesi ve sol-jel prosesi ile elde edilen kolloidal nanoparçacıklar veya pirojenik nanotozlar olarak tanımlanabilir. Son bahsedilen yöntem, alkoksitlerin hidrolizi ve büyük bir miktar solventin boşalmasına rağmen alkollerin serbest kalmasını önlemektedir. Fakat, hidrofilik pirojenik silisyumdioksitin (SiO_2) apolar sıvılarda bilinen bir kıvam artırıcı özelliği vardır. Ağırlıkça %5 nanoparçacıklı silikaların dağılımı kaplamalarda kullanımı zor olan yüksek viskozitelere neden olmaktadır. Bu uygulamada, nanotozların monomerik malzemede sililasyonu, inorganik dolgu içeriğini arttırmayı ve istenilen kaplama özelliklerine ulaşmayı sağlamıştır. Bu çalışmada, metakriloksipropil-, vinil-, ve propil- fonksiyonlu trimetoksisilanların yüzey değiştiriciler olarak, pirojenik silika, alüminyum, çinko ve titanyumun nanoparçacık olarak ilgili ışımaya ile sertleştirilebilen poliakrilat nanokompozitlerin viskoelastik ve yüzey mekaniği özellikleri incelenmiştir. Farklı silanların doku oluşturmaları sıcaklık ayarlı oksidasyon ve fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi ile incelenmiştir. Değiştirilmiş nanoparçacıklar, kaplamalar ve hazırlanmış olan kompozit malzemelerin yapısal görünüşlerini daha iyi anlayabilmek için multinükleer katı madde NMR kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Farklı kaynaklı silika nano tozların karşılaştırılması bu araştırmanın bir sonraki konusudur. Sonuç olarak, oksit nanoparçacıkların yüzeyindeki trialkoksisilanların asit kataliz kondenzasyonu polisiloksan kabuk, nanokapsül oluşturduğu bulunmuştur. Çapraz bağlı polisiloksanlar parçacık yüzeyine oksit OH grupları kondenzasyonu ile bağlanmaktadır. Silan dokularının polimerik doğası MALDI-TOF kütle spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Aktif silan polimerizasyonu ile değiştirilmiş nanoparçacıkların (örneğin metakriloksipropiltri-

metoksisilan ve viniltrimetoksisilan), UV ve EB ile sertleştirilebilen akrilat/nanoparçacık sisteminde çapraz bağlarda şekillendiği bulunmuştur. Böylece, birlikte polimerleşen kompozitlerin viskoelastik verilerinin değişiklik etkisini bildirmektedir. Fakat inaktif propiltrimetoksisilan polimerizasyonu ile elde edilen nano boyutta saf bir pirojenik silika bile gelişmiş çizilme ve aşınma direnci olan saydam poliakrilat nanokompozit filmleri oluşturmaktadır. Yüzeyi değiştirilmiş pirojenik silikalara ele alırsak, ticari olarak uygun koloidal silika dolgu içeren akrilat süspansiyonlara kıyasla, yüzey mekanik özelliklerinde belirgin iyileşmeler tespit edilmiştir. Dumanlı (fumed) nanoparçacıkların yoğunluk ve sertliklerinin daha yüksek olduğu varsayılmıştır ki bu da aynı dolgu içeriğinde aşınma direncinin artmasını sağlamaktadır.

Mehnert R. ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, amorf alüminyum karboksilat nanoparçacıklarının, yüksek-sıcaklık dönüşüm prosesi ile hazırlanan nano-alüminyum oksit tozları için öncülleri olma potansiyelleri araştırılmıştır. Örnek olarak, polar ve apolar ligand içeren alüminyum karboksilat nanoparçacıklarının X-ray fotoelektron spektroskopisi çalışmaları, yüksek sıcaklıkta muamele sırasında çok ince organo-alüminyum tozlarının polarite/apolarite ve bununla beraber hidrofobik ve hidrofilik özellikler gibi spesifik özelliklerinin korunduğunu göstermiştir. Elde edilen nano-alüminyum oksit tozları, ışınla sertleştirilebilen alüminyum karboksilat/akrilat kaplamaların uygulamalarına uygun gözükmektedir. Mikro-alüminyum parçacıkların eş zamanlı kullanımı polimer hibrit kaplamaların elde edilmesini sağlamıştır. Akrilat bazlı organo alüminyum nanokompozitlere kıyasla, polimerik hibrit kaplamalar belirgin olarak yüzey mekanik ve viskoelastik özelliklerde iyileşme göstermektedirler. Akrilat kaplamalara ilaveten, diğer polar ve apolar kütle polimerler, polar ve apolar nano-alüminyum oksit tozlarını kullanan nano/mikro değişikliklere sırasıyla konu olmuştur. Bu çalışmada polimerik kompozitlere ilave dolgu olarak kullanılacak nano-alüminyum oksit parçacıkları ele alınmıştır. Alüminyum karboksilat olarak alüminyum maleat bazlı parçacıklar (nC-ALMAL) ve alüminyum stearat türevi parçacıklar (nC-ALSTEAR) kullanılmıştır. Amorf alüminyum karboksilat nanotozlar basit bir yüksek sıcaklık muamelesi ile nano-alüminyum oksit nanoparçacık türlerine dönüştürülebilmektedir. Bu dönüşüm parçacık-parçacık prosesidir. Son nano-alüminyum oksit tozlarına yüzey polarite veya apolaritesi gibi özelliklerin halihazırdaki öncü sistemlere transfer edildiği bir süreçtir. Polimerik kaplamaların ve kütle sistemlerinin nano/mikro değişikliklerinde, bu nano-alüminyum oksit parçacıkları geleneksel nano-alüminyum oksit tozlarının yerini alabilmektedir. Akrilat kompozitlerin, modulus (E'), camsı geçiş sıcaklığı, elmas çizilme sertliği, yüzey sertliği, Martens sertliği, delme derinliği ve aşınma direnci

üzerinde pozitif nano/mikro etkileri bulunmuştur.

Egerton T. A. ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada TiO_2 , alumina ve silika ile kaplanmış ve sonrasında kaplama yapılan materyaller ile kaplanmamış TiO_2 'in UV absorplayıcılar ile etkileşimi incelenmiştir. Düşük oranlardaki kaplamalarda aluminanın foto aktivitede herhangi bir etki göstermediği, silikanın ise az da olsa aktivitenin artmasını sağladığı gösterilmiştir. Yüksek oranlardaki kaplamalarda ise hem silika hem de aluminanın propan-2-ol'un oksidasyon oranını azalttığı saptanmıştır. Ancak eş miktarlardaki inorganik kaplamada silikanın aluminaya göre foto-oksidasyonun azalmasında daha etkili olduğu gösterilmiştir. Bu da silikanın aluminaya göre aynı miktardaki kaplamalarda, titanyum dioksit-nanoparçacıkların yüzeyine doğru göç eden ve zararlı olan ve $\bullet OH$ yada $\bullet O_2$ radikallerinin oluşmasını sağlayan elektronlara karşı daha iyi fiziksel bariyer görevi görmesi ile açıklanmaktadır. Yine aynı çalışmada kaplamanın sararma özellikleri de incelenmiştir. Sararma hem alumina/ TiO_2 hem de silika/ TiO_2 örneklerinde Bütil metoksi dibenzoilmetan (BMDBM) ve Benzofenon-3'ün örnekler ile etkileşimi sonucunda olmaktadır. Titanyum nanopartiküllerinin yüzeyinin silika yada yüksek düzeydeki alumina ile muamele edilmesi sonucu oluşan kaplamaların BMDDM yada Benzofenon-3 gibi UV absorplayıcılar ile karıştırılması sonucunda sararmanın azaldığı gösterilmiştir. Daha uniform olan silika kaplamanın, daha düzensiz özellikte olan alumina kaplamaya göre sararmayı daha fazla azalttığı saptanmış, bunun sonucunda sararmanın titanyum yüzeyi ile organik bileşenlerin etkileşiminden meydana geldiği gösterilmiştir.

Wan, T. ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada nano boyutlardaki titanyum-polyakrilat hibrit filmler Titanyum tetrabütoksit (TTB)'in Span 85/Tween 80 reverse misel içerisinde in-situ fotopolimerizasyonda kontrollü hidrolizi ile hazırlanmıştır. Titanyum-akrilik polimer filmlerin bozunma başlangıç sıcaklıkları üzerine yapılan çalışmada UV ışığa maruz bırakma ve post-termal işlemin $T_{başlangıç}$ ve T_{pik} değerini düşürdüğü, ekzotermal pikin ΔH değerini yükselttiği, $TiOH$ grupları arasında meydana gelen kondenzasyon sıcaklığını ise düşürdüğü gösterilmiştir. FTIR spektrumu sonucunda akrilik asidin iki koordinasyonda hareket ettiği saptanmıştır. Bu da organik ve inorganik fazlar arasında kimyasal bağlanmanın olduğunu göstermektedir. AFM analizi sonuçlarından ise inorganik fazın polimer matriksi içerisinde nano boyutlarda homojen bir şekilde dağıldığı gösterilmiştir.

Wan, T. ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise UV-Vis spektrofotometre ve AFM ile nanobüyükölçek skala mertebesinde hibrit kompozitlerin oluştuğu gösterilmiştir. Saydam, UV koruma ve kırılma indisi özelliklerine sahip UV ile

sertleştirilebilen, akrilik reçine/titanyum organik-inorganik hibrit filmler, Span 85/Tween 80 reverse misel içerisinde Sol-Gel metodu ile in-situ fotopolimerizasyon ile hazırlanmıştır. Hibrit filmlerin karakteristik incelemeleri sonucunda post-termal işlemin hibrit filmin refraktif indeks değerini arttırdığı daha yüksek ısı işlem sıcaklığı ile daha yüksek refraktif indeks değerine ulaşıldığı gösterilmiştir. Bunun da hibrit filmin post-termal işlem boyunca yoğunlaşması sonucu olduğu düşünülmektedir. Aynı çalışmada post-termal işlem sıcaklığı ile post-termal işlem süreleri karşılaştırılmış ve post-termal işlem sıcaklığının işlem süresine göre hibrit filmlerin refraktif indeks değerlerini çok daha fazla yükselttiği gösterilmiştir. Yine aynı çalışmada akrilik polimerlerde organik bileşenlerin artırılması sonucu kırılma indisi ve UV koruma özelliklerinin de oldukça iyileştiği saptanmıştır.

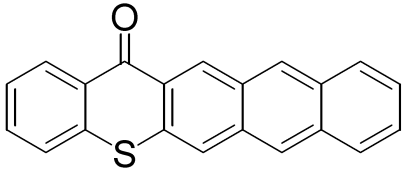
3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

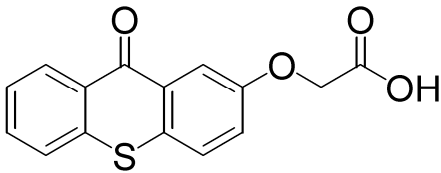
Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan fotobaşlatıcılardan TX-A (Balta, vd., 2007); TXOCH₂COOH ve TXSCH₂COOH (Aydın, vd., 2003); TX-SH (Çokbağlan, vd., 2003) literatürlerde verildiği gibi sentezlendi . Epoksidiakrilat (P-3016) ve Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) ise Cognis France firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Nanoparçacık olarak kullanılan SiO₂ Merck ve TiO₂ Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

❖ *Fotobaşlatıcı olarak;*

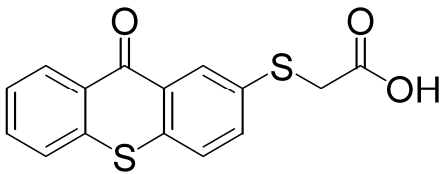
- Tiyokzanton-antrasen (TX-A)



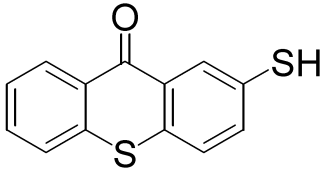
- 2-(Karboksimetoksi)tiyokzanton (TXOCH₂COOH)



- 2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit (TXSCH₂COOH)

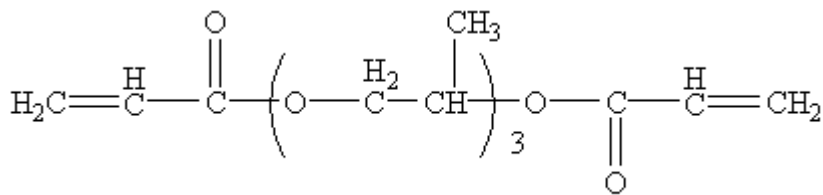


- 2-Merkapto-tiyokzanton (TX-SH)



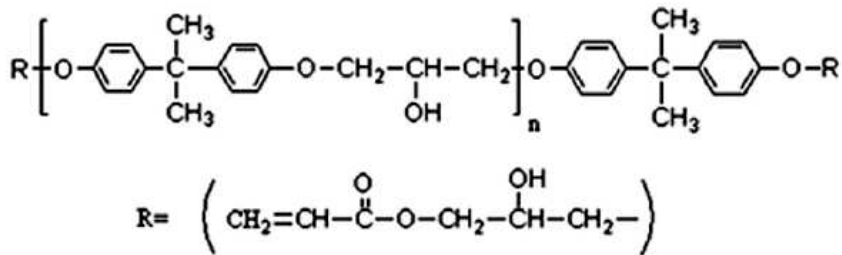
❖ *Akrilat olarak;*

- Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA)



❖ *Epoksi Akrilat olarak;*

- Bisfenol A epoksi diakrilat (P-3016)



3.2 Kullanılan Cihazlar

Macam Flexicure cihazı kullanılarak Perkin Elmer Spektrum One Spektrometresinde % dönüşümler hesaplandı. Macam Flexicure cihazı iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber optik bir kablo ve aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. Foto-DSC ölçümleri TA Instruments Q serisi Q-100 cihazında gerçekleştirildi. Fotokalorimetre ünitesi olarak TA Instruments Q serisi PCA cihazı kullanıldı. Teflon plaka üzerine kaplanan formülasyonlar Primarc Mini UV Kür cihazı kullanılarak kürleştirildi. TA Instruments Q-800 DMA cihazı kullanılarak elde edilen filmin mekanik özellikleri ölçüldü.

3.3 FTIR Spektrometresi ve UV Kürleştirme

Formülasyonlar, hazırlanan KBr tabletleri üzerine kaplandı. Aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatmadan sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alındı. Dönüşüm %'leri aşağıdaki denkleme göre akrilat çifte bağlarının (810 cm^{-1}) harcanmasından gidilerek hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$(A_{810})_0$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} 'deki absorban değeri

$(A_{810})_t$ = t aydınlatma zamanından sonra 810 cm^{-1} 'deki absorban değeri

3.4 Foto DSC Çalışması

TX-A, TXSCH₂COOH, TXOCH₂COOH ve TX-SH' in P-3016 + TPGDA ile birlikte Çizelge 3.1-3.4'e göre formülasyonları hazırlandı. Formülasyonlar alüminyum penler içinde ($1.8 \text{ mg} \pm 0.2$) tartılarak $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de izotermal olarak foto kalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile 50 mW/cm^2 ışık yoğunluğunda aydınlatıldı. Foto-DSC cihazı ile foto polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi. Elde edilen veriler ile template programı kullanılarak fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları, dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları hesaplandı. Deney sonuçlarına göre fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslandı.

Çizelge 3.1 TX-A Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	Akrilat Sistemi % P-3016 + % TPGDA	Nanoparçacık
TX-A	75 + 25	-
	74.98 + 24.99	% 3 SiO ₂
	74.92 + 24.98	% 10 SiO ₂
	74.98 + 24.99	% 3 TiO ₂

Çizelge 3.2 TXOCH₂COOH Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	Akrilat Sistemi % P-3016 + % TPGDA	Nanoparçacık
TXOCH ₂ COOH	75 + 25	-
	74.99 + 25.00	% 1 SiO ₂
	74.98 + 24.99	% 3 SiO ₂
	74.99 + 25.00	% 1 TiO ₂
	74.98 + 24.99	% 3 TiO ₂

Çizelge 3.3 TXSCH₂COOH Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	Akrilat Sistemi % P-3016 + % TPGDA	Nanoparçacık
TXSCH ₂ COOH	75 + 25	-
	74.98 + 24.99	% 3 TiO ₂
	74.92 + 24.98	% 10 TiO ₂
	74.99 + 25.00	% 1 SiO ₂
	74.98 + 24.99	% 3 SiO ₂
	74.96 + 24.99	% 5 SiO ₂

Çizelge 3.4 TX-SH Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	Akrilat Sistemi % P-3016 + % TPGDA	Nanoparçacık
TX-SH	75 + 25	-
	74.98 + 24.99	% 3 SiO ₂
	74.98 + 24.99	% 3 TiO ₂

3.5 UV ile Sertleştirme

Formülasyonlar; % 0.1 (w/w) fotobaşlatıcı, nanoparçacık (% 1; % 3; % 5 ve % 10 w/w) ve P-3016 + TPGDA içermektedir. Hazırlanan formülasyonlar 60µm kalınlığında, kalıp ayırıcı (Polivaks) uygulanmış teflon plaka üzerine kaplanıp Mini UV- Kür cihazından 5 m/dk hızla geçirildi. Sert bir lastik ile silinerek görünür deformasyon kalmayınca kadar aydınlatılmaya devam edildi. Elde edilen filmlerin Metil Etil Keton (MEK) çözücüsüne karşı dirençleri incelendi.

