İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI METAL YÜZEYLERİN KENDİLİĞİNDEN POLİMERİK JELLE KAPLANMASI VE KAPLAMA KİNETİĞİNİN EŞ ZAMANLI OLARAK TAKİBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nadide Münevver UZUN

Anabilim Dalı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI METAL YÜZEYLERİN KENDİLİĞİNDEN POLİMERİK JELLE KAPLANMASI VE KAPLAMA KİNETİĞİNİN EŞZAMANLI OLARAK TAKİBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nadide Münevver UZUN
(509041110)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Haziran 2007

Tez Danışmanı : **Doç.Dr. Yaşar YILMAZ**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Fatma TEPEHAN (İ.T.Ü.)**

Doç.Dr. Orhan Güney (İ.T.Ü.)

MAYIS 2007

ÖNSÖZ

Bitirme tezimde, çalışmalarımı yürütmemi sağlayan, her konuda desteğini, bilgisini, sabrını esirgemeyen, bana olan inancını hiç kaybetmeyen ve her zaman güç veren hocam Doç.Dr. Yaşar YILMAZ' a teşekkürlerimi sunarım.
Ayrıca, laboratuar çalışmalarım sırasında her zaman yardımıma koşan ve bilgilerini paylaşan Arş.Gör. Ali GELİR'e ve yaptığım çalışmalarda bana destek olan dostlarım Fulya Çifter' e, Arş.Gör Nihan Uysal' a, sevgi dolu kalbi ve güler yüzüyle Cansu Karahasanoğlu'na ve Mospekt Laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.
Son olarak, tüm hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, her zaman ve her koşulda daima yanımda olan, beni bugünlere getiren en büyük hazineme sevgili aileme, ayrıca can dostum, kardeşim Emine Serezli' ye ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

MAYIS, 2007 Nadide Münevver UZUN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ii
KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vı
ŞEKİL LİSTESİ vıı
SEMBOL LİSTESİ ıx
ÖZET x
SUMMARY xı

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK BİLGİLER 3
2.1. Polimerler 3
2.1.1. Başlama 3
2.1.2. İlerleme 4
2.1.3. Sonlanma 4
2.1.3.1. Birleşme ile sonlanma 4
2.1.3.2.Orantısız sonlanma 5
2.2. Polimerleşme Kinetiği 6
2.3. Deneysel Polimerizasyon Hızı 7
2.4. Kuramsal Polimerizasyon Hızı 8
2.5. Floresan Tekniği 11
2.6. Yüzey Kaplama Teknolojisi 13
2.6.1. Yüzey kaplama teknikleri 14
2.7. Çelik 14
2.8. Korozyon Ve Çelik 15

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 17
3.1. Akrilamid (AAm) 17
3.2. BISakrilamid (BIS) 17
3.3. Amonyum per sulfat (APS) 18
3.4. 8-hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic Acid Trisodium Salt (P_3) 19

4. YAPILAN DENEYLER 20
4.1. Deney Düzeneği 20
4.2. Değişen AAm, APS, BIS ve P_3 Konsantrasyonlarında Yapılan Deneyler 21

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR **23**
5.1. Farklı metal yüzeylerde yapılan çalışmalar 23
5.2. Değişen AAm konsantrasyonları için deney sonuçları 23
5.3. Değişen APS ve BIS konsantrasyonları için deney sonuçları 34
5.4. Değişen P_3 konsantrasyonları için deney sonuçları 40

6. SONUÇLAR **48**

KAYNAKLAR **52**

ÖZGEÇMİŞ **54**

KISALTMALAR

AAm : Akrilamid
BIS : Bisakrilamid
APS : Amonyum Per Sulfat
P_3 : Piranin
MSDS : Malzeme Güvenlik Bilgi Föyü

