

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİNOKSALİN TÜREVLERİNİN VE TİYOKZANTON
İÇEREN POLİSTİREN MAKROFOTOBAŞLATICISI
BERABERİNDE NANOKAPLAMALARIN
HAZIRLANMASI**

Kimyager Gamze ÖZBAY

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Meral AYDIN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1 Işık	4
2.2 Elektromanyetik Spektum	5
2.3 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları	8
2.4 Beer - Lambert Yasası	9
2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi	11
2.6 Singlet ve Triplet Haller	13
2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	14
2.8 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensipleri	16
2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi	18
2.10 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları	20
2.11 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamalar	21
2.12 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Avantajları	22
2.13 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları	23
2.13.1 UV ile Kürleştirilmiş Kaplamaların Bileşenleri	23
2.13.2 UV Kürleştirme Donanımı	26
2.13.2.1 Lambalar	27
2.13.3 UV ile Kürleştirmede Çapraz Bağlanma Mekanizması	29
2.13.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu	31
2.13.4.1 Başlama	31
2.13.4.2 Çoğalma	31
2.13.5 Sonlanma	32
2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri	32
2.14.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar	33
2.14.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar	34
2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri	34
2.14.2.2 Tiyokzantonlar	35
2.14.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	36
2.14.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	36
2.14.3.2 Kinoksalin	37
2.14.4 Polimerik Fotobaşlatıcılar	38
2.15 Fotobaşlatıcı Seçimi	42
2.16 UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu	42
2.16.1 FTIR Spektroskopisi Yöntemi	43

2.16.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	43
2.16.2.1	Fotokalorimetre	46
2.17	Nanoteknoloji ve Nanokompozit Malzemeler.....	47
2.17.1	Nanoteknoloji	47
2.17.1.1	Nanoteknoloji' nin Tarihi Gelişimi	49
2.17.2	Nanokompozit Malzemeler	51
2.17.2.1	Polimerik Nanokompozitler	53
2.17.2.2	Polimerik Nanokompozitlerde Kullanılan Nanopartiküller	56
2.18	Literatürde Nanoparçacık Kullanılarak Yapılan Çeşitli Çalışmalar.....	62
2.19	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	67
2.19.1	AFM Çalışma Prensibi	68
2.19.2	AFM Cihazının Bileşenleri.....	69
2.19.2.1	Optik Sistem	69
2.19.2.2	Algılayıcı Uç.....	69
2.19.2.3	Tarayıcı Sistem	70
2.19.3	AFM Çalıştırma Yöntemleri.....	70
2.19.3.1	Değme Modu	70
2.19.3.2	Ayrık Mod	71
2.19.3.3	Yarıdeğme Modu.....	71
2.19.4	AFM' nin Avantajları ve Dezavantajları	72
2.19.5	AFM Kullanım Alanları	72
3.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	74
3.1	Kimyasal Maddeler:	74
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	75
3.3	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon İşlemi	75
3.4	Gerçek Zamanlı FTIR Spektroskopisi Metoduyla Çok Fonksiyonlu Akriyatların Fotopolimerizasyonun İncelenmesi.....	76
3.5	Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	78
3.6	Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	78
4.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	79
4.1	II. Tip Polimerik Bir Fotobaşlatıcı Olarak Yan Zincirleri Tiyokzantona Dönüştürülmüş Polistirenin (PSt-TX) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özellikleri	79
4.1.1	Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-Br)	79
4.1.2	II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX).....	80
4.1.3	PSt-TX Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	81
4.1.3.1	PSt-TX' in Absorpsiyon Özellikleri	81
4.1.3.2	PSt-TX' in Fotobaşlatma Mekanizması	81
4.2	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları	82
4.2.1	Kinoksalin Başlatıcıları Beraberinde Hazırlanan Formülasyonların Fotopolimerizasyonunun RT-FTIR ile İncelenmesi.....	88
4.3	Foto-DSC Ölçüm Sonuçları.....	89
4.3.1.	DPQ ve DCIQ Beraberinde TMPTA' nın Fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile incelenmesi	103
4.4	Atomik Kuvvet Mikroskobu Çalışma Sonuçları	107
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	113

KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	119

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
Φ	Kuantum verimi
[c]	Molar Konsantrasyon
A	Absorbans
Ar*	Argonun uyarılmış hali
I	Işık Yoğunluğu
I ₀	Gelen ışık yoğunluğu
I _t	Geçen ışık yoğunluğu
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
TiO ₂	Titanyum dioksit

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kütle Mikroskopu
DCIQ	2,3 Diklor kinoksalinn
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DPQ	2.3 Difenil kinoksalin
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
¹ H NMR	Proton NMR' ı
ISC	Sistemler arası geçiş
MMA	Metil metakrilat
MDEA	<i>N</i> -Metildietanolamin
St	Stiren
PSt-TX	Tiyokzantonlanmış polistiren
TPGDA	Tripropanglikoldiakrilat
THF	Tetrahidrofuran
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX	Tiyokzanton
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga.....	5
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum	6
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	10
Şekil 2.4 Donor ile acceptor arasındaki ilişki.....	13
Şekil 2.5 Elektron konfigürasyonları.....	13
Şekil 2.6 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).....	15
Şekil 2.7 Floresans ve absorptans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorptans spektrumu.....	17
Şekil 2.8 Franck – Condon geçişi.....	18
Şekil 2.9 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).	20
Şekil 2.10 UV kürleştirme ünitesi	27
Şekil 2.11 Orta basınçlı civa lambası	28
Şekil 2.12 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı	29
Şekil 2.13 (a) UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi; (b) Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapısı oluşturması	30
Şekil 2.14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.....	31
Şekil 2.15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.	31
Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması..	32
Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması..	32
Şekil 2.18 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.....	34
Şekil 2.19 Benzofenonun <i>N</i> - metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.....	35
Şekil 2.20 Ticari tiyokzanton türevleri.....	35
Şekil 2.21 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	37
Şekil 2.22 Kinoksalinlerin tersiyer aminler tarafından fotoindirgenmesi	38
Şekil 2.23 Kinoksalinlerin tersiyer aminler tarafından fotoindirgenmesi	38
Şekil 2.24 Polimerik fotobaşlatıcıların sentez yöntemleri.....	40
Şekil.2.25 Bazı polimerik fotobaşlatıcılar	41
Şekil 2.26 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı	45
Şekil 2.27 Polimer numune ve referans için penlerin cihazdaki yerleşimi	45
Şekil 2.28 DSC için kullanılan pen çeşitleri (a) Grafit pen; (b) Altın pen; (c) Bakır pen; (d) Alüminyum pen [31]	46

Şekil 2.29 Nanometrenin diğer büyüklükler ile karşılaştırılması	48
Şekil 2.30 Dünyada polimer nanokompozit pazarının grafiksel ifadesi [22]	54
Şekil 2.31 Nanokompozit malzemelerde bariyer özelliğinin şematik gösterimi	55
Şekil 2.32 Bir kömür tabakasından elde edilen betimlenmiş bir karbon nanotüp	56
Şekil 2.33 Silikanın doğal görüntüsü	57
Şekil 2.34 Silika molekülleri	58
Şekil 2.35 Süperhidrofobik yüzey üzerinde su damlalarıyla birlikte yuvarlanan tozlar	60
Şekil 2.36 Fotokataliz olayının mekanizması	61
Şekil 2.37 Kantilever – numune etkileşimi	68
Şekil 2.38 Kantilever	70
Şekil 2.39 Değme Modu	71
Şekil 2.40 Ayrık Mod	71
Şekil 2.41 Yarıdeğme Modu	72
Şekil 4.1 II. tip polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX'in sentezi	80
Şekil 4.2 PSt-TX' in DMF içindeki $[1,5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ 'lık çözeltisinin absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{380} = 3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	81
Şekil 4.3 PSt-TX' in MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması	82
Şekil 4.4. Kinoksalinlerin MDEA varlığındaki polimerizasyon mekanizması	82
Şekil 4.5 PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm^2)	83
Şekil 4.6 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO ₂ ve %5 TiO ₂ içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm^2)	84
Şekil 4.7 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 ZnO ve %5 ZnO içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm^2)	84
Şekil 4.8 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde TiO ₂ ve ZnO içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm^2)	85
Şekil 4.9 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO ₂ içeren P3038' in fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm^2)	86
Şekil 4.10 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 ZnO ve %5 ZnO içeren P3038' in fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile	

incelenmesi (I: 310 mW/cm ²).	86
Şekil 4.11 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3TiO ₂ , %3ZnO ve %5ZnO içeren P3038' in fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm ²).	87
Şekil 4.12 DPQ [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO ₂ içerenTMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm ²).	88
Şekil 4.13 DCIQ [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO ₂ ve %3 SiO ₂ içerenTMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm ²).	89
Şekil 4.14a PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	90
Şekil 4.14b PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).	90
Şekil 4.14c PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm ²).	91
Şekil 4.15a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ , %3 TiO ₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	92
Şekil 4.15b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ , %3 TiO ₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).	92
Şekil 4.15c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ , %3 TiO ₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm ²).	93
Şekil 4.16a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve	

	%5 TiO ₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	94
Şekil 4.16b	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO ₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).	94
Şekil 4.16c	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO ₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm ²).	95
Şekil 4.17a	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacık ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon Isı akışları (I: 50 mW/cm ²).	96
Şekil 4.17b	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacık ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).	96
Şekil 4.17c	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacık ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm ²).	97
Şekil 4.18a	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 TiO ₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	98
Şekil 4.18b	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 TiO ₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/ cm ²).	98
Şekil 4.18c	PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 TiO ₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/ cm ²).	99

Şekil 4.19a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO ₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/ cm ²).	100
Şekil 4.19b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO ₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/ cm ²).	100
Şekil 4.19c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO ₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/ cm ²).	101
Şekil 4.20a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	102
Şekil 4.20b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).	102
Şekil 4.20c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm ²).	103
Şekil 4.21a DPQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ ve %3 TiO ₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	104
Şekil 4.21b DPQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ ve %3 TiO ₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).	104
Şekil 4.21c DPQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ ve %3 TiO ₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre	

gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm ²).....	105
Şekil 4.22a DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ ve %3 TiO ₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm ²).	106
Şekil 4.22b DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ ve %3 TiO ₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm ²).....	106
Şekil 4.22c DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO ₂ ve %3 TiO ₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri(I: 50 mW/cm ²).....	107
Şekil 4.23 PSt-TX (% 0.1) ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesiz TMPTA formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm).....	108
Şekil 4.24. PSt-TX [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde P-3038 formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm). ...	109
Şekil 4.25 PSt-TX [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde % 3 ZnO nanoparçacık ilaveli P-3038 formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm).	110
Şekil 4.26 DPQ [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesiz TMPTA formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm).....	111
Şekil 4.27 DPQ [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde % 3 TiO ₂ nanoparçacık ilaveli TMPTA formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm).	112
Şekil 5.1 Fotobaşlatıcı ve nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumları	113

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).....	9
Çizelge 2.2 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler	12
Çizelge 3.1 PSt-TX Formülasyon Listesi.....	76
Çizelge 3.2 PSt-TX Formülasyon Listesi.....	77
Çizelge 3.3 DPQ Formülasyon Listesi	77
Çizelge 3.4 DCIQ Formülasyon Listesi.....	78
Çizelge 4.1. Stiren monomerinin etil-2-bromo-izobütirat başlatıcısı varlığında 110°C' de Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.....	79

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne bu çalışma için gerekli imkanı sağladığından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, tez çalışması dışında da desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın' a

Lisans öğrenimine başladığım andan itibaren yol göstericiliğini, anlayışını ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, çok değerli bir insan olan sayın hocam Prof. Dr. Nergis Arsu' ya,

En sıkıntılı anlarımda, yardımlarını benden hiç esirgemeyen, her sorumu sabırla cevaplayan, fikirleri ve görüşleri her zaman değerli olan arkadaşım Gökhan Temel' e,

Deneysel çalışmalardaki yardımlarından ve maddi manevi her türlü destek ve arkadaşlıkları için Arş. Gör. Demet Karaca Balta ve Arş. Gör. Feyza Karasu' ya,

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

Ayrıca, M.Arif Kaya, Adnan Ateş, Sevnur Doğruyol, Zekeriya Doğruyol' a ve Kimya Bölüm Sekreteri Suna Has' a her türlü katkılarından dolayı,

İhtiyacım olduğu her anımda yanımda olan canım arkadaşım Zuhal Alpaslan' a

Bu çalışmada emeği geçen herkese,

Ve bu teşekkürü yazmamı sağlayan, 26 yıl kahrımı çeken, desteklerini benden hiç esirgemeyen Canım ailem ve Canım dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2010

Gamze ÖZBAY

ÖZET

Bu çalışmada, 2,3 difenil kinoksalin (DPQ), 2,3 diklor kinoksalin (DCIQ) ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) metodu kullanılarak sentezlenen yanzincirde tiyokzanton içeren Polistiren esaslı makrofotobaşlatıcı (PSt-TX) ile yardımcı başlatıcı olarak *N*-metildietanolamin (MDEA)' in ilave edildiği, kütlece % 80 Epoksidiakrilat (EA) ve % 20 tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) içeren akrilat sistemi ve trimetilol propantriakrilat (TMPTA) monomerinin, nanoparçacık varlığında ve yokluğunda fotopolimerizasyon 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 formülasyonların UV ışıkla sertleşmesi Zamana Bağlı Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (RT-FTIR) kullanılarak, dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Hazırlanan formülasyonlar ayrıca mika plaka üzerine SCS Model-6708 spin coater ile kaplanarak Primarc Mini UV Kür cihazı ile sertleştirildi. Elde edilen kaplamaların yüzey özelliklerini incelemek amacıyla, dinamik (yarı değme) modu kullanılarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla ölçümler yapıldı ve yüzeylerin homojenliği ve nanoparçacık ilavesinin yüzey özelliklerinde yaptığı değişimler incelendi.

Anahtar kelimeler: Kinoksalinler, polimerik fotobaşlatıcı, nanoparçacık, TiO₂, SiO₂, Foto-DSC, AFM

ABSTRACT

In this work, 2, 3 diphenyl quinoxaline (DPQ), 2, 3 dichloro quinoxaline (DCIQ) and PSt-TX which was synthesized by ATRP and thioxanthone reactions, were used as photoinitiator, MDEA as coinitiator in the presence and absence of nano particles in the photopolymerization of the 80 wt % epoxydiacrylate (EA) and 20 wt % tripropyleneglycoldiacrylate (TPGDA) acrylate system and trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) monomer reactions were carried out with Real Time-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (RT-FTIR) and Photo-DSC.

Polymerization rate and monomer conversions were determined by Photo-DSC, using Heat Flows data. Conversions of all formulations were determined by RT-FTIR. Prepared formulations were coated on mica plates by using SCS Model 6708 spin coater and cured with Primarc Mini UV Cure Equipment. Surface properties of the cured formulations and homogeneity of the nanoparticles were determined by Atomic Force Microscopy (AFM) in tapping mode.

Keyword: Quinoxalines, polymeric photoinitiator, nanoparticle, TiO₂, SiO₂, Photo-DSC, AFM

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 yapılardaki 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 ürünlerdeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği.

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 ürünlerdeki 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 poliestere/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 poliüretan 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 işlemlerinde, 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 matriks *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 kazandırırılar.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Işık

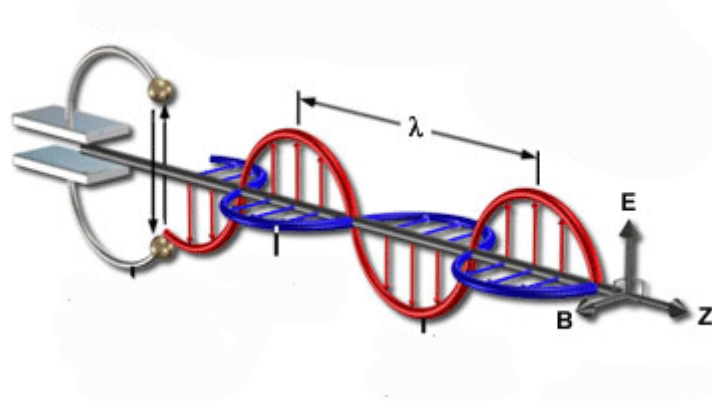
Bilimin yüzyıllardır ışık üzerine yaptığı araştırmalar ve elde ettiği sonuçlara karşın, halen ışık gizemini kaybetmemiştir. Yunanlı filozof Pythagoras (M.Ö. 570 - M.Ö. 496)' a göre görmemizi sağlayan neden, her nesnenin kendisinden gönderdiği çok ufak parçacıkların göz sayesinde yakalanmasıydı. Onun öğrencisi olan Empedokles (M.Ö. 483 - M.Ö. 420) ise başka türlü bir sonuca varmıştı. Empedokles' e göre gözden "Ateşimsi " bir ışın çıkar ve bu bizim var olan bütün eşyaları görmemizi sağlardı. Platon (M.Ö. 428 - M.Ö. 347) ' a göre ise görmemizi sağlayan iki etken vardı. Birincisi nesnelere çıkan "Dışsal ışık" , diğeri ise gözümüzden dışarı çıkan "İçsel ışık". Bu iki ışın ile görme gerçekleşiyordu. Aristoteles (M.Ö. 384 - M.Ö. 322) daha önceki filozofların düşüncelerine katılmayıp ortaya yeni bir fikir attı. Işık, evreni dolduran ve çok ufak olan "Pellucid" adlı maddenin hareketi sonucu ortaya çıkıyordu. Aristoteles' in ışık kuramı ortaçağ bitene kadar kabul edilmiştir.

İlk olarak Isaac Newton (1643 - 1727)' un ortaya çıkardığı Optik bilim dalı ile, ışığın bilimsel olarak incelenmesine başlandı. Newton' da Ortaçağ filozoflarının yaptığı gibi, ışığı iki bölüme ayırdı: "Fenomensel ışık (fizik alanında geçerli olan) ve Nominal ve potansiyel ışık" (Tanrısal ve ilahî ruhu taşıyan). Ancak 20 y.y.' da Albert Einstein tarafından modern ve önemli bir soru soruldu: "Acaba madde ile ışık arasında birbirlerine karşı bir dönüşüm sağlanabilir mi ?".

Newton, fiziksel ışığın oluşumunu partiküllere bağlıyordu. Bundan 2000 yıl önce yaşamış olan Pythagoras gibi O da, ışığın çok küçük ışıldayan parçacıklardan oluştuğuna inanıyordu. Çağdaşı olan Hollandalı fizikçi Christian Huyges (1629 - 1695) ve İsviçre' li matematikçi Leonhard Euler (1707 - 1783) da Aristoteles' in ışık kuramına inanıyorlardı. Bu iki bilim adamı ışığın dalgalar şeklinde hareket ettiğini buldular.

Işığın dalgalardan oluştuğu kabul edilen teoriye göre; ışık, doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik dalgalara verilen isimdir. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak veya kabaca iki tepe noktası arasındaki mesafe 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).

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

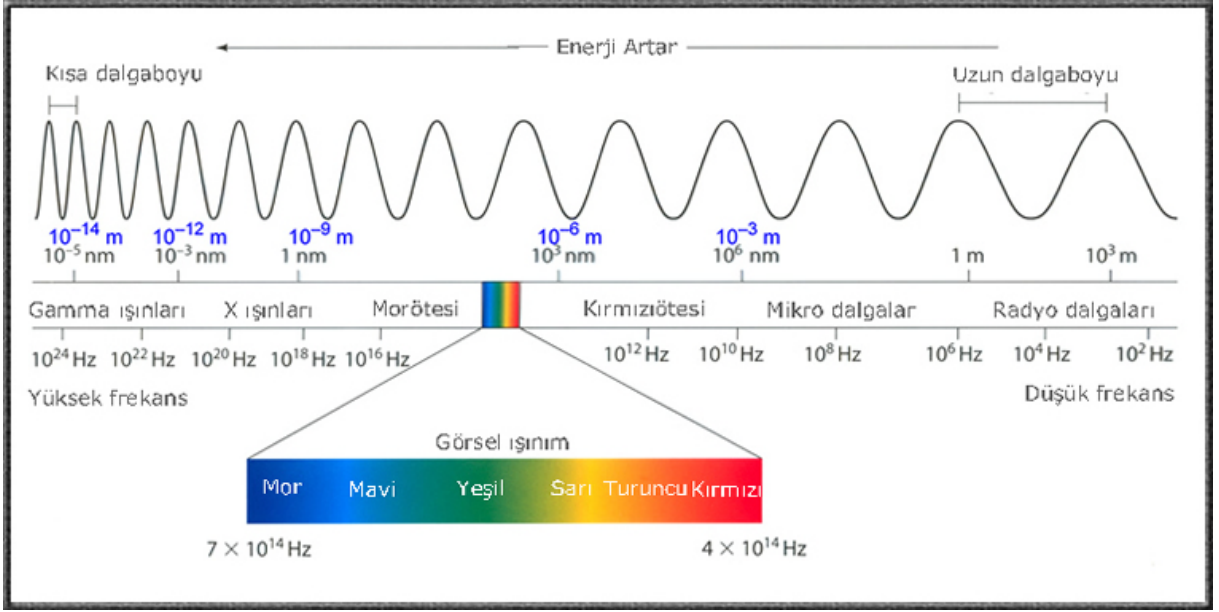
c = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

2.2 Elektromanyetik Spektum

İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından ($\lambda = 400$ nm) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir ($\lambda = 800$ nm). 400 nm' den daha kısa dalga boyları ve 800 nm' den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir (Guillet, 1985).

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\acute{u} \quad \text{J.foton}^{-1} \quad (2.2)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton $^{-1}$)

ν = Işığın frekansı (s^{-1})

c = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8$ m.s $^{-1}$)

λ = Işığın dalga boyu (m)

\acute{u} = Dalga sayısı (m^{-1})

Eşitlik 2.2 ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlarını hesaplayabiliriz.

Işık bir enerjidir ve enerji miktarı frekansıyla doğru orantılıdır.

Enerji \propto Frekans $\propto 1/\lambda$

Ultraviyole ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA 315-380 nm

UVB 315-280 nm

UVC 280-100 nm

Gelen ışığın dalga boyundaki bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir (Davidson, 1999).

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir (Dietliker, 1991).

Bunun için bir tüp içinde bulunan maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Işığın absorpsiyonu formülasyonlar tarafından genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalga boyunda ışığı absorpluyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir (Dietliker, 1991).

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 “*kuvantum verimi*” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (Eşitlik 2.3).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.3)$$

Kuvantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ 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 kuvantum verimlerinin toplamı 1' e eşittir (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

2.3 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları

Bir molekülün elektronik absorpsiyon ve yayınım spektrumu, uyarılmış hallerin yapısı, enerjileri ve dinamikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. $S_0 + hv \rightarrow S_1$ ve $S_0 + hv \rightarrow T_1$ absorpsiyon süreçleri ile $S_1 \rightarrow S_0 + hv$ ve $T_1 \rightarrow S_0 + hv$ yayınım süreçleri bilgilerinden hal enerji diyagramları çizilir. S_1 ve T_1 ' in ömürlerinin ölçülmesinden ve yayınım verimlerinden S_1 ve T_1 için mümkün fotokimyasal ve fotofiziksel dinamiklerden sonuçlar çıkarılabilir. Tipik olarak doymamış moleküller 200-700 nm' de fotokimyasal bölgede çeşitli absorpsiyon bantlarına sahiptirler. Doymuş organik moleküller genellikle 200-700 nm arasında şeffaftırlar.

Elektronik uyarılma ile sonuçlanan ışığın absorpsiyonu genel bir deneysel gözlem olmasına rağmen, ışığın yayınımının gözlemi böyle değildir. Örneğin birçok doymuş organik molekül ve polienlerde etkin yayınım gözlenmez. 'Kromofor', ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır. Işığın yayınımından sorumlu bir atom veya atomlar grubuna 'lumofor' denir. Tipik organik kromofor ve lumoforlar C=C, C=O, ve aromatik gruplardır.

Çizelge 2.1' de çeşitli organik kromofor gruplarının en yüksek absorpsiyon bantları ve molar absorbtivite katsayıları gösterilmektedir (Turro, 1991).

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).

Kromofor	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{maks.}}$	Geçiş tipi
C-C	< 180	1000	σ, σ^*
C-H	< 180	1000	σ, σ^*
C=C	180	10000	π, π^*
C=C-C=C	220	20000	π, π^*
Benzen	260	200	π, π^*
Naftalen	310	200	π, π^*
Antrasen	380	10000	π, π^*
C=O	280	20	n, π^*
N=N	350	100	n, π^*
N=O	660	200	n, π^*
C=C-C=O	350	30	n, π^*
C=C-C=O	220	20000	π, π^*

2.4 Beer - Lambert 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,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir (O'dian, 1981).

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

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.5)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

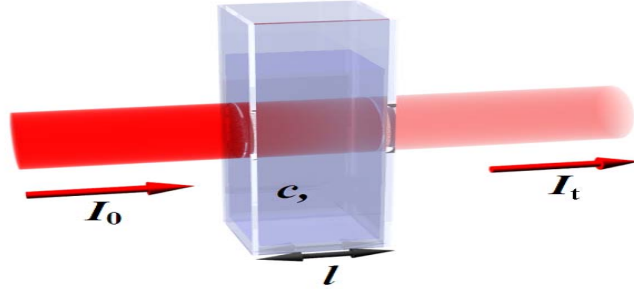
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

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;

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.6)$$

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

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.7)$$

Molar absorptivite 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, 1987).

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

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.8)$$

Beer-Lambert 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. Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın absorpsiyonunun homojen olması ve birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir (Kemp, 1987).

2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

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

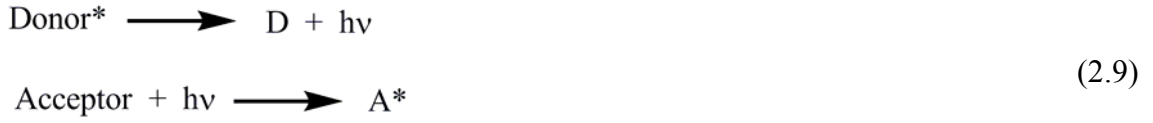
Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.2 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

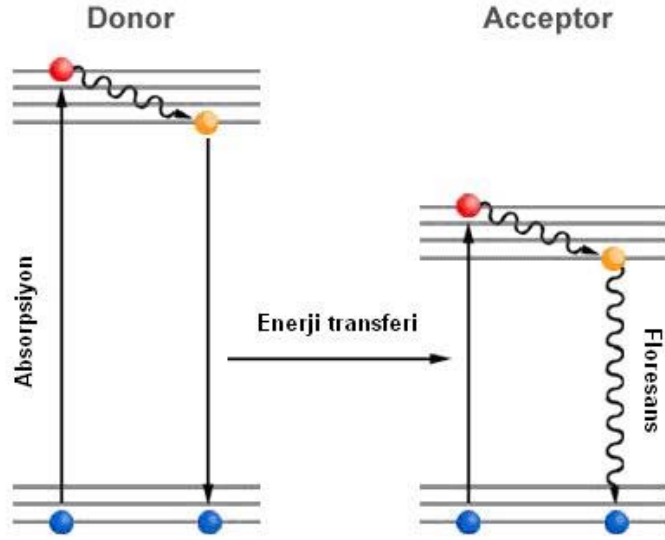
Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Çizelge 2.2’ de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışmalı enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür (Eşitlik 2.9):



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

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

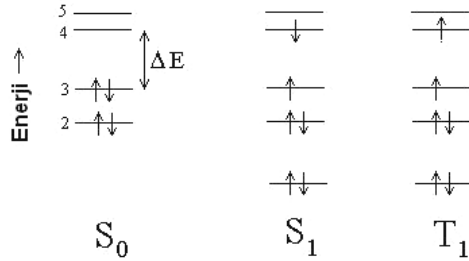


Şekil 2.4 Donor ile acceptor arasındaki ilişki

2.6 Singlet ve Triplet Haller

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

Şekil 2.5' 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 2.5 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 spinini 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 spinini yukarı doğru ise (\uparrow) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (\downarrow) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

$$S = + \frac{1}{2} \text{ (} \uparrow \text{ için)} \quad (2.10)$$

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

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

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.11)$$

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.