3.6 DMA Çalışması

Kürleştirilen filmler teflon plaka üzerinden çıkarılarak 5.3 mm eninde film cutting kit aparatıyla kesilerek örnekler hazırlandı. Hazırlanan filmler, 0.5 N sabit gerilim uygulanarak oda sıcaklığından 130 °C' ye kadar 5 °C/dk hızla ısıtılarak loss modulus, storage modulus ve tan δ grafikleri elde edildi. Grafiklerin maksimum noktalarından Tg değerleri saptandı. Ayrıca, aynı örneklere oda sıcaklığında 0.3 N'dan başlayarak 0.3 N/dk artışla kuvvet uygulanarak gerilim/gerinim grafikleri ve buna bağlı olarak young modulus değerleri hesaplandı.

3.7 SEM Çalışması

Sem analizi Jeol marka JSM 5410 LV model taramalı elektron mikroskobunda yapıldı.

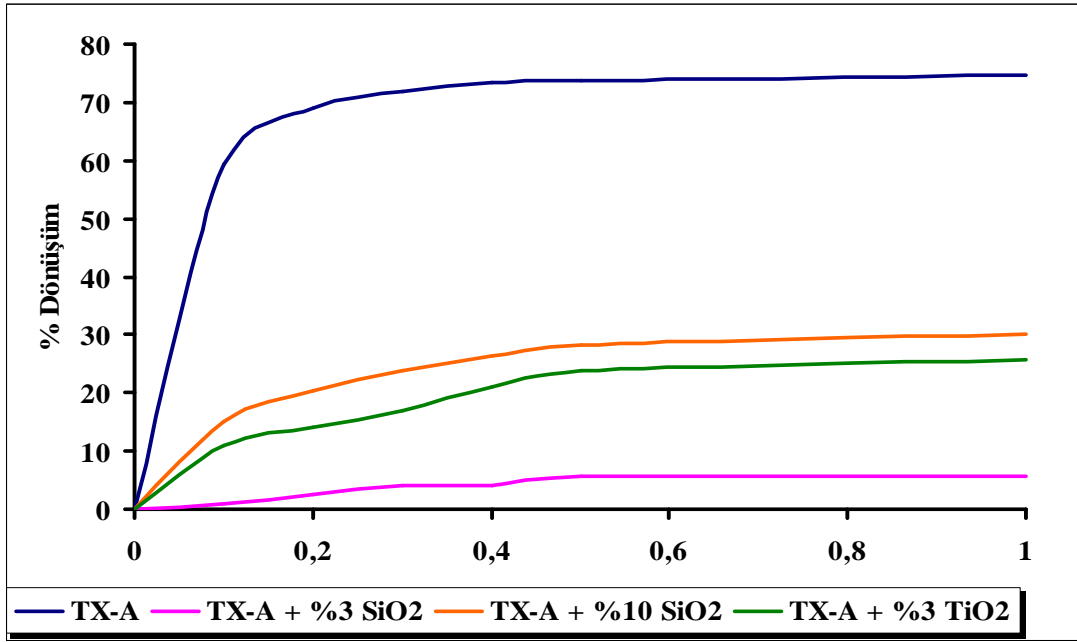
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

Nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz olarak hazırlanan formülasyonların, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış tabletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatmadan sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücrelerinde gerçekleştirilmiş ve formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile 810 cm^{-1} 'de karakteristik bükülme bandı değişimi izlenmiştir. Dönüşüm yüzdeleri IR absorbansının azalması ile ilişkilidir (Arsu vd., 1995).

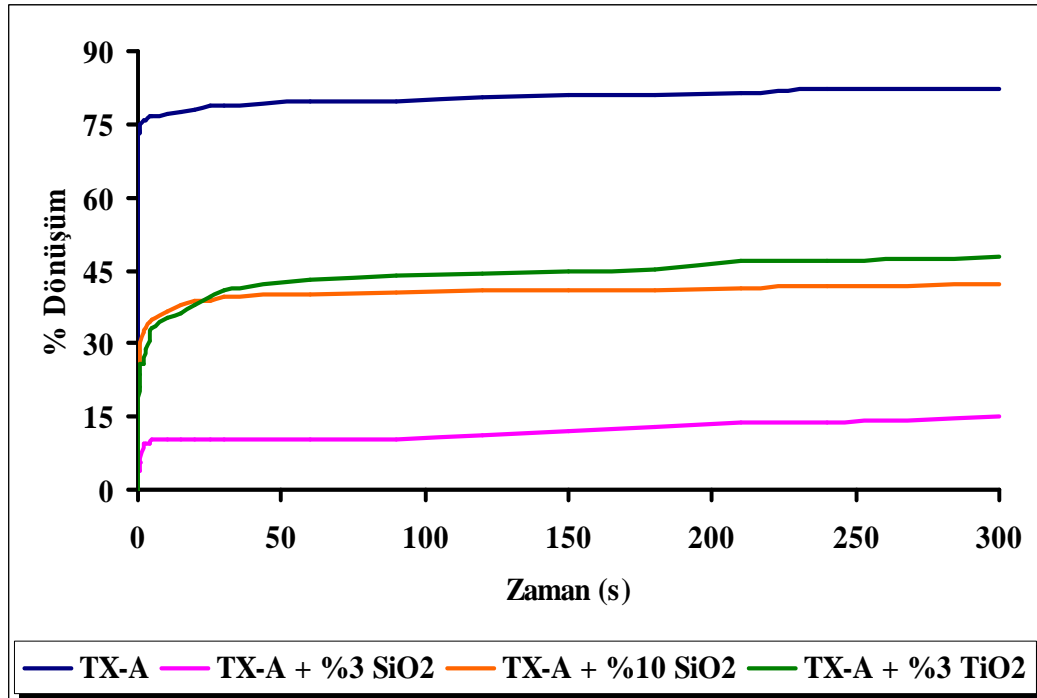
Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi eşitlik (3.1)'e göre hesaplanmıştır. Aydınlatma süresi maksimum 300 saniye olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.1 (a, b), 4.7 (a, b), 4.8 (a, b, c, d) ve 4.12 (a, b)' de verilmiştir.

Yeni bir fotobaşlatıcı olan TX-A oksijen atmosferinde endoperoksit oluşturarak, bunun sonucunda başlatıcı radikalleri vermektedir. TX-A içeren formülasyonlarda TiO_2 ve SiO_2 nanoparçacık olarak farklı yüzdelerde ilave edildiğinde epoksidiakrilat + TPGDA içeren formülasyonun fotopolimerizasyon kinetiği RT-FTIR ile incelenerek sonuçlar Şekil 4.1a ve 4.1b'de verildi. Şekil 4.1a'da verilen sonuçlara göre nanoparçacık ilavesinin akrilatların dönüşüm yüzdesini düşürdüğü görüldü.



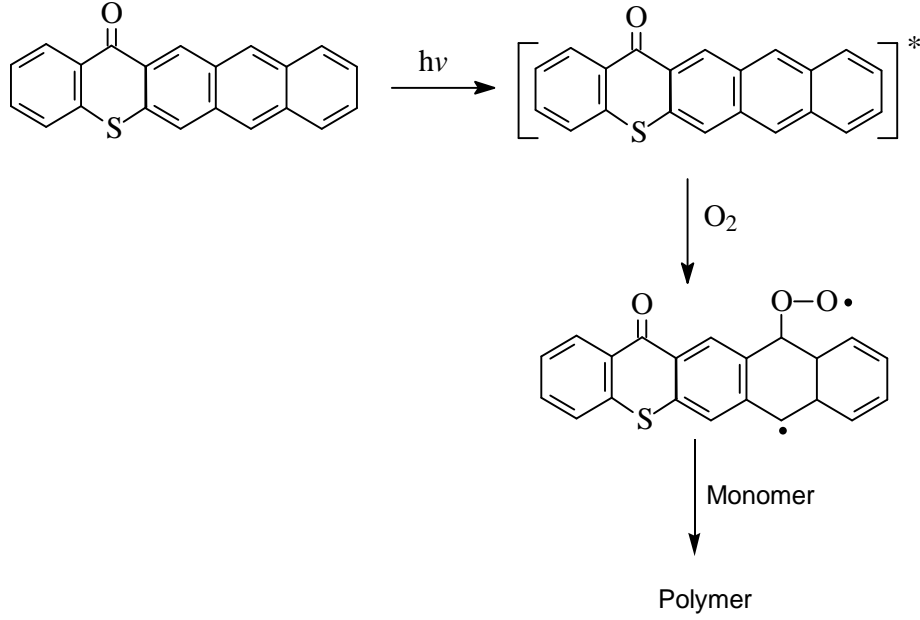
Şekil 4.1a % 0.1 TX-A berabesinde TiO₂ ve SiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm² de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)

Aydınlatma süresinin arttırılmasının dönüşüm yüzdesine pozitif bir katkı sağlamadığı saptandı (aydınlanma süresi 300 s, Şekil 4.1b).



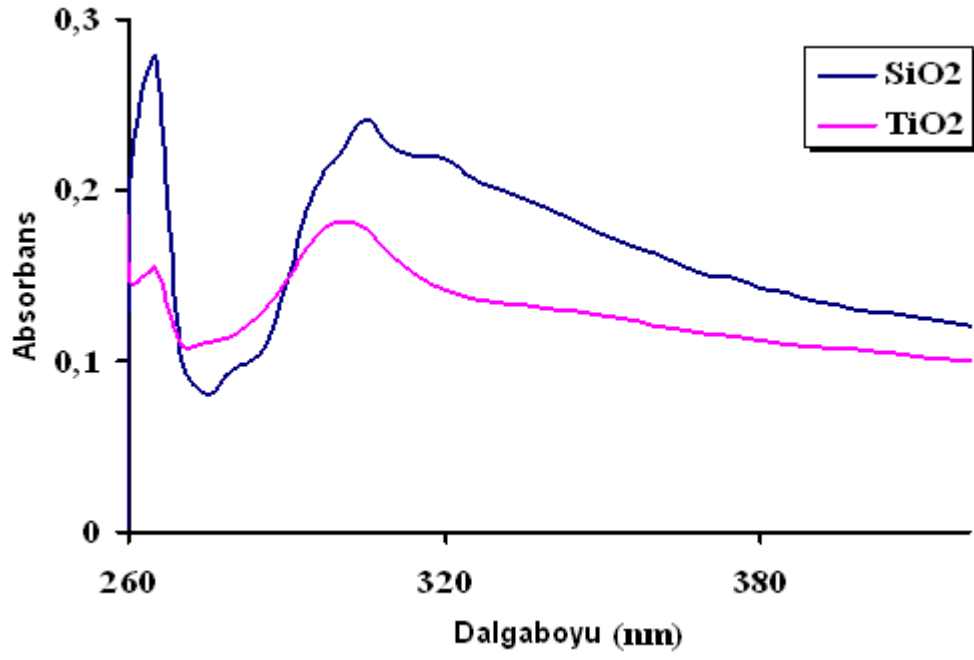
Şekil 4.1b % 0.1 TX-A berabesinde TiO₂ ve SiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm² de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi

TX-A'nın polimerizasyonu başlatma prosesi uyarılmış TX-A'nın oksijen varlığında singlet oksijen oluşturması ve TX-A ile singlet oksijeninin endoperoksit oluşturması ve aydınlatma sonucunda peroksi ve alkoksi radikallerinin oluşma polimerizasyonunda etkili olmaktadır (Şekil 4.2).

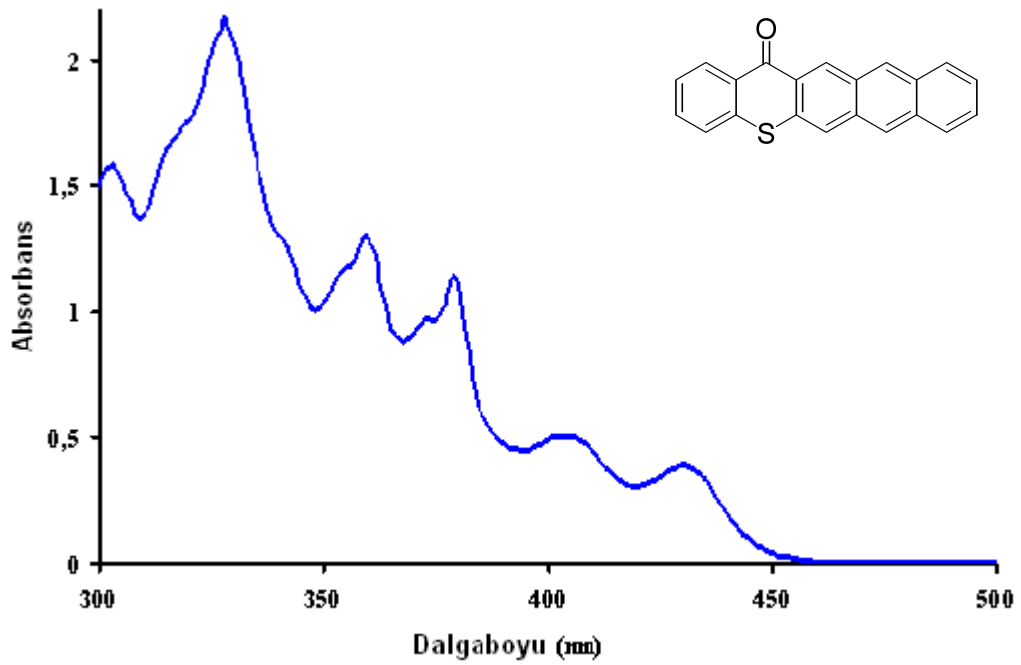


Şekil 4.2 TX-A'nın başlatıcısının polimerizasyonu başlatma mekanizması

TX-A'nın polimerizasyonu başlatma mekanizmasına bakıldığında başlatıcı radikallerin oluşması için oksijene gerek duyulduğu görülmektedir. Formülasyonlara katılan SiO_2 ve TiO_2 nanoparçacıkların UV absorpsiyonları (Şekil 4.3) ve TX-A'nın UV absorpsiyonu (Şekil 4.4) kıyaslandığında TX-A'nın görünür bölgede absorpsiyon yapma özelliğinden dolayı polimerizasyonda etkin başlatma yeteneğine sahip olacağı düşünülmektedir. Ancak, aydınlatma esnasında TiO_2 'nin formülasyondaki oksijen miktarını azaltması nedeniyle ortamda azalan oksijen konsantrasyonu sonucunda endoperoksit oluşum olasılığının düşmesi ve bunun sonucunda başlatıcı radikal konsantrasyonundaki azalma monomerin polimere dönüşüm yüzdesinde düşüşe yol açtığı düşünülmektedir.