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 4.1	Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Yapılan Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları.....	21
Tablo 4.2	Değişen BIS Konsantrasyonlu Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları.....	21
Tablo 4.3	Değişen APS Konsantrasyonlu Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları.....	22
Tablo 4.4	Değişen P_3 Konsantrasyonlu Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları.....	22
Tablo 5.1	Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Metal Yüzeyinde Kaplama Oluşumu.....	23
Tablo 5.2	Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Hesaplanan k_r Değerleri.....	27
Tablo 5.3	Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin Metal Yüzeyinde Kaplama Oluşumu.....	34
Tablo 5.4	Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin Hesaplanan k_r Değerleri.....	37
Tablo 5.5	Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin Metal Yüzeyinde Kaplama Oluşumu.....	40
Tablo 5.6	Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin Hesaplanan k_r Değerleri.....	42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Akrilamid Monomerlerinin Ortamdaki Radikaller Bağlanarak Polimerleşmesi..... 6
Şekil 2.2 : Floresans Özelliğe Sahip Moleküllerin Enerji Diyagramı Ve Enerjiler Arasındaki Muhtemel Geçişler..... 12
Şekil 3.1 : Akrilamid'in Molekül Yapısı..... 17
Şekil 3.2 : BIS'in Molekül Yapısı..... 17
Şekil 3.3 : Çapraz Bağlanma..... 18
Şekil 3.4 : APS'nin Molekül Yapısı..... 18
Şekil 3.5 : P_3'ün Moleküler Yapısı..... 19
Şekil 4.1 : Deney Düzeneği Ve Kaplamalar..... 20
Şekil 5.1 : Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Jel Kütlesi-Zaman Grafiği 24
Şekil 5.2 : Değişen AAm Konsantrasyonları İçin X - Zaman Grafiği..... 26
Şekil 5.3 : Değişen AAm Konsantrasyonları İçin [$M_Ç$]-Zaman Grafiği..... 26
Şekil 5.4 : 5 M AAm Konsantrasyonu İçin r_p-Zaman Grafiği..... 27
Şekil 5.5 : 3 M AAm Konsantrasyonu İçin r_p-Zaman Grafiği..... 28
Şekil 5.6 : 2 M AAm Konsantrasyonu İçin pH-Zaman Grafiği.....28
Şekil 5.7 : 0,62 M AAm Konsantrasyonu İçin pH-Zaman Grafiği.....29
Şekil 5.8 : 0,3 M AAm Konsantrasyonu İçin pH-Zaman Grafiği..... 30
Şekil 5.9 : 3 M AAm Konsantrasyonu İçin Şiddet-Dalgaboyu Grafiği..... 30
Şekil 5.10 : 3 M AAm Konsantrasyonu İçin Maksimum Şiddet-Jel Kütlesi – Dalgaboyu Grafiği..... 31
Şekil 5.11 : 0,62 M AAm Konsantrasyonu İçin Şiddet-Dalgaboyu Grafiği..... 32
Şekil 5.12 : 0,62 M AAm Konsantrasyonu İçin Maksimum Şiddet-Jel Kütlesi –Dalgaboyu Grafiği..... 33
Şekil 5.13 : Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin Jel Kütlesi-Zaman Grafiği..... 34
Şekil 5.14 : Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin X - Zaman Grafiği 36
Şekil 5.15 : Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin [$M_Ç$]-Zaman Grafiği..... 36
Şekil 5.16 : Yüksek BIS Konsantrasyonu İçin r_p-Zaman Grafiği..... 37
Şekil 5.17 : Düşük APS Konsantrasyonu İçin pH-Zaman Grafiği..... 38
Şekil 5.18 : Yüksek APS Konsantrasyonu İçin pH-Zaman Grafiği..... 38
Şekil 5.19 : Yüksek BIS Konsantrasyonu İçin Şiddet-Dalgaboyu Grafiği..... 39
Şekil 5.20 : Yüksek BIS Konsantrasyonu İçin Maksimum Şiddet-Jel Kütlesi –Dalgaboyu Grafiği..... 40
Şekil 5.21 : Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin Jel Kütlesi-Zaman Grafiği..... 41
Şekil 5.22 : Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin X - Zaman Grafiği..... 41
Şekil 5.23 : Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin [$M_Ç$]-Zaman Grafiği..... 42
Şekil 5.24 : 10^{-2} M P_3 Konsantrasyonu İçin r_p-Zaman Grafiği..... 43
Şekil 5.25 : 10^{-2} M P_3 Konsantrasyonu İçin pH-Zaman Grafiği..... 43

Şekil 5.26 : 10^{-3} M P_3 Konsantrasyonu İçin Şiddet-Dalgaboyu Grafiği..... 44
Şekil 5.27 : 10^{-3} M P_3 Konsantrasyonu İçin Maksimum Şiddet-Jel Kütlesi – Dalgaboyu Grafiği..... 45
Şekil.5.28 : Kurumuş PAAm Kaplama Örnekleri..... 46