2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

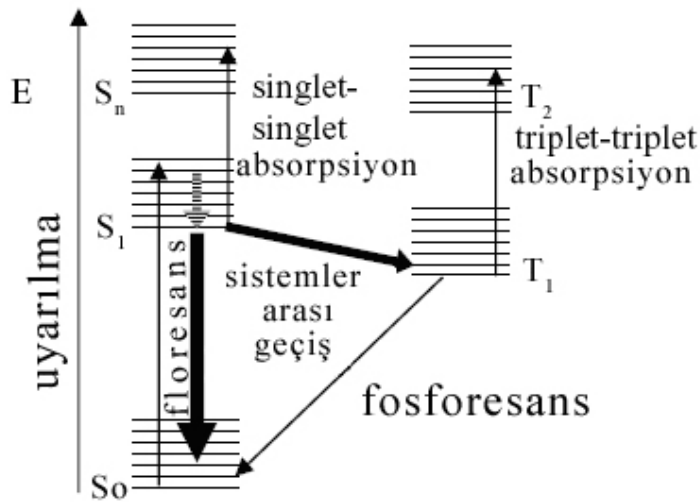
Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom / molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom / molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom / molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel

enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak “*lüminesans*” denir.

Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına “*kemiluminesans*” adı verilir.

Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına “*elektroluminesans*” veya “*elektrokemiluminesans*” adı verilir. Biyolojik sistemlerde gözlenen luminesansa “*biyoluminesans*” denir. Uyarılma olayı atom / molekülün fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna “*fotoluminesans*” denir.

Elektronik uyarılma diyagramı incelendiğinde; temel halde (S_0) bulunan molekül ışıkla uyarılarak uyarılmış singlet (S_1) hale geçtikten sonra ya temel hale geri döner ya da triplet enerji seviyesine geçer (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı)

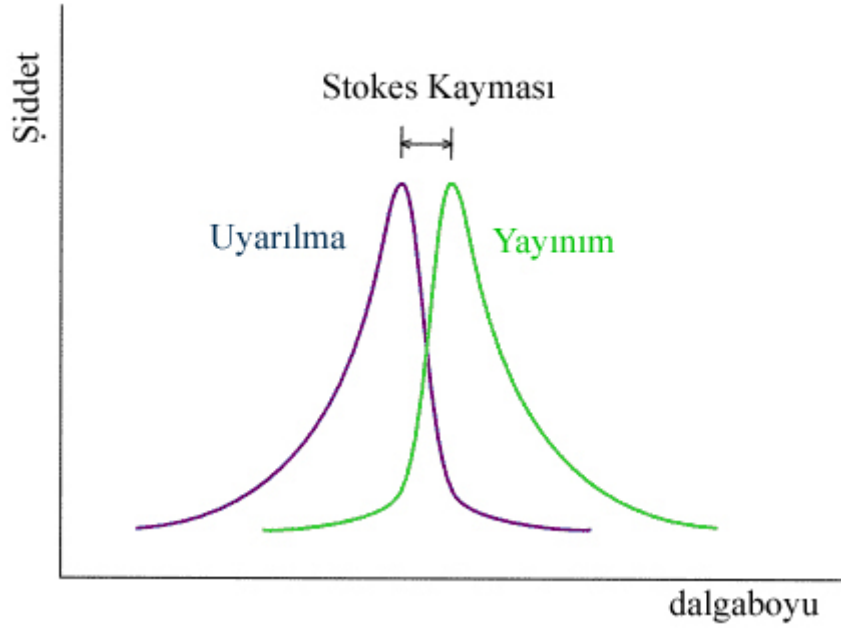
Jablonski Diyagramı bir fotoluminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramıdır. En alttaki enerji seviyesi singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem, multiplisitede bir değişmeyi gerektirir; bu tip düşük olasılıkla bir geçişe “*yasaklanmış*” denir.

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa “*floresans*” denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise “*fosforesans*” denir.

- Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerjinin elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun neticesinde; uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-10} - 10^{-6} s sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^2 s sürer. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışınlanmanın sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotoluminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışınlanma ile aynı dalga boyundadır. Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 2.6’ de düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışınlanmasız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışınlanmasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışınlanmasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.
- Bir maddenin luminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; luminesans olurken bu faktörler, emisyon şiddetini de belirler.

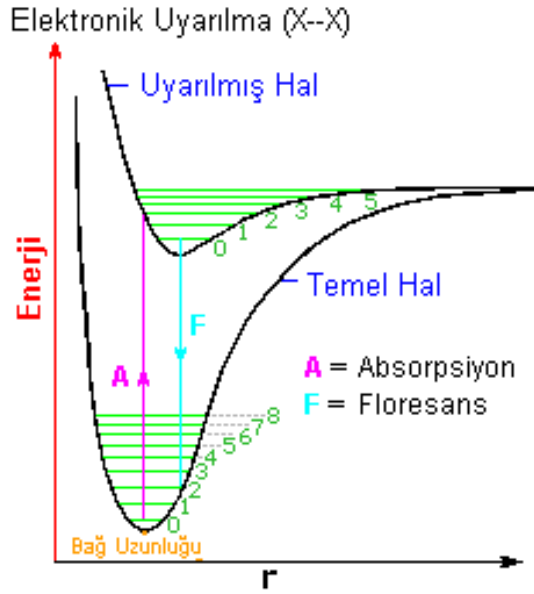
2.8 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensipli

Floresans emisyon spektrumu, absorpsiyon spektrumunun özellikle S_0 ve S_1 geçişlerini temsil eden absorpsiyonun aynadaki aksi görünümündedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayınım (emisyon) hem absorpsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 vibrasyonel enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1 ' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorpsiyonda en büyükse, emisyonda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Franck – Condon geçişi.

2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi

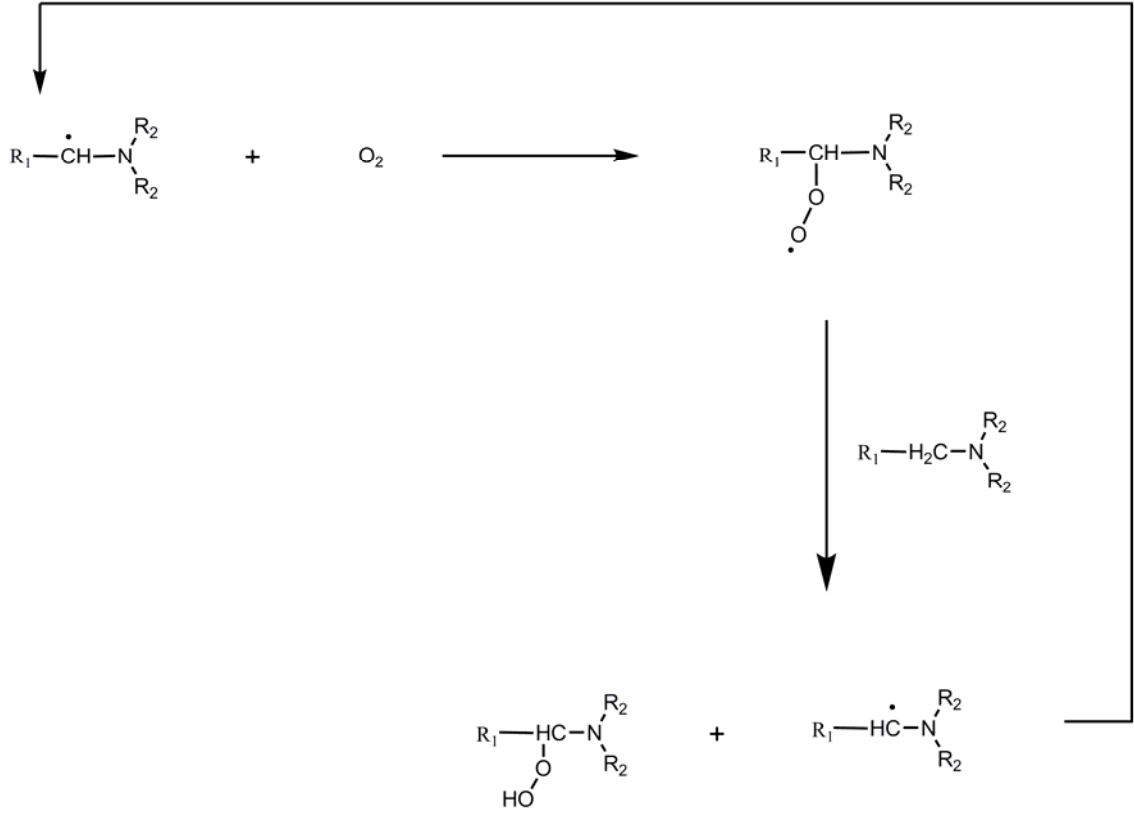
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004). Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözülmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale

getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıkla sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.10' da gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991).



Şekil 2.9 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).

Aminin etkinliği ve oksijen geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

2.10 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

Kaplamadaki UV sertleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyondur. En yaygın kullanılan üç aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

- 1- Başlama
- 2- Çoğalma
- 3- Sonlanma

Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. 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 zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yzeyelelerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel ozelliklerinin ortaya cikmasına neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

2.11 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 aşağıda verilmiştir (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 ozelliklerini 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 yzeyelelerin yapıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- i) Dış dolgu malzemelerinde kullanılmaktadır.
- j) Darbeye dayanıklı çok katlı emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır.

2.12 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.

2.13 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).

2.13.1 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 öğedir. 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 pirolidon (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 dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar.

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

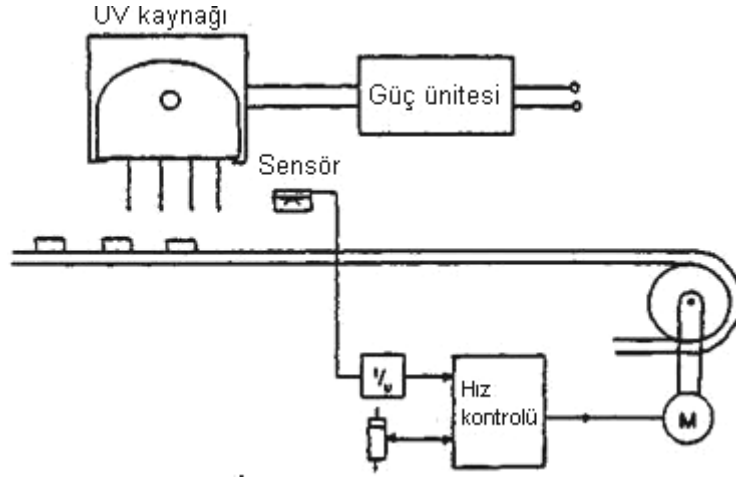
c) Fotobaşlatıcılar

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.

2.13.2 UV Kürleştirme Donanımı

Temel bir UV kürleştirme biriminde şekil 2.10' da 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 2.10 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.

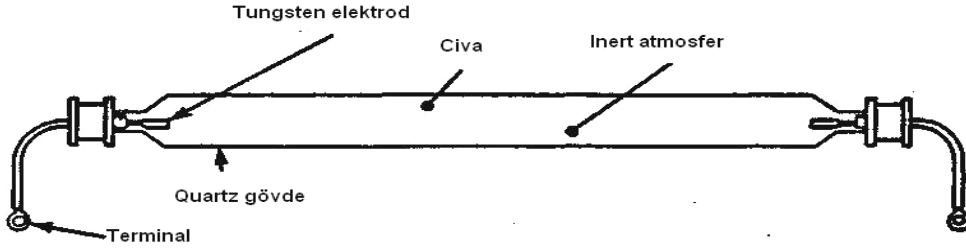
2.13.2.1 Lambalar

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

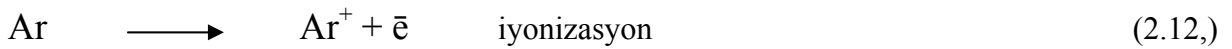
gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Şekil 2.11’de tipik bir civa ark lambası şekli vardır.



Şekil 2.11 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 mgHgcm⁻¹ ark ağırlığında civa eklenir. Civa lambasının içindeki basınç 10² ile 10⁴ Torr arasındadır (760 Torr = 1 atm). Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman işletilen gaz iyonlaşır.



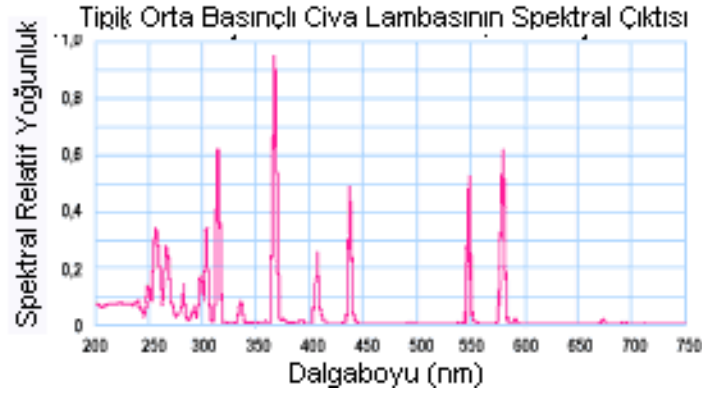
Ar* = Argonun uyarılmış hali

İyonlaşan elektronun argon katyonuyla 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 2.12).



Şekil 2.12 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı

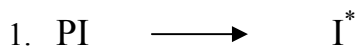
2.13.3 UV ile Kürleştirmede Çapraz Bağlanma Mekanizması

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

1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler (R, R') kullanılarak 2.15' deki 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.

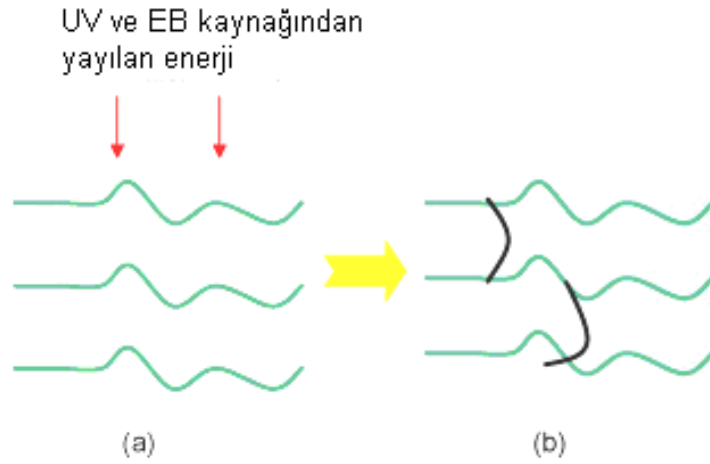
Serbest radikal UV kürleştirme mekanizması:





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 2.13).



Şekil 2.13 (a) UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi; (b) Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapı oluşturması

Radyasyonla kürleştirme teknolojisi en az dört değişkene bağlıdır:

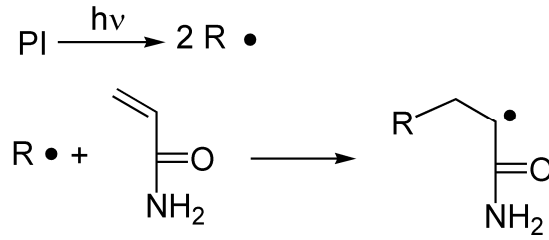
- Radyasyon kaynağının tipi
- Aydınlatılmış organik polimerler
- Fiziksel ve kimyasal etkileşim mekanizması
- Kürleşmiş ürünle birleşmiş final özellikler

2.13.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu

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

2.13.4.1 Başlama

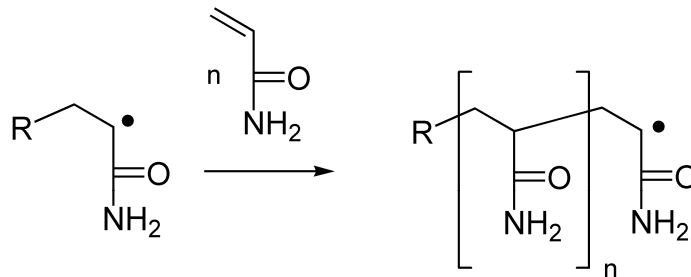
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalin monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalin birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

2.13.4.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (Şekil 2.15).

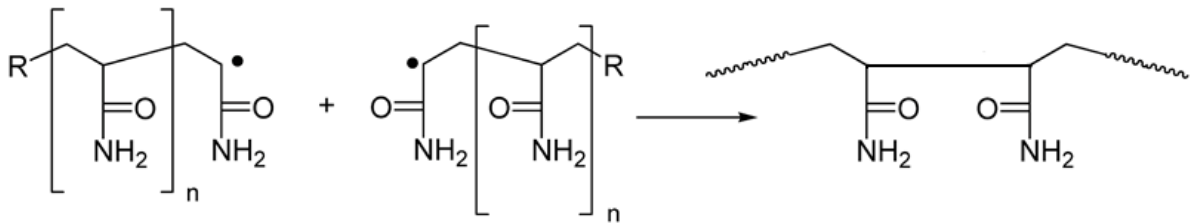


Şekil 2.15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.13.5 Sonlanma

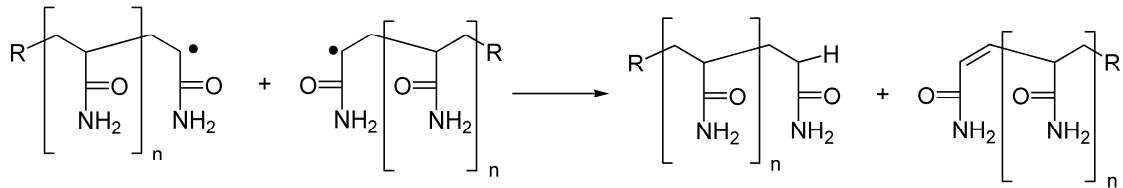
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma (Şekil 2.16) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.17) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri

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. 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.

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir.

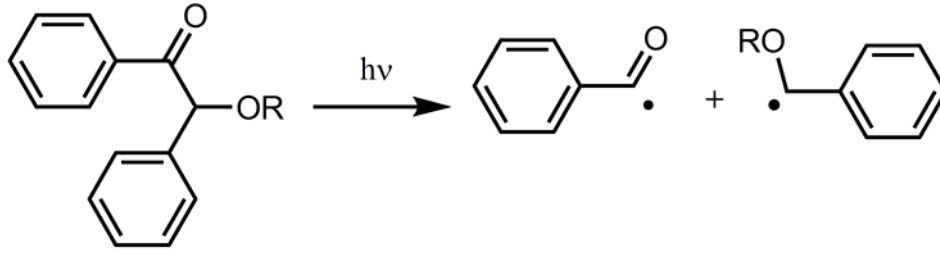
Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

2.14.1 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).

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.

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



Şekil 2.18 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.

Benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır.

2.14.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

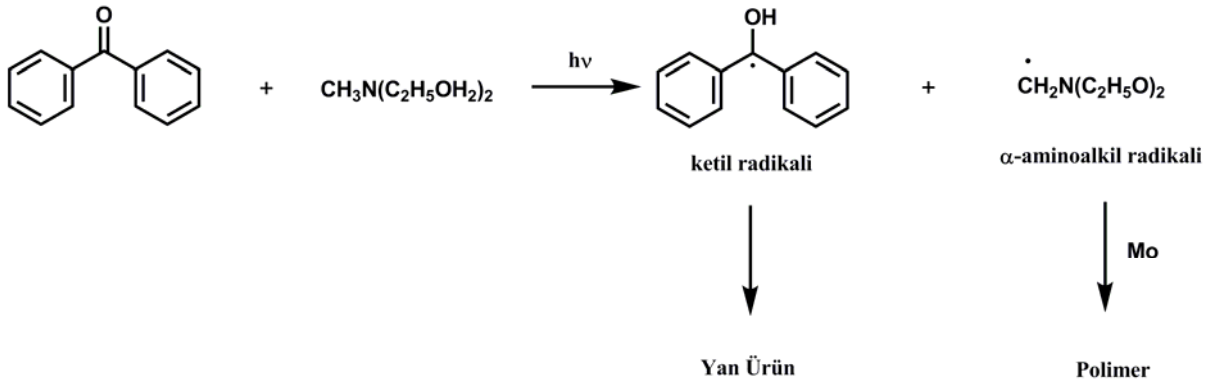
Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β' daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

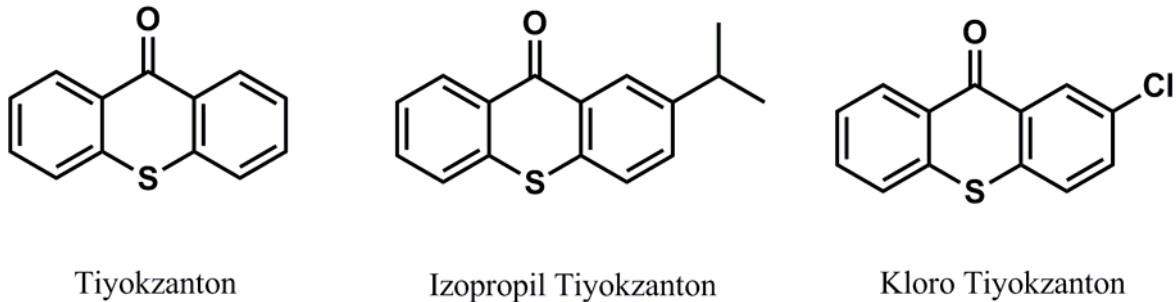
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2.19) (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).



Şekil 2.19 Benzofenonun *N*- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.

2.14.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998). Çözünürlüğünün artırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Ticari tiyokzanton türevleri.

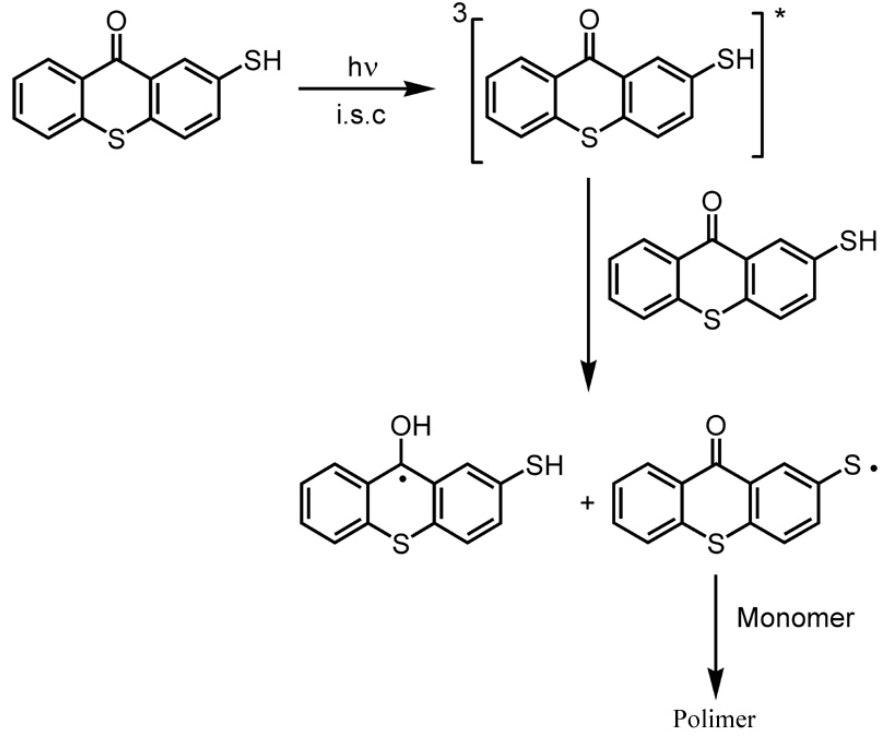
Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzantonların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

2.14.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjistik grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.14.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

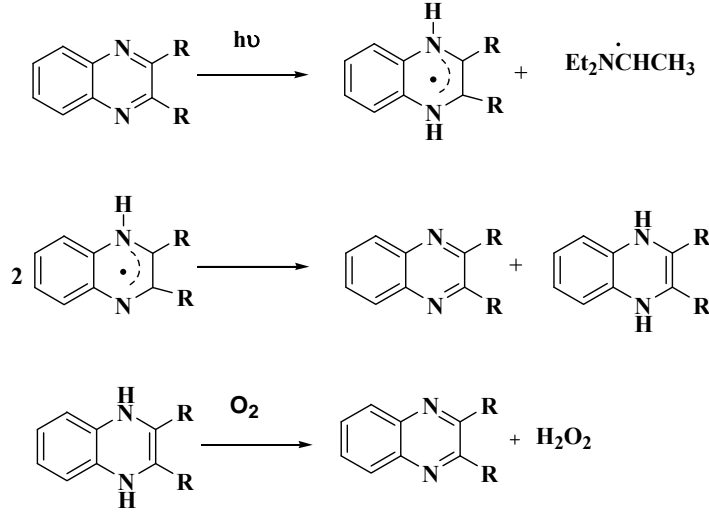
TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.21). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Çokbağlan vd., 2003).



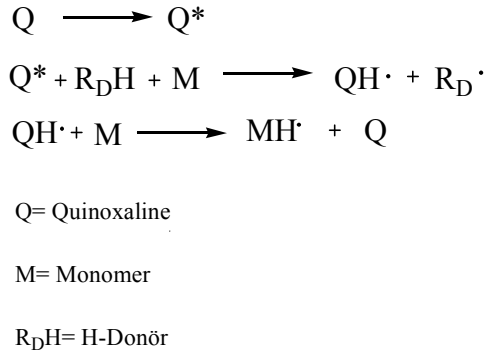
Şekil 2.21 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.14.3.2 Kinoksalin

Kinoksalin yapısı bazı boyar maddelerde ve riboflavin gibi benzer yapılarda bulunur. Kinoksalinler, kinolinler gibi, alkanlardan hidrojen abstraksiyonu ile serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirirler. Bu maddeler fotobeyazlaşabilir ve geri dönüştürülebilir fotobaşlatıcılar olarak sınıflandırılabilir. Davidson tarafından gerçekleştirilen bazı çalışmalarda kinoksalinlerin tersiyer aminler tarafından fotoindirgendiği ve bu indirgeme ürünlerinin oksijenle yeniden oksitlenerek başlangıç maddesini verdiği saptanmıştır. (Şekil 2.22-2.23)(Aydın, M., Arsu, N., 1999,2006).