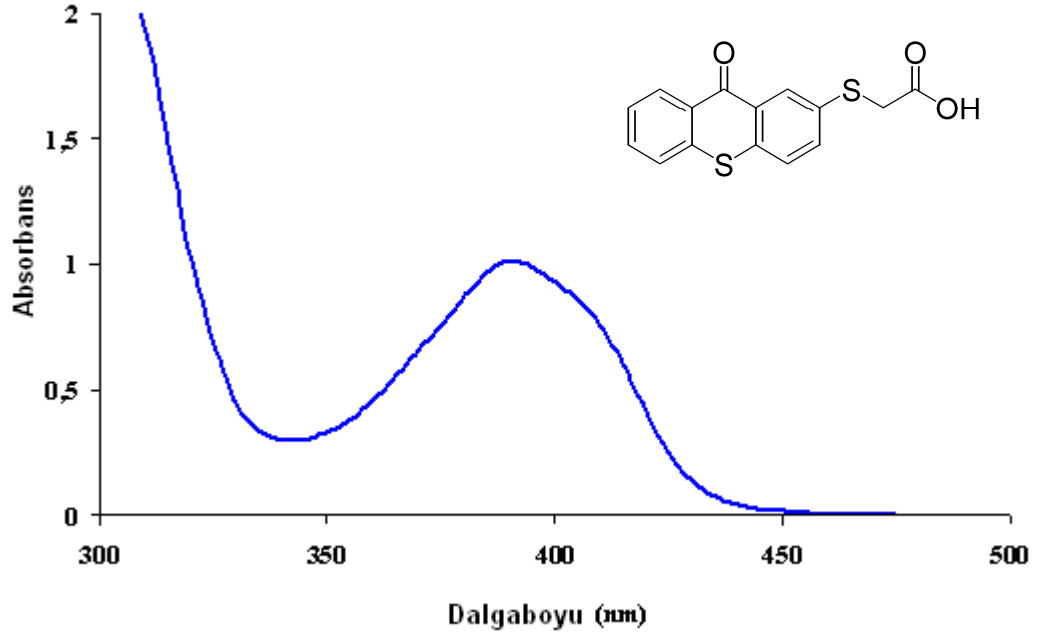
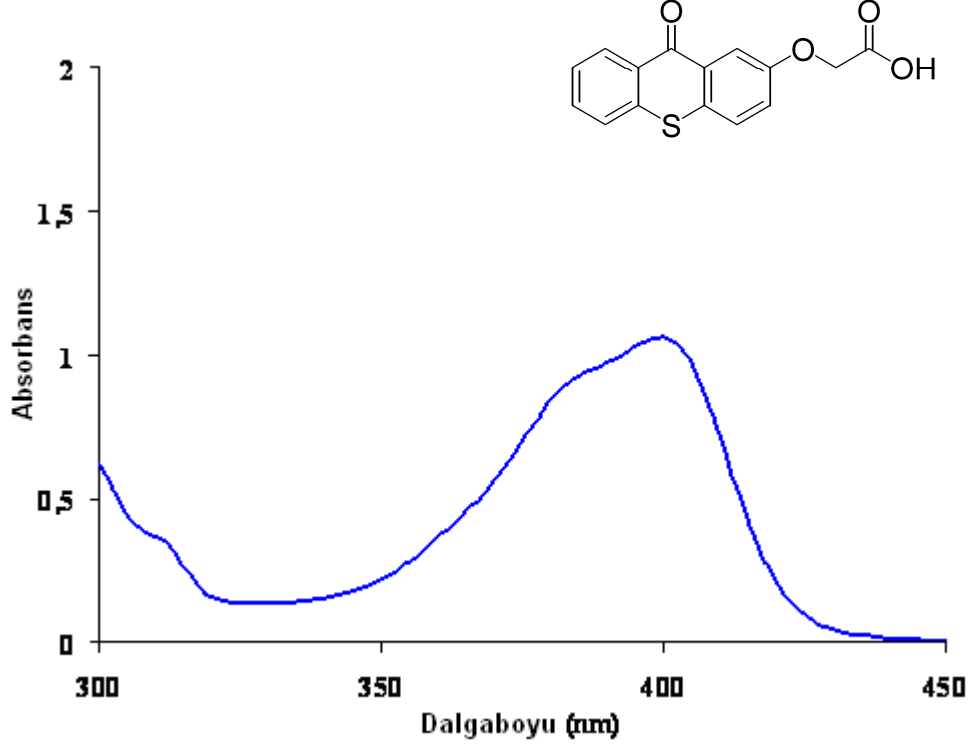


Şekil 4.3 SiO₂ ve TiO₂ nanoparçacıklarının absorpsiyon spektrumu

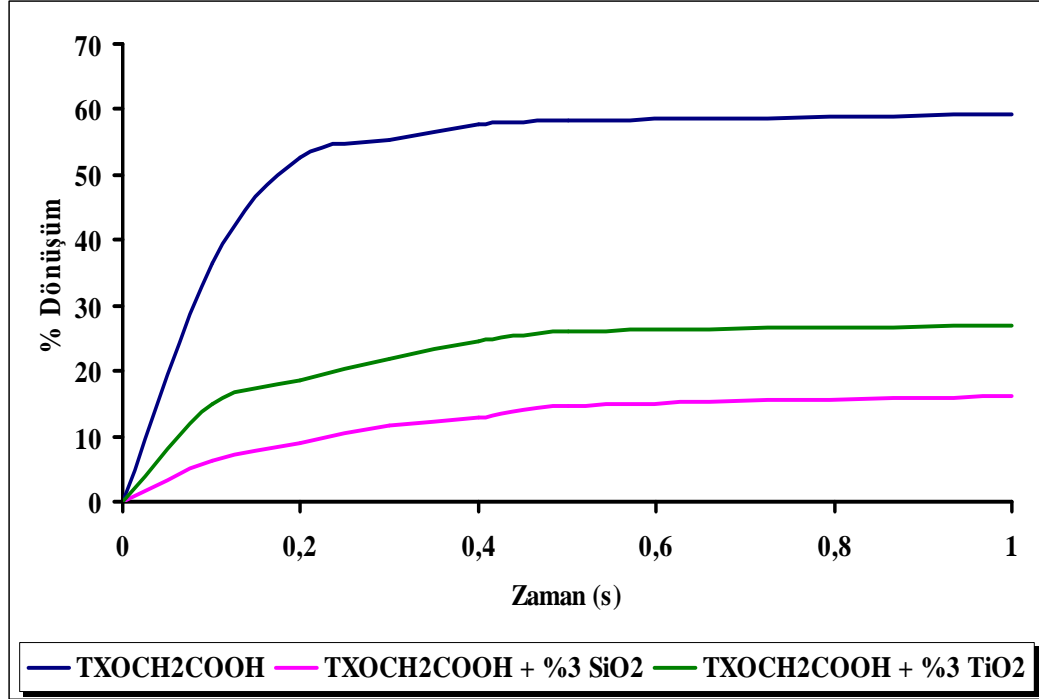


Şekil 4.4 TX-A başlatıcısının absorpsiyon spektrumu

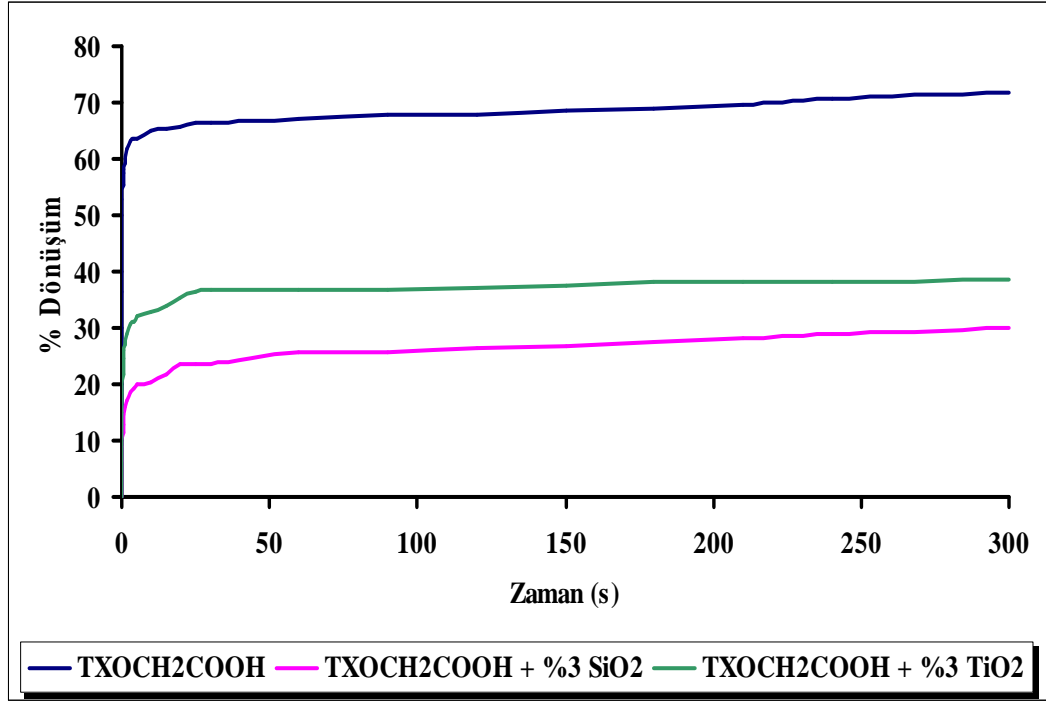
Tek bileşenli fotobaşlatıcılardan olan TXOCH₂COOH ve TXSCH₂COOH aydınlatma sonucunda fotodekarboksilasyona uğrayarak oluşan alkil radikalinin başlatıcı görevi görmesi sonucunda polimerizasyonda etkin başlatıcı davranışına sahiptirler (Şekil 4.5 ve 4.6).



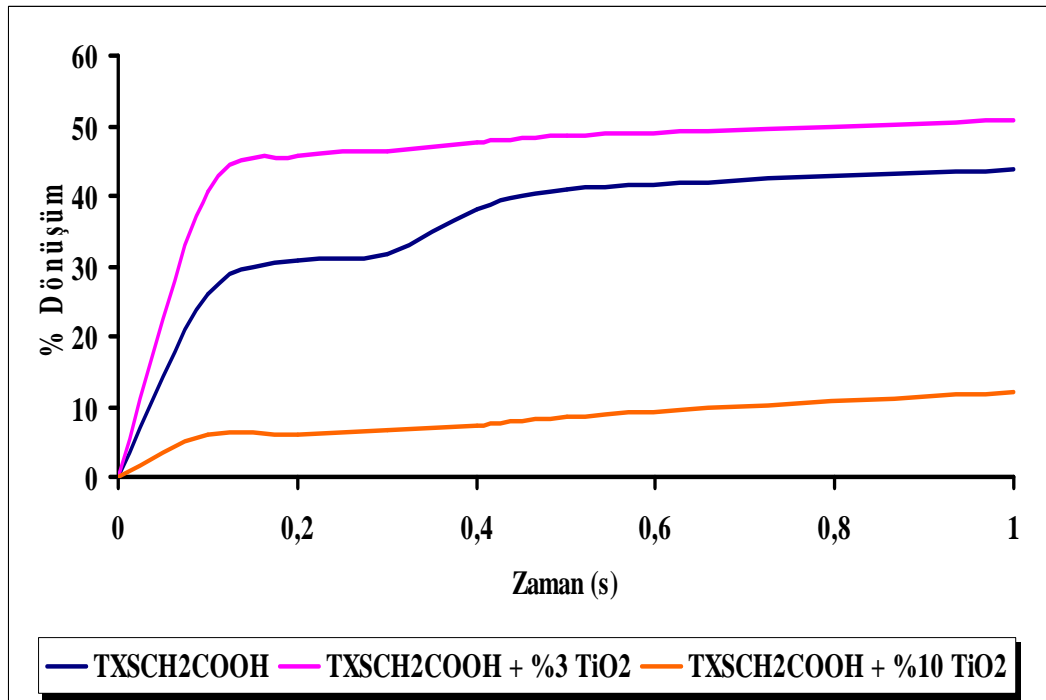
TXOCH₂COOH ve TXSCH₂COOH başlatıcılarını içeren epoksidiakrilat + TPGDA formülasyonlarına ilave edilen TiO₂ ve SiO₂ nanoparçacıkları TXOCH₂COOH içeren formülasyonda monomerin polimere dönüşüm yüzdesini azaltırken (Şekil 4.7a ve 4.7b), TXSCH₂COOH içeren formülasyonda ise % 3 TiO₂ ilavesinin dönüşüm yüzdesini arttırdığı bulundu (Şekil 4.8a ve 4.8b).



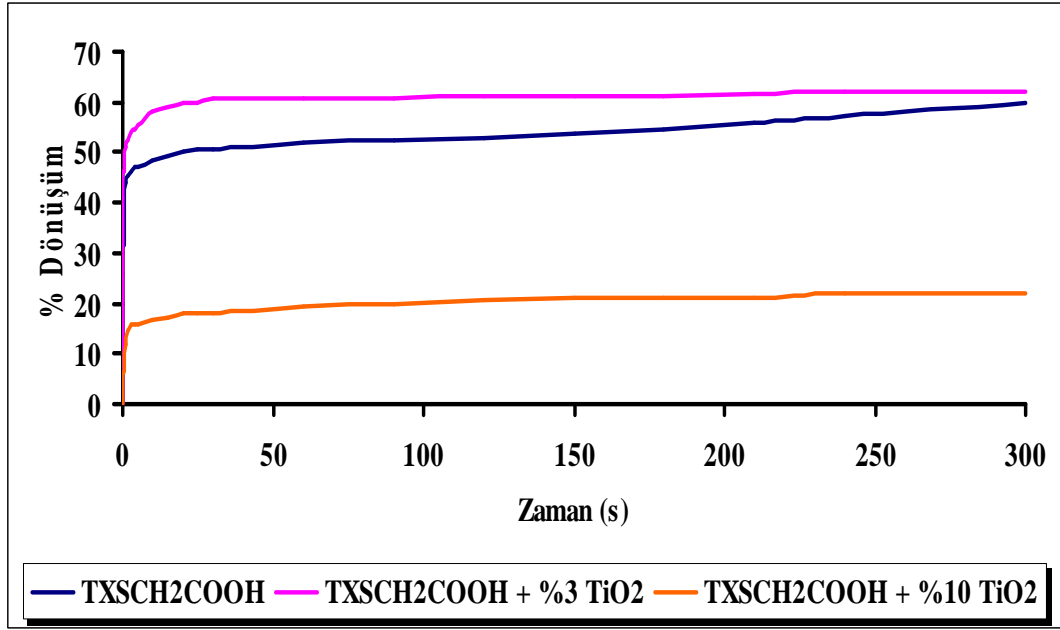
Şekil 4.7a % 0.1 TXOCH₂COOH beraberinde TiO₂ ve SiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)



Şekil 4.7b % 0.1 TXOCH₂COOH beraberinde TiO₂ ve SiO₂ nanopartikülleri ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi

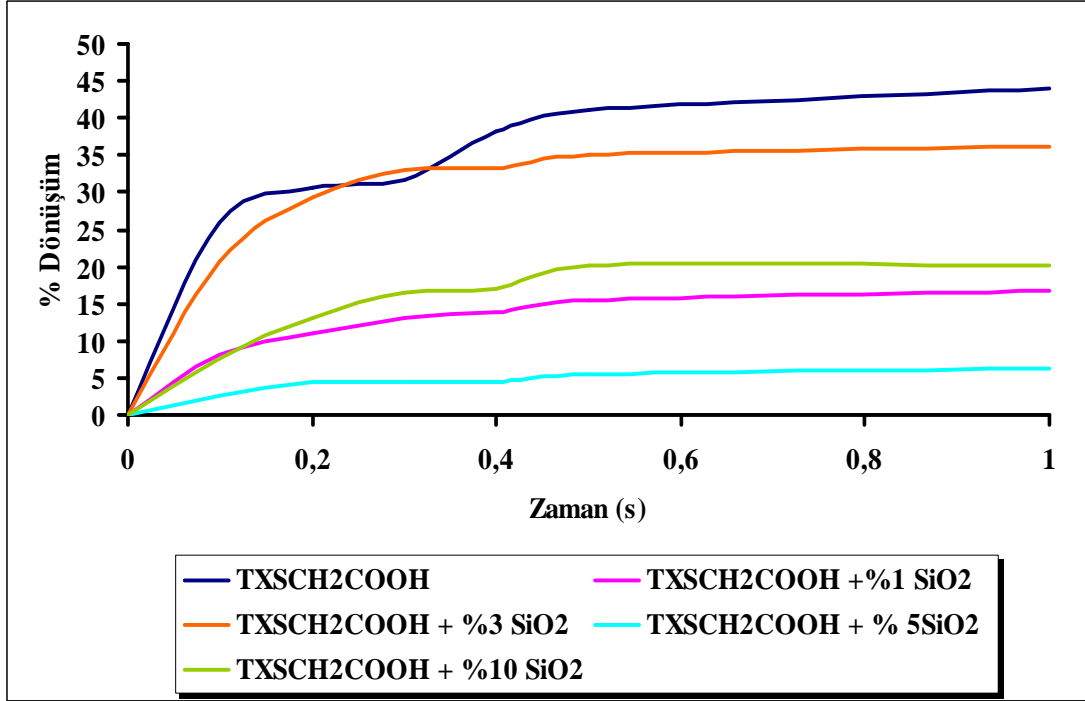


Şekil 4.8a % 0.1 TXSCH₂COOH beraberinde TiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)

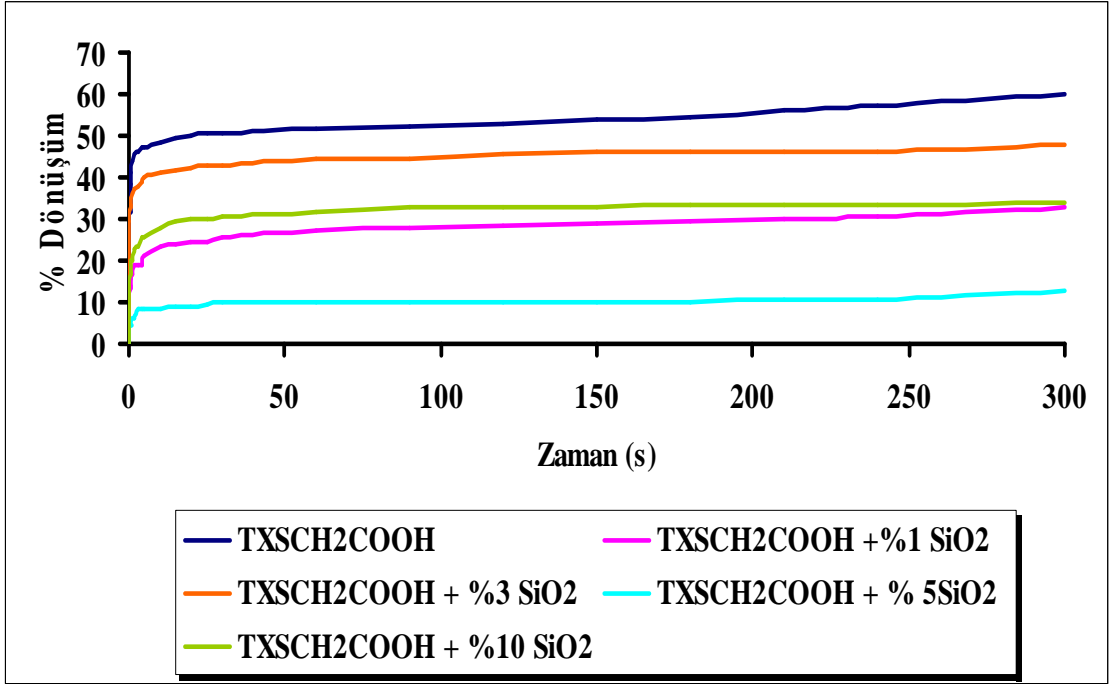


Şekil 4.8b % 0.1 TXSCH₂COOH beraberinde TiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi

TXSCH₂COOH içeren formülasyon 60 s aydınlatıldığında % 3'lük TiO₂ ilavesi dönüşüm yüzdesini 61'e çıkarırken, % 10'luk TiO₂ ilavesinde dönüşüm yüzdesinin 19'a düştüğü bulundu (Şekil 4.8b). TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısını içeren formülasyonlara nanoparçacık olarak SiO₂ farklı konsantrasyonlarda ilave edildiğinde akrilatın polimere dönüşüm yüzdesini düşürdüğü bulundu (Şekil 4.8c ve 4.8d).