SEMBOL LİSTESİ

f : Başlatıcı Etkinliği
I : Başlatıcı Molekülü
$k_p, k_i, k_{ip}, k_{1p} \ldots k_{(m-1)p}, k_d$: Tepkime Hız Sabitleri
k_{tc} : Birleşerek Sonlanma Reaksiyon Hız Sabiti
k_{td} : Ayrı Ayrı Sonlanma Reaksiyon Hız Sabiti
r_t : Sonlanma Hızı
r_p : Polimerizasyon Hızı
r_i : Başlama Adımının Hızı
r_{ip} : Büyüme Tepkimelerinin Hızı
$[M]$: t Anındaki Monomer Konsantrasyonu
$[M]_0$: Başlangıçtaki Monomer Konsantrasyonu
$M^{\bullet}$: Aktif Polimer Zincirleri
M_{toplam} : Metal Yüzeyde Toplanan Malzemenin Kütlesi
M_{metal} : Metalin Kaplanmadan Önceki Kütlesi
M_{su} : Kaplanmış Malzeme İçerisindeki Toplam Su Miktarı
$M_{monomer}$: Yüzeyde Toplanan Monomer Kütlesi
$[M_{Ç}]$: Çözelti İçerisindeki Monomer Konsantrasyonu
$[O^{\bullet}]$: Toplam Polimerik Radikal Derişimi
X : % Monomer Dönüşümü

BAZI METAL YÜZEYLERİN KENDİLİĞİNDEN POLİMERİK JELLE KAPLANMASI VE KAPLAMA KİNETİĞİNİN EŞZAMANLI OLARAK TAKİBİ

ÖZET

Bu çalışmada monomer (polimeri oluşturan en küçük birim) olarak akrilamit (AAm), çapraz bağlayıcı olarak N, N′-methylene bisacrylamide (BIS) ve polimerleşmeyi başlatıcı molekül olarak amonyum persülfat (APS) ve çözücü olarak saf su kullanarak çelik yüzeyi üzerine jel kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. *Bu kaplama işlemi bugüne kadar bilinen yöntemlerin dışında oldukça kolay ve hiçbir işleme gerek kalmadan jelin metal yüzeyine kendiliğinden kaplanması şeklinde olmaktadır*. Jelleşme işlemi metal yüzeylerden başlayarak çelik etrafını bir kılıf gibi sarmakta ve jelleşme miktarı zamana bağlı olarak artmaktadır.

Kullanılan deneysel metot; sadece kaplanan metallerin toplam kütlesinin farklı zaman aralıklarında hassas bir terazi aracılığıyla ölçülmesine dayanmaktadır. Kaplamanın gerçekleştirilmesi için metal bir malzeme, hassas bir terazi ve yukarıda bahsedilen kimyasal malzemeler (AAm, BIS, APS ve su) yeterli olmaktadır. Metal yüzey dışında (çözelti kabı içerisinde) polimerleşmenin olup olmadığı ise jel çözeltisi içerisine katılan floresans özelliğe sahip moleküller aracılığıyla (izleme molekülleri) kontrol edilmiştir.

Polimere dönüşen monomer miktarının zamanın fonksiyonu olarak ölçülebilmesi polimerleşme kinetiğinin neredeyse eşzamanlı olarak takibi için yeni bir teknik imkanı sunmaktadır. Bu yöntemle, değişen parametrelere göre polimerleşme hızı ve kompozit hız sabiti gibi bazı kinetik parametrelerin polimerleşme süresince büyük bir doğrulukla ölçülebilmesi ve mevcut teorilerin test edilmesi mümkün olmaktadır.

Metal yüzeylerin bu yolla ince polimer filmleri şeklinde de kaplanması mümkün gözükmektedir. Ortalama kaplama kalınlığınınn zamanın fonksiyonu olarak kontrol edilebileceği öngörülmekle birlikte homojen kaplama konusunda henüz istenilen seviyeye ulaşılamamıştır.

Oluşan kimyasal jel hiçbir çözücüde çözünmemekte, ancak su içerisinde şişme özeliğine sahip olmaktadır. Bu yüzden su dışındaki organik çözücüler (mesela; metanol, etanol, toluen) içerisinde bulunan metal yüzeylerinin korunmasında etkili olabileceği düşünülmektedir.