Şekil 2.22 Kinoksalinlerin tersiyer aminler tarafından fotoindirgenmesi



Şekil 2.23 Kinoksalinlerin tersiyer aminler tarafından fotoindirgenmesi

2.14.4 Polimerik Fotobaşlatıcılar

Makromoleküler fotobaşlatıcılar düşük uçuculuk, düşük göç (migrasyon) oranı, organik çözücülerde kolay çözünürlük, monomer formülasyonlarıyla iyi uyum ve moleküler yapıdaki benzerlerine göre daha yüksek reaktivite gibi sağladığı avantajlar sayesinde son yıllarda moleküler yapıdaki başlatıcılara göre daha çok önem kazanmıştır. Polimerik fotobaşlatıcılar özellikle UV ile sertleşen kaplamalarda giderek artan öneme sahiptirler (Yağcı, 1998). Düşük molekül ağırlıklı benzerlerine göre daha yüksek fiyata sahip olmalarını performanslarındaki artış karşılamaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların ana sorunu fotoliz ürünlerinin kaplamaya göç etmesi ve güneş ışığına maruz kalan kaplamanın sarılaşmasına yol açarak kaplamanın bozulmasına neden olmasıdır.

Fotobaşlatıcıları polimer omurgasına bağlamak reaksiyona girmeden kalan fotobaşlatıcı ve fotoliz ürünlerinin her ikisinde yüzeye göçünü önler.

Polimerik fotobaşlatıcıların diğer önemli özelliği çözünürlüğü ve formülasyonlara uyumu pratik olarak önem taşımaktadır. Polimerik başlatıcıların düşük molekül ağırlıklı benzerlerine göre “polimer etkisinden” dolayı daha etkin oldukları bulunmuştur. Polimer yan zincirine farklı fotobaşlatıcılar bağlanarak etkinlikleri incelenmiştir (Corrales, 2002).

Polimerik fotobaşlatıcılar iki kategoriye ayrılabilir:

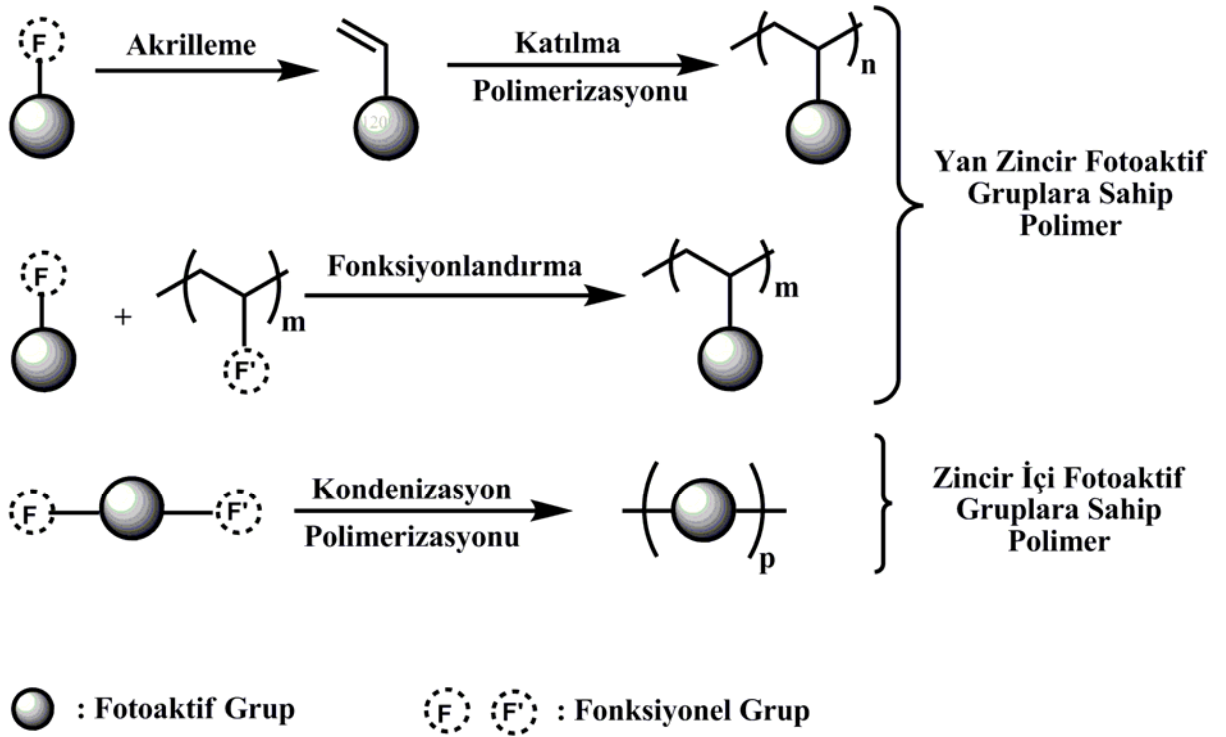
1. Oligomerik bileşikler; her bir molekülde az sayıda tekrarlanan üniteye sahiptirler.
2. Polimerik yapılar; çok sayıda tekrarlanan birime sahiptirler. Bunun sonucunda yüksek molekül ağırlıklı molekülü verirler.

Oligomerik fotobaşlatıcılar, düşük molekül ağırlıklı başlatıcılardan farklı özelliklere sahiptirler (çözünürlük, difüzyon hızı gibi), fakat kürleşme davranışlarında çok büyük farklılıklar görülmemektedir.

Bir polimerik fotobaşlatıcı üç farklı oluşum içerir:

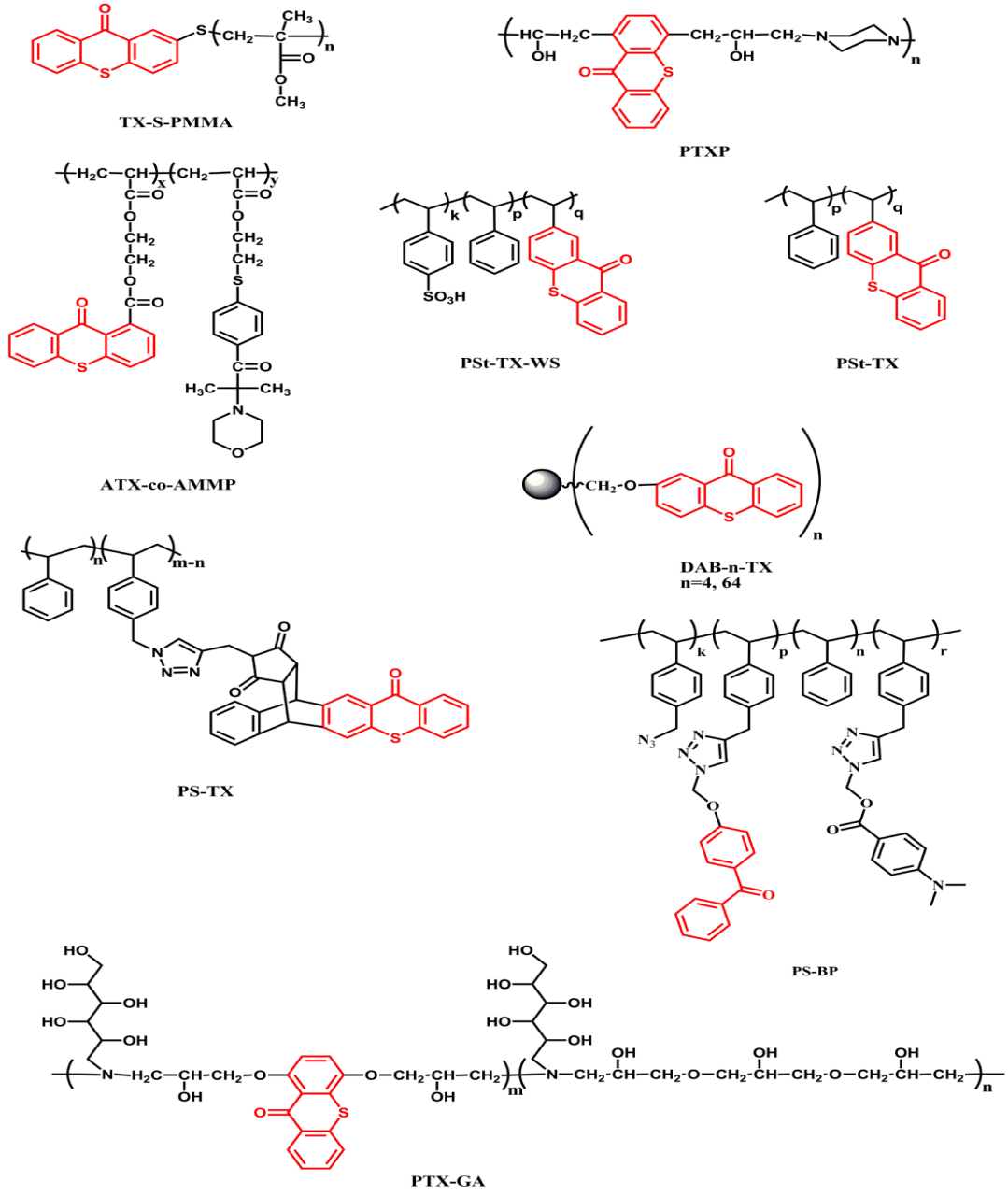
1. **Fotoreaktif grup:** Başlatıcı parçacıkları oluşturur.
2. **Ayırıcı:** Fotoreaktif grup ile polimer omurgasını birbirine bağlayan moleküllerdir.
3. **Polimer omurgası:** Polimer ana zinciridir.

Şekil 2.24’ de gösterildiği gibi makromoleküler fotobaşlatıcılar üç farklı sentez yaklaşımı ile hazırlanmaktadır.



Şekil 2.24 Polimerik fotobaşlatıcıların sentez yöntemleri.

Yan zincirlerinde fotoaktif gruplar içeren polimerlerin sentezi için fonksiyonel gruplara sahip fotobaşlatıcılar organik reaksiyonlarla (akrilleme, metakrilleme vb gibi) monomerlere dönüştürülüp çeşitli polimerizasyon teknikleriyle polimerleştirilebilirler. Fonksiyonel gruplar içeren polimerler aşılama metoduyla yine yan zincirlerinde fotoaktif grup barındıran polimerlere dönüştürülebilirler. Birbirleriyle reaksiyona girebilen en az iki farklı fonksiyonel gruba sahip bir fotobaşlatıcı çeşitli kondenzasyon reaksiyonlarıyla (esterifikasyon, eterifikasyon, amidleşme vb gibi) zincir içi fotoaktif gruplara sahip polimerler sentezlenebilir (Şekil 2.21) (Temel vd., 2006, Wang vd., 2006 ve Corrales vd., 2003).



Şekil.2.25 Bazı polimerik fotobaşlatıcılar

Şekil 2.25’ de görüldüğü gibi ana zincirde ve yan zincirlerde fotoaktif gruplara sahip polimerler görülmektedir. Bunlar transfer reaksiyonları (Karasu vd., 2007), diels alder (Gacal vd., 2008), kondenzasyon polimerizasyonu (Wang vd., 2006), katılma polimerizasyonu (Corrales vd., 2003), yan zincir fonksiyonlandırma (Temel vd., 2009) ve dendirmer fonksiyonlandırma (Jiang vd., 2004) gibi yöntemlerle sentezlenmiş ve literatürde yer almışlardır.

2.15 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, diarilketon/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-absorbsiyon sabitinin (ϵ) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984).

2.16 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.

2.16.1 FTIR Spektroskopisi Yöntemi

FTIR, Matematiksel Fourier Dönüşümü metodu ile bir frekans dizisinden oluşan kırmızı ötesi sinyalini frekanslarına ayıran ve her birini şiddeti ile gösteren işlem sonucunda ölçüm yapar. Organik ve inorganik bileşiklerin her ikisinde de karakter tanımlanması için kullanılabilir. Bu teknik, çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu materyalin yapısı itibariyle 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 ışınlatma süresine bağlı olarak çift bağların azalışları izlenerek polimerizasyon dönüşüm oranı saptanmaktadır (Feit, 1973).

2.16.2 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.

Şekil 2.26'da 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.

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.

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.

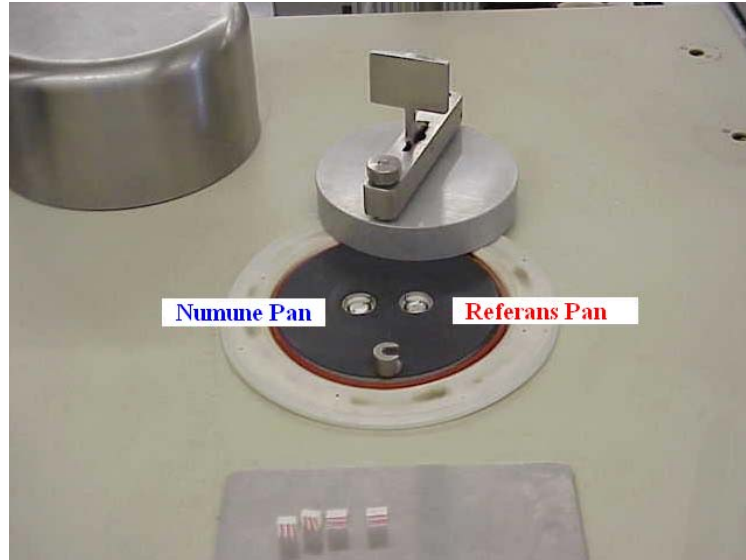
Diğeri ise ısı akışlı DSC sistemidir. Burada ise numune ve referans düşük dirençli ısı akışına bağlıdır (metal bir disk) ve kapalı sistem tek bir ısıtıcı vardır. Örneğin entalpi veya ısı kapasitesindeki değişiklikler referansın sıcaklığına göre değişime sebep olur. Isı akışındaki bu fark diferansiyel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



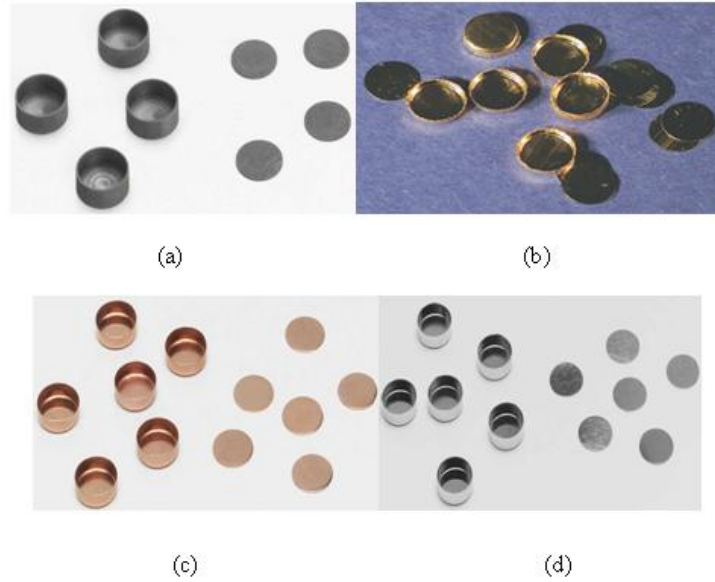
Şekil 2.26 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı

Tipik bir diferansiyel taramalı kalorimetre 2 tane sızdırmaz pen içerir. Bu penlerden biri numune diğeri referans için kullanılır (Şekil 2.27). Genelde referans peni boştur. Bu penler genelde alüminyumdan oluşmuştur ya da çevrilidir ve ışın kalkanı gibi davranırlar (Şekil 2.28). 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 2.27 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. 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 2.28 DSC için kullanılan pen çeşitleri (a) Grafit pen; (b) Altın pen; (c) Bakır pen; (d) Alüminyum pen [31]

2.16.2.1 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.

2.17 Nanoteknoloji ve Nanokompozit Malzemeler

2.17.1 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.

Nanoteknolojinin üç tanımlayıcı özelliği vardır:

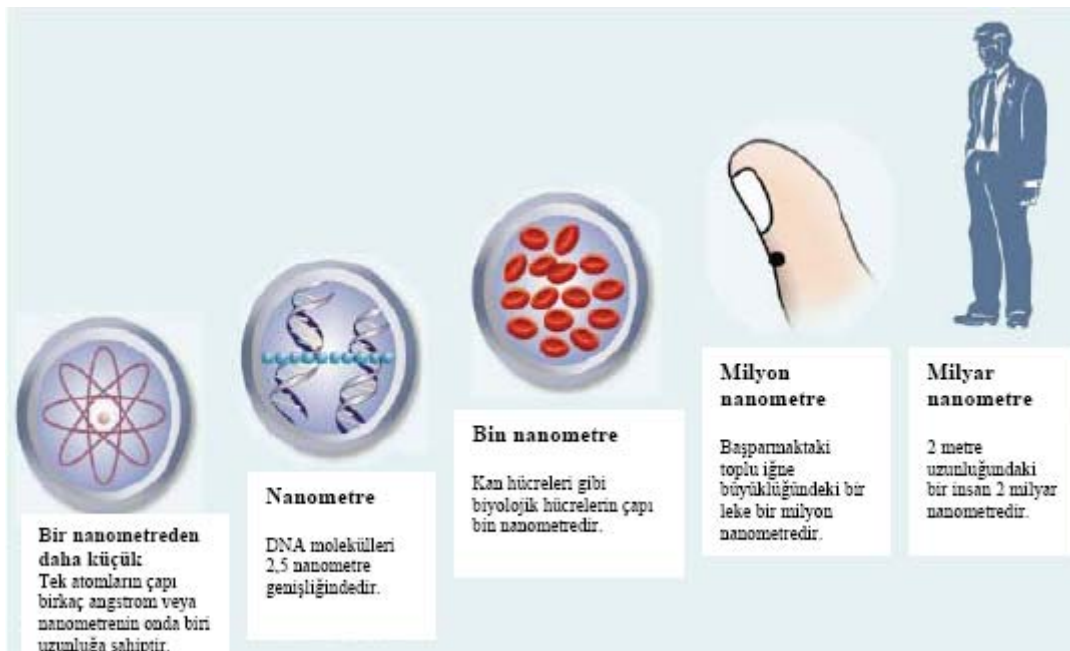
Boyut: nanoteknoloji 1 (10^{-9} metre) ile 100 nanometre boyutları arasında olan nano yapıların araştırılıp, teknolojilerinin geliştirilmesidir. Nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimi olup, basitçe bir saç teli çapının 50.000 de biri kadar uzunluğu ifade eder. Bu büyüklük çıplak gözle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

ilişkileri çok değişmekte, önceden öngörülmeven 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.

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),

Nanometrenin diğer büyüklükler ile karşılaştırılması Şekil 2.29’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 parmağıdaki toplu iğne büyüklüğündeki bir leke bir milyon nanometredir. 2 metre uzunluğundaki bir insan ise 2 milyar nanometredir .



Şekil 2.29 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 önlenebilmekte 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.

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

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

2.17.1.1 Nanoteknoloji' nin Tarihi Gelişimi

Nanoteknoloji kavramı 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.

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 başarılacaklar 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 kullanılabilmesinin altını çizmiştir. Ayrıca fizik kanunlarının mevcut halinin atom üstüne atom dizilerek yeni bir yapı oluşturulmasına ters düşmediğini verdiği örneklerle ifade etmiştir.

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.

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 türevi 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 sahipti. 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 önlere yer almak için çalışmalarına hız verdi.

2.17.2 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 matris 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.

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.

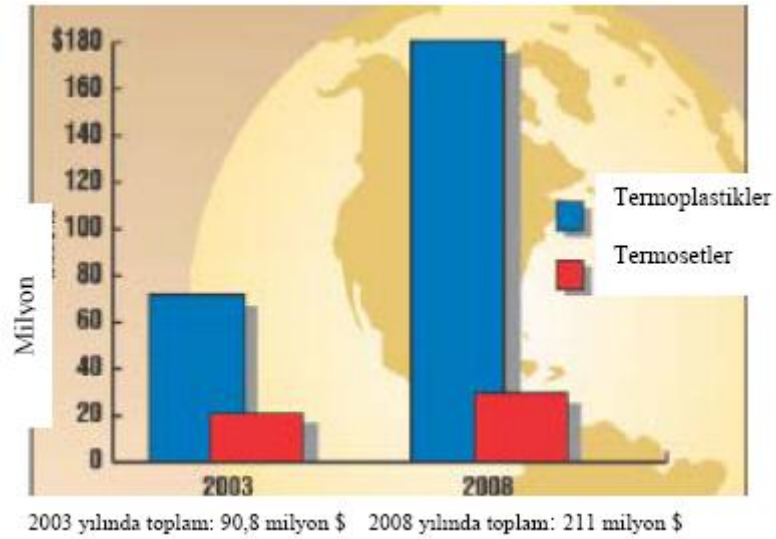
2.17.2.1 Polimerik Nanokompozitler

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 CO₂ emisyonunda 10-12 milyon pound'luk bir azalmaya yol açacağı bildirilmiştir



Şekil 2.30 Dünyada polimer nanokompozit pazarının grafiksel ifadesi [22]

Şekil 2.30’ 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.

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 matris 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 2.31). 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.

b) İki Boyut

Bu nanopartiküllere 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).

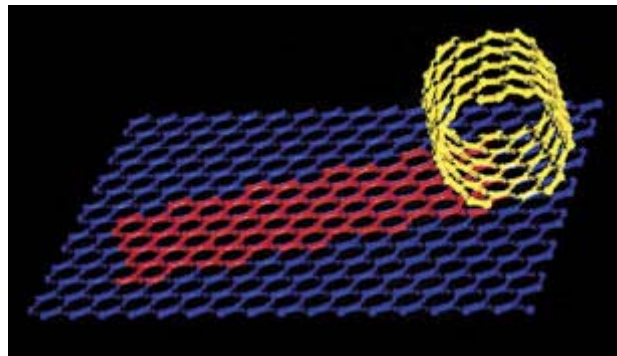
2.17.2.2 Polimerik Nanokompozitlerde Kullanılan Nanopartiküller

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.

a) 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 2.32). 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 2.32 Bir kömür tabakasından elde edilen betimlenmiş bir karbon nanotüp

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

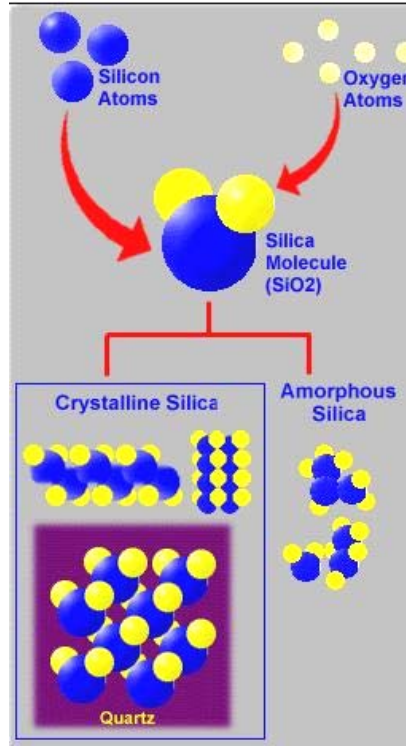
b) Silisyum dioksit (SiO₂)

Silika (silikon dioksit), yer kabuğunu ve bilinen kaya türlerinin % 95'ini oluşturan maddedir (Şekil 2.33). 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.



Şekil 2.33 Silikanın doğal görüntüsü

Silikanın kuvars, tridimi ve kristobalit olmak üzere üç ana kristalin çeşidi vardır (Şekil 2.34). 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 2.34 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 SiO₄ dörtyüzlü geometrisine ama farklı tabaka kalınlıklarına sahiptirler. Magadit, yüksek kimyasal ve ısıl stabilitesiyle polimerlere araya girme yöntemiyle katılmada öne çıkar. Magadit basit reaktanlar olan SiO₂, 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 $Al_4SiO_{10}(OH)_8$ '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:

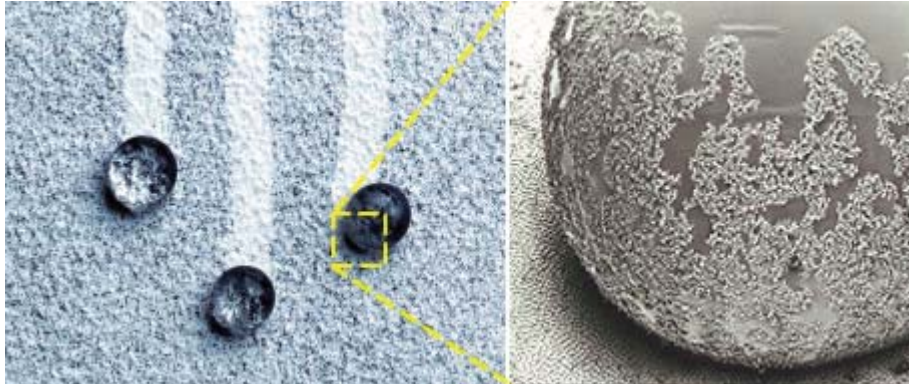
1. Bir çözücü yardımı ile kaolinitin araya girmesi
2. Kaoliniti polimer ile birleştirme sürecinde çözücünün sistemden ayrılması

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

c) Titanyum dioksit (TiO_2) ve Fotokataliz

Bazı süperhidrofilik yüzeyler (titanyum dioksit kaplı yüzeyler) morötesi ışıpta (UV) aktive olup radikaller oluşturabilirler. Oluşan bu radikaller yüzeye tutunmuş organik kirleri parçalama yeteneğine sahiptirler ve böylelikle kirlerin suyla uzaklaştırılmasını kolaylaştırırlar. (Şekil 2.35). 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 ışıpta 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.



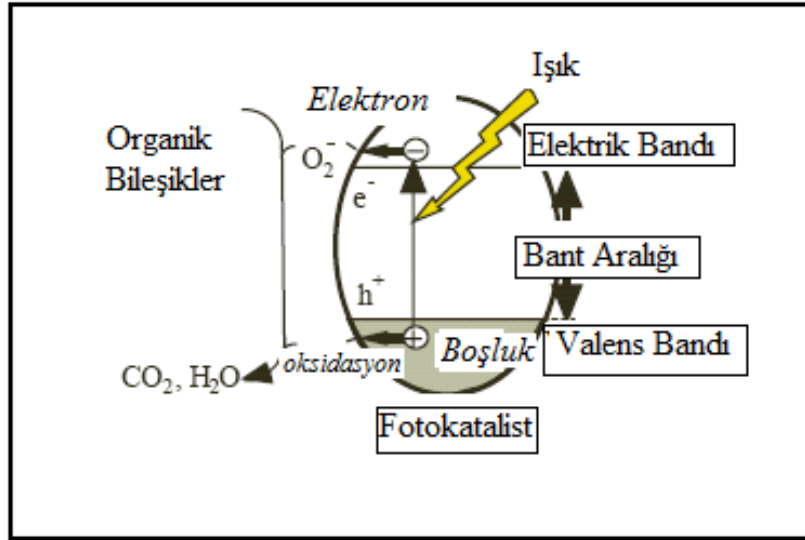
Şekil 2.35 Süperhidrofobik yüzey üzerinde su damlalarıyla birlikte yuvarlanan tozlar

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.

Fotokataliz, ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlayan maddedir. Fotosentez olayında klorofile 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. 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 teknikte 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.

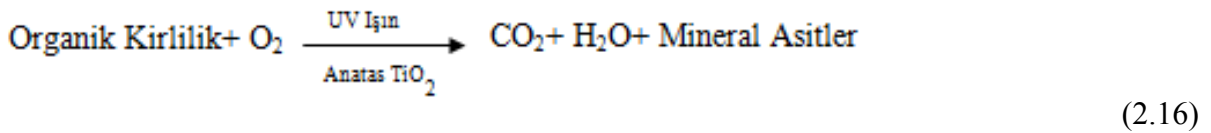
Fotokatalitik prosesler ışığın yarı iletken nano parçacıklar tarafından absorplanmasıyla başlar. Yarı iletkenler bir enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşurlar. Bu iki bant

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. 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.