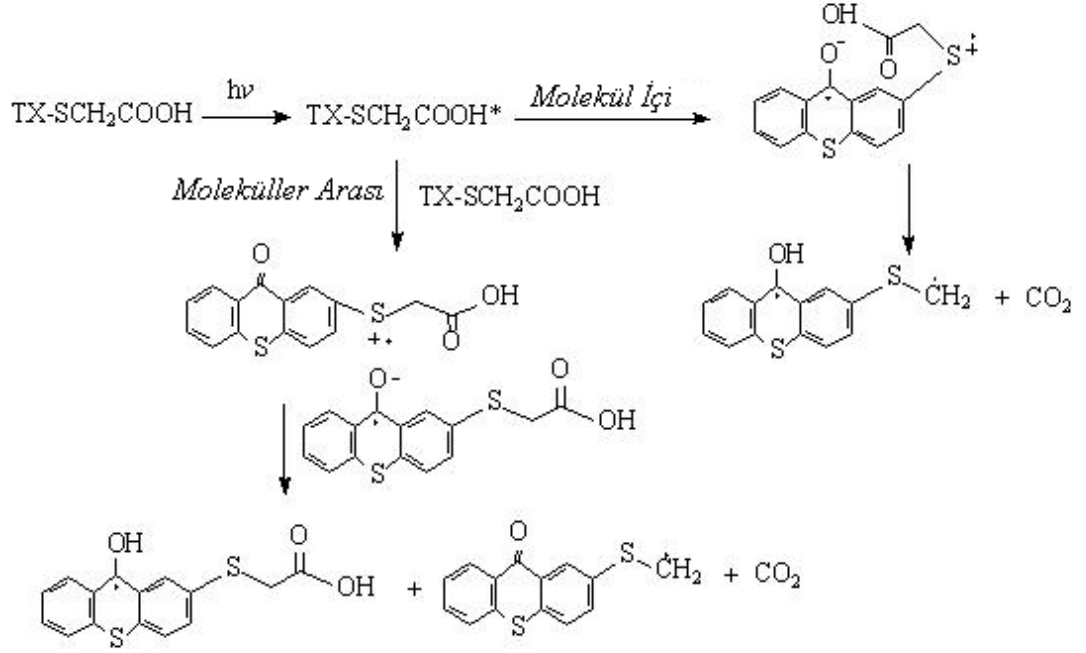


Şekil 4.8c % 0.1 TXSCH₂COOH beraberinde SiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)



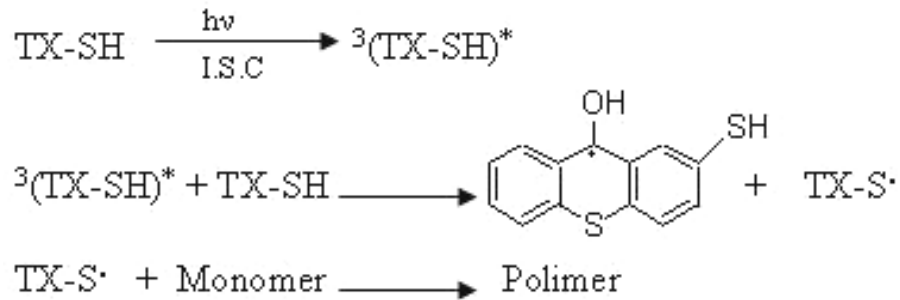
Şekil 4.8d % 0.1 TXSCH₂COOH beraberinde SiO₂ nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm²'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi

TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısının kullanıldığı formülasyonlarda nanoparçacık ilavesi sonucunda yalnızca TiO₂ (% 3) ilavesi sonucunda dönüşüm yüzdesinde bir artış oldu. Bu başlatıcının konsantrasyonu ve katılan TiO₂'nin optimum konsantrasyonunda kullanılmasıyla ve başlatıcının başlatma mekanizmasına göre dekarboksilasyona uğrayarak CO₂ açığa çıkması, polimerizasyonda inert bir atmosfer oluşumuna yol açarak monomerin polimere dönüşüm yüzdesini arttırmıştır (Şekil 4.9).

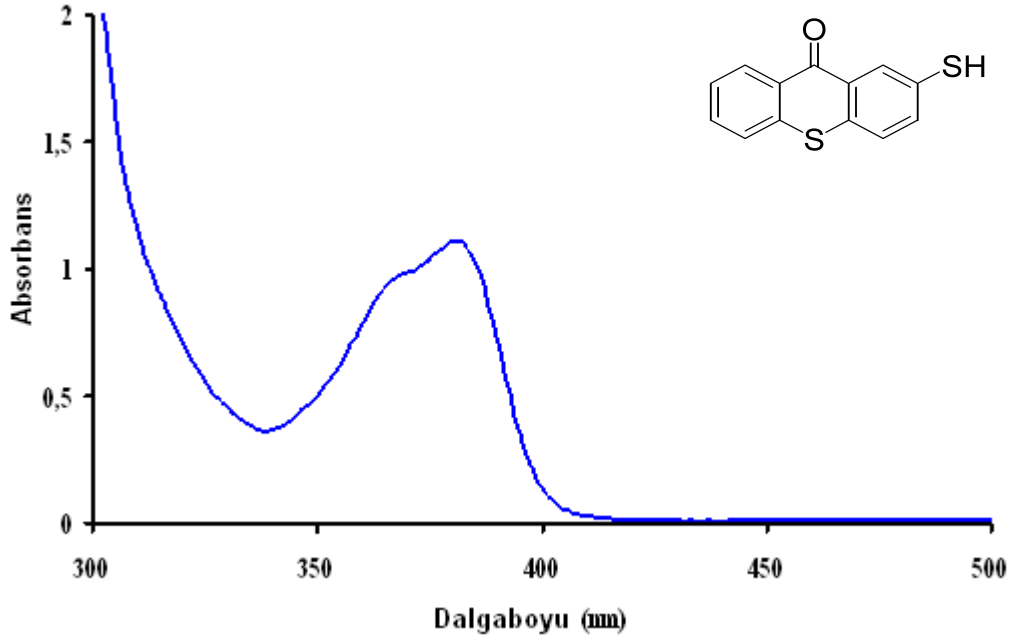


Şekil 4.9 TXSCH₂COOH başlatıcısının polimerizasyonu başlatma mekanizması

2-Merkapto-tiyokzanton (TX-SH) tek bileşenli II. Tip başlatıcı davranışına sahiptir. İntermoleküler hidrojen abstraksiyonu sonucunda oluşan tiyil radikalleri polimerizasyonda başlatma görevi görmektedir (Şekil 4.10).

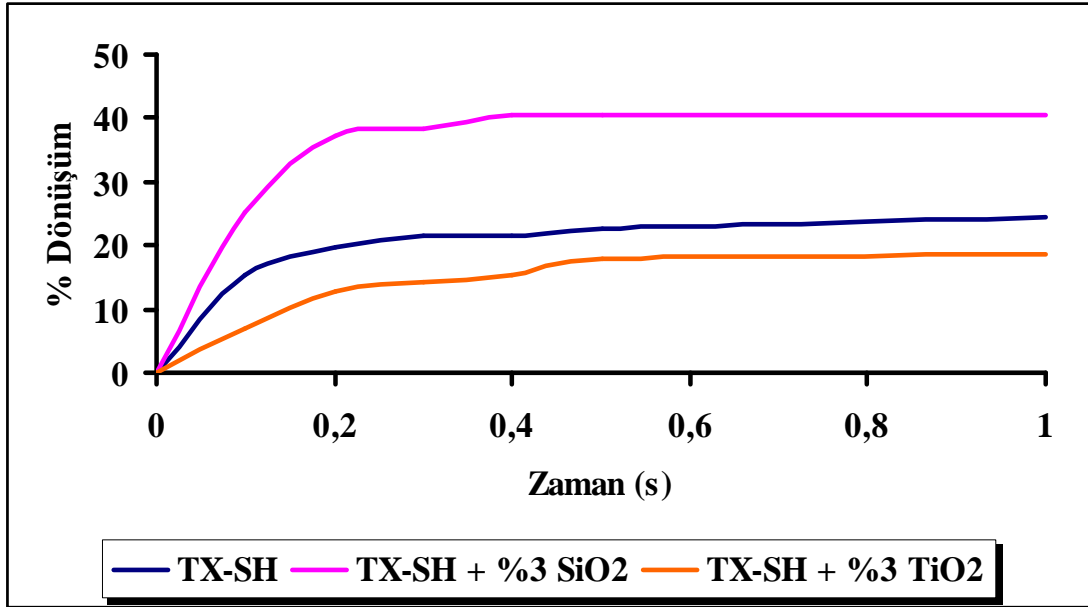


Şekil 4.10 TX-SH başlatıcısının polimerizasyonu başlatma mekanizması



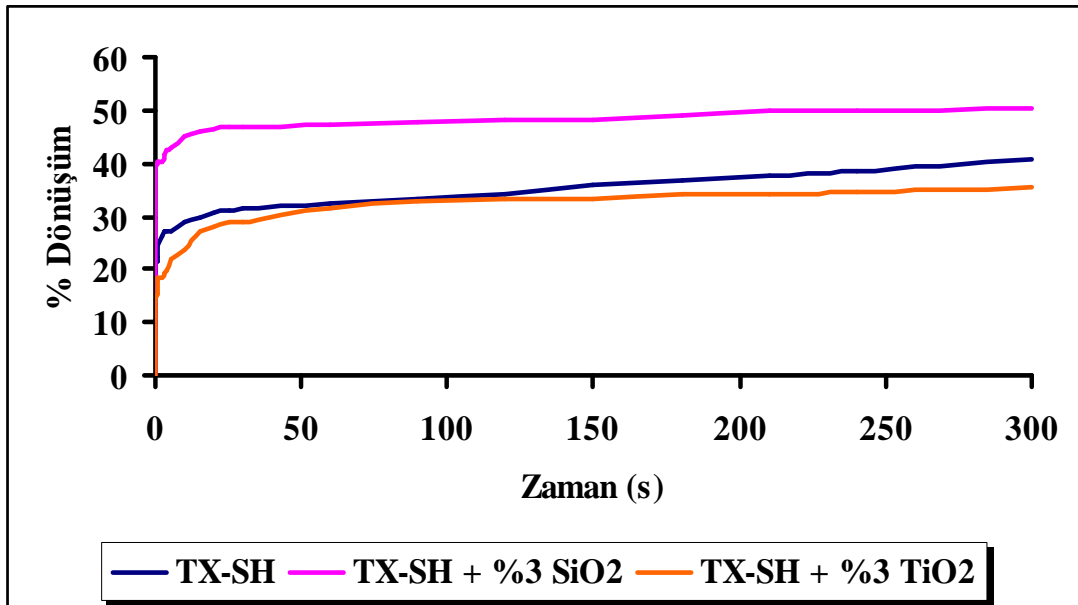
Şekil 4.11 TX-SH başlatıcısının absorpsiyon spektrumu

Epoksidiakrilat + TPGDA içeren formülasyonlarda % 0.1 oranında başlatıcı olarak ilave edilen TX-SH ve nanoparçacık varlığı ve yokluğunda gerçekleşen polimerizasyon sonuçları Şekil 4.12a ve 4.12b’de verildi. Polimerizasyonun ilk 1 s’inde % 3 SiO₂ ve TX-SH içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi 40 olurken, SiO₂ içermeyen formülasyonun dönüşüm yüzdesi 24 olarak bulundu (Şekil 4.12a).



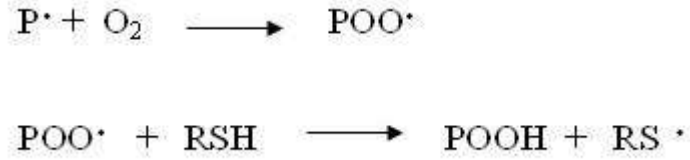
Şekil 4.12a % 0.1 TX-SH beraberinde TiO_2 ve SiO_2 nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm^2 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi (ilk 1 saniye)

Aydınlatma süresi 300 s'ye ulaştığında SiO_2 içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi 50 olurken, nanoparçacık bulunmayan formülasyonun dönüşüm yüzdesi 40 olarak hesaplandı ve % 3 TiO_2 ilavesinin formülasyonun dönüşüm yüzdesinin düşmesine yol açtığı saptandı (Şekil 4.12b).



Şekil 4.12b % 0.1 TX-SH beraberinde TiO_2 ve SiO_2 nanoparçacıkları ve P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların I: 60 mW/cm^2 'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyon kinetiğinin RT-FTIR ile incelenmesi

Başlatıcı radikalın oksijen varlığında peroksit radikallerini oluşturması ve peroksit radikallerinin 2-Merkapto-tiyokzanton'dan proton abstraksiyonu sonucunda tiyil radikallerinin oluşmasına neden olması polimerizasyonun dönüşüm yüzdesine katkıda bulunmaktadır (Şekil 4.13).

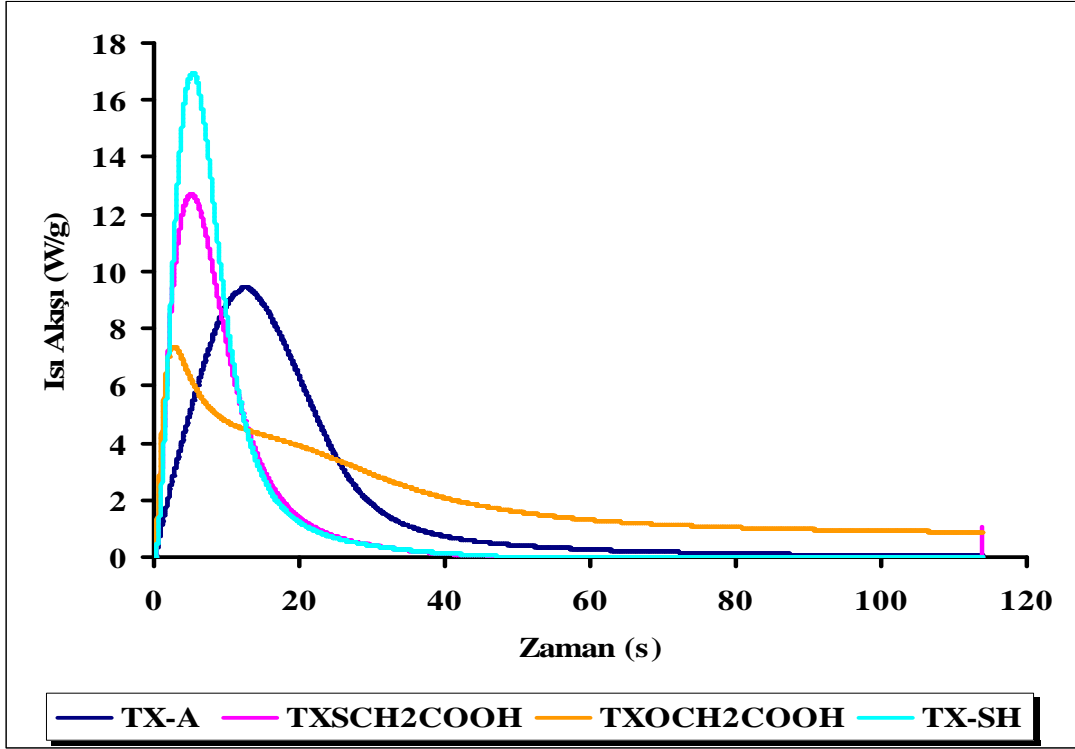


Şekil 4.13 TX-SH başlatıcısının oksijen varlığında peroksit radikallerini oluşturması