SIMULTANEOUS COATING OF SOME METAL SURFACES WITH POLYMERIC GELS, AND IN-SITU MONITORING OF THE COATİNG KINETICS

SUMMARY

In this study, the steel surfaces were coated with gel by using (acrylamide) AAm as a monomer which is the smallest part of the polymer, N, N′-methylene bisacrylamide (BIS) as a cross-linker, ammonium per sulphate (APS) as an initiator and distilled water as solvent. *This coating process that is easy, covers the metal surface spontaneously without another operation other than well-known methods.* Gelation process begins from metal surfaces and adsorbes on it tightly and the amount of gelation increases as a function of time.

Experimental method used is based on measuring only the total mass of the coated metal in different time intervals by using an assay-balance. A metal, an assay-balance and the chemical materials (AAm, BIS, APS and distilled water) mentioned above are sufficient to obtain the coating. The trace amount of fluorescence molecules (probes) are added to the pre-polymerization solution to control whether the polymerization occurs in the solution or not.

Measuring the amount of the polymer deposited on the metal surface as a function of time, enables us to observe the polymerization kinetics in a new technique. Using this method makes it possible to measure the polimerization rates and composite rate constants with respect to varying parameters in accuracy and to test the actual theories.

This method also makes it possible to coat the metal surfaces as thin films. It is foreseen that the average thickness of the coating can be controlled as a function of time but the homogenity of the coating can not be controlled as intended.

The obtained chemical gel can not be dissolved in any solvent, but it has the propertiy of swelling only in water. Because of this, to protect the metal surfaces against organic solvents, such as methanol, ethanol, toluene, this coating technique can be used efficiently.

1. GİRİŞ

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik alanlarda çalışanların ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısında da polimerlerin önemi büyüktür. [1]

Günümüz teknolojisinde, metal ve polimer arasındaki etkileşimlerin önemi gün geçtikçe artmakta, bu etkileşimlerin nedeni yapılan deneylerle sorgulanmaktadır. Metal yüzeyine çekilen polimer moleküllerinin ve metal civarında jel haline gelen moleküllerin özellikleri, adezyon, ıslatma, korozyondan korunma, elektrokimya, mikroelektronik ve diğer pek çok alanda büyük önem taşımaktadır. Tüm bu uygulamalar uçak ve uzay endüstrisi, elektronik, ambalaj ve otomobil üretimi gibi daha bir çok alanda kullanılmaktadır. Polimer ve metal arayüzey karakteristiklerinin anlaşılması, bu karakteristiklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin kontrolünde kritik bir rol oynamaktadır. İnce filmler, katı malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başlarına sağlayamadıkları bir çok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle, metal boyama, metale yapışma ve metallerin korosif dirençlerinin arttırılması gibi alanlarda polimer filmlerinin kullanımı çok yaygındır. Ayrıca, bu filmler çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler.

Günümüz endüstrisinde, metal-polimer arayüzey yapıştırmasında, metalin korosif etkilerden korunması için filmlerle kaplanmasında yada metallerin boyanması gibi pek çok teknikte çelik kullanılmaktadır. Metaller üzerine ince plazma filmlerinin kaplama çalışmalarını inceleyen bir çalışmada, içine kaplanacak haddedilmiş çelik

konulan reaktöre, film oluşturulacak organik bileşiğin gaz fazı içerisine molekülü gönderilmiş ve film oluşumu gözlenmiştir. Otomotiv endüstrisinde yüzeyleri boyanan soğuk haddelenmiş çelik ve galvanizli çelik gibi malzemelere boyanın yapışmaması sorununa da plazma polimer film kaplamak ile çözüm bulunmaktadır. Bu şekilde, hem boya yapışabilmekte hem de çeliğin korozyon direnci artmaktadır [2]. Ayrıca çelik tabakaların üzerine polimer kaplanması, kutu kola üretimi yada otomobil iç dizaynı gibi üretim faaliyetlerinin maliyetini de azaltmaktadır[3].