Şekil 2.36 Fotokataliz olayının mekanizması

TiO₂, UV ışına ($\lambda < 388 \text{ nm}$) 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.



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 TiO_2 vardır. Bunlardan fotokatalitik olarak en etkinini üzerinde çalışılan anatasa tipidir. Brokit tipi üzerinde çalışmalar ise yeni başlamıştır. Hemen hemen tüm organik kimyasalların oksijenli TiO_2 sulu çözeltisinde, UV ışığı geldiği zaman çözüldüğü görülmüştür. Çözünen organik kimyasallar daha sonra parçalanmaya uğrar. Sonuçta ortaya çıkanlar karbondioksit, su ve çeşitli mineral asitleri (HCl , HNO_3 , H_3PO_4 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.

2.18 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 sağlamış 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

⁰C) 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 mikroskopu kullanılmıştır. Bu merdiven benzeri yapıların UV veya EB ile sertleştirilmeleri sırasında poliakrilat zincirleri ile kısa mesafeli ağlar oluşturduğu varsayılmıştır. Akrilat 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 spreysel 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 mikroskopu) 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 artırdığı 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, ısıl 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 koloidal 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 metakriloksipropiltrimetoksisilan 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 öncüleri 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 prosestir. 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 alüminanın foto aktivitede herhangi bir etki göstermediği, silikanın ise az da olsa aktivitenin artmasını sağladığı gösterilmiştir. Yüksek oranlardaki kaplamalarda ise hem silika hem de alüminanın propan-2-ol'un oksidasyon oranını azalttığı saptanmıştır. Ancak eş miktarlardaki inorganik kaplamada silikanın alüminaya göre foto-oksidasyonun azalmasında daha etkili olduğu gösterilmiştir. Bu da silikanın alüminaya göre aynı miktardaki kaplamalarda, titanyum dioksit-nanoparçacıkların yüzeyine doğru göç eden ve zararlı olan ve $\bullet OH$ ya da $\bullet O_2$ 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 ya da 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 matrisi 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.

2.19 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

İlk taramalı uç mikroskobu 1981 yılında G. Binnig ve H. Rohrer tarafından geliştirilen “Taramalı (*Scanning*) Tünelleme Mikroskobu (STM)”dur. İlk STM’ i bilim dünyasına kazandırmaları nedeniyle G. Binnig ve H. Rohrer 1986 yılında Nobel Fizik Ödülü’ nü kazanmışlardır.

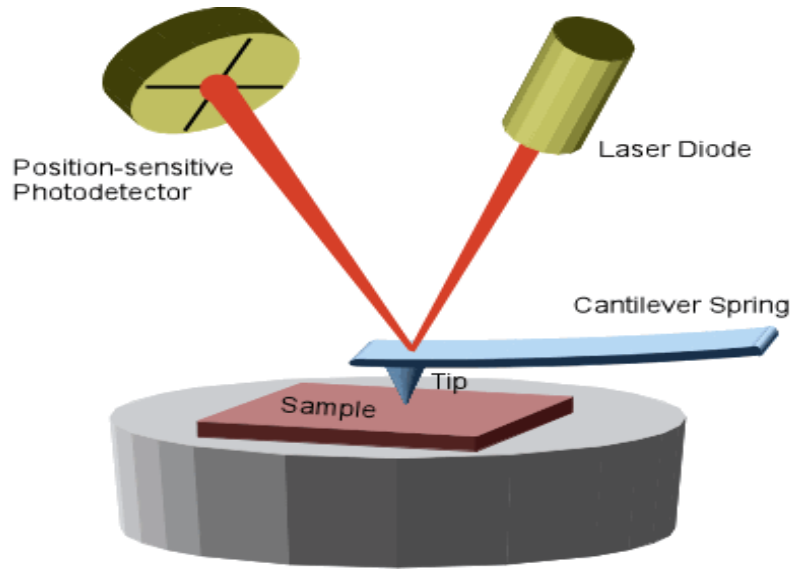
SPM’ lerin gelişmesiyle birlikte, atomik düzeylerde büyütme ve çözünürlük imkanı doğmuştur. SPM ölçüm teknikleri arasında; Taramalı (*Scanning*) Tünelleme Mikroskopisi (STM), Atomik Kuvvet (*Force*) Mikroskopisi (AFM), Manyetik Kuvvet (*Force*) Mikroskopisi (MFM) ve Yanal Kuvvet (*Lateral Force*) Mikroskopisi (LFM) bulunmaktadır.

AFM yüzey topografisini angstrom mertebesinde bir kaç yüz mikrona kadar ölçebilen bir metottur. Çok hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nanonewton hassasiyetinde ölçülebilir. Bu sistem, büyük bir doğrulukla atomik ve nanometrik ölçekte

ölçülen yüzeyin özelliklerini haritalamak için numune yüzeyine göre araştırma ucunun uzaysal pozisyonunu kontrol etme yeteneği sağlayan piezo-elektrik güç çeviricilerinin kullanımını temel alır.

2.19.1 AFM Çalışma Prensibi

AFM cihazı numune yüzeyini taramak için kullanılan sivri uçlu bir iğnenin atomlar arası kuvvetleri ölçmesi esasına göre çalışır. Sivri iğneler çok küçük silikon yaylar üzerine mikrofabrikasyon teknolojisiyle yerleştirilmiştir. AFM iğne örnek üzerinde hareket ederken iğne-örnek arasındaki itme ve çekme kuvvetlerini ölçer. Lazer kaynağından gelip kantileverden yansıyan ışın pozisyona duyarlı fotodetektöre gelir. Yüzey kuvvetleri nedeniyle bükülen iğnenin konumu fotodetektöre yansıyan lazer ışımına göre belirlenir. Kantileverin yükseklik bilgisi bilgisayara gönderilip x ve y pozisyonuna karşı kaydedilir (Şekil 2.37). STM'de olduğu gibi 3 boyutlu veri kullanılarak topografik grafik görünüm elde edilir.



Şekil 2.37 Kantilever – numune etkileşimi

AFM yüzey topografisini angstrom mertebesinde bir kaç yüz mikrona kadar ölçebilen bir metottur. Çok hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nN ya da pN hassasiyetinde ölçülebilir.

Bir geri besleme devresi iğneyle yüzey arasındaki kuvveti sabit tutar; iğne yüzeyde taranırken ölçülen iğne hareketi, bize yüzeyin fotoğrafını atomik çözünürlüğe kadar verebilir.

Standart bir AFM 3 kısımdan oluşur:

1. Mekanik
2. Elektronik
3. Yazılım

2.19.2 AFM Cihazının Bileşenleri

2.19.2.1 Optik Sistem

Tarayıcı ucun bir bölümü olan kaldıraç üzerinden yansıyan lazer ışınını dedekte eden optik sistem 0,1' den küçük sapmaları ölçebilecek hassasiyettedir. Bu sistemle tarayıcı ucun dikey hareketleri 0,05 nm hassasiyetle ölçülebilmektedir.

Optik sistemin başlıca parçaları:

- 1) Işık kaynağı (lazer),
- 2) Pozisyon duyarlı fotodedektör ve
- 3) Optik izleme sistemidir.

Optik izleme sistemi ise;

- 1) Odaklama merceği,
- 2) İki adet ayna ve
- 3) Fotodiyot merceğinden oluşur.

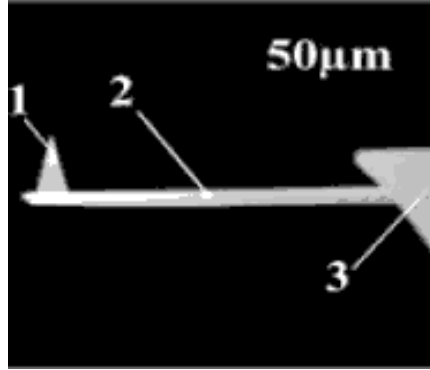
2.19.2.2 Algılayıcı Uç

Algılayıcı uç, taramalı uç tekniklerinde bir kuvvet algılayıcısı olarak kullanılır.

Tarayıcı ucun bölümleri şöyledir;

- 1) Esneyebilen bir kaldıraç (kantilever)
- 2) İğne (tip)
- 3) Çip

Kullanılan tarayıcı uçlar esasen silikon veya silikon nitritten yapılırlar. Boyutları 100-500 μm uzunluğunda, 0,5-5 μm kalınlığındadır. Kaldıraç yay sabiti 0.001 ve 100 N/m arasında değişir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 Kantilever

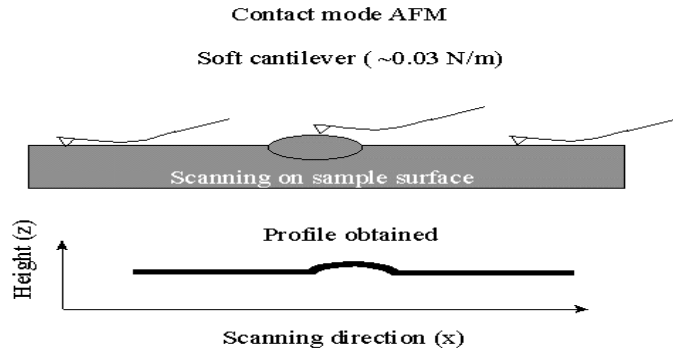
2.19.2.3 Tarayıcı Sistem

Tarayıcı sistemde bir piezo seramik tarama tüpü bulunmaktadır. Bunun dizaynı farklı şekillerde olabilir. Örneğin; örnek sabit iken tarayıcı uç hareketli olabilir veya tarayıcı uç sabit iken örnek hareketli olabilir. X, Y ve Z yönlerinde angstrom çözünürlükte hareket edebilir.

2.19.3 AFM Çalıştırma Yöntemleri

2.19.3.1 Değme Modu

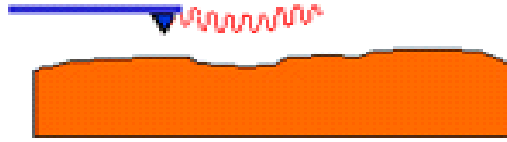
Değme modu geliştirilen ilk yöntemdir. Bu modda kantilever' in ucundaki iğneyle yüzey arasında hafif bir fiziksel dokunma vardır. İyonik itme başrol oynamaktadır. Oda koşullarında kantilever ve yüzeyin temasında örnek yüzeyi nitrojen ve su buharının ince bir tabakasıyla kaplıdır. Bu yüzey gerilimi yüzünden örnek üzerinde ekstra bir güç oluşturmaktadır. Sıvı içinde alınan örneklerde bu olmamakta birlikte sürtünme hatası ortaya çıkmaktadır (Şekil.2.39).



Şekil 2.39 Değme Modu

2.19.3.2 Ayrık Mod

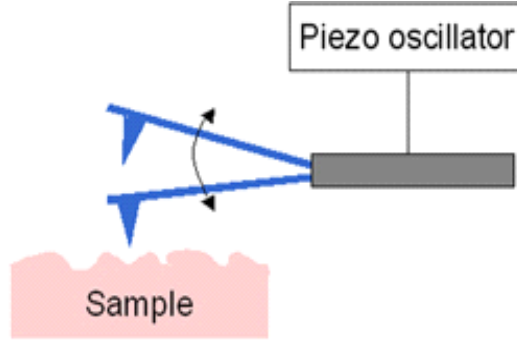
AFM atomik kuvvetlerinin yardımıyla kantileverin eğilmesinden örneğe dokunmadan topografik görüntüyü oluşturur (Şekil 2.40). Bunun için iğne örnekten 50-150 Angstrom uzakta tutulur. Bu uzaklıkta prob ve örnek arasında Wan der Waals kuvvetleri etkin olmaya başlayacaktır. Bu kuvvetler göreceli olarak zayıf olduğu için iğne saniyede 100000 defa titreşerek bu etkileşimin saptanmasını kolaylaştırır. Bu yöntemin en büyük avantajı iğnenin hasar görmemesi ve yumuşak materyallerin daha doğru ölçülmesidir.



Şekil 2.40 Ayrık Mod

2.19.3.3 Yarideğme Modu

Kantilever kendi rezonans frekansında osilasyon yapar. Bu osilasyon fotodetektör tarafından ölçülür. Örneğe yaklaştığı zaman yüzeyle etkileşim yüzünden enerji kaybederek probun osilasyon şiddeti azalır. Geridöngü mekanizması bu şiddeti sabit tutmak için yüzeyin üzerindeki probun yüksekliğini değiştirir (Şekil 2.41). Buradan bulunabilecek değişim bize etkileşim miktarı hakkında bilgi verecektir.



Şekil 2.41 Yarideğme Modu

2.19.4 AFM' nin Avantajları ve Dezavantajları

Atomik Kuvvet Mikroskopunun Taramalı Tünel Mikroskopuna göre bazı avantajları ve dezavantajları vardır.

Avantajları;

Atomik seviyedeki kuvvetleri (nN) ölçebilir,

Örnek iletken olmak zorunda değil,

Hava ve sıvı içinde çalışabilir,

10 pm çözünürlükte çalışır.

Dezavantajları;

Daha yavaş görüntü alınır.

Çözünürlüğü daha düşüktür.

Z yönünde hassasiyeti daha düşüktür.

Ucun numune yüzeyi ile sabit temas halinde olması nedeniyle uca aşağı doğru uygulanan kuvvetin yeteri kadar zayıf olamaması durumunda yüzeyin hasar görmesi ve bunun sonucunda görüntünün bozulmasıdır. Bu problem özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde önemlidir.

2.19.5 AFM Kullanım Alanları

Çeşitli kullanım alanları olan AFM' nin en çok kullanıldığı yerler, kimya, fizik, biyoloji,

elektronik, biyomedikal, otomotiv, uzay-havacılık, ilaç sanayi, telekominikasyon, malzeme bilimleridir.

Yüzey etkileşim özellikleri olan aşınma, yapışma, temizleme, çürüme, kapiler davranış, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama, cilalama gibi işlemlerin materyal üzerindeki sonuçları ve elektriksel yük, manyetik hidrofilik özellikler ve nanomekanik özellikler incelenebilmektedir.

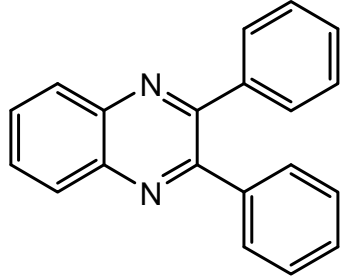
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kimyasal Maddeler:

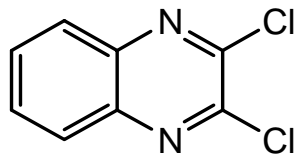
Stiren (% 99, Aldrich) % 5 NaOH' in sudaki çözeltisi ile yıkandı ve CaCl₂ ile kurutuldu. Kullanılmadan önce vakum altında CaH₂ üzerinden distillendi. Tetrahydrofuran (THF, % 99,8, J.T. Baker) benzofenon-Na üzerinden distilasyon üzerinden kurutuldu. *N, N, N', N'', N'''*-Pentametildietilentriamin (PMDETA, Aldrich) kullanılmadan önce NaOH üzerinden vakum altında distillendi. CuBr (% 98, Aldrich), Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA), Epoksidiakrilat (P-3016), Trimetilol propantriakrilat (TMPTA), Tiyosalisilik asit (% 98, Aldrich), *N*-metildietiletanolamin (MDEA; % 99, Aldrich), dimethylformamit (DMF, % 99+, Aldrich), herhangi bir saflaştırma işlem uygulanmadan kullanıldı. Nanoparçacık olarak kullanılan SiO₂, Merck ve TiO₂ Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan 2,3 difenil kinoksalin (DPQ) ve 2,3 diklor kinoksalin (DCIQ) Aldrich firmasından temin edildi, Tiyokzantonlanmış polistiren (PSt-TX) literatüre göre sentezlendi.

❖ *Fotobaşlatıcı olarak;*

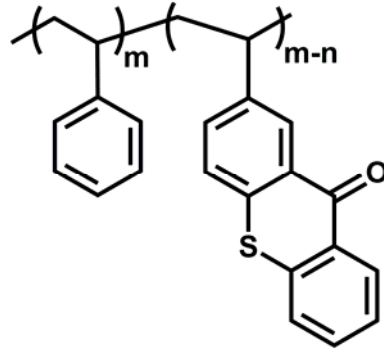
- 2,3 difenil kinoksalin (DPQ)



- 2,3 diklor kinoksalin (DCIQ)



- PSt-TX



3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Absorbsiyon spektrumları Varian Cary 50 Conic spektrofotometresi, Infrared ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapılmıştır. Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için polistiren standartları kullanılmıştır. Mika plaka üzerine SCS Model-6708 spin coater ile kaplanan formülasyonlar Primarc Mini UV Kür cihazı kullanılarak kürleştirildi. Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

3.3 Atom Transfer Radikal Polimerizasyon İşlemi

Stiren, PMDETA, CuBr ve başlatıcılar özel vakum tüpüne (Schlenk tube) sırasıyla konarak üç kez vakum uygulandı. Tüp önceden hazırlanmış 90°C sıcaklıktaki yağ banyosuna yerleştirildi. Belirtilen sürenin sonunda tüp soğutularak karışım THF ile seyreltildi ve metal tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla nötral alimüna kolondan geçirildi. THF' in fazlası döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.

Polimer çözeltisi aşırı miktardaki metanolde çöktürüldükten sonra süzüldü. Katı polimer vakum etüvünde kurutularak tartıldı.

3.4 Gerçek Zamanlı FTIR Spektroskopisi Metoduyla Çok Fonksiyonlu Akrilatların Fotopolimerizasyonun İncelenmesi

PSt-TX, DPQ, DCIQ' nun EA+TPGDA ve TMPTA ile birlikte hazırlanan formülasyonları Çizelge 3.1-3.4' de verildi. Fotobaşlatıcı, yardımcı başlatıcı ve çok fonksiyonlu monomerlerden oluşan formülasyonlar KBr pelletler üzerine kaplandıktan sonra esnek fiber optik kablo aracılığıyla FTIR kabininde farklı sürelerde aydınlatıldı. 810 cm⁻¹' deki akrilat -C=C- bükülme bağlarının harcanması zamana bağlı olarak izlendi ve monomerin polimere dönüşüm yüzdesi Eşitlik 3.1' e göre hesaplandı.

$$\alpha = (A_0 - A_t) / A_0 \quad (3.1)$$

$A_0 = t=0$ (Başlangıç) anındaki absorbans değeri

$A_t = t$ anındaki absorbans değeri

Çizelge 3.1 PSt-TX Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	MDEA	Akrilat Sistemi	
		P3038 (%80 EA + %20 TPGDA)	Nanoparçacık
PSt-TX	%1	%98.9	-
	%1	%95,9	% 3 SiO ₂
	%1	%95,9	%3 TiO ₂
	%1	%95,9	% 3 ZnO
	%1	%93,9	%5 TiO ₂
	%1	%93,9	%5 ZnO

Çizelge 3.2 PSt-TX Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	MDEA	Akrilat TMPTA	Nanoparçacık
PSt-TX	%1	%98,9	-
	%1	%95,9	% 3 SiO ₂
	%1	%95,9	%3 TiO ₂
	%1	%95,9	% 3 ZnO
	%1	%93,9	%5 TiO ₂
	%1	%93,9	%5 ZnO

Çizelge 3.3 DPQ Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	MDEA	Akrilat TMPTA	Nanoparçacık
DPQ	%1	%98,9	-
	%1	%95,9	% 3 SiO ₂
	%1	%95,9	% 3 TiO ₂

Çizelge 3.4 DCIQ Formülasyon Listesi

Başlatıcı (% 0.1) (w/w)	MDEA	Akrilat TMPTA	Nanoparçacık
DCIQ	%1	%98,9	-
	%1	%95,9	% 3 SiO ₂
	%1	%95,9	% 3 TiO ₂

3.5 Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

TMPTA ve P3038 (EA-TPGDA) fotobaşlatılmış polimerizasyonu, orta basınçlı civa ark lambalı TA-DSCQ100 ekipmanı ile yapıldı. Bu ünite çoğunlukla 220 – 400 nm aralığındaki radyasyonu yayımlamaktadır ve geniş bir UV aralığına sahiptir. UV radyometre ile ölçülmüş ışık yoğunluğu 50 mW cm^{-2} dir ve azot atmosferi altında (azot akışı 50 mL/dk.) örnekler oda sıcaklığında 4 dk. aydınlatıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi ve elde edilen veriler ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen deney sonuçlarına göre fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslandı.

3.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu

PSt-TX, DPQ, DCIQ' nun EA+TPGDA ve TMPTA ile birlikte hazırlanan formülasyonları Çizelge 3.1-3.4' de verildi Formülasyonlar, yüzeyleri atomik düzeyde düz olan mika plakalar üzerine damlatıldı ve hazırlanan mika plakaları, spin coater cihazı ile 3500 rpm hızda döndürülerek yüzeyin tamamının formülasyon ile kaplanması sağlandı. Daha sonra kaplamalar Primarc Mini UV Kür cihazı kullanılarak kürleştirildi.

Elde edilen kürleşmiş kaplamaların yüzey özelliklerini incelemek amacıyla ise, dinamik (yarı değme) modu kullanılarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla ölçümler alındı ve yüzeylerin homojenliği ve nanoparçacık ilavesinin yüzey özelliklerinde yaptığı değişimler incelendi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 II. Tip Polimerik Bir Fotobaşlatıcı Olarak Yan Zincirleri Tiyokzantona Dönüştürülmüş Polistirenin (PSt-TX) Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özellikleri

Bu çalışmada, ilk olarak ATRP metodu kullanılarak düşük molekül ağırlıklı ve düşük heterojenlik indisine sahip olan polistiren sentezi gerçekleştirildi ve yan zincirlerdeki fenil grupları tiyokzantonlama işlemi ile tiyokzanton gruplarına dönüştürüldü, polistiren esaslı makrofotobaşlatıcı sentezi gerçekleştirildi.

4.1.1 Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-Br)

3 mL (26,2 mmol) stiren, 0,045 g (0,26 mmol) PMDETA, 0,037 g (0,26 mmol) CuBr ve 0,051 g (0,26 mmol) etil-2-bromo- isobutirat özel vakum tüpüne (Schlenk tüp) sırasıyla konarak üç kez vakum uygulandı. Tüp önceden hazırlanmış 110 °C deki yağ banyosuna yerleştirildi ve 18 dakika sonunda tüp soğutularak karışım THF ile seyreltildi. Metal tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla nötral alümin kolondan geçirildi. THF'in fazlası döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Polimer çözeltisi metanolde çöktürüldükten sonra süzüldü ve vakum etüvünde kurutularak tartıldı.

Verim: % 23, $M_n(\text{GPC})=2500 \text{ g mol}^{-1}$.

Çizelge 4.1. Stiren monomerinin etil-2-bromo-izobütirat başlatıcısı varlığında 110°C' de Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.

Örnek	Süre (dk)	Dönüşüm (%)	M_n (g mol^{-1})	M_w/M_n
PSt-Br	19	23	2500	1,08

^a[M]₀:[I]₀[CuBr]:[PMDETA] = 100:1:1:1

Elde edilen polistirenin istenilen molekül ağırlığında sentezlenmesi için polimerizasyon 19 dakika boyunca 110 °C sıcaklıkta 700 rpm' de karıştırıldı. GPC sonuçlarına göre molekül ağırlığı ve dağılım değerlerinin literatür sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu görüldü [Matyjaszewski, 1996].

4.1.2 II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX)

Modifiye edilmiş sentez metodu (Temel vd., 2006): Tiyosalisilik asit 0,122 g (0,79 mmol) 100 mL'lik balona konulduktan sonra 0,5 mL konsantre sülfürik asit yavaş yavaş eklenerek karıştırıldı. PSt-Br 0,2 g (0,1 mmol), 10 mL dikloroetan içerisinde çözüldükten sonra balondaki asit karışımına eklendi. Reaksiyon 70 °C sabit sıcaklıkta 3 saat sabit tutulduktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi ve soğuk metanol içerisinde çöktürüldükten sonra süzüldü. Elde edilen polimer vakum etüvünde kurutularak tartıldı (Şekil 4.1).

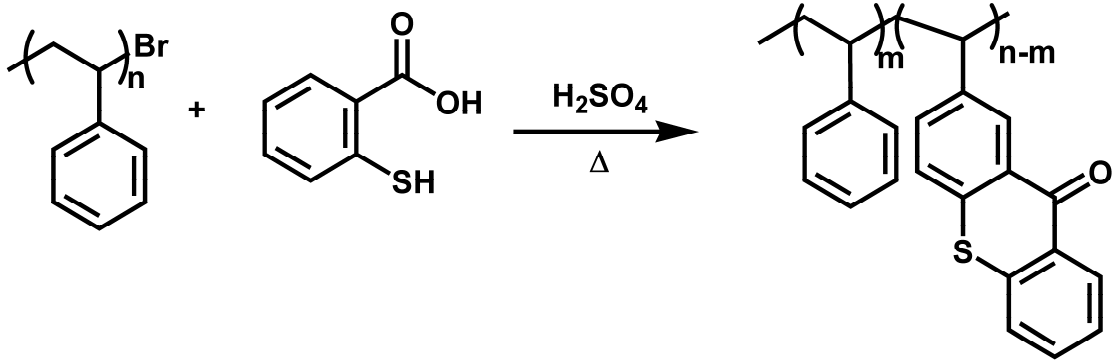
$$Mn_{(\text{Elementel Analiz})}=3100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Elemental Analiz: Teorik: C, % 80,64; H, % 5,40; S, % 9,32. Bulunan: C, % 80,41; H, % 5,50; S, % 9,30.

FT-IR: ν 3020 (C-H: aromatik), 2982 (C-H: alifatik), 1683 (C=O: keton), 1594 (C=C: aromatik) cm^{-1} .

UV (DMF): $\epsilon_{393}=3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

TX bağlanma miktarı (Elemental Analiz): 25 / 10 (Stiren / TX).



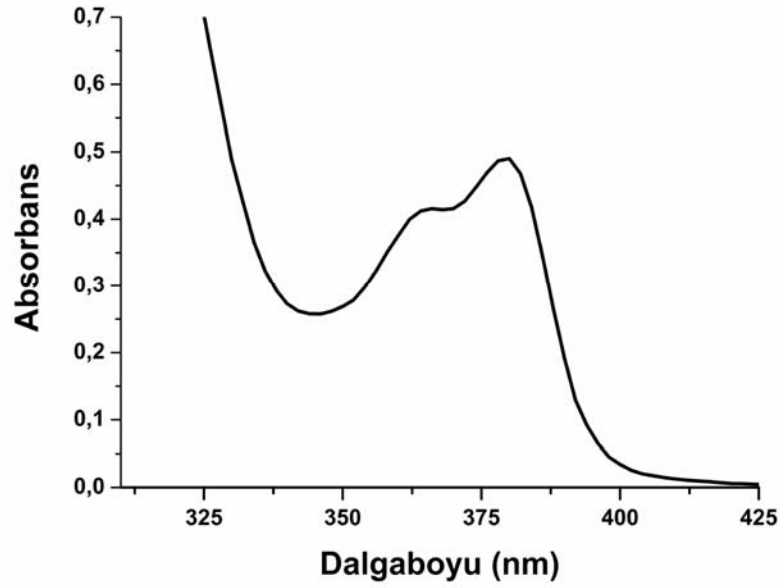
Şekil 4.1 II. tip polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX'in sentezi.