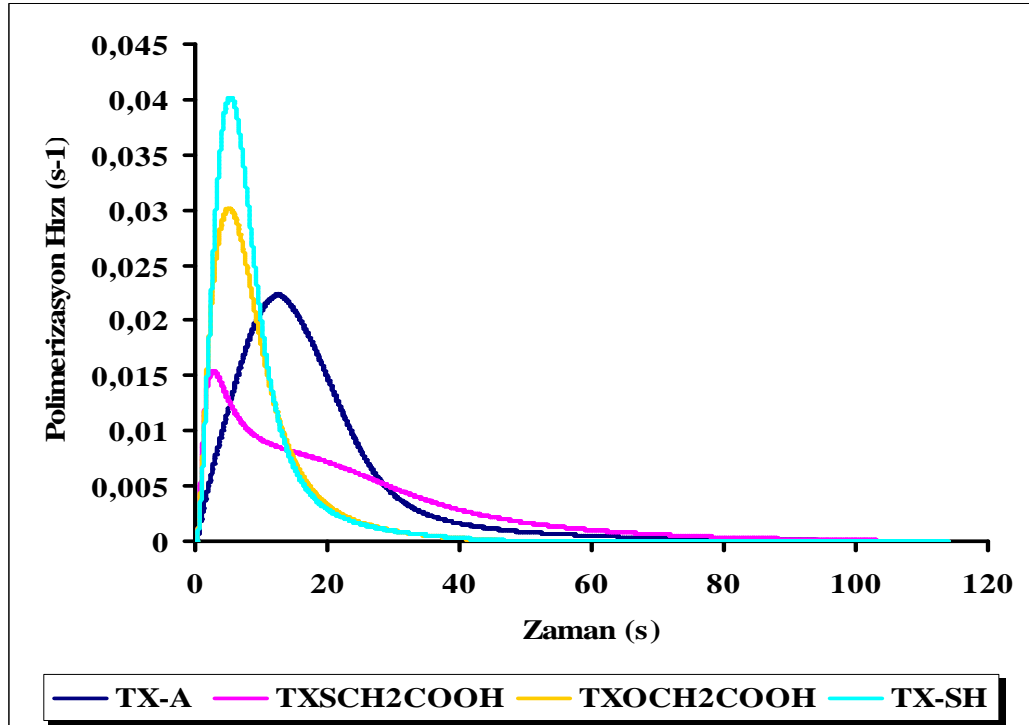
4.2 Foto-DSC Ölçüm Sonuçları

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansının etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metotlardan biridir. P-3016 ve TPGDA'ın; TX-A, TXOCH₂COOH, TXSCH₂COOH ve TX-SH, fotobaşlatıcıları ile nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz Foto-DSC denemeleri gerçekleştirildi. Hazırlanan formülasyonlar alüminyum penler içerisine tartılarak 50mW/cm² ışık yoğunluğunda aydınlatıldı. Ölçümler 25 °C sabit sıcaklıkta ve inert atmosferde yapıldı (Azot akışı: 50 mL/dak). Elde edilen sonuçlardan polimerizasyon entalpileri, reaksiyon hızları ve dönüşüm değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 (a, b, c) - 4.18 (a, b, c) arasında verilmiştir.

TX-A, TXOCH₂COOH, TXSCH₂COOH ve TX-SH fotobaşlatıcılarını içeren epoksidiakrilat + TPGDA formülasyonlarının fotopolimerizasyonu Foto-DSC ile incelenerek nanoparçacık ilave edilmeden elde edilen veriler Şekil 4.14a, 4.14b ve 4.14c'de verildi. TX-A en etkin başlatıcı davranışı gösterirken, TX-A'yı TX-SH, TXSCH₂COOH ve TXOCH₂COOH izledi.

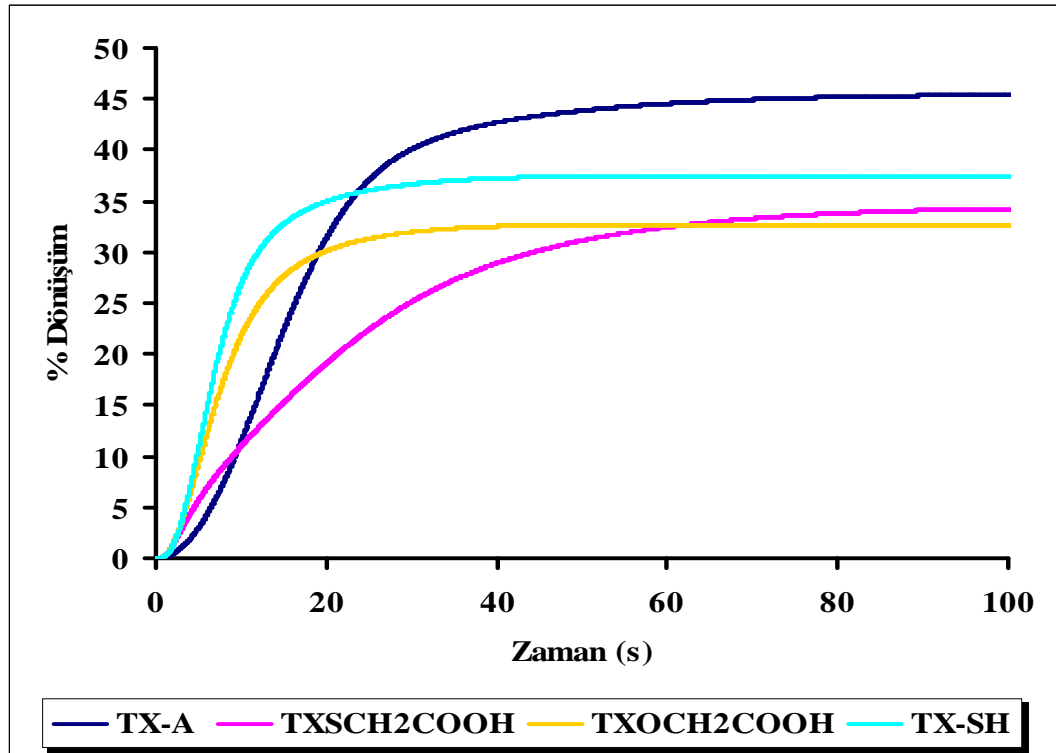


Şekil 4.14a TX-A, TXSCH₂COOH, TXOCH₂COOH ve TX-SH'nin nanoparçacıksız P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları



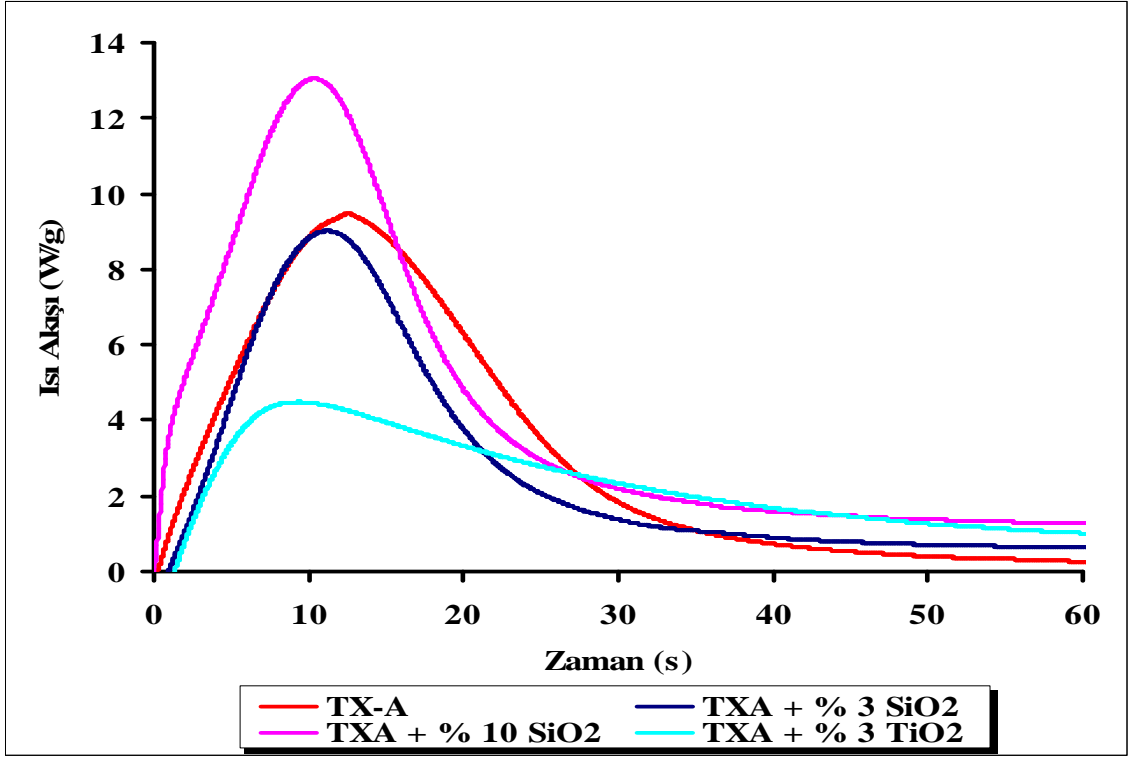
Şekil 4.14b TX-A, TXSCH₂COOH, TXOCH₂COOH ve TX-SH'nin nanoparçacıksız P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

Şekil 4.14c’de nanoparçacık yokluğunda elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri, Şekil 4.15c’deki nanoparçacık ilave edilen formülasyonların dönüşüm yüzdeleriyle kıyaslandığında % 10’luk SiO₂ ilavesinin polimerizasyonun ilk saniyelerinde dönüşüm yüzdesini arttırdığı ve aydınlatma süresinin uzatılmasıyla dönüşüm yüzdesinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görüldü. % 3’lük TiO₂ ilavesinin ise polimerizasyonun dönüşüm yüzdesini belirgin ölçüde düşürdüğü saptandı.

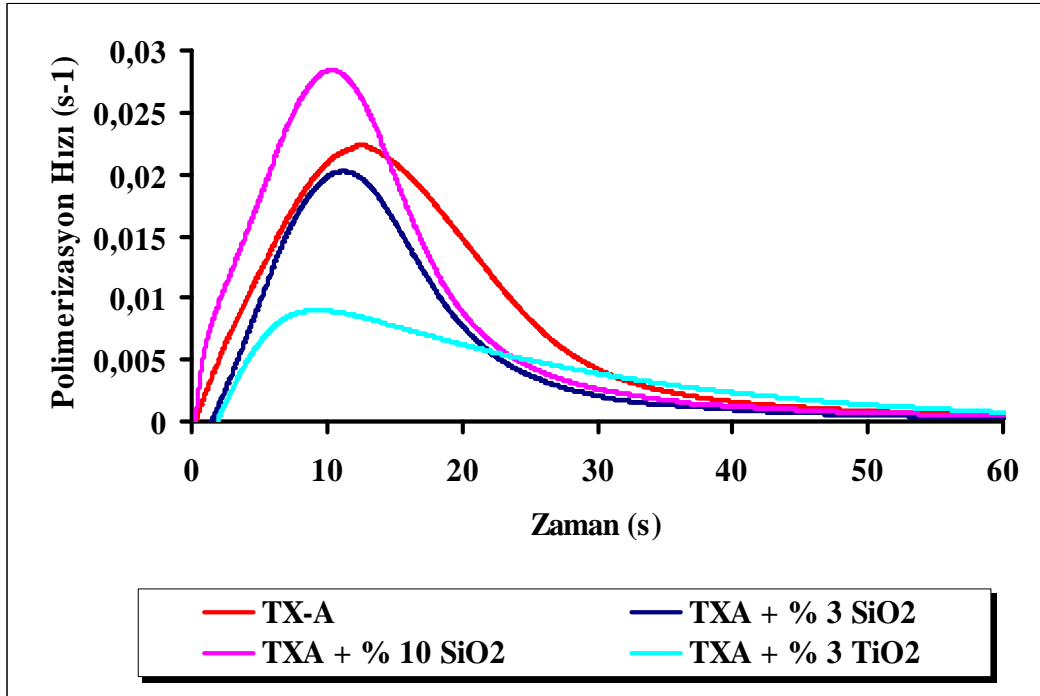


Şekil 4.14c TX-A, TXSCH₂COOH, TXOCH₂COOH ve TX-SH’ın nanoparçacıksız P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²’de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri

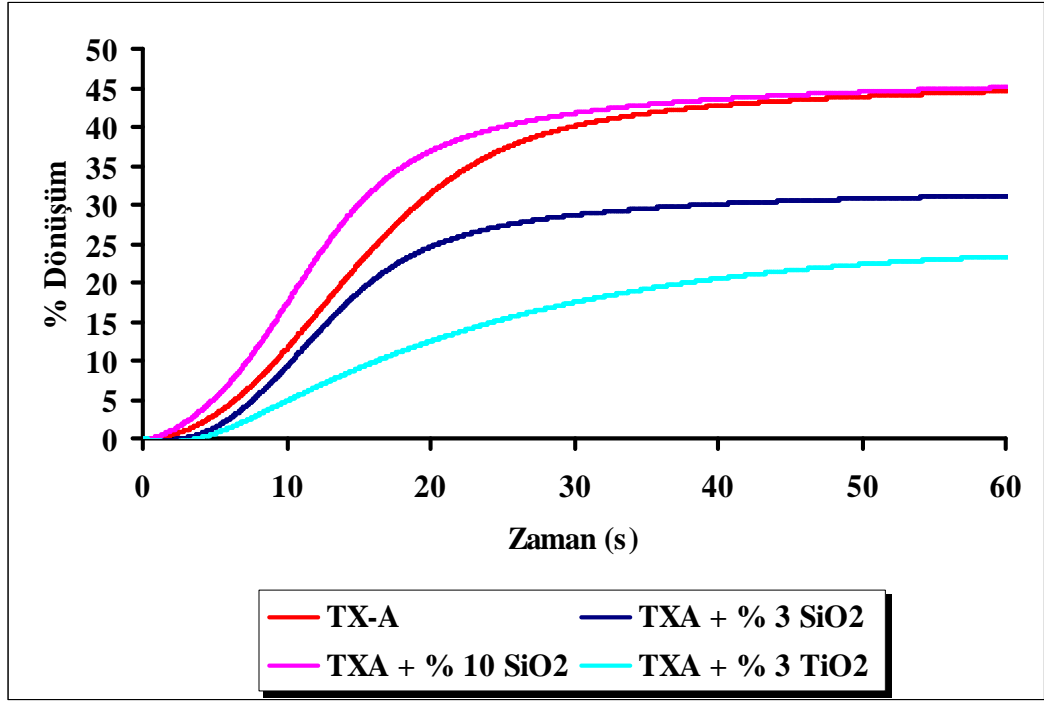
TX-A içeren formülasyona ağırlıkça % 3 ve % 10’luk SiO₂ ve % 3’lük TiO₂ ilave edilerek fotopolimerizasyon kinetiği Foto-DSC ile incelendi (Şekil 4.15a, b ve c).