Bu tez çalışmasında çelik yüzeyine AAm polimerinin kaplanma süreci çalışıldı. Bu kaplama yönteminde hazırlanan jel çözeltisi içerisine konulan demir metali başka hiç bir işleme gerek kalmaksızın metal yüzeyi çapraz bağlı polimer ağıyla örülmekte ve kaplama kalınlığı reaksiyon süresine bağlı olarak değiştirilmektedir. Bu çalışmada, metal-polimer etkileşiminin fiziksel ve kimyasal sebepleri araştırıldı. Bunun için, değişen AAm (Acrylamide), APS (Amonyum per sulfat), BIS (BISacrylamide) ve P_3 (Hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic acid trisodium salt) konsantrasyonlarında ve ayrıca ortamda hiç APS ve BIS yok iken, çelik yüzeyinde meydana gelen polimer kaplamalar incelendi. Kütle ölçümleri yapılarak reaksiyon süresince kaplanan kütle miktarları ölçüldü. Polimerleşme kinetiği için yeni bir yöntem geliştirilerek farklı parametrelere bağlı olarak bazı kinetik parametreler hesaplandı.

Metal yüzeyinde polimerleşme süresince, çözeltideki durumun, yani polimerleşmenin çözelti içerisinde, metal yüzeyine yakın olmayan bölgelerde olup olmadığının araştırılması floresan aracı molekül kullanılarak yapılmıştır. Bunun için, AAm polimerizasyonu sırasında polimer zincirlerine bağlandığında emisyon spektrumunda maviye kayma gösteren [4] ve son zamanlarda yapılan çalışmalarda polimerleşme sürecinin eş-zamanlı olarak takibi için bir model oluşturan [5] Pyranine floresan molekülü kullanılmıştır. Bu molekül aracılığıyla reaksiyonun ne ölçüde metal yüzeyinde ve ne ölçüde çözelti içerisinde devam ettiği anlaşılabilmektedir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimer; tekrarlanan moleküllerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Polimeri oluşturan her birim molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün biraraya gelmesiyle oluştuğundan makromolekül olarak da adlandırılmaktadır. Polimerlerin sentezinde, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu adı verilen iki yöntem altında toplanırlar.

Katılma polimerizasyonun en önemli tiplerinden biri çiftlenmemiş elektron içeren, elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Süreç plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Tipik bir zincir polimerizasyonunda başlatıcı etkisi binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna neden olabilir. Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire çok sayıda monomerin katılmasıyla büyür. Aktif merkez katyonik, anyonik ve serbest radikaller içerebilir. 1937 de ilk kez radikalik polimerizasyonun başlama, ilerleme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediği Flory tarafından ileri sürülmüştür.[6]

Karbon-karbon çift bağının göreli olarak düşük kararlılığa sahip olması nedeniyle, özellikle serbest radikallerle kolayca tepkime verebilir. $H_2C = CHX$ ve $H_2C = CXY$ şeklindeki vinil monomerleri olarak adlandırılan bileşiklerdeki çifte bağ ile radikalin tepkimesi söz konusu olur. ($H_2C = CHX$ ve $H_2C = CXY$) Katılma polimerizasyonu, genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi aşağıda sıralanan üç tepkime adımını izler.

2.1.1 Başlama

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşabilirler. Başlama basamağında, başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller monomer molekülleriyle etkileşir. Serbest radikaller, karbon çift bağındaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken monomerdeki diğer elektron çiftlenmemiş duruma gelmektedir. I_2 ile gösterilen başlatıcı molekülün bozunması ile çoğu kez 2 tane serbest radikal, R· oluşur.

$$I_2 \rightarrow 2R^{\bullet}$$

2.1.2 İlerleme

Serbest bir radikalin vinil monomere katılması için iki olası durum söz konusudur.

$$R^{\bullet} + H_2C = CHX \rightarrow \begin{cases} R - CH_2 - CH^{\bullet} \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad X \end{cases} \quad \text{..... I}$$

$$R^{\bullet} + H_2C = CHX \rightarrow \begin{cases} R - CH - CH_2^{\bullet} \\ \quad\quad | \\ \quad\quad X \end{cases} \quad \text{..... I I}$$

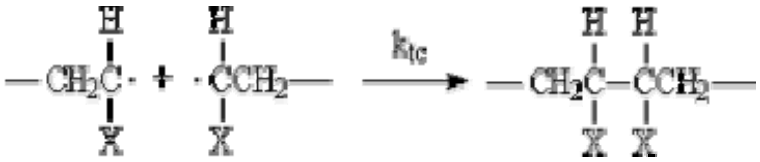
Çiftlenmemiş elektron X ile konjugasyona girebilecekse I, aksi taktirde II reaksiyonu gerçekleşir. Yukarıdaki reaksiyonlardan kararlı ürün hangisi ise onun oluşma ihtimali daha yüksektir.Sterik faktörler (molekül yapısından doğan kısıtlamalar) nedeniyle de I reaksiyonu daha olasıdır.