Polistiren makrofotobaşlatıcısının (PSt-TX) elementel analiz sonuçları, polistirende bulunan 25 adet fenil halkasının 10 tanesinin tiyokzantonlama sonucunda tiyokzantona (TX) dönüştüğünü gösterdi ve bu sonuçlara göre PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısının molekül ağırlığı 3100 g mol^{-1} olarak hesaplandı.

4.1.3 PSt-TX Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.3.1 PSt-TX' in Absorpsiyon Özellikleri

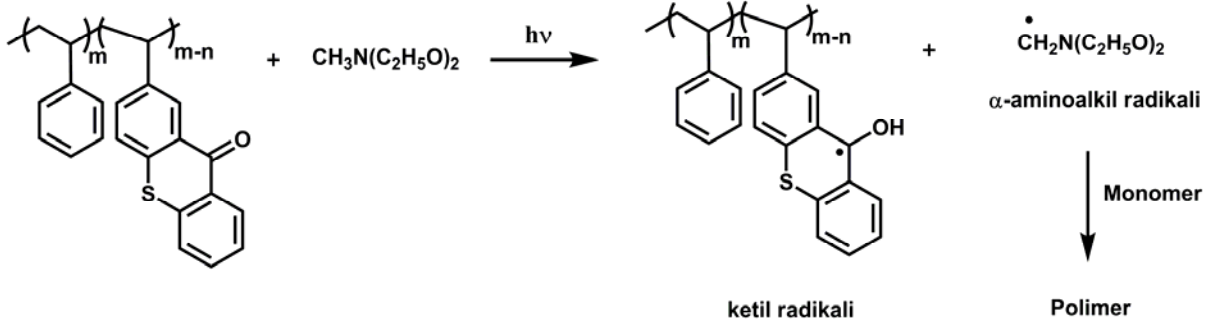
Sentezlenen yeni polimerik fotobaşlatıcının (PSt-TX) absorpsiyon spektrumu, 1×10^{-4} M konsantrasyonda DMF içinde alındı ve Şekil 4.2' de gösterildi. Tiyokzanton molekülüne benzer bir spektruma sahip olan PSt-TX' in maksimum dalga boyu 380 nm' de ve molar absorptivite katsayısı $\epsilon_{380} = 3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.2 PSt-TX' in DMF içindeki $[1,5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ ' lik çözeltisinin absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{380} = 3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

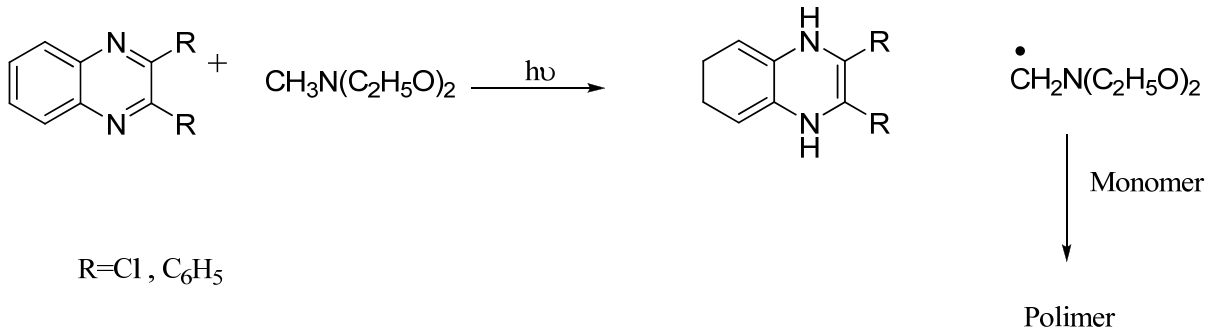
4.1.3.2 PSt-TX' in Fotobaşlatma Mekanizması

Sentezlenen PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısı önceden elde edilen deney sonuçlarına göre II tip fotobaşlatıcı davranışı sergilediği bilinmektedir. (Temel vd., 2006) MDEA, oksijenin olumsuz etkisini gidererek ve sinerjist davranışı göstererek polimerizasyonda başlatıcı radikal olan α -amino alkol radikalinin oluşumuna yol açarak, monomerin polimere dönüşüm verimini arttırdığı görüldü. Mekanizma şekil 4.3' te verildi.



Şekil 4.3 PSt-TX' in MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.

Benzer olarak, kinoksalinlerin II Tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu bilinmektedir.

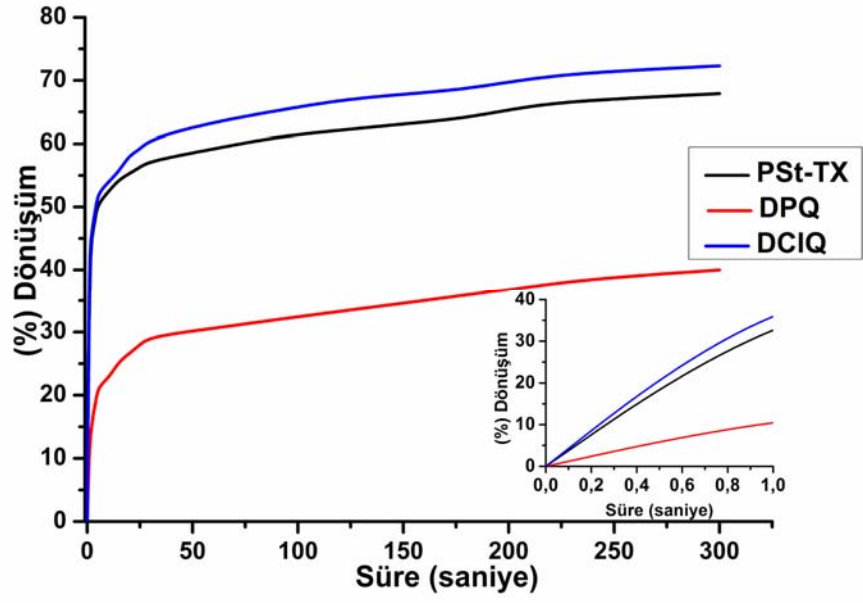


Şekil 4.4. Kinoksalinlerin MDEA varlığındaki polimerizasyon mekanizması.

4.2 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

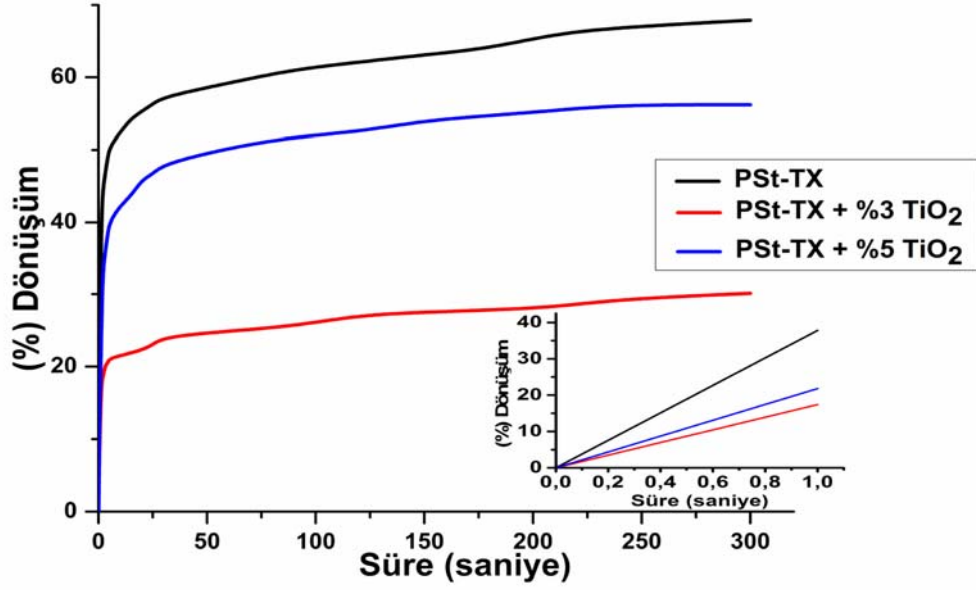
Nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz olarak hazırlanan formülasyonların, KBr pelletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatmadan sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alındı. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirildi.

Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi eşitlik (3.1)' e göre hesaplanmıştır. Aydınlatma süresi maksimum 300 saniye olarak belirlendi. II. tip fotobaşlatıcı olan PSt-TX, DPQ ve DCIQ içeren nanoparçacık içermeyen TMPTA ve MDEA ilave edilerek hazırlanan formülasyonlar 1 saniye aydınlatıldığında DCIQ içeren TMPTA' nın dönüşümünün % 42, 60 saniye aydınlatıldığında ise dönüşümünün %63 olduğu görüldü. PSt-TX içeren TMPTA' nın 1 saniye aydınlatıldığında dönüşümünün %38, 60 saniye aydınlatıldığında %60 ve DPQ içeren TMPTA' nın 1 saniye aydınlatıldığında dönüşümünün %12, 60 saniye aydınlatıldığında %30 olduğu ölçüldü (Şekil 4.5). Aydınlatma süresinin arttırılmasının dönüşüm yüzdesine pozitif bir katkı sağladığı görüldü.

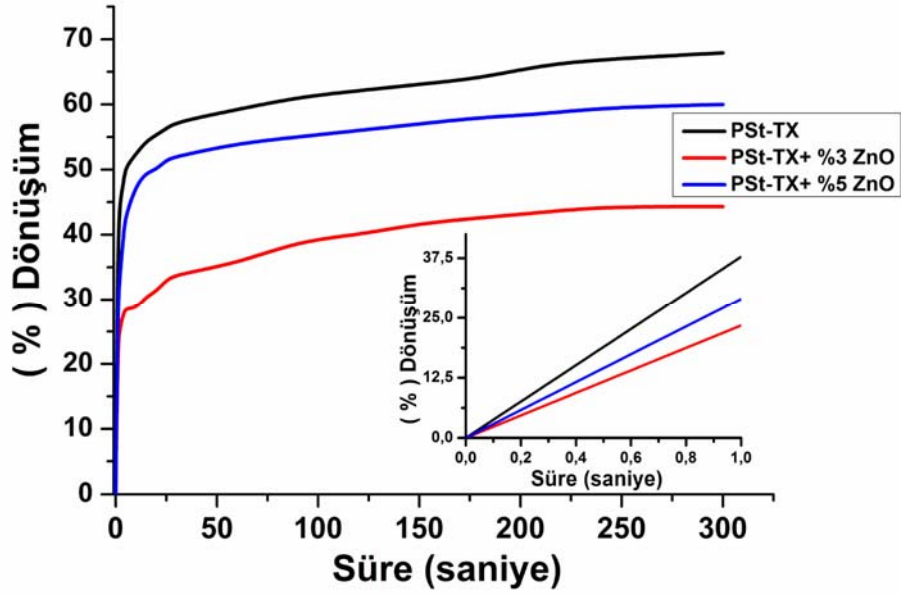


Şekil 4.5 PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

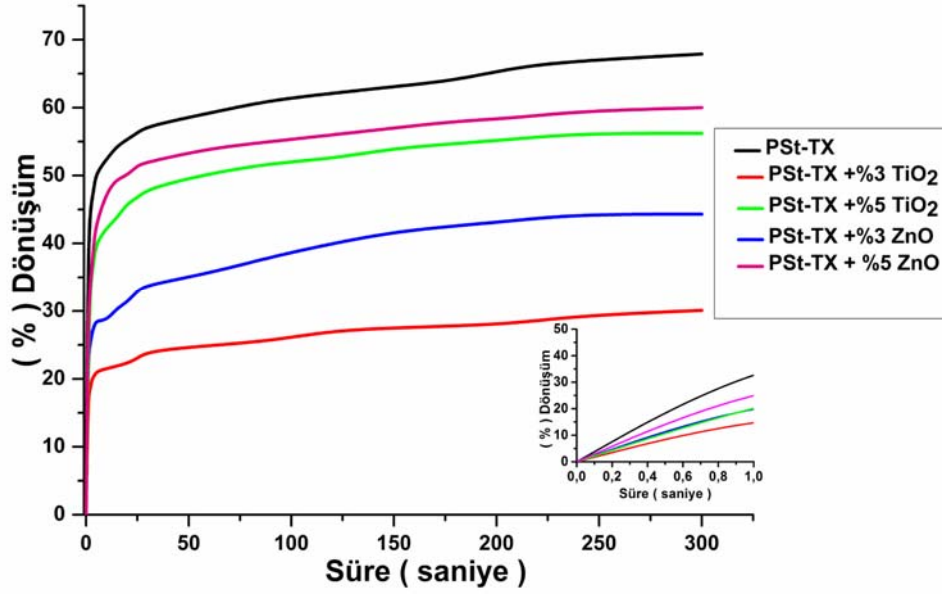
II. tip fotobaşlatıcı olan PSt-TX, DPQ ve DCIQ içeren formülasyonlarda TiO₂, SiO₂ ve ZnO nanoparçacık olarak farklı yüzdelerde ilave edildiğinde P3038 ve TMPTA içeren formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiği RT-FTIR ile incelenerek sonuçlar Şekil 4.6 - 4.14 de verildi.



Şekil 4.6 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO₂ ve %5 TiO₂ içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

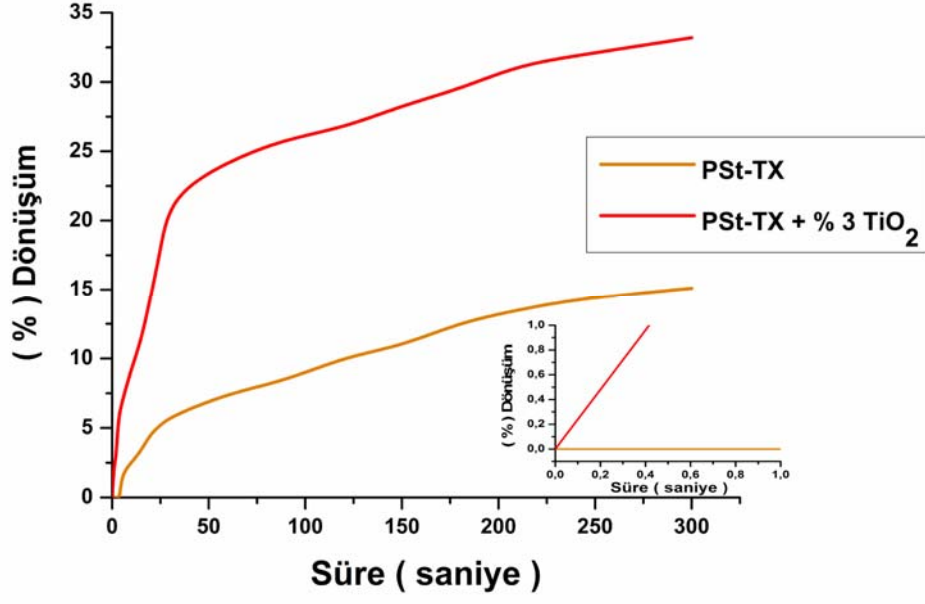


Şekil 4.7 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 ZnO ve %5 ZnO içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

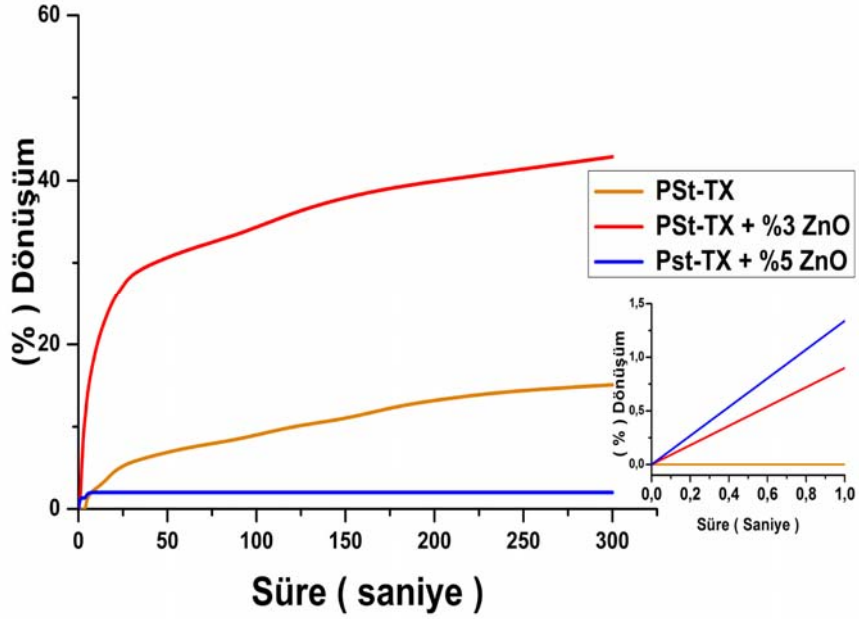


Şekil 4.8 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde TiO₂ ve ZnO içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

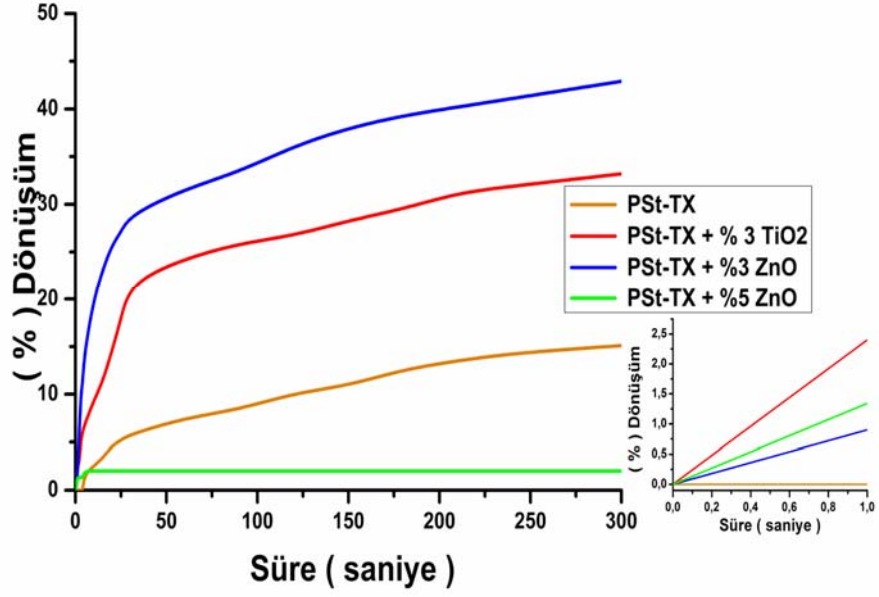
PSt-TX fotobaşlatıcısını içeren TMPTA formülasyonlarına ilave edilen % 3'lük TiO₂, SiO₂ ve ZnO nanoparçacıkları PSt-TX içeren formülasyonda monomerin polimere dönüşüm yüzdesini azalttığı, benzer olarak PSt-TX + TMPTA'dan oluşan formülasyonlara %5' lik TiO₂ ve % 5' lik ZnO ilavesi monomerin polimere dönüşümlerinde azalmaya devam ettiği görüldü. %3' lük SiO₂ ilavesinin dönüşüm yüzdesinde azalmaya neden olduğu görüldü (Şekil 4.8).



Şekil 4.9 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO₂ içeren P3038' in fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).



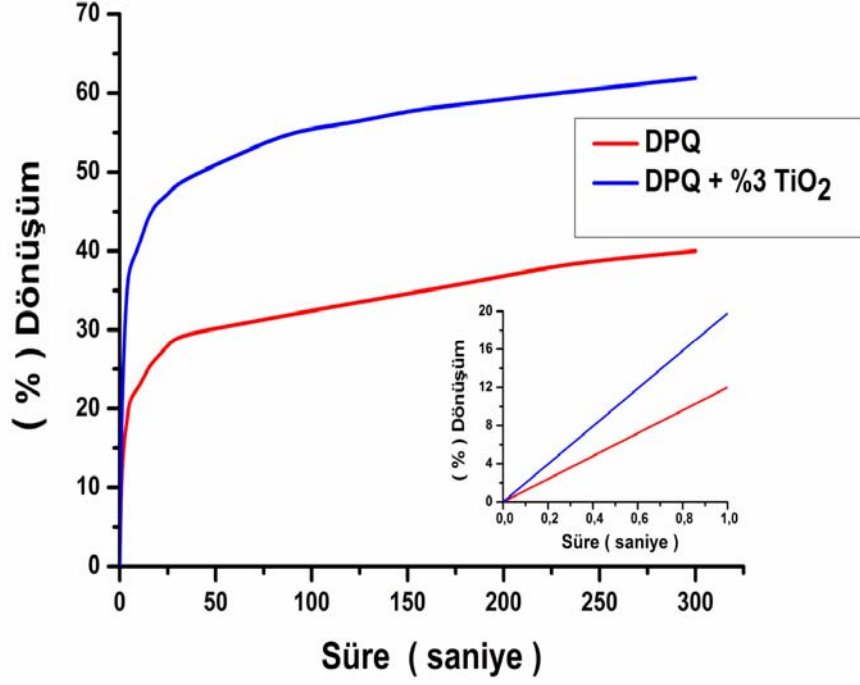
Şekil 4.10 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 ZnO ve %5 ZnO içeren P3038' in fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).



Şekil 4.11 PSt-TX [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3TiO₂, %3ZnO ve %5ZnO içeren P3038' in fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

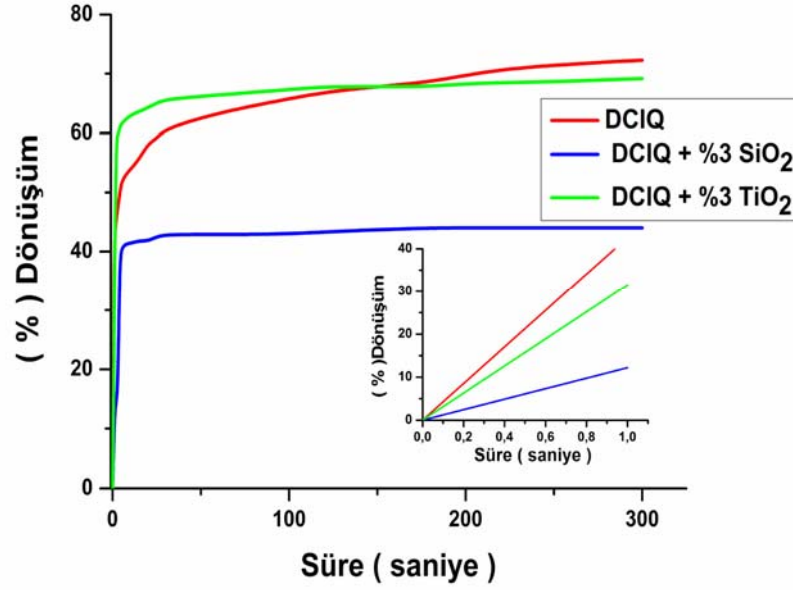
%3' lük TiO₂, %3'lük ZnO ve PSt-TX içeren P3038 monomerin dönüşüm yüzdesinin aydınlatma sonunda (300 s) TMPTA' ya benzer olarak arttığı görüldü (Şekil 4.9-4.10). Nanoparçacık konsantrasyonu %5' e çıkarıldığında dönüşüm yüzdelerinde azalma saptandı.

4.2.1 Kinoksalin Başlatıcıları Beraberinde Hazırlanan Formülasyonların Fotopolimerizasyonunun RT-FTIR ile İncelenmesi



Şekil 4.12 DPQ [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO₂ içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonunun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

MDEA varlığında DPQ fotobaşlatıcısını içeren TMPTA formülasyonunun dönüşüm yüzdesi 33 iken, %3' lük TiO₂ ilave edildiği formülasyonun dönüşüm yüzdesi 52 olarak bulundu (Şekil 4.12).

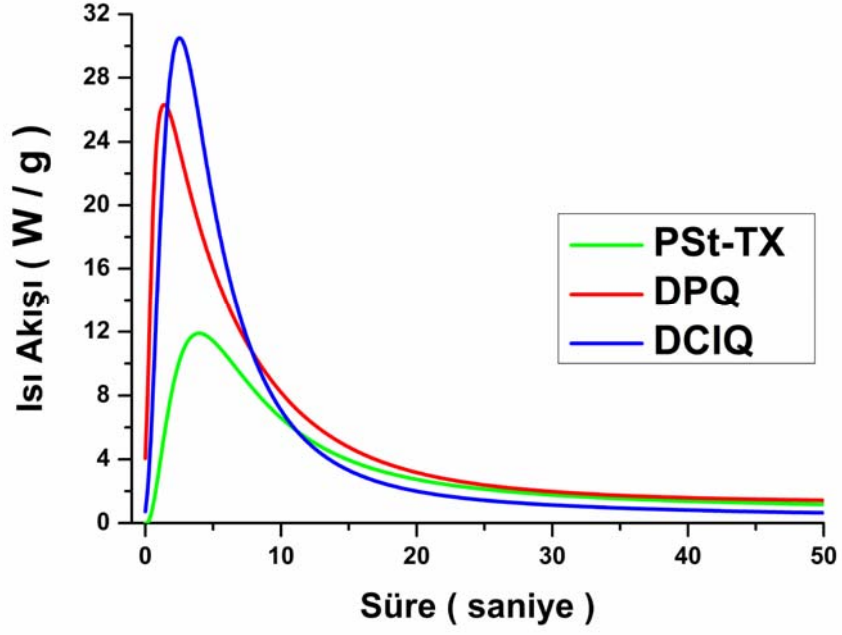


Şekil 4.13 DCIQ [%0.1], MDEA [%1] beraberinde %3 TiO₂ ve %3 SiO₂ içeren TMPTA' nın fotopolimerizasyonun 1s ve 300 s'lik aydınlatma sürelerinde RT-FTIR ile incelenmesi (I: 310 mW/cm²).

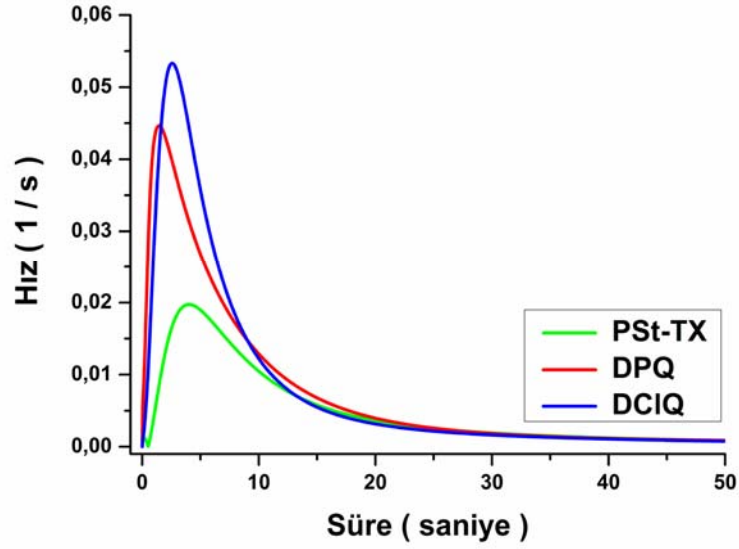
DCIQ+MDEA başlatıcısını içeren TMPTA formülasyonlarına ilave edilen % 3' lük SiO₂' nin formülasyonun dönüşüm yüzdesini düşürdüğü (Dön % 44), tersine %3' lük TiO₂ nanoparçacığının ilavesinin dönüşüm yüzdesini arttırdığı (Dön % 75) görüldü (Şekil 4.13).