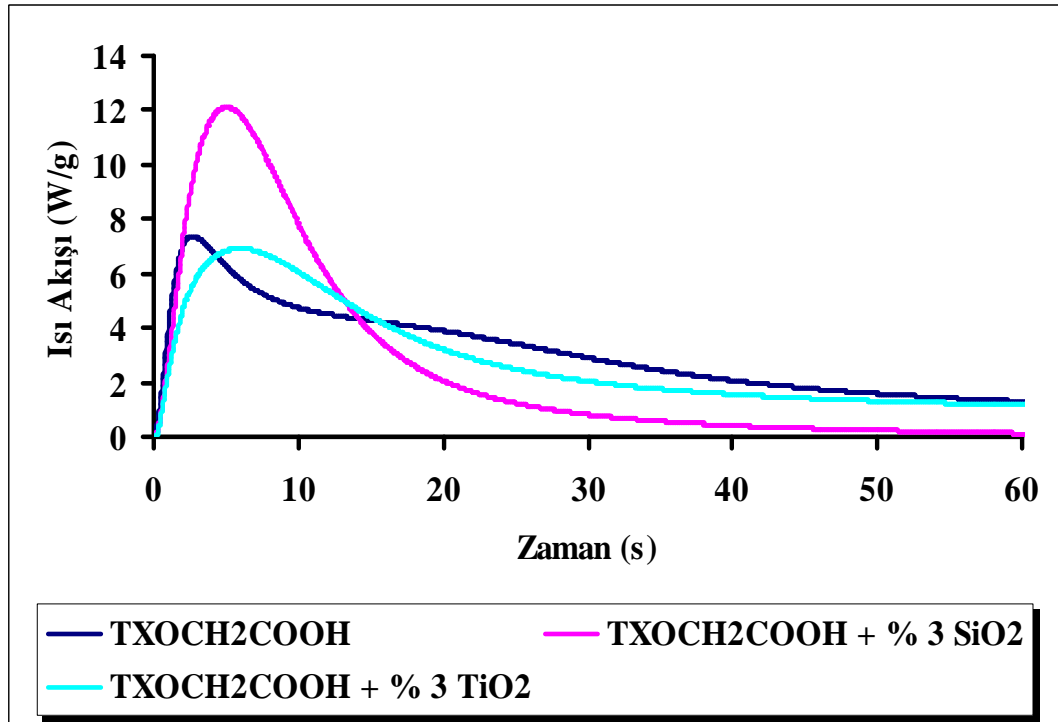
Şekil 4.15a TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları



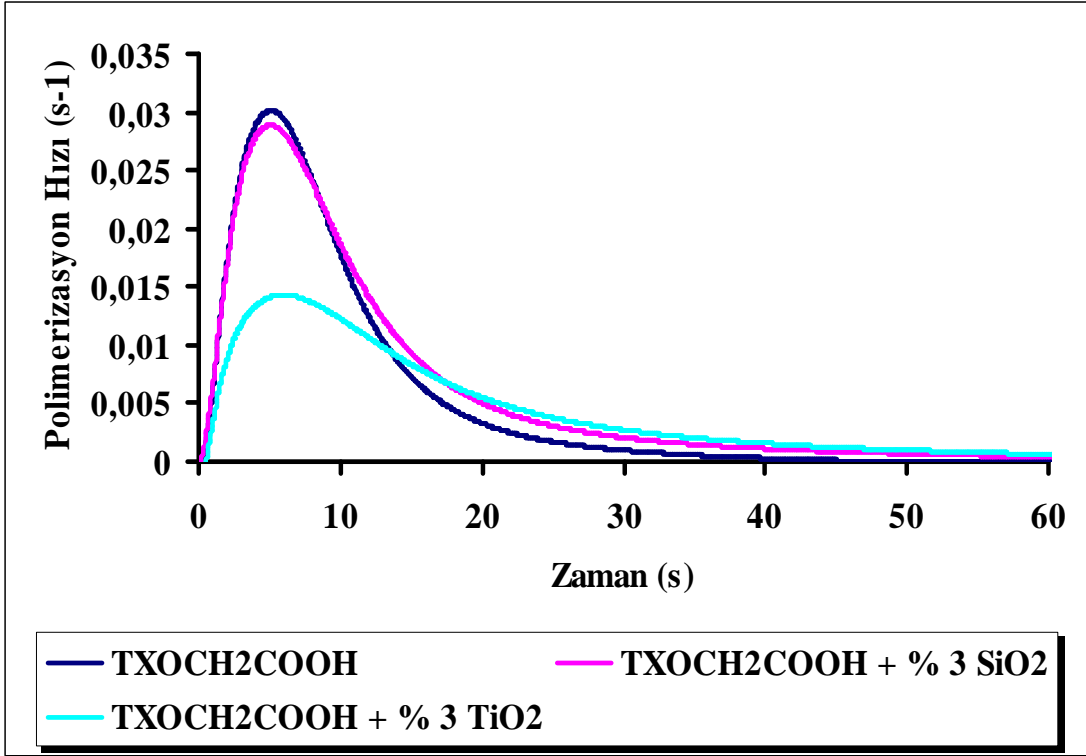
Şekil 4.15b TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları



Şekil 4.15c TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri

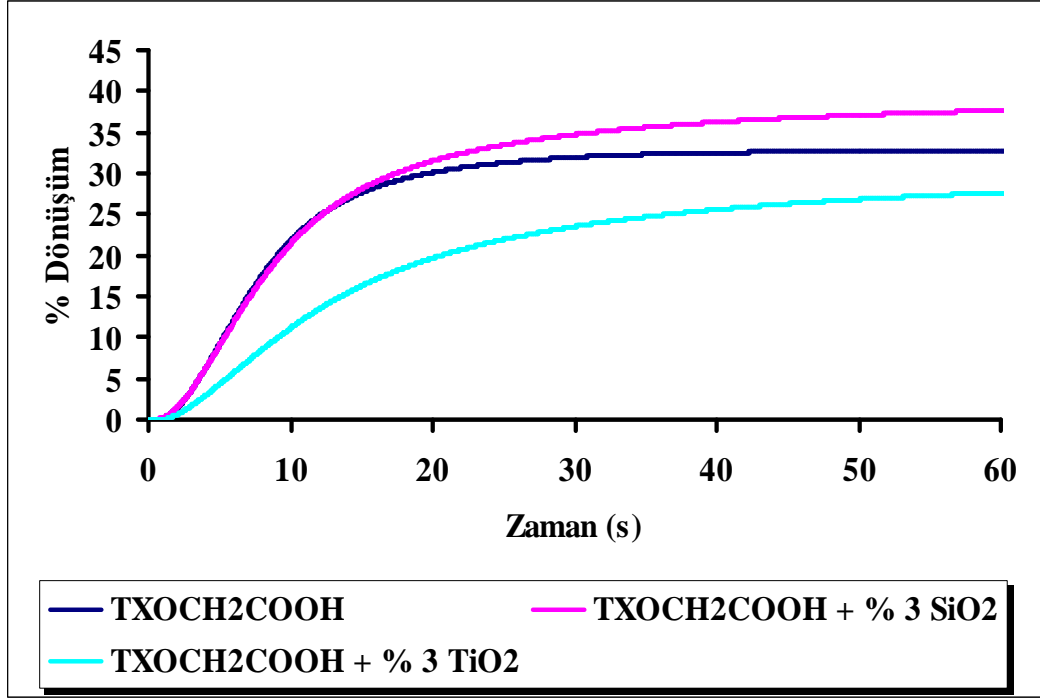


Şekil 4.16a TXOCH₂COOH'nin nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları

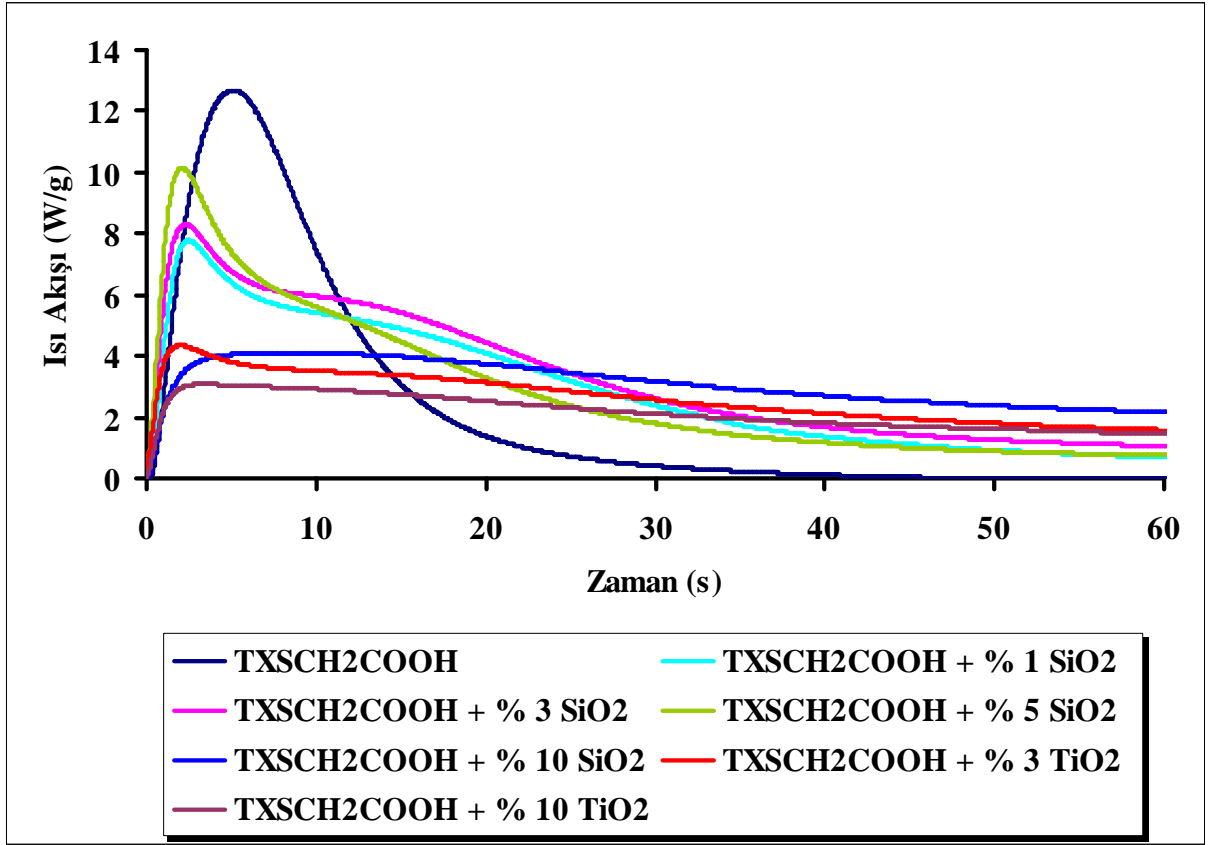


Şekil 4.16b TXOCH₂COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

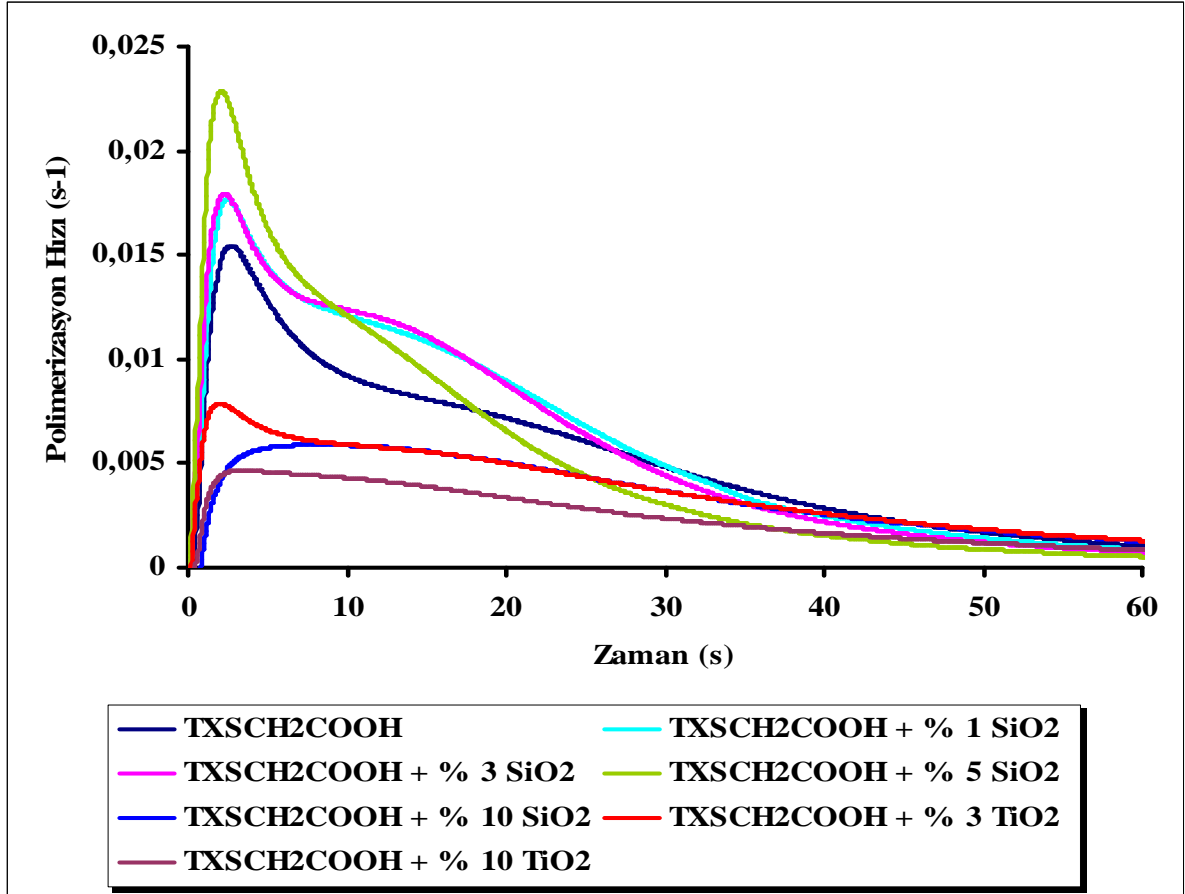
TXOCH₂COOH içeren formülasyon 60 s aydınlatıldığında % 3'lük SiO₂ ilavesinin dönüşüm yüzdesini 37'ye çıkardığı, % 3'lük TiO₂ ilavesinin ise % 28'e düşürdüğü bulundu (Şekil 4.16c).



Şekil 4.16c TXOCH₂COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016 +TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri

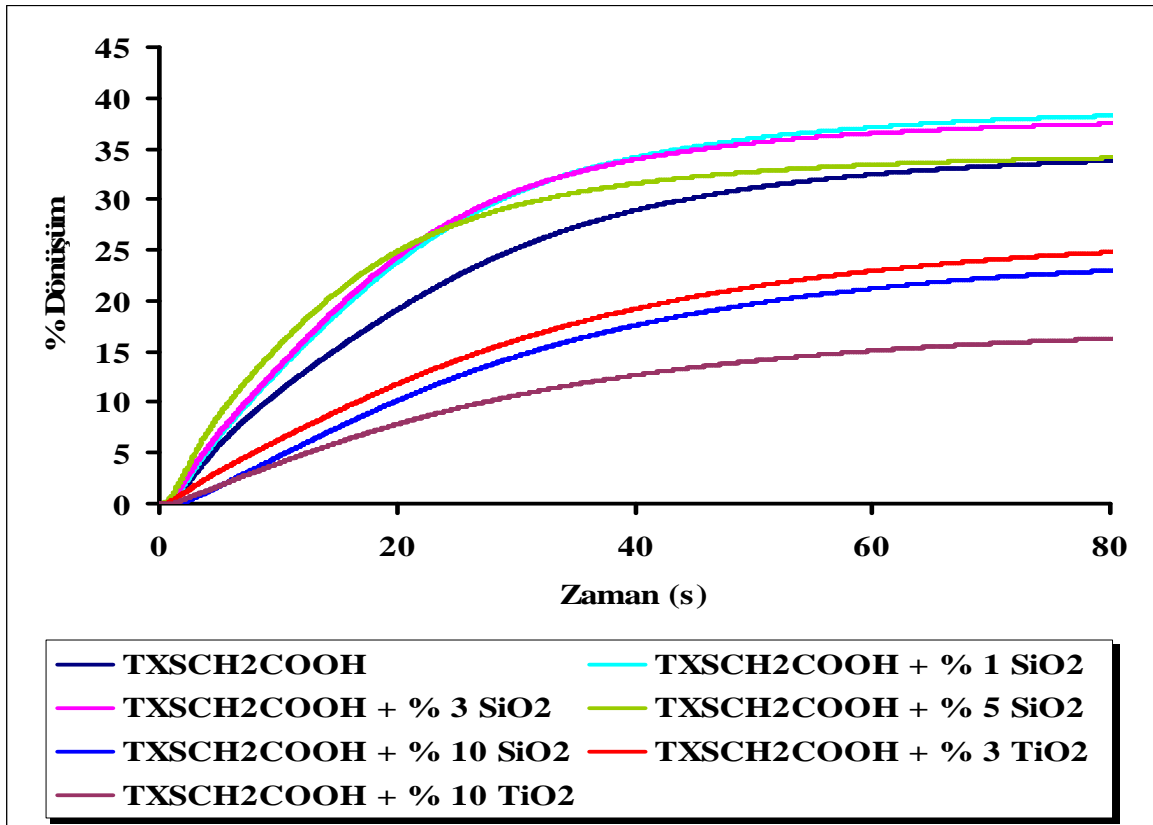


Şekil 4.17a TXSCH₂COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları

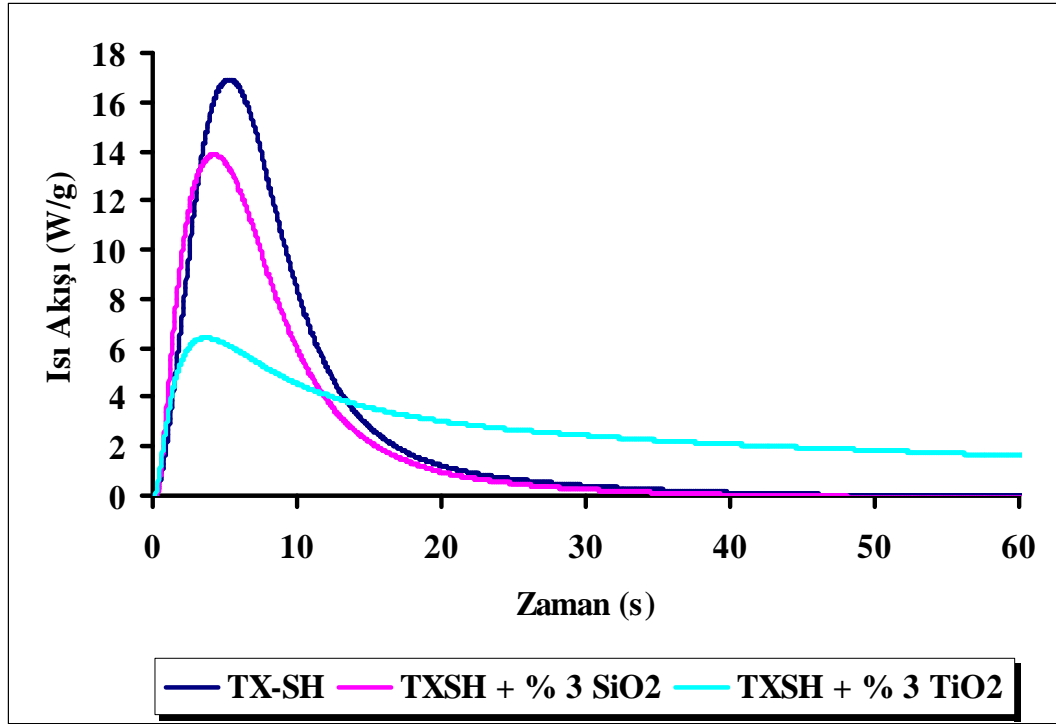


Şekil 4.17b TXSCH₂COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

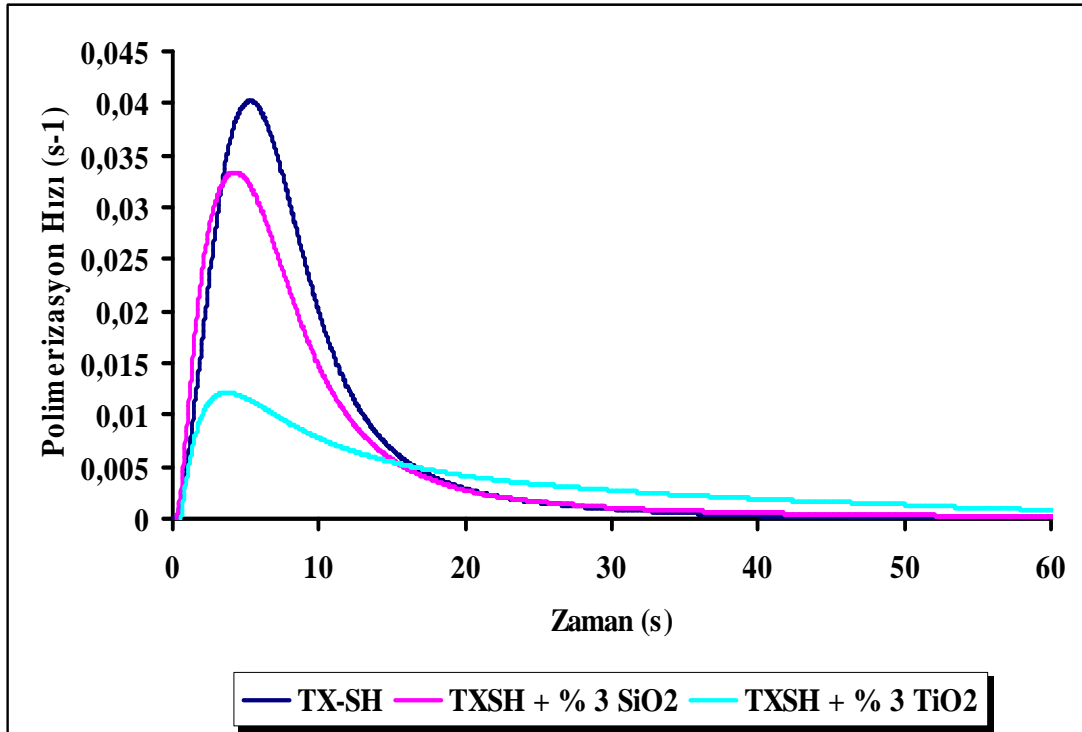
Fotobaşlatıcı olarak akrilat formülasyonlarına TXSCH₂COOH ilave edildiğinde nanoparçacık ilavesiz formülasyonun dönüşüm yüzdesi 33 olarak bulundu. % 1'lik SiO₂ ilavesinin dönüşüm yüzdesini artırıcı etkisi saptandı ve dönüşüm yüzdesi 37 olarak hesaplandı. Katılan SiO₂ yüzdesinin artırılmasının bu etkiyi azalttığı saptandı. Nanoparçacık olarak SiO₂ yerine TiO₂ ilave edildiğinde negatif etki gözlemlendi ve TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak dönüşüm yüzdesinde düşüş saptandı (Şekil 4.17c).



Şekil 4.17c TXSCH₂COOH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonların Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri

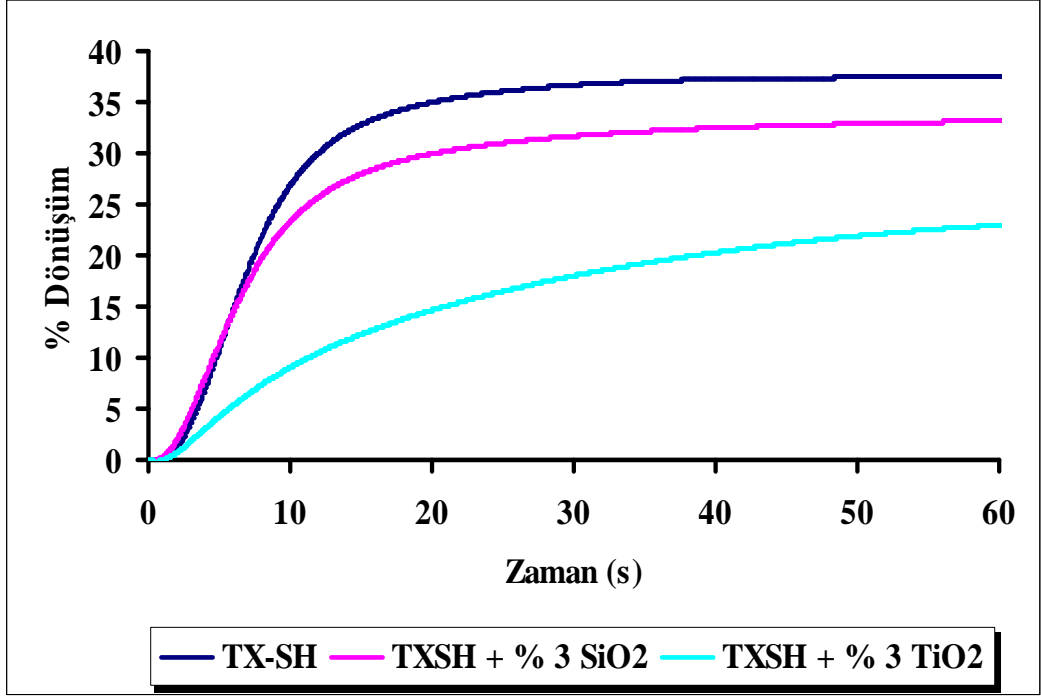


Şekil 4.18a TX-SH'in nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları



Şekil 4.18b TX-SH'in nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon hızları

% 3 SiO₂ ve % 3 TiO₂, TX-SH içeren formülasyonlara ilave edildiğinde her iki nanoparçacık içinde polimerizasyon dönüşüm yüzdelerinde düşüş gözlemlendi (Şekil 4.18c).



Şekil 4.18c TX-SH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂, TiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre I: 50 mW/cm²'de gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri

Foto-DSC'den elde edilen veriler tüm başlatıcılar için Çizelge 4.1'de listelendi.

Çizelge 4.1 Foto-DSC ölçümleri için Tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcılar ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları ve polimerizasyonların gerçekleşme süreleri

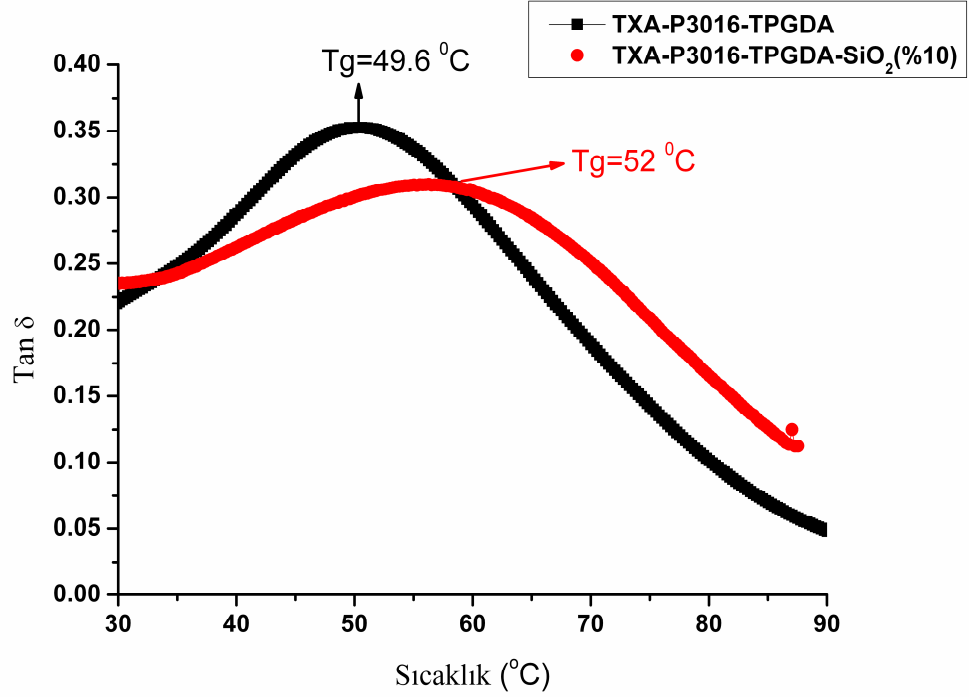
	Akrilat Sistemi	TX-A		TXSCH ₂ COOH		TXOCH ₂ COOH		TX-SH	
		ΔH (j/g)	t_{max} (s)	ΔH (j/g)	t_{max} (s)	ΔH (j/g)	t_{max} (s)	ΔH (j/g)	t_{max} (s)
50 mW/ cm ²	P-3016 + TPGDA	201.9	12.48	234.3	2.68	157.6	5.08	173.7	5.28
	P-3016 + TPGDA + % 3 TiO ₂	201.2	11.08	212.1	1.98	164.2	5.88	189.2	3.68
	P-3016+ TPGDA + % 10 TiO ₂	-	-	181.7	3.38	-	-	-	-
	P-3016 + TPGDA + % 1 SiO ₂	-	-	178.5	2.48	-	-	-	-
	P-3016 + TPGDA + % 3 SiO ₂	161.8	10.28	153.3	2.08	182.2	5.08	150.2	4.28
	P-3016 + TPGDA + % 5 SiO ₂	-	-	179.9	2.08	-	-	-	-
	P-3016 + TPGDA + % 10 SiO ₂	255.1	10.38	177.3	7.48	-	-	-	-

4.3 UV ile Kürleştirme Ölçüm Sonuçları

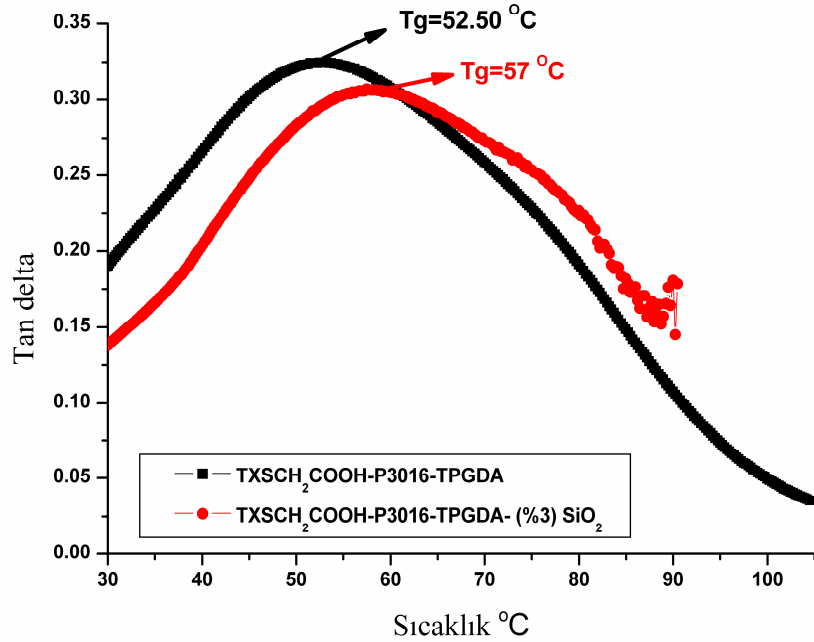
Nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz olarak hazırlanan formülasyonlar tam olarak kuruyuncaya kadar mini UV-Kür Ünitesinden 5 m/dk hızı ile geçirildi ve geçiş sayısı Çizelge 4.2-4.5'te verildi. Elde edilen polimerik filmler Metil Etil Keton (MEK) ile tek yönlü sayılarak silindi ve çözücü dirençleri saptandı.

4.4 DMA Ölçüm Sonuçları

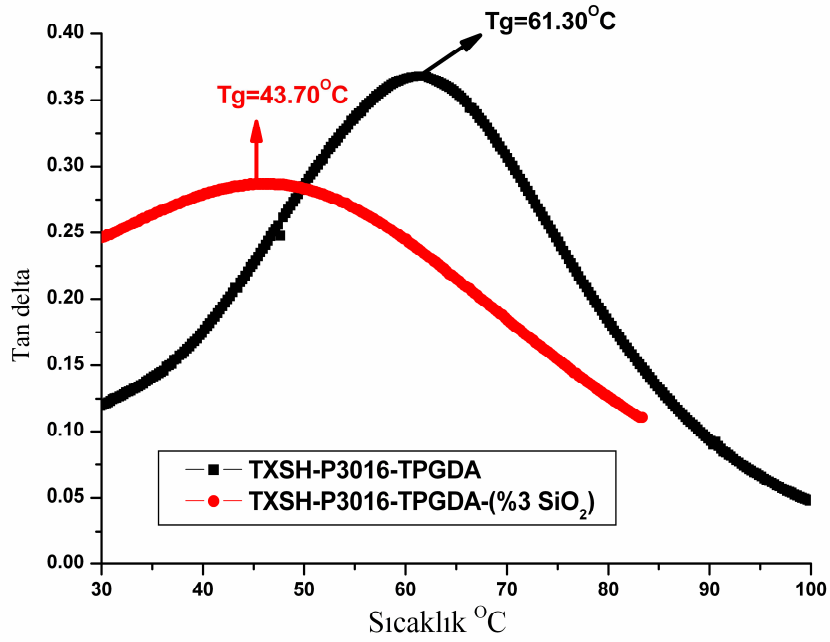
Kürleştirilen filmler teflon plaka üzerinden çıkarılarak 5.3 mm eninde film kesme aparatıyla kesilerek örnekler hazırlandı. Hazırlanan örnekler 0.5 N sabit gerilim uygulanarak oda sıcaklığından 130 °C'ye kadar 5 °C/dk hızla ısıtılarak loss modulus, storage modulus ve Tan δ grafikleri elde edildi. Grafiklerin maksimum noktalarından Tg ve young modulus değerleri saptandı.