2.1.3 Sonlanma

Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise; sonlanma aşaması olarak adlandırılır ve sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir.

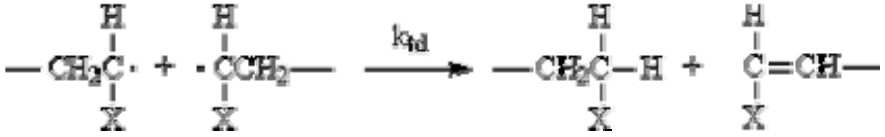
2.1.3.1 Birleşme ile Sonlanma

Bu sonlanmada iki aktif zincir birleşerek sonlanabilir ve kendilerinden daha uzun bir polimer zinciriırne dönüşebilirler. Çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda bu tip sonlanma tepkimeleri etkindir.



2.1.3.2 Orantısız Sonlanma

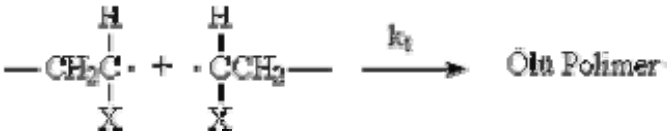
Radikal halindeki iki molekül hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana getirirler. Bu durumda, tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar.



Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü (kimyasal olarak aktif olmayan) polimerler meydana gelir. Burada,

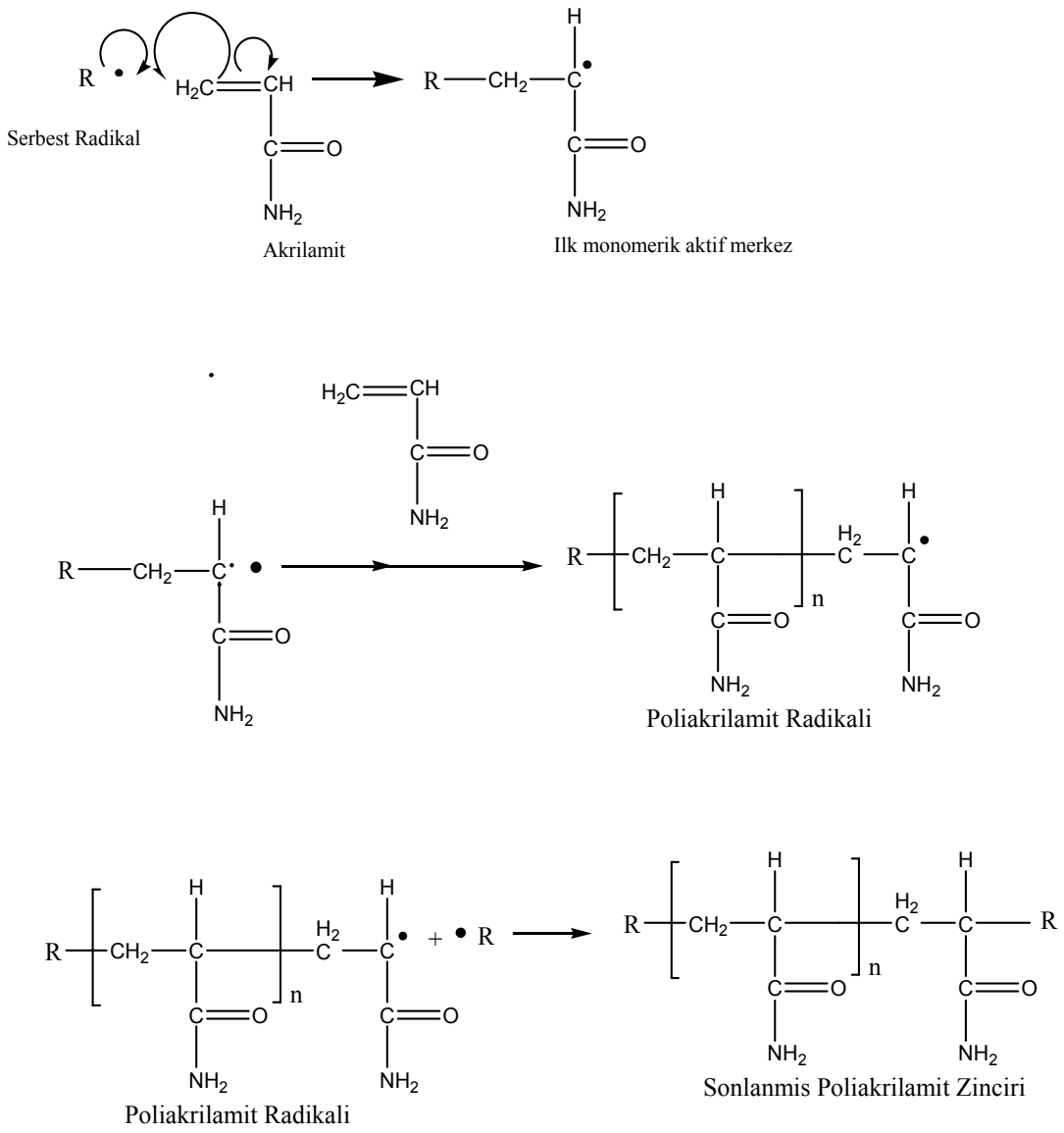
k_{tc} = Birleşerek sonlanma reaksiyon hız sabiti