4.3 Foto-DSC Ölçüm Sonuçları

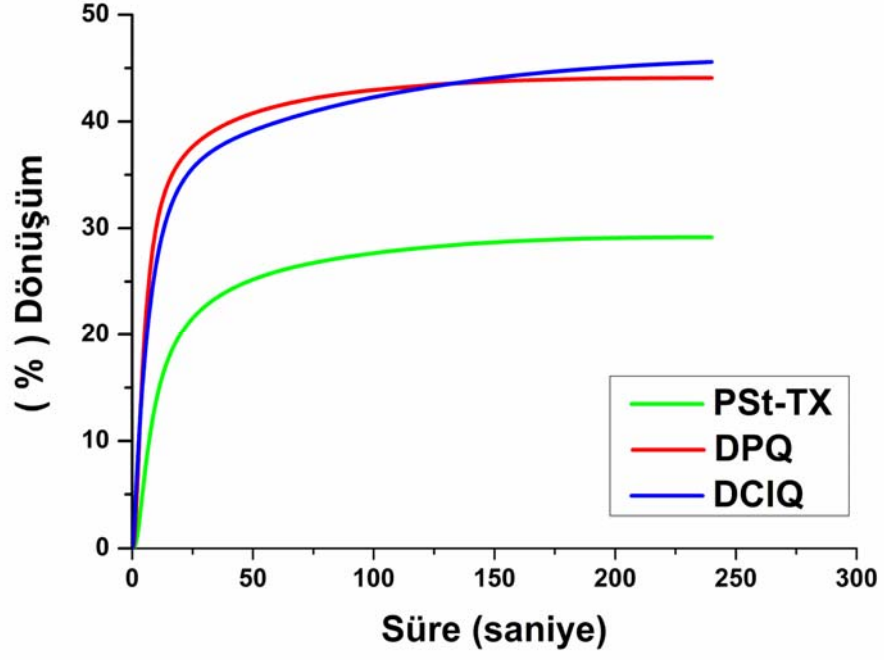
Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansının etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metotlardan biridir. TMPTA' ın PSt-TX, DPQ ve DCIQ fotobaşlatıcıları ile MDEA beraberinde nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz fotopolimerizasyon ile Foto-DSC gerçekleştirildi. Hazırlanan formülasyonlar alüminyum penler içerisine tartılarak (2mg +/- 0.1) 50mW/cm² ışık yoğunluğunda aydınlatıldı. Ölçümler 25 °C sabit sıcaklıkta ve inert atmosferde yapıldı (Azot akışı: 50 mL/dak). Elde edilen sonuçlardan polimerizasyon ısı akışları, reaksiyon hızları ve dönüşüm değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15- 4.23 arasında verilmiştir.



Şekil 4.14a PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).



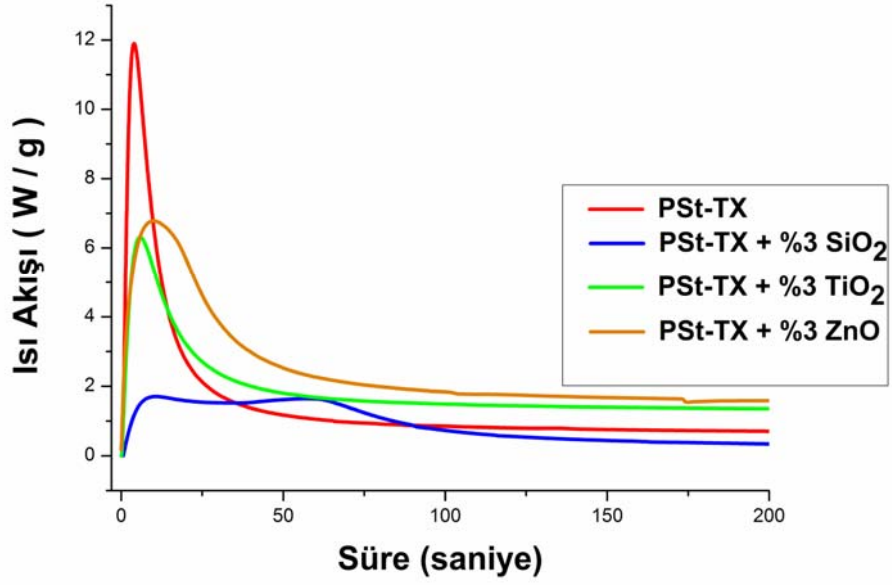
Şekil 4.14b PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).



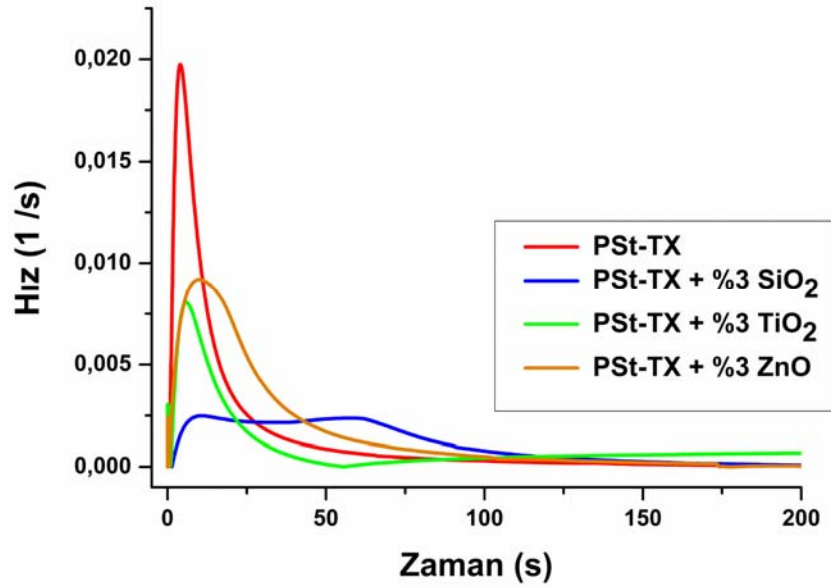
Şekil 4.14c PSt-TX [%0.1], DPQ [%0.1], ve DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm²).

Moleküler fotobaşlatıcılar DPQ ve DCIQ' nun PSt-TX' e göre daha etkin başlatıcı davranışı gösterdikleri Foto-DSC sonuçlarından görülmektedir (Şekil 4.14c).

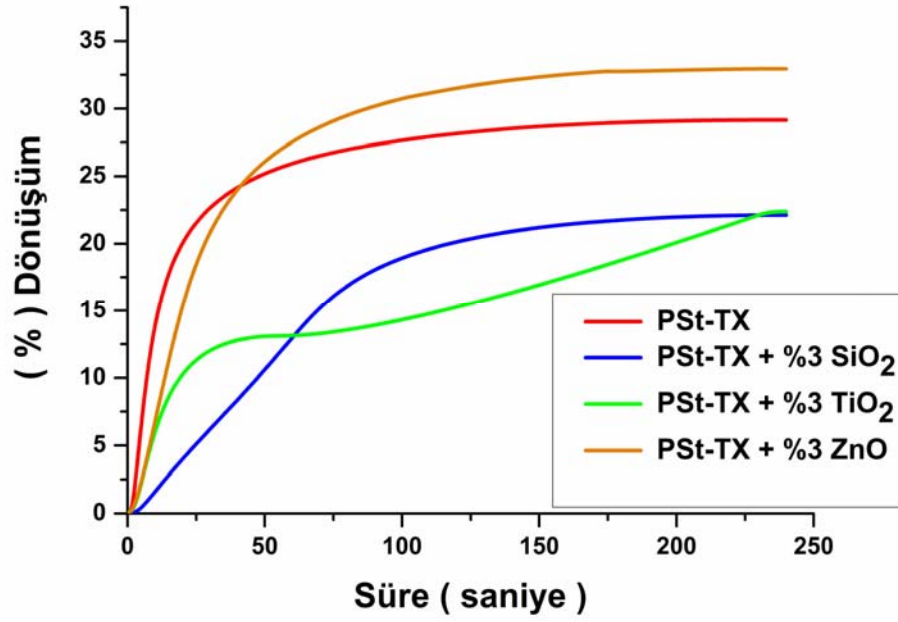
Etkinlik sırasının; DCIQ> DPQ>PSt-TX şeklinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂, %3 TiO₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).

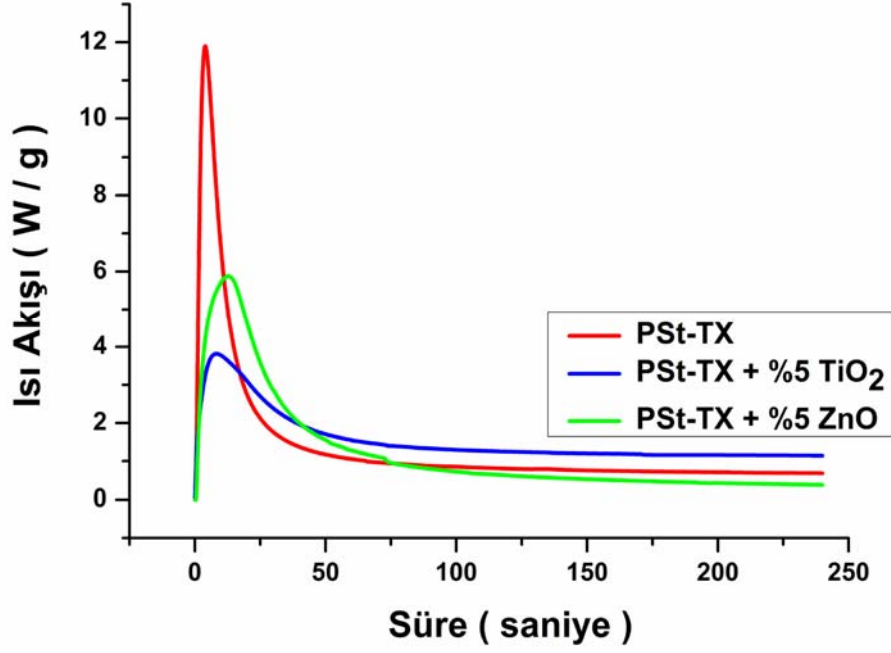


Şekil 4.15b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂, %3 TiO₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).

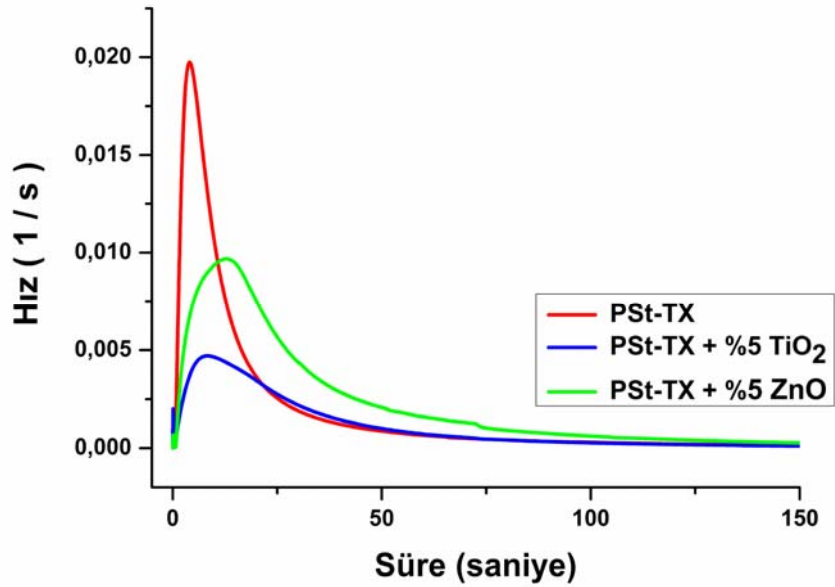


Şekil 4.15c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂, %3 TiO₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm²).

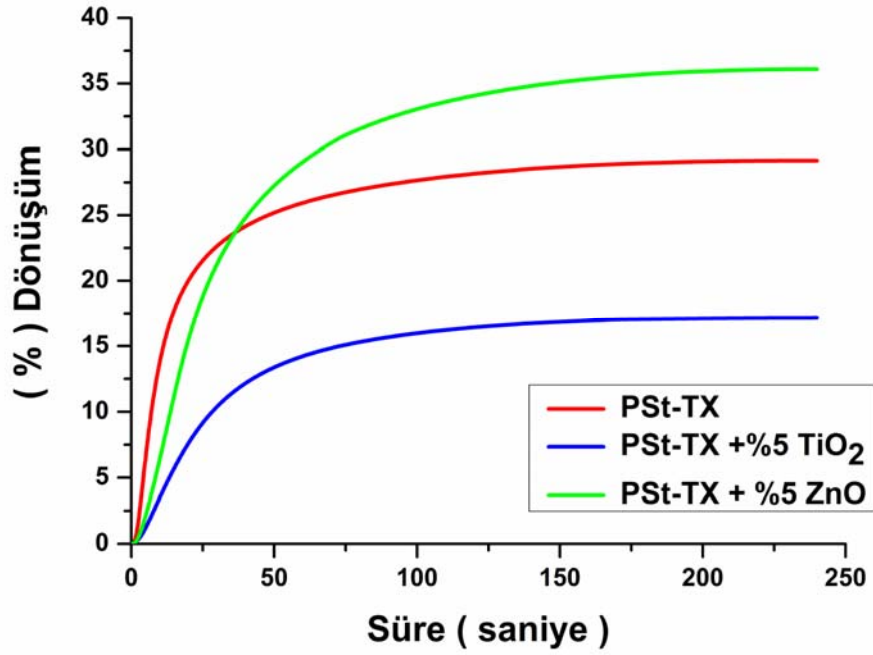
PSt-TX fotobaşlatıcısını ve MDEA' yı içeren TMPTA formülasyonlarına (dön % 26) ilave edilen % 3'lük TiO₂ (dön % 13) ve SiO₂ (dön % 16) nanoparçacıklarının dönüşüm yüzdesini azaltırken, %3' lük ZnO nanoparçacığı ilavesinin 60 saniye aydınlatmadan sonra dönüşüm yüzdesini arttırdığı (dön % 29) bulundu (Şekil 4.15c).



Şekil 4.16a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).



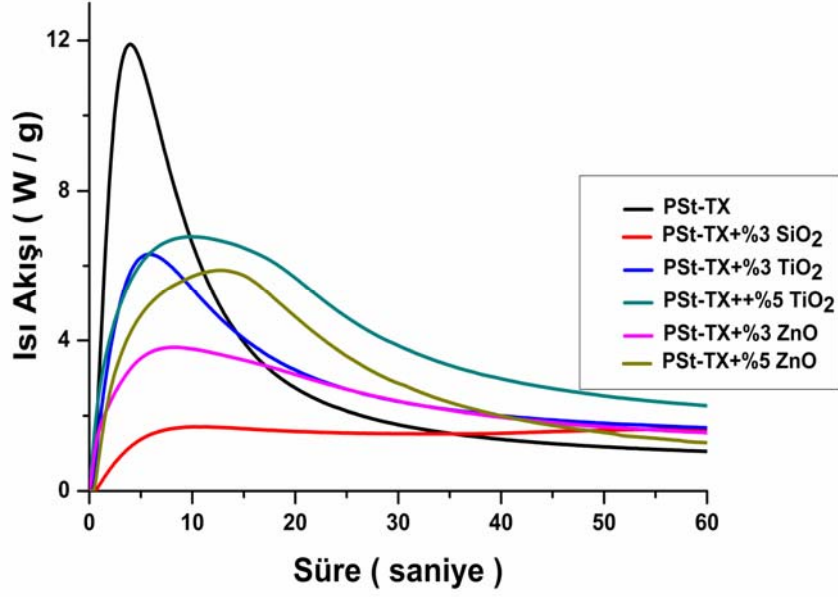
Şekil 4.16b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).



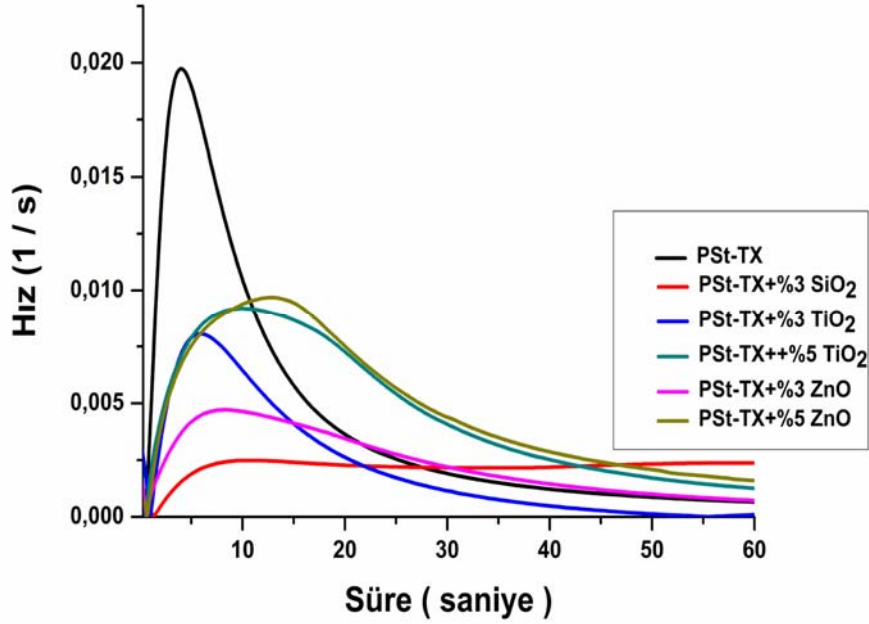
Şekil 4.16c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm²).

Fotobaşlatıcı olarak akrilat formülasyonlarına PSt-TX ilave edildiğinde nanoparçacık ilavesiz formülasyonun dönüşüm yüzdesi 29 olarak bulundu. % 5' lik ZnO ilavesinin dönüşüm yüzdesini arttırıcı etkisi saptandı ve dönüşüm yüzdesi 36 olarak hesaplandı. Katılan %5'lik TiO₂' nin bu etkiyi azalttığı saptandı ve dönüşüm yüzdesi 17 olarak hesaplandı (Şekil 4.16c).

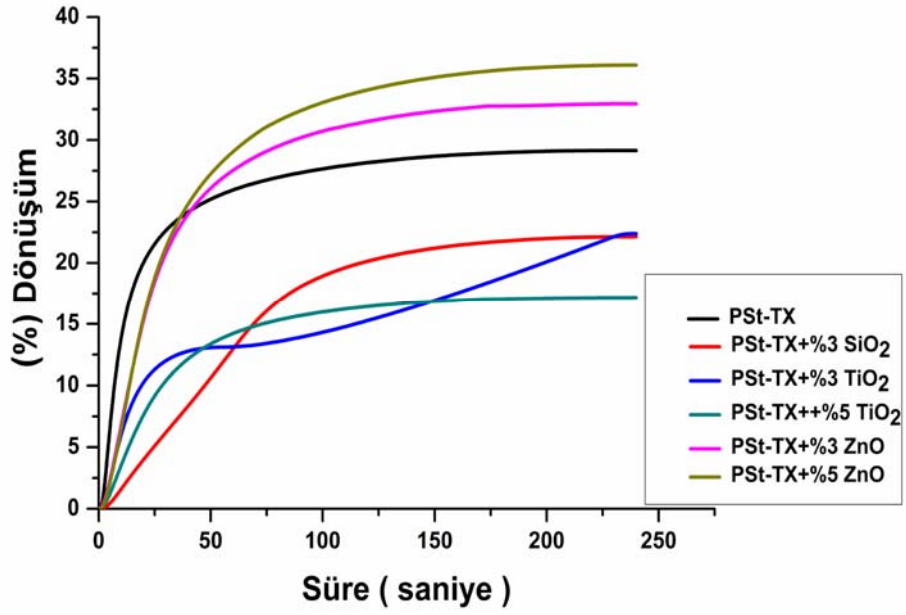
PSt-TX + MDEA içeren TMPTA formülasyonlarının nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz fotopolimerizasyonlarının Foto-DSC ile elde edilen sonuçları Şekil 17a-17b-17c' de verildi.



Şekil 4.17a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacık ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon Isı akışları (I: 50 mW/cm²).



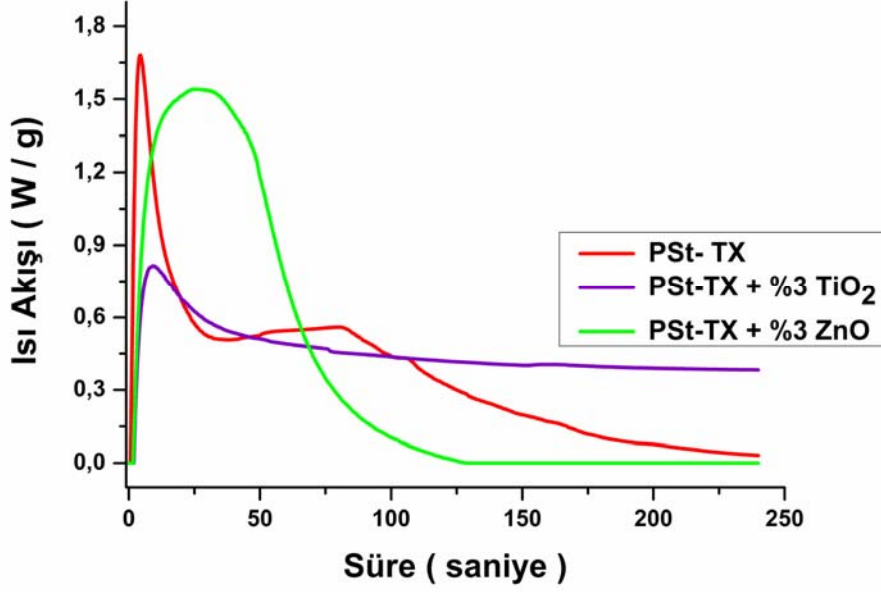
Şekil 4.17b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacık ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).



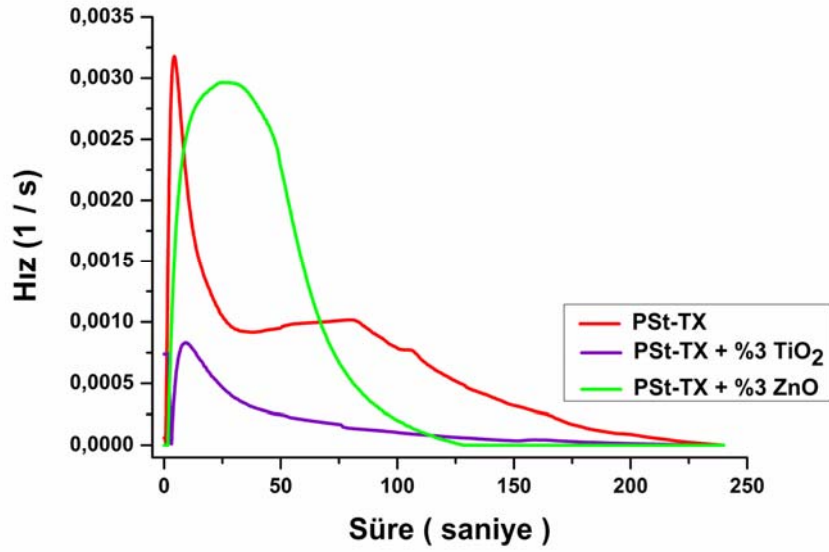
Şekil 4.17c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacık ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm²).

Şekil 4.17c'de de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm yüzdesi PSt-Tx + %5 ZnO formülasyonundur. %5 ZnO içeren TMPTA 'nın dönüşüm yüzdesi 36 olarak bulundu.

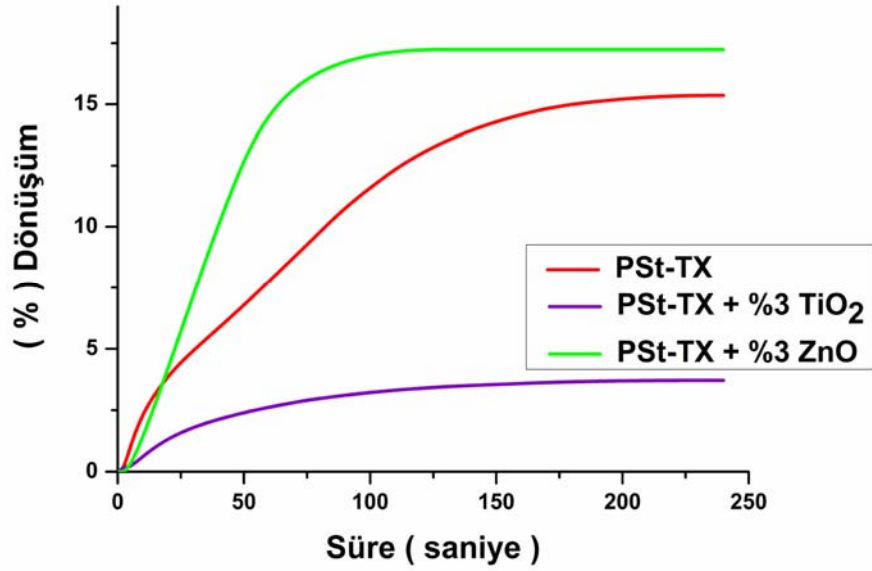
Üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA yerine Epoksidiakrilat (w/w %80) + TPGDA (w/w %20) 'nın fotopolimerizasyonu nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz olarak gerçekleştirildi (Şekil 18a-18b-18c).



Şekil 4.18a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 TiO₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).



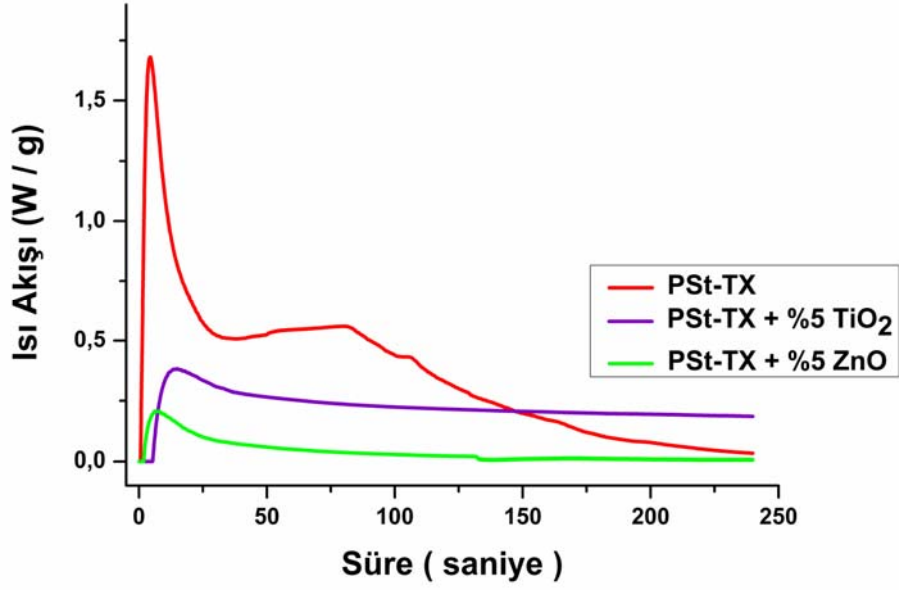
Şekil 4.18b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 TiO₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/ cm²).