Şekil 4.19 TX-A'nın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının DMA cihazı ile Tg değerlerinin hesaplanması



Şekil 4.20 TXSCH₂COOH'in nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının DMA cihazı ile Tg değerlerinin hesaplanması



Şekil 4.21 TX-SH'ın nanoparçacıksız ve beraberinde SiO₂ nanoparçacıkları, P-3016+TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının DMA cihazı ile Tg değerlerinin hesaplanması

TX-A için % 10'luk SiO₂ ilavesinin camsı geçiş sıcaklığını 49.6 °C'den 52 °C'ye arttığı bulunurken elde edilen polimerik filmin MEK çözücüsüne karşın direncinde düşme gözlemlendi (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 TX-A fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları

Formülasyon	Tg	Geçiş	Young Modulus (Gpa)	MEK Testi
TX-A	49.6	3	0.22	>200
TX-A + % 3 SiO ₂	<30	15	0.025	10
TX-A + % 3 TiO ₂	-	>41 (wet)	-	-
TX-A + % 10 SiO ₂	52	12	0.14	26
TX-A + % 10 TiO ₂	-	>50 (wet)	-	-

TXSCH₂COOH başlatıcısı kullanılarak hazırlanan filmlerin nanoparçacık ilavesinden sonra Tg değerlerinde düşüş gözlenirken, % 1 SiO₂ ve % 3 SiO₂'in ilave edilerek hazırlanan filmlerin çözücü direncinde artış saptandı (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları

Formülasyon	Tg	Geçiş Sayısı	Young Modulus (Gpa)	MEK Testi
TXSCH ₂ COOH	57	2	0.30	58
TXSCH ₂ COOH + % 1 SiO ₂	39.30	10	0.15	>200
TXSCH ₂ COOH + % 3 SiO ₂	52.50	8	0.098	168
TXSCH ₂ COOH + % 5 SiO ₂	40.30	6	0.065	61
TXSCH ₂ COOH + % 10 SiO ₂	<20	10	-	5
TXSCH ₂ COOH + % 3 TiO ₂	<20	25	-	19
TXSCH ₂ COOH + % 10 TiO ₂	<20	21	-	57

TXOCH₂COOH başlatıcı olarak kullanıldığı formülasyonlara % 3 SiO₂ ilave edilerek elde edilen filmin camısı geçiş sıcaklığının SiO₂ kullanılmadan hazırlanan filmle kıyaslandığında 7 °C artma olarak Tg'si 40 °C olarak bulundu ve MEK direncinde de artış saptandı (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 TXOCH₂COOH fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları

Formülasyon	Tg	Geçiş Sayısı	Young Modulus (Gpa)	MEK Testi
TXOCH ₂ COOH	33	2	0.11	24
TXOCH ₂ COOH + % 3 SiO ₂	40	15	0.06	109
TXOCH ₂ COOH + % 3 TiO ₂	<20	25	-	9

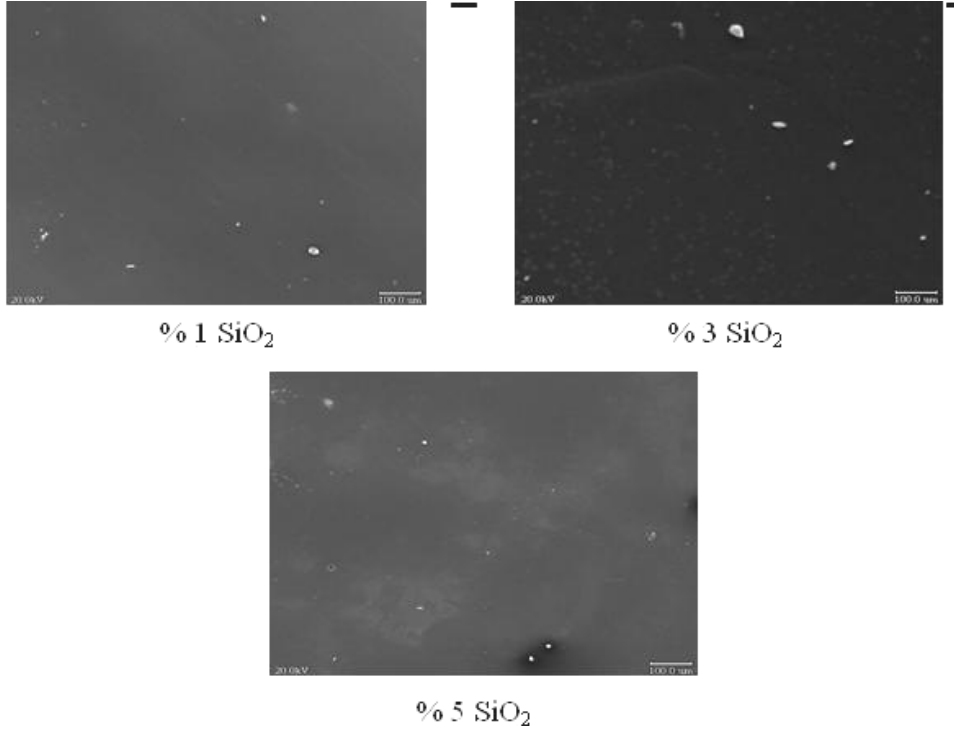
Çizelge 4.5'te verilen fotobaşlatıcı olarak TX-SH'ı içeren formülasyonun polimerizasyonu ile elde edilen polimerik filmin camsı geçiş sıcaklığının nanoparçacıkların ilavesi ile düştüğü ve benzer şekilde MEK çözücüsüne karşı direncin de düştüğü saptandı.

Çizelge 4.5 TX-SH fotobaşlatıcısının P-3016 + TPGDA akrilat sistemi kullanılarak hazırlanan kaplamalarının DMA sonuçları

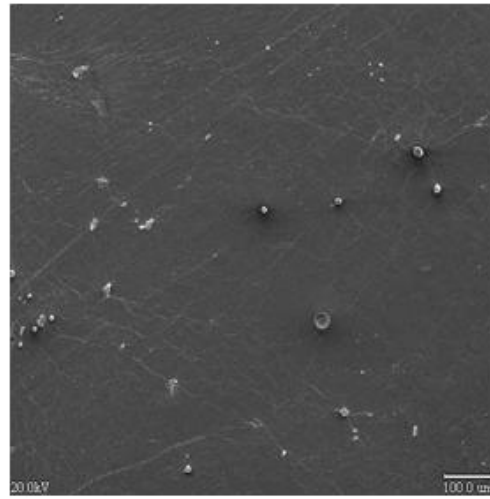
Formülasyon	T _g	Geçiş Sayısı	Young Modulus (Gpa)	MEK Testi
TX-SH	61.30	5	0.50	178
TX-SH + % 3 SiO ₂	43.70	15	0.19	110
TX-SH + % 3 TiO ₂	43.00	12	0.12	48

4.5 SEM Ölçüm Sonuçları

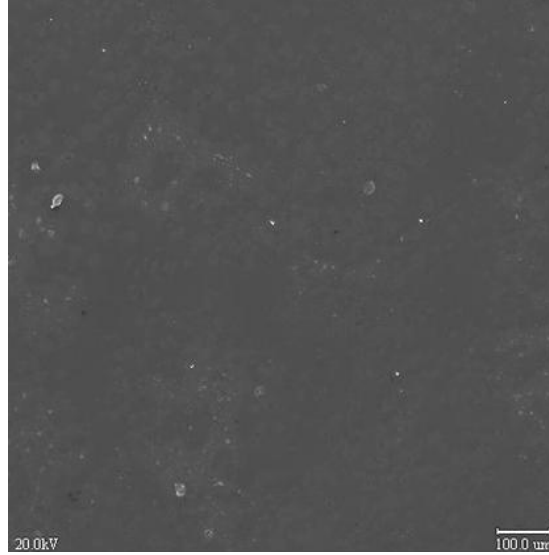
TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısı kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda ilave edilen nanoparçacıklar beraberinde hazırlanan polimerik filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.22 ve 4.23'de verildi. SEM görüntüleri nanoparçacıkların uniform olarak dağıldığını göstermektedir. Benzer görünüm TX-A + TiO₂ içinde elde edildi (Şekil 4.24).



Şekil 4.22 TXSCH₂COOH + SiO₂' nin SEM görüntüsü



Şekil 4.23 TXSCH₂COOH + % 3 TiO₂' nin SEM görüntüsü



Şekil 4.24 TX-A + % 3 TiO₂'nin SEM görüntüsü

Sonuç olarak, fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında elde edilen polimerik filmler nanoparçacık varlığı ve yokluğunda hazırlandı. Nanoparçacık ve fotobaşlatıcı ilişkisini de incelemek amacıyla UV absorpsiyonları ve başlatma mekanizmaları farklı olan bir seri başlatıcı kullanıldı. Bu çalışmada epoksidiakrilat + tripropilenglikoldiakrilat sistemi monomer olarak seçildi. Elde edilen sonuçlar ve literatür değerlendirmelerine göre nanoparçacık-polimer matrisinin ayrıca önem taşıdığı bulundu.

Bu çalışmada Tiyokzanton-antrasen + SiO₂ ve 2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit + SiO₂ formülasyonlarının polimerizasyon dönüşüm yüzdelerinin ve mekanik özelliklerinin nanoparçacık ilavesiyle arttığı saptandı.

5. KAYNAKLAR

- Abboud, M., Turner, M., Duguet, E., Fontanille, M., (1997), *J. Mater. Chem.* 7, 1527.
- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169.
- Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "One Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2 - Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communication* 24,12, 718-724.
- Bassi, L. G., Lamberti, F., (1987), "Photoinitiator of Polymerization: Recent Developments and Evolution", *J. Of Radn. Curing*, 14, 18-31.
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., Buchmeiser, M.R., (2007), "UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles", *Elsevier, Progress in Organic Coatings* 60, 121-126.
- Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Peuker, C.H., (2000), *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2654.
- Bauer, F., Mehnert, R., (2005), "UV Curable Acrylate Nanocomposites: Properties and Applications", *Journal of Polymer Research* 12, 483-491.
- Bauer, F., Sauerland, V., Glasel, H.J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Marquardt, B., Mehnert, R., (2002), "Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 3a Effect of Filler Particles and Grafting Agent", *Macromol. Mater. Eng.* 287, 546-552.
- Balta, D.K., Arsu, N., Yagci, Y., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator For Free Radical Polymerization in The Presence of Oxygen", *Macromolecules* 40 (12), 4138-4141.
- Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator For Free Radical Polymerization", *Macromolecules* 36, 8, 2649-2653.
- Chiwada, G., (2005), "Effects of Additives and Structure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites", *The Faculty of The Graduate School, Marquette University, Postgraduate Thesis*, 1-8.
- Chojnowski, J., Wilchek, L., (1978), "Macromolecul Chemistry", 180.
- Colbert, J. C., (1982), "Modern Coating Technology Review", No:201, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Cowan, D. O., Drisko, R. L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenium Press, NewYork and London.
- Crosset, A. M. J., Su, W. F. A., (1985), "Ultraviolet Radiation Curable Paints", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, No:1, 113-120, USA.
- Cundall, R. B., Gilbert, A., (1970), "Photochemistry", Pitman Pres, Great Britain.
- Davidson, R. S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing", SITA Technology Ltd., London.
- Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.

- Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E., (1991), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings", Inks & Paints, Vol. I, SITA Technology, England.
- Ebbesen, T. W., (1997), "Carbon Nanotubes", CRC Press, Boca Raton, FL.
- Egerton, T. A., Everall, N. J., Mattinson, J. A., Kessel, L. M., Tooley, I. R., (2007), "Interaction of TiO₂ nano-particles with organic UV absorbers", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 193, 10–17.
- Feit, E. D., (1973), "Photopolymerization of Urethane-Modified Methacrylates for Insulating Magnet Wire", Advances in Chemistry Series, 129,269-277, ACS, Washington D.C.
- Feyza, K., Aydin, M., Kaya, M.A., Balta, D.K., Arsu, N., (2008), "Determination of Photoinitiated Polymerization of Multifunctional Acrylates with Acetic Acid Derivatives of Thioxanthone by RT-FTIR", Progress in Organic Coatings (Basimda).
- Fouassier, J. P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring Fundamentals and Applications", Henser Publishers.
- Frish, E. E., (1984), "Silicones in Artificial Organs", ACS Symposium Series, Washington D.C.
- Glasel, H.J., Bauer, F., Ersnt, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., (2000), Macromol. Chem. Phys., 201, 2765.
- Glasel, H.J., Hartmann, E., Mehnert, R., Hirsch, D., Battcher, R., Hormes, J., (1999), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 151, 200.
- Glasel, H.J., Hartmann, E., Mehnert, R., Wennrich, L., Duschke, A.P., Khalil, H., Hallmeier, K.H., Makhova, L., Thieroff, C., Buchmeiser, M.R., (2007), "Synthesis of Polar and Non-Polar Nano-Corundum and Uses for Aluminium Carboxylate Hybrid Nanocomposites with Enhanced Surface Mechanical and Viscoelastic Properties", Macromol. Mater. Eng., 292, 1140–1148.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Hajji, P., David, L., Gerard, J.F., Pascault, J.P., Vigier, G., (1999), Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 37, 3172.
- Iijima, S., (2002), "Carbon nanotubes: Past, Present, Future", Physica B, 323, 1-5.
- Labana, S. S., (1968), "Kinetics of High-Intensity Electron Beam Polymerization of a Divinyl Urethane", Journal of Polymer Science, Part-A, 6, 3283-3293.
- Levine, E., (1983), "Formulating Ultraviolet Curable Coatings", Modern Pain and Coatings, 73/8, 26-29.
- Li, L., Lee, L.J., (2005), "Photopolymerization of HEMA/DEGDMA Hydrogels in Solution", Polym. Eng. and Sci., 46, 11540-11547.
- Li, F., Zhou, S., Gu, G., Wu, L., (2006), "UV-Curable Coatings With Nano-TiO₂", Polym. Eng. and Sci., 1402-1410.
- Ives, G. C., Mead, J. A., Riley, M. M., (1971), "Handbook of Plastics Test Methods", Published for the Plastics Institute, London.
- Mark, J. E., (1990), "Silicon-containing Polymers", Silicon Based Polymer Science, Vol.224, 47-68, Washington.

- O'dian, G., (1970), "Principles of Polymerization", 2nd Ed:1-12, Mc-Graw Hill Inc., New York.
- O'Hara, K., (1985), "Liquid Resin Systems for UV Curing-A Review", *Polymer Paint Colour J.*, 175/4141, 254-270.
- Pappas, S. P., (1978), "UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation", Stanford, USA.
- Pasternack, G., (1983), "Film Property Measurements of Radiation-Cured Coatings", *Radiation Curing*, 10/4.
- Pelgrims, J., (1978), "Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the United States", *J. Oil Chem. Assoc.*, 61, 114-118.
- Peukert, M., Schwarzer, H.C., Gotzinger, M., Günter, L., Stenger, L., (2003), *Adv. Powder Technol.*, 14, 411.
- Pinnavaia, T. J., Beall, G. W., (2000), "Polymer-Clay Nanocomposites: Book Review", John Wiley & Sons Ltd, ISBN 0-471-63700-9, Chichester, UK.
- Pinnavaia, T. J., Lan, T., (2000), "Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites and Methods of Preparation", US Pat., 6.017.632, 25.01.2000a, Appl. 20.08.1998, to Claytec Inc.
- Polmanter, K. E. and Hunter, M. J., (1959), *J. Appl. Polym. Sci.*
- Rabek, J. F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and New York.
- Ranby, B., Rabek, F.J., (1975) "Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", John Wiley and Sons, London.
- Sacks, M., (1982), "UV Curing of Coating, Printing Inks and Adhesives", Report No: 152, Process Economics Program, Menlo Park, California.
- Schaefer, D.W., Justice, R.S., (2007), "How Nano Are Nanocomposites?", *Macromolecules*,
- Solomon, D., Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.
- Chem. Mater.*, (2001), "Organic-Inorganic Nanocomposites Materials", 13, 10.
- Von Werne, T., Patten, T. E., (1999), "Preparation of Structurally well defined Polymernanoparticle Hybrids with Controlled / Living Radical Polymerization", *J. Am Chem. Soc.*, 121, 7409-10.
- Vrancken, A., (1984), "Radiation Curing in the Eighties", *J.Oil Chem.Assoc.*, 67/5, 118-126.
- Vu, C., LaFerté, O., Eranian, A., (2002), "Conference Proceedings", Radtech, 330-337, USA.
- Yagci, Y., Mishra, M. K., (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", 149-203, Marcel Decker, N.Y.
- Zheng., X., (2005), "Applications of Polymer-Layered Clay Nanocomposites", *Maguette Üniversitesi Doktora Tezi*, 1-7, Milwaukee, Wisconsin.
- Wan, T., Wang, Y. C., Feng, F., (2005), "Preparation of Titanium Dioxide / Polyacrylate Nanocomposites by Sol-Gel Process in Reverse Micelles and in situ Photopolymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 5105-5112.
- Wan, T., Feng, F., Wang, Y. C., (2006), "Structure and thermal properties of titanium dioxide/polyacrylate nanocomposites", *Polymer Bulletin* 56, 413-426.
- Wayne, R. P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.ahmetyildiz.net/isik.htm>
- [2] <http://www.andor.com/learn/light/>
- [3] <http://www.photobiology.info/develop/photochemistry.asp>
- [4] [http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20\(morotesi\).ppt](http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20(morotesi).ppt)
- [5] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>
- [6] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro3.htm>
- [7] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm#uv1>
- [8] <http://mekentosj.com/science/fret/fret.html>
- [9] <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Molekuler%20Luminesans%20Spektroskopisi.ppt>
- [10] <http://chemistry.rutgers.edu/grad/chem585/lecture2.html>
- [11] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>
- [12] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/photchem.htm>
- [13] <http://www.nanoteknolojisi.net>
- [14] <http://www.soylenasil.com/bilim/nanoteknoloji/nanoteknoloji2.htm>
- [15] <http://www.elektrotekno.com/about3487.html>
- [16] <http://www.nanoturk.com/yaklasan.htm>
- [17] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji>
- [18] <http://www.elektrotekno.com/about3487.html>
- [19] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji>
- [20] <http://tr.wikipedia.org/wiki/FTIR>
- [21] <http://www.anadolu.edu.tr>
- [22] <http://www.nanohub.com>
- [23] <http://en.wikipedia.org/wiki/Silica>
- [24] http://www.dyo.com.tr/dyo/getdoc/8d43b95c-288f-4fad-bd828b54b05a4258/yayinlar_082206162007_yayinlar_061606173818_nanote.aspx
- [25] <http://www.tipe.com.cn/library/kb2502.htm>
- [26] http://www.dyo.com.tr/dyo/getdoc/8d43b95c-288f-4fad-bd82-8b54b05a4258/yayinlar_082206162007_yayinlar_061606173818_nanote.aspx
- [27] http://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu
- [28] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- [29] <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/nanoteknoloji.pdf>
- [30] http://www.spectralinnovations.com/uv_technologies/ultraviolet_lamps.htm
- [31] <http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=B0182902>
- [32] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm>

[33] <http://www.nano.org.tr>

[34] <http://www.nano.org.uk/nano/whatisNEW3.htm#Particles>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 04.02.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1998 Kabataş Erkek Lisesi

Lisans 1999-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

2005 - 2007 İstanbul Eczacılar Kooperatifi

2007 – Devam ediyor Eczacıbaşı & Monrol Nükleer Ürünler San. ve
Tic. A.Ş.