k_{td} = Ayrı ayrı sonlanma reaksiyon hız sabiti



k_t için; $k_t = k_{tc} + k_{td}$ yazılabilir. Sonlanma (terminasyon) hızı ise $r_t = 2k_t\left[R^{\bullet}\right]^2$ şeklinde verilmektedir.Hız ifadesinde de görüldüğü gibi ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece oluşacak polimerin mol ağırlığı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır.[7]

Aşağıda AAm monomerinin serbest radikal etkileşimi ile polimerizasyon süreci gösterilmektedir.[1]



Şekil.2.1: Akrilamid Monomerinin Ortamdaki Radikallere Bağlanarak Polimerleşmesi

2.2. Polimerleşme Kinetiği

Kinetik açıdan bir tepkimede yer alan herhangi bir maddenin oluşma ya da harcanma hızı, o maddenin derişiminin birim zamandaki değişimine bağlıdır. Çözelti polimerizasyonu deney kabı içerisine uygun miktarda monomer, başlatıcı ve çözücü konularak yapılabileceği ve polimerizasyon sırasında harcanan monomer molekülleri polimer zincirlerinde bulunacağı göz önünde tutularak böyle bir deneyde polimerizasyon hızı, r_p, [M] monomer derişimini göstermek üzere monomerin harcanma hızına eşit olacaktır [1]:

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} \tag{2.1}$$

2.3 Deneysel Polimerizasyon Hızı

Yukarıda verilen diferansiyel hız bağıntısı, ölçülebilir büyüklükler türünden aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir.

$$r_p = -\frac{\Delta[M]}{\Delta t} = -\left(\frac{[M]_2 - [M]_1}{t_2 - t_1}\right) = \frac{[M]_1 - [M]_2}{t_2 - t_1} \tag{2.2}$$

Bu bağıntı yardımıyla belli bir zaman aralığında harcanan monomer veya oluşan polimer miktarı uygun yöntemlerle bulunarak, polimerizasyon hızını ölçmek olasıdır. Fakat, polimerizasyon hızı monomer derişimine bağlıdır ve örneklerin alındığı zaman aralığı boyunca ortamdaki monomer derişimi değişir. Sonuçta bulunan hız, örneklerin alındığı zaman aralığındaki farklı monomer derişimlerine karşılık gelen hızların bir ortalaması olacaktır. Bu başlangıçtaki $(t = 0)$ hızı, yani başlangıç polimerizasyon hızını ölçmek için daha güvenilirdir. Ayrıca polimerizasyonun ilk anlarında az miktarda ürün oluşacağından tepkime ortamının özellikleri fazlaca değişmez ve ürünlerin hız üzerine etkisi de göz ardı edilebilir.