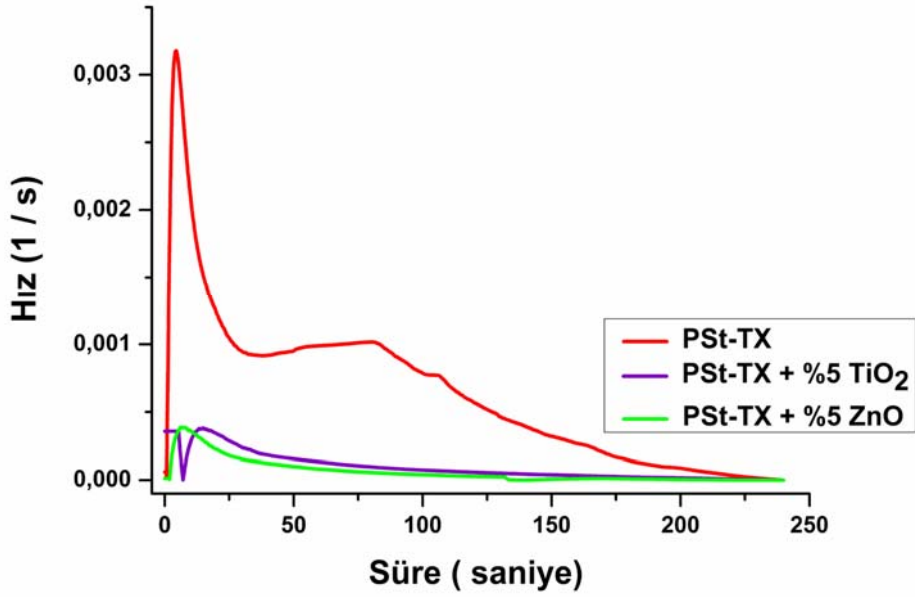
Şekil 4.18c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 TiO₂ ve %3 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/ cm²).

P3038 (EA-TPGDA) akrilat sistemine PSt-TX ilave edildiğinde nanoparçacık ilavesiz formülasyonun dönüşüm yüzdesi 15 olarak bulundu. % 3' lük ZnO ilavesinin dönüşüm yüzdesini arttırıcı etkisi saptandı ve dönüşüm yüzdesi 17 olarak hesaplandı. %5'lik TiO₂'nin ise dönüşüm yüzdesini azalttığı bulundu (Şekil 4.18c).

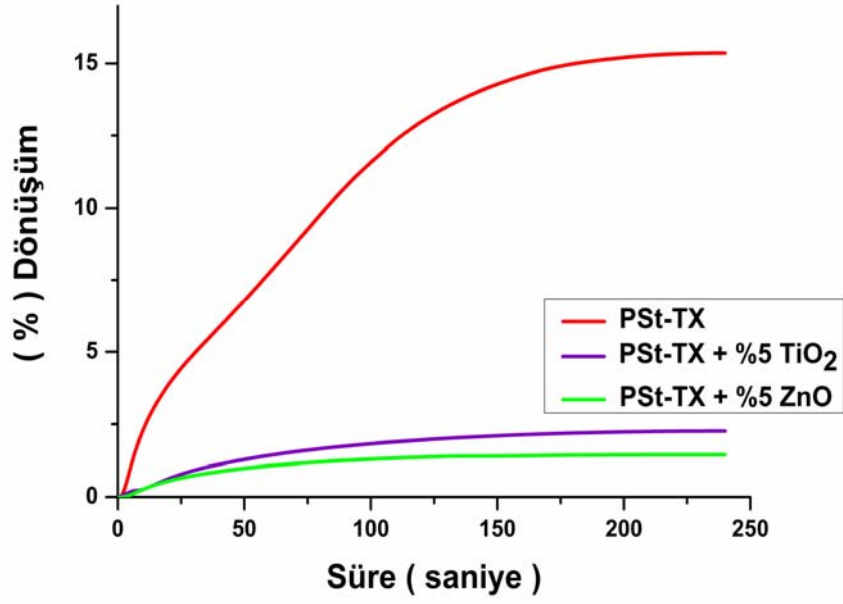
Nanoparçacık konsantrasyonu %3' den %5' e çıkarıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.19a-4.19b-4.19c' de verildi.



Şekil 4.19a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/ cm²).



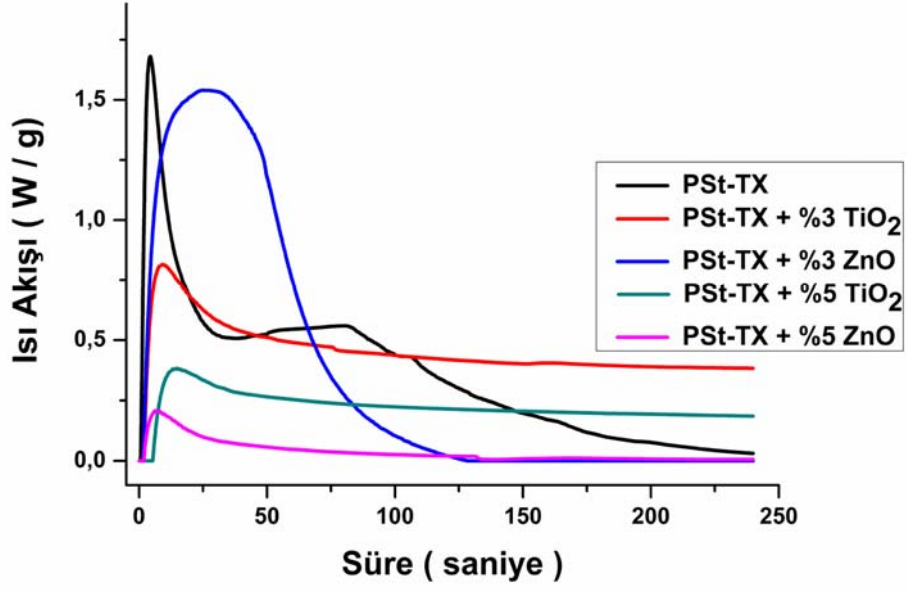
Şekil 4.19b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/ cm²).



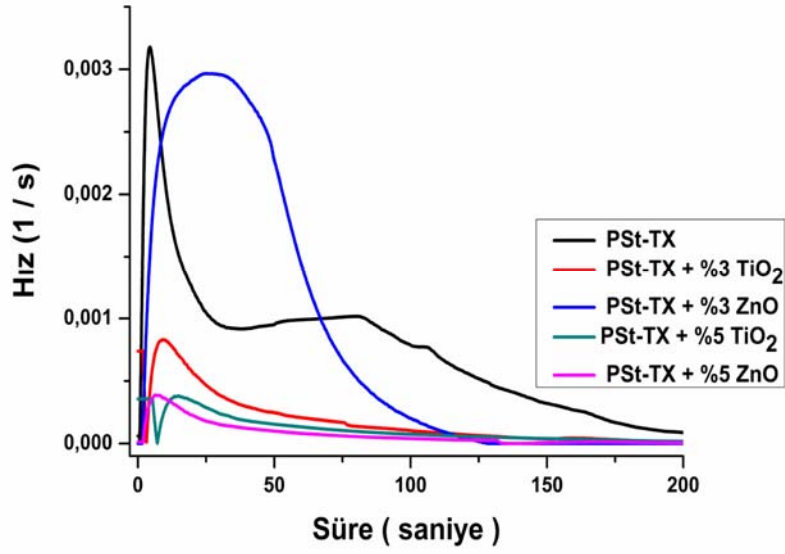
Şekil 4.19c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %5 TiO₂ ve %5 ZnO nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/ cm²).

% 5' lik ZnO ve %5' lik TiO₂ nanoparçacık ilavesinin dönüşüm yüzdesini azalttığı bulundu (Şekil 4.21c).

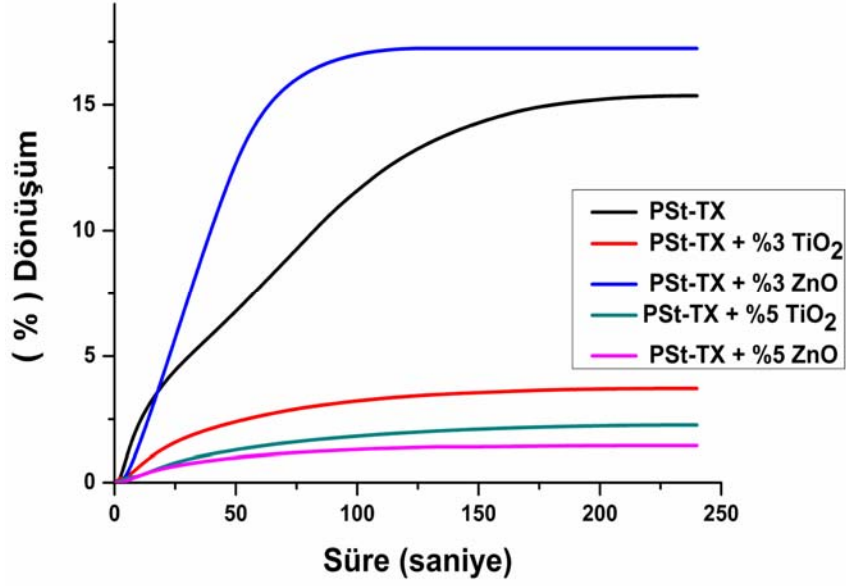
PSt-TX + MDEA içeren P3038 formülasyonlarının nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz fotopolimerizasyonlarının Foto-DSC ile elde edilen sonuçları Şekil 20a-20b-20c'de özetlendi.



Şekil 4.20a PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).



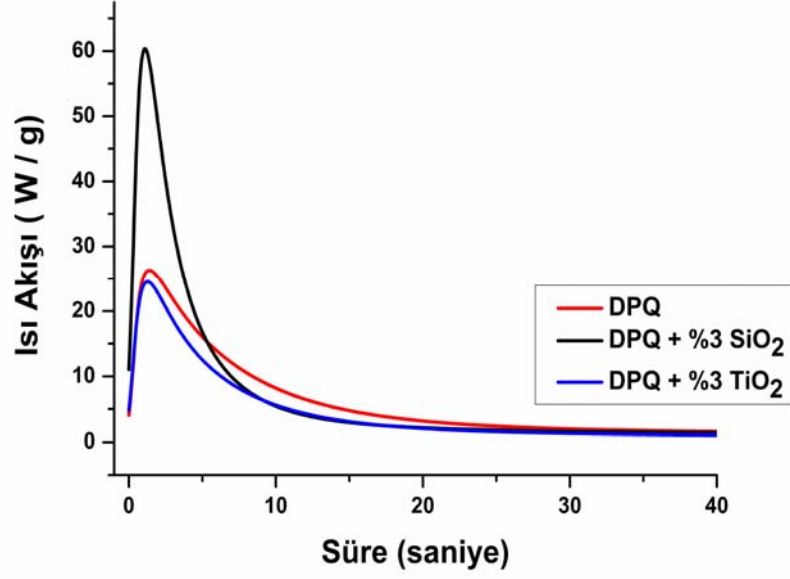
Şekil 4.20b PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).



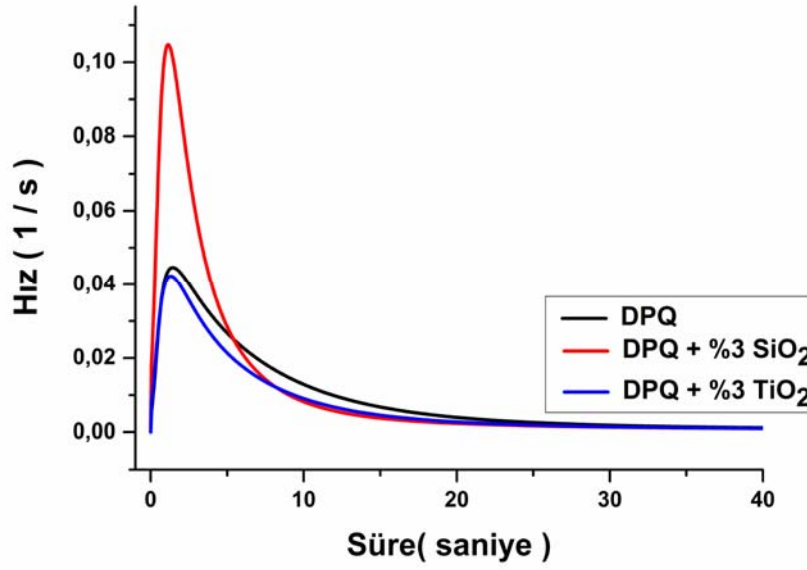
Şekil 4.20c PSt-TX [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve nanoparçacıkları ilave edilerek P3038 kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm²).

4.3.1. DPQ ve DCIQ Beraberinde TMPTA'nın Fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile incelenmesi

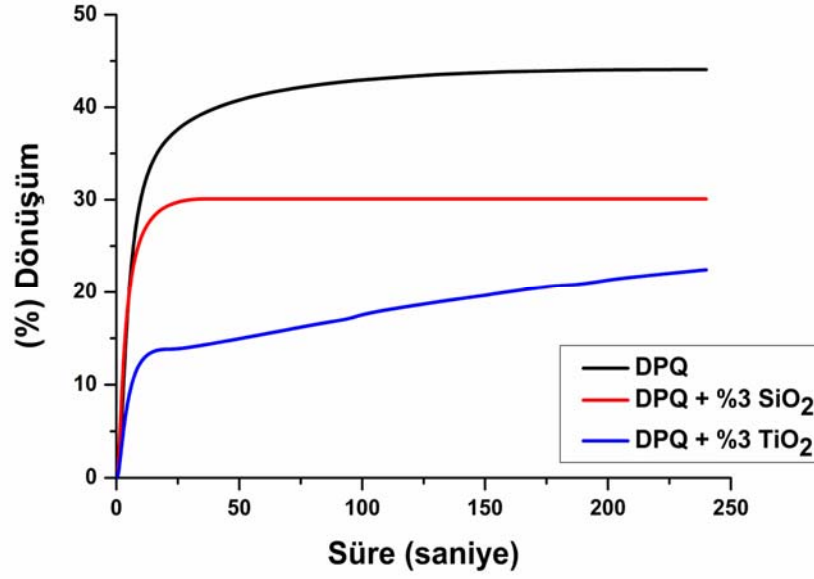
DPQ ve DCIQ başlatıcıları MDEA beraberinde TMPTA' nın fotopolimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Formülasyonlara SiO₂ ve TiO₂ nanoparçacıkları ilave edildi ve sonuçlar Şekil 4.21a-4.22c arasında verildi.



Şekil 4.21a DPQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂ ve %3 TiO₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).

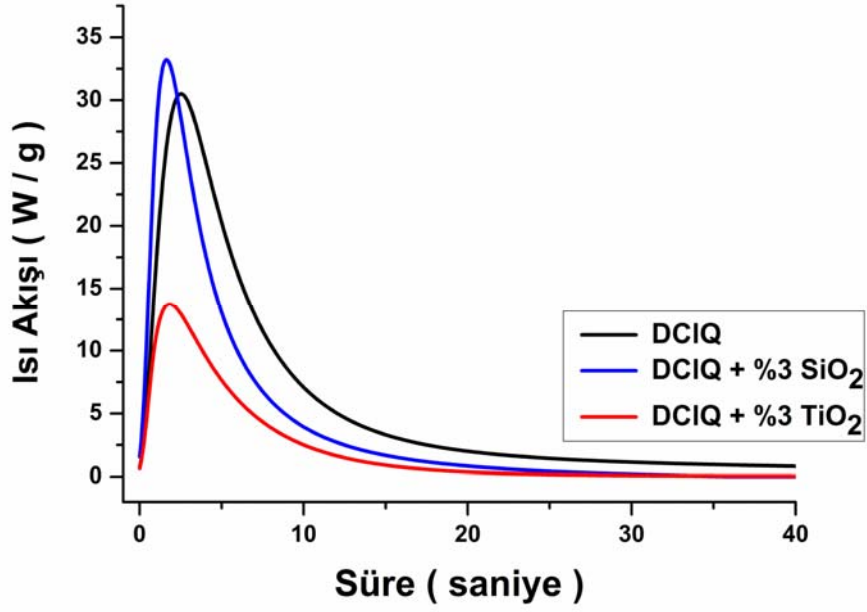


Şekil 4.21b DPQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂ ve %3 TiO₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).

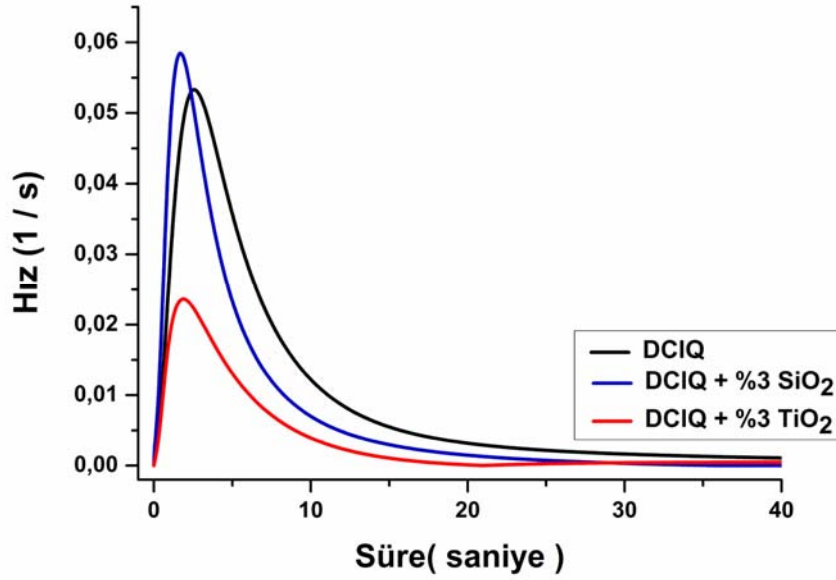


Şekil 4.21c DPQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂ ve %3 TiO₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri (I: 50 mW/cm²).

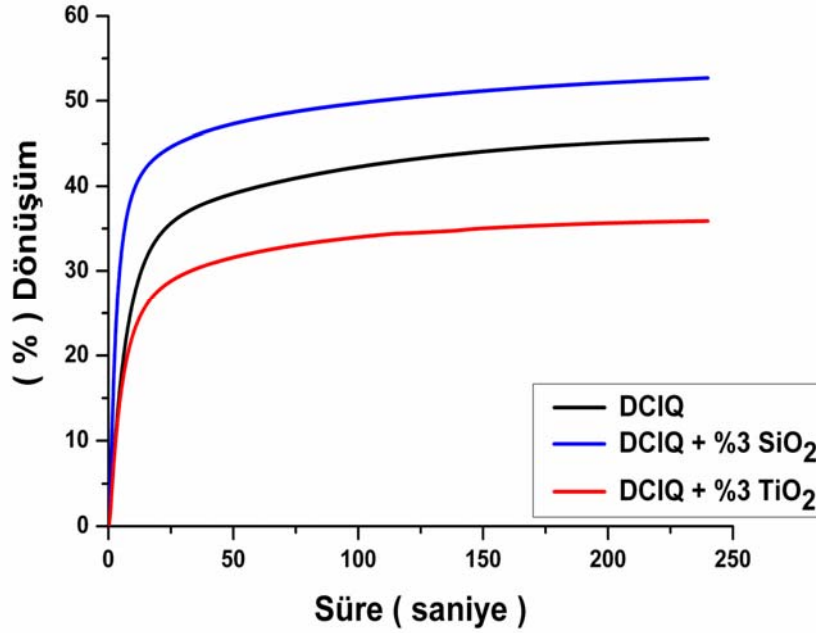
DPQ fotobaşlatıcısını içeren formülasyonlara ilave edilen SiO₂ ve TiO₂ nanoparçacıklarının dönüşüm yüzdesi üzerinde olumsuz etkisi saptandı (Şekil 4.21c).



Şekil 4.22a DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂ ve %3 TiO₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon ısı akışları (I: 50 mW/cm²).



Şekil 4.22b DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂ ve %3 TiO₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon hızları (I: 50 mW/cm²).



Şekil 4.22c DCIQ [%0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesi olmadan ve %3 SiO₂ ve %3 TiO₂ nanoparçacıkları ilave edilerek TMPTA kullanılarak hazırlanan formülasyonlarının Foto-DSC ile polimer referansa göre gerçekleştirilen polimerizasyon dönüşümleri(I: 50 mW/cm²).

Şekil 4.22c' de görüleceği gibi fotobaşlatıcı olarak akrilat formülasyonlarına DCIQ ilave edildiğinde nanoparçacık ilavesiz formülasyonun dönüşüm yüzdesi 45 olarak bulunurken, %3' lük SiO₂ ilavesinin dönüşüm yüzdesini artırıcı etkisi saptandı ve dönüşüm yüzdesi 52 olarak hesaplandı. Katılan %3'lik TiO₂'nin ise bu etkiyi azalttığı saptandı (Dön % 35) (Şekil 4.22c).

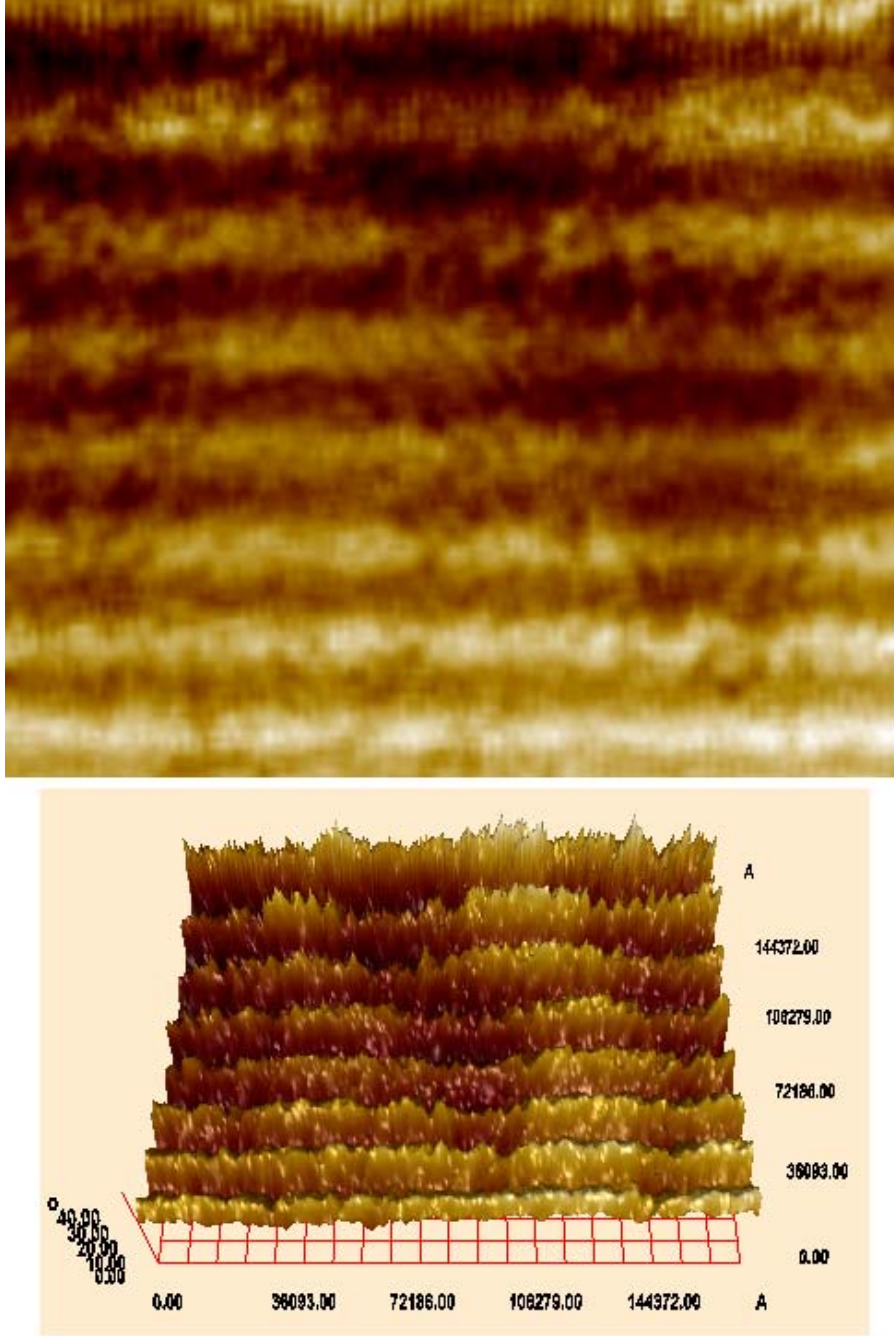
4.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu Çalışma Sonuçları

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yüzey topografisinin angstrom mertebesinde bir kaç yüz mikrona kadar ölçebilmesini sağlayan yeni ve etkin bir metottur. Çok hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler nanonewton hassasiyetinde ölçülebilir.

UV ile kürleştirme yöntemiyle elde edilen kaplamalarla nanoparçacıkların, kaplama yüzeyine homojen olarak dağılıp dağılmadığının ve değişik oranlarda formülasyonlara ilave edilen nanoparçacıkların yüzey üzerine olan etkisinin incelenmesi amacıyla, yüzeylerin yapısı AFM tekniği ile incelendi ve sonuçlar şekil 4.23 ve şekil 4.27 arasında verildi.

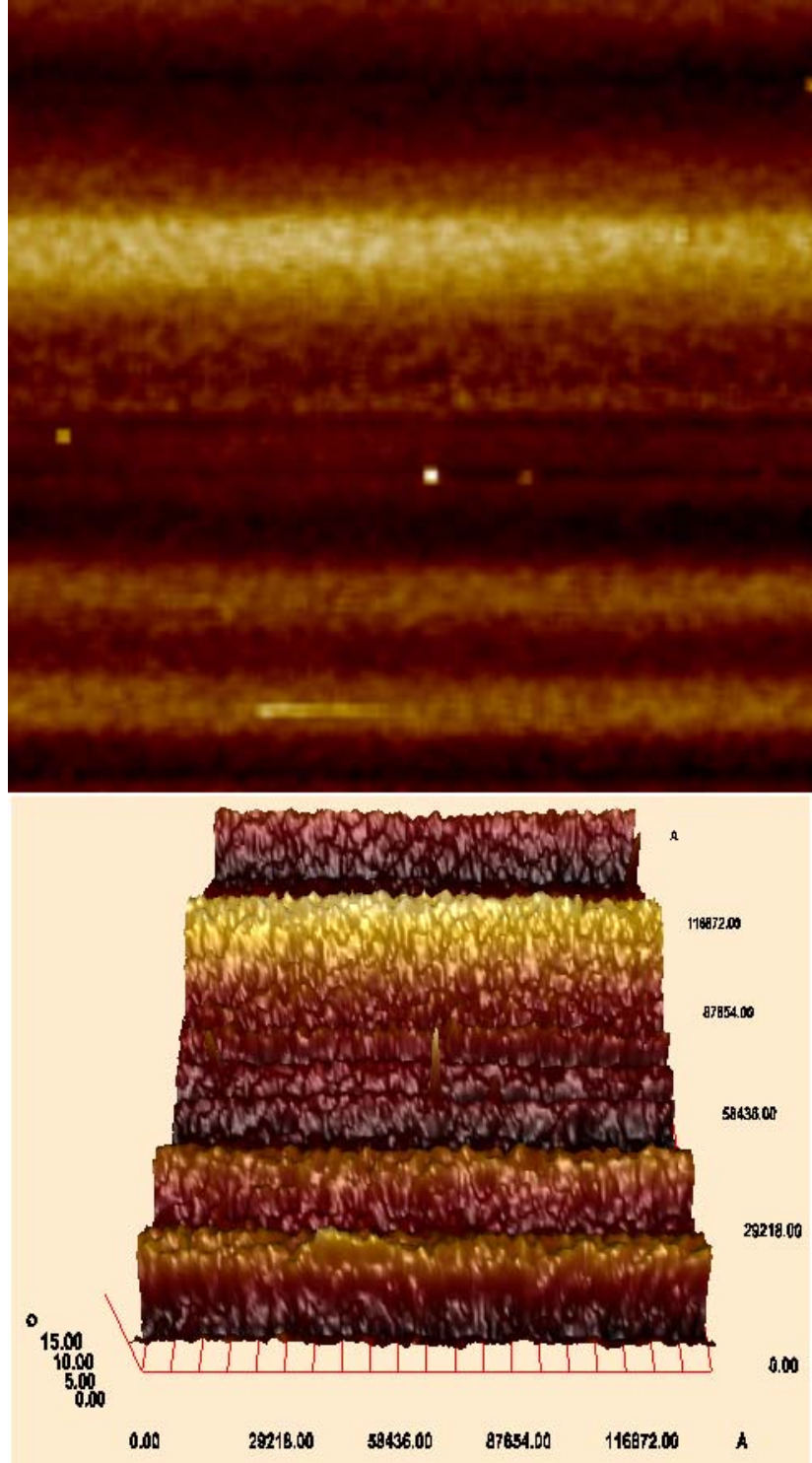
Çok fonksiyonlu akrilat olarak TMPTA' in kullanıldığı ve % 0.1 oranında başlatıcı olarak

PSt-TX ve yardımcı başlatıcı olarak MDEA (% 1) ilavesiyle hazırlanan kaplamanın AFM ölçümü sonucunda, kaplamanın genelinde düzgün ve homojen bir yüzey elde edildiği görüldü (Şekil 4.23).



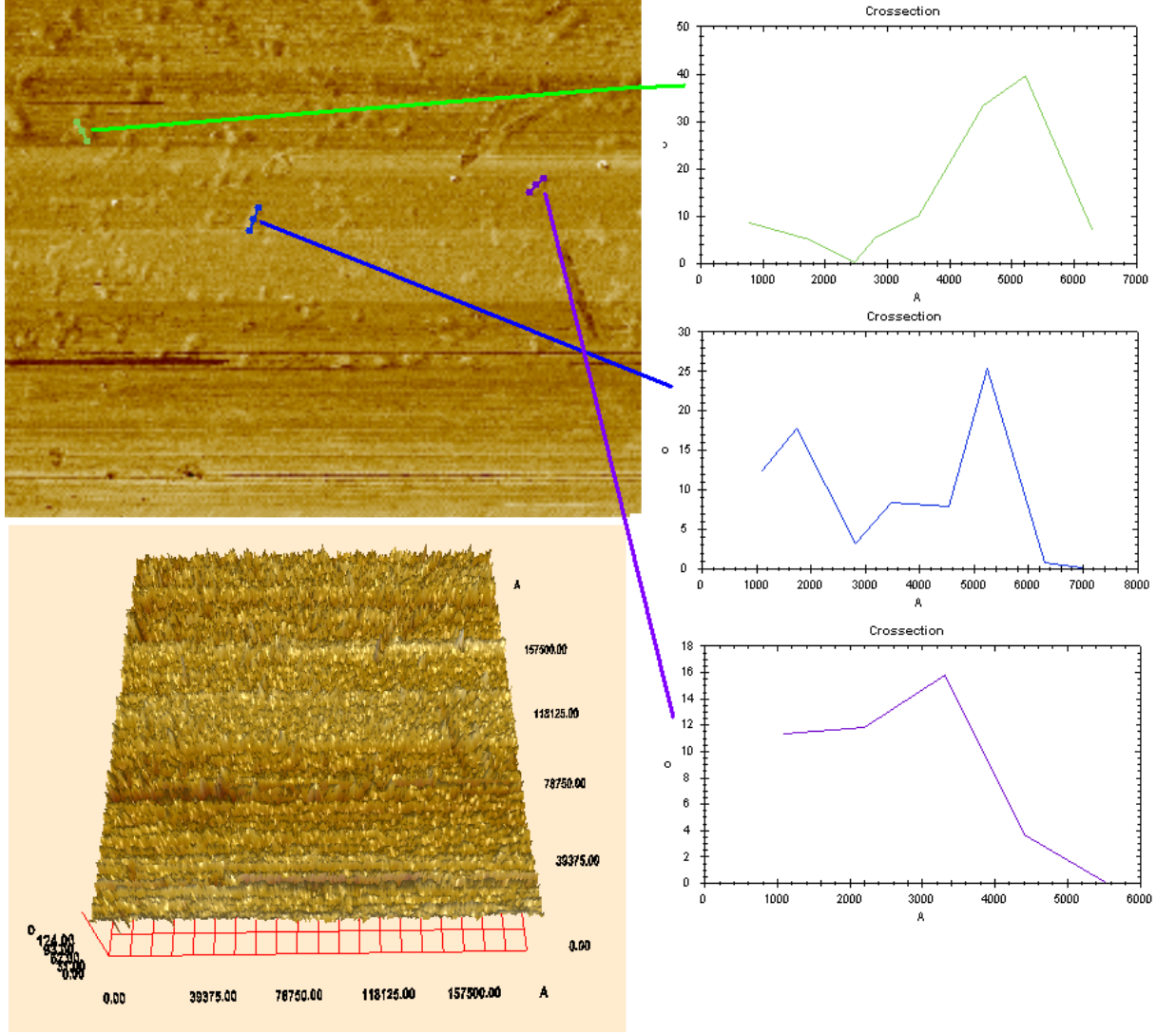
Şekil 4.23 PSt-TX (% 0.1) ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesiz TMPTA formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20 μ m).

Akrilat olarak TMPTA yerine P-3038 kullanıldığında da benzer sonuçların elde edildiği bulundu (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. PSt-TX [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde P-3038 formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20 μ m).

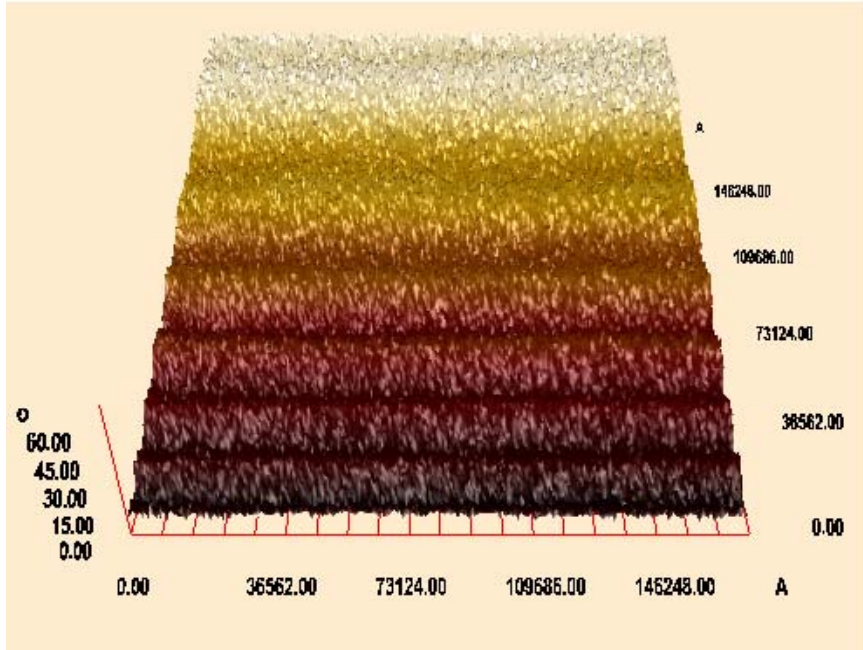
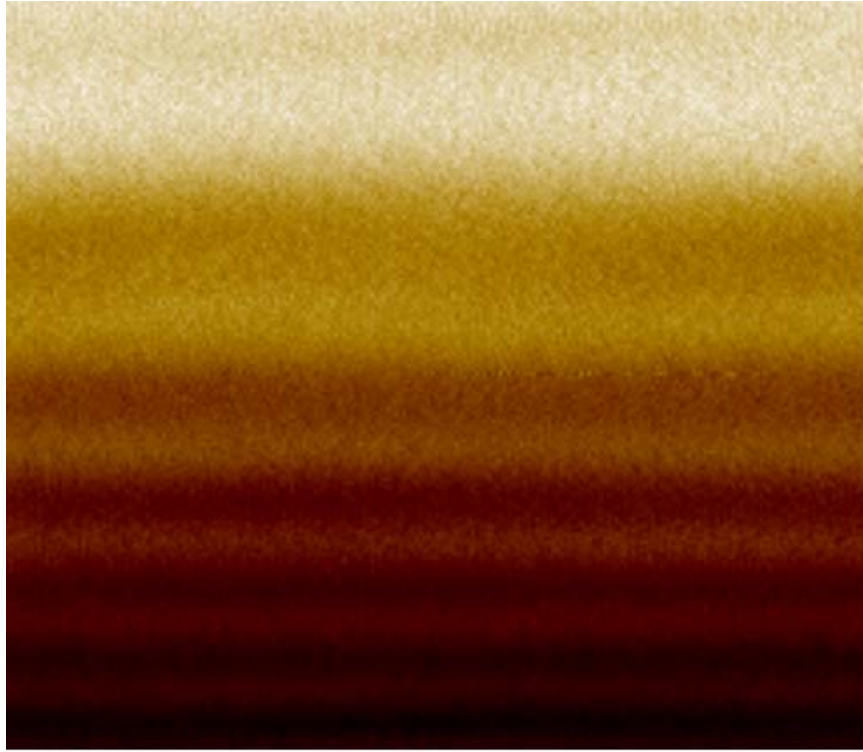
Akrilat olarak P-3038 içeren formülasyona % 3 oranında ZnO ilavesiyle elde edilen kaplamaların yüzeyinin oldukça değiştiği, kaplama üzerinde ortalama olarak 400-600 nm boyutundaki nanoparçacıkların dağılımının rahatlıkla gözlemlendiği, dağılımın homojen olduğu görüldü. Bu durumun, formülasyondaki nanoparçacıklar formülasyon içerisine uygun ve homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



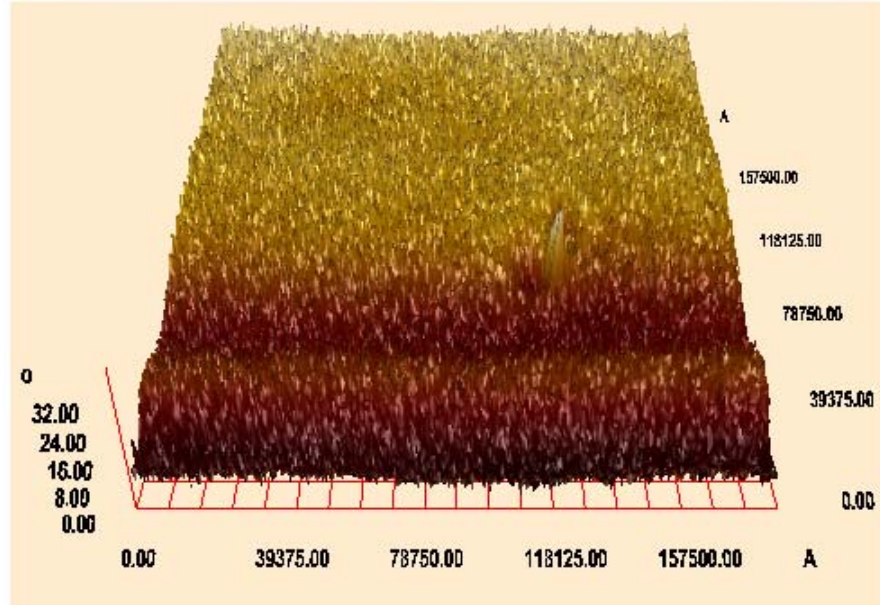
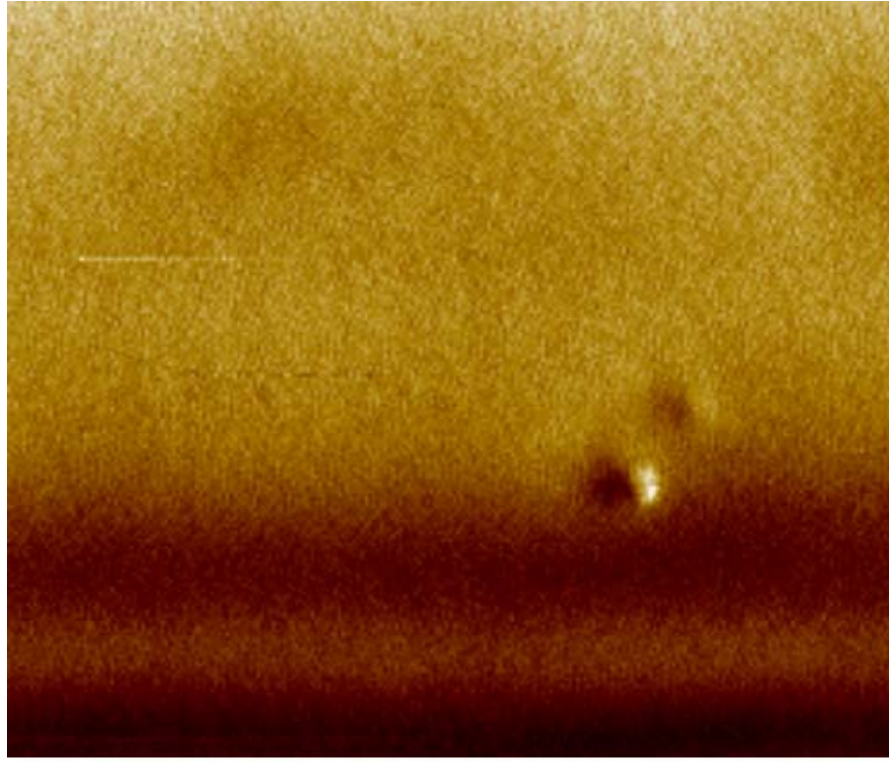
Şekil 4.25 PSt-TX [% 0.1] ve MDEA [% 1] beraberinde % 3 ZnO nanoparçacık ilaveli P-3038 formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm).

Kürleştirilmiş kaplamadaki nanoparçacık boyutunun 400 nm olduğu yapılan ölçümlerden hesaplandı (Şekil 4.25).

Fotobaşlatıcı olarak DPQ [% 0.1] ve MDEA [% 1]'in kullanıldığı, üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA içeren formülasyonların AFM görüntüleri, nanoparçacık ilavesiz ve ilaveli olarak incelendi (Şekil 4.26 ve şekil 4.27).



Şekil 4.26 DPQ [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde nanoparçacık ilavesiz TMPTA formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20 μ m).

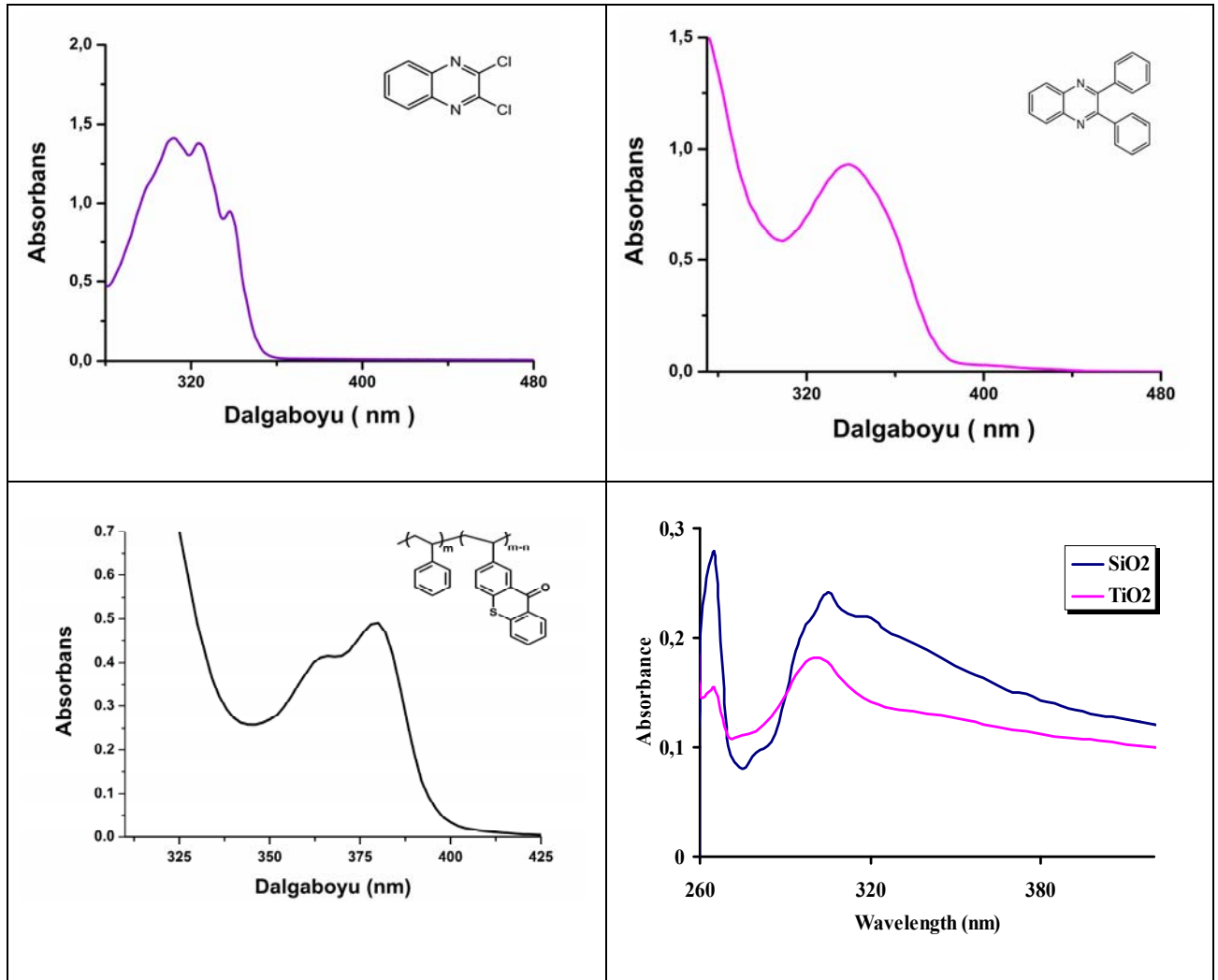


Şekil 4.27 DPQ [% 0.1] ve MDEA [%1] beraberinde % 3 TiO₂ nanoparçacık ilaveli TMPTA formülasyonunun AFM sonuçları ve sonuçların üç boyutlu görüntüleri (Tarama alanı: 20x20µm).

TMPTA'in, fotobaşlatıcı olarak DPQ içeren formülasyonlarının, hem nanoparçacıksız hem de nanoparçacık ilaveli kaplamalarının genel olarak yüzeye homojen dağıldığı, % 3 oranında TiO₂ ilavesinin ise homojenliği arttırdığı saptandı. Ancak TiO₂ parçacıklarının varlığı belirgin olarak gözlenmedi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

DPQ, DCIQ ve PSt-TX ile yardımcı başlatıcı olarak MDEA 'in ilave edildiği, kütlece % 80 Epoksidiakrilat (EA) ve % 20 tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) içeren akrilat sistemi ve trimetilol propantriakrilat (TMPTA) monomerinin, nanoparçacık varlığında ve yokluğunda fotopolimerizasyon reaksiyonları Foto-DSC kullanılarak gerçekleştirildi. TMPTA'ın MDEA varlığında nanoparçacık ilavesiz gerçekleştirilen fotopolimerizasyonunda en etkin fotobaşlatıcı DCIQ bulundu. Bu üç fotobaşlatıcı ile hazırlanan formülasyonlara SiO₂ ve TiO₂ nanoparçacık ilave edildiğinde PSt-TX ve DPQ fotobaşlatıcılarının etkinliğini azalırken DCIQ 'nun polimerizasyon dönüşüm yüzdesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 5.1 Fotobaşlatıcı ve nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumları

Moleküler ve Polimerik Başlatıcıların absorpsiyon spektrumları ve formülasyonlarda kullanılan TiO₂ ve SiO₂ in absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında nanoparçacık varlığında özellikle DPQ ve PSt-TX başlatıcılarının kullanıldığı formülasyonlardaki dönüşüm yüzdesi değerlerinin düşme nedeni açıkça gözükmemektedir (Şekil 5.1). Aynı bölgede

absorpsiyona sahip olmaları, başlatıcı ve nanoparçacığın yarış içinde olmalarına ve bunun da radikal oluşumunu olumsuz etkileyeceği ve monomerin polimere dönüşüm yüzdesinde azalmaya yol açacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Davidson R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing", SITA Technology Ltd., London.

Wayne R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.

Dietliker K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.III "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.

Cowan D.O., Drisko R.L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, New York and London.

Guillet, J., (1985), Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge.

Turro N.J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.

Rabek J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and New York.

Odian G., (1981), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Press.

Pappas, S.P., (1987), UV Curing Science and Technology, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Stanford, C.A.

Kemp, W., (1987), Organic Spectroscopy, Second Edition, Mac Millan.

Mishra M.K., Yagci Y., (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", New York, Chapter 7.

Fouassier, J.P., (1995), Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Munich: Hanser Publishers.

Cokbaglan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36:2649-2653.

Aydin M., Arsu N., ve Yagci Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromol.Rapid Commun.*, 24:718-723.

Aydin M., Arsu N. ve Yagci Y., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.

- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., Rufs, A.M., Buenoc, C., Encinas M.V., (2002), *Polymer*, 43, 4591–4597.
- Temel G., Arsu N., ve Yagci Y., (2006), “Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization”, *Polymer Bulletin*, 57:51-56.
- Wang H., Wei J., Jiang X., ve Yin J., (2006), “Novel Polymerizable N-aromatic Maleimides as Free Radical Initiators for Photopolymerization”, *Polymer International*, 55:930–937.
- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., (2003), “Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 159, 103-114.
- Carlini, C., Angiolini, L., Careiti D., Corelli, E., (1995), “Recent Advances on Photosensitive Polymers: Polymeric Photoinitiators”, 7, 379-384.
- Karasu, F., Arsu, N., Yagci, Y., (2007), “2-Mercapto thioxanthone as a chain transfer agent in free-radical polymerization: A versatile route to incorporate thioxanthone moieties into polymer chain-ends”, 103, 3766-3770.
- Gacal, B., Akat, H., Balta, DK., Arsu, N., Yagci, Y., (2008), “Synthesis and characterization of polymeric thioxanthone photoinitiators via double click reactions”, *Macromolecules* 41, 2401-2405.
- Temel, G., Arsu, N., (2009), “One-pot synthesis of water soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 202, 63-66.
- Jiang, X., Yin, J., (2004), “Dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone and coinitiator amine”, *Macromolecules* 37, 7850-7853.
- Malmstrom, E., Hawker, JC., (1998), “Macromolecular engineering via 'living' free radical polymerizations”, *Macromol. Chem. Phys.* 199, 923-935.
- Matyjaszewski, K., (1996), “Controlled radical polymerization”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1, 769-776.
- Percec, V., Bardoiu, B., (1995), “Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and Cu-I(BPY)(N)Cl *Macromolecules*, 28, 7970-7972.
- Tatemoto, M., Oka, M., (1984), “Contemporary Topics *in Polymer. Science*”; Vol. 4, Plenum: New York, p 763.

Matyjaszewski, K., Schipp, DA., Wang, J., Grimaud, T., Patten, TE., (1998), "Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization", *Macromolecules* 31, 6836-6840.

Griffiths, K., (2002), "Living Radical Polymerization by Photoinitiated α -Hydrido Alkoxyamines".

Long, TE., Pasquale, AJ., (2001). "Synthesis of star-shaped polystyrenes via nitroxide-mediated stable free-radical polymerization", *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.* 39, 216-223.

Tsoukatos, T., Pipas, S., Hadjichristidis, N., (2001), "Star-branched polystyrenes by nitroxide living free-radical polymerization", *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.* 39, 320-325.

Wu, X., Fraser, CL., (2000), "Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: A macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes", *Macromolecules*, 33, 4053-4060.

Hawker, CJ., (1995), "Architectural control in living free-radical polymerizations- preparation of star and graft polymers", *Angev. Chem. Int. Ed.* 34, 1456-1459.

Robin, S., Guerret, O., Couturier, JL., Gnanou, Y., (2002), "Synthesis of stars and starlike block copolymers from a trialkoxyamine used as initiator", *Macromolecules*, 35, 2481-2486.

Hizal, G., Angot, S., Murthy, K., Taton, D., Gnanou, Y., (1999), "Stars and Star-block Copolymers of Precise Functionality by Atom Transfer Radical Polymerization", *Polym. Prep.*, 40, 348-354.

Golas, PL., Matyjaszewski, K., (2007), "Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials", *QSAR Comb. Sci.*, 26, 1116.

Molengraft, A., (2005), "Click Chemistry a New Approach to Familiar Reactions."

Dalton J.C., Montgomery F.C., (1974), "Solvent Effects on Thioxanthone Fluorescence", *J.Am.Chem.Soc.*, 96: 6230-6232.

Temel, G., Aydogan, B., Arsu, N., Yagci, Y., "Synthesis and Characterization of One-Component Polymeric Photoinitiator by Simultaneous Double Click Reactions and Its Use in Photoinduced Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, Baskıda

Goldbach, JT., Lavery, KA., Penelle, J., Russell, TP., (2004), "Nano- to macro-sized heterogeneities using cleavable diblock copolymers", *Macromolecules*, 37, 9639-9645.

Temel, G., Aydogan, B., Arsu, N., Yagci, Y., (2009), J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem. 47, 2938-2947.

Murov, S.L., Gordon, L.H., Carmichael, I., (1993), Handbook of Photochemistry, 2nd edition, Marcel Decker, New York

Aydin M, Arsu N, Photoinitiated free radical polymerization of methylmethacrylate by using of quinoxalines in the presence of aldehydes, (2006), Progress in Organic Coatings, 56, 338-342,2006.

İNTERNET KAYNAKLARI

<http://www.ahmetyildiz.net/isik.htm>

<http://www.andor.com/learn/light/>

<http://www.photobiology.info/develop/photochemistry.asp>

[http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20\(morotesi\).ppt](http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20(morotesi).ppt)

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/photchem.htm>

<http://www.nanoteknolojisi.net>

<http://www.soylenasil.com/bilim/nanoteknoloji/nanoteknoloji2.htm>

<http://www.elektrotekno.com/about3487.html>

<http://www.nanoturk.com/yaklasan.htm>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji>

<http://www.elektrotekno.com/about3487.html>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/FTIR>

<http://www.anadolu.edu.tr>

<http://www.nanohub.com>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Silica>

http://www.dyo.com.tr/dyo/getdoc/8d43b95c-288f-4fad-bd82-8b54b05a4258/yayinlar_082206162007_yayinlar_061606173818_nanote.aspx

<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>

<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/nanoteknoloji.pdf>

http://www.spectralinnovations.com/uv_technologies/ultraviolet_lamps.htm

<http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=B0182902>

<http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm>

<http://lwww.nano.org.tr>

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

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	25.08.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997-2001	Şişli Kurtuluş Lisesi (Y.D.A.)
Lisans	2001-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurumlar

2007 – Devam ediyor	Fen Bilimleri Dershaneleri Kimya Öğretmeni
---------------------	---