Polimerizasyonun başlangıç hızı, $[M]_0$ monomer başlangıç derişimini göstermek üzere aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$r_{Pilk} = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_{ilk} = \left(\frac{[M]_0 - [M]}{\Delta t}\right)_{\Delta t \to 0} \tag{2.3}$$

Başlangıç hızını bulabilmek için monomer derişimleri zamanla izlenerek bir $t - [M]$ grafiği oluşturulur ve elde edilen eğri üzerinden $t = 0$ yakınlığına teğet çizilir. Teğetin eğimi (başlangıç eğimi) başlangıç hızına, herhangi bir noktaya çizilecek teğetin eğimi, teğet çizilen noktadaki hıza eşittit. Yani radikalik katılma polimerizasyonunun hızı, monomere birinci dereceden bağlıdır. [1]

$$r_p \alpha [M] \tag{2.4}$$

2.4 Kuramsal Polimerizasyon Hızı

Önerilen mekanizmanın geçerliliği, deneysel verilerin kuramsal hız eşitliğiyle uyum içerisinde olmasına bağlıdır. Bu amaçla mekanizmamıza baktığımızda monomermoleküllerinin başlama ve büyüme adımlarında harcandığı görülmektedir. Bu nedenle monomerlerin harcanma hızı olan r_p (polimerizasyon hızı), başlama adımının hızı (r_i) ve büyüme tepkimelerinin hızları (r_{ip}) toplamına eşittir.[1]

$$r_p = r_i + r_{ip} \tag{2.5}$$

Başlama adımının hızı (ri) ve büyüme tepkimelerinin hızını veren (r_{ip}),

$$r_i = k_i \left[R^\bullet\right][M] \tag{2.6}$$

$$r_{ip} = [M]\sum_{i=1}^{\infty} k_{ip}\left[M^\bullet\right] \tag{2.7}$$

bağıntıları ile (2.5) ifadesi

$$r_p = k_i \left[R^\bullet\right][M] + [M]\sum_{i=1}^{\infty} k_{ip}\left[M^\bullet\right] \tag{2.8}$$

şekilnde yazılabilir. Bu ifadelerdeki k'lar ilgili duruma karşılık gelen hız sabitlerini, $R^\bullet$ başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikalleri, $M^\bullet$ ise aktif polimer zincirlerini göstermektedir.

Monomerlerin ağırlıklı olarak büyüme tepkimelerinde yalnız aktif zincirler tarafından harcandığı varsayıldığında

$$k_i\left[R^\bullet\right] \langle\langle \; k_{ip}\left[M_i^\bullet\right] \tag{2.9}$$

ilişkisi nedeniyle monomer harcanma hızı büyüme tepkimeleri hızlarının toplamına eşitlenir

$$r_{ip} = r_p = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right) \tag{2.10}$$

$$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right) = [M]\sum_{i=1}^{\infty} k_{ip}\left[M^\bullet\right] \tag{2.11}$$

haline gelir.

Tepkime sırasında aktif zincirlerin tepkime verme yeteneklerinin, zincir büyüklüğünden bağımsız olduğu varsayılır.[1,6] Bu durumda

$$k_p = k_{1p} = k_{2p} = \ldots\ldots\ldots = k_{(n-1)p} = k_{(m-1)p} \tag{2.12}$$

olarak alınabilir. Bu yaklaşımıda göz önüne alarak, bağıntı (2.11)'de verilen hız bağıntısı

$$r_p = k_p[M]\sum_i^{\infty}[M_i^{\bullet}] \tag{2.13}$$

şeklinde yazılabilir.

Sonlanma hız sabiti ise,

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \tag{2.14}$$

şeklinde yazılmaktadır. Birleşerek sonlanma baskın ise; $k_{td} = 0$ ve $k_t = k_{tc}$, ayrı ayrı sonlanma baskın ise; $k_{tc} = 0$ ve $k_t = k_{td}$ olacaktır. Reaksiyon sırasında her boyda radikal olması beklendiğinden,

$$\sum_i^{\infty}\left[M_i^{\bullet}\right] = \left[O^{\bullet}\right] \tag{2.15}$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda, bağıntı (2.13)

$$r_p = k_p[M][O^{\bullet}] \tag{2.16}$$

halini alır. Her boy polimerik toplam radikal derişimini gösteren $[O^{\bullet}]$, nun sayısal değerinin çok küçük olması ve uygun bir yöntemle bulunması zor olduğu için toplam radikal derişimi,aşağıda açıklanan kararlı hal ilkesinden yararlanarak ölçülebilir büyüklüklere bağlanıp bağıntı kullanılabilir hale getirilir.[1]

Radikalik katılma polimerizasyonu mekanizmasında sonlanma hızı için

$$r_t = 2k_t[M_n^{\bullet}][M_m^{\bullet}] = 2k_t[O^{\bullet}]^2 \tag{2.17}$$

bağıntısı, başlatıcının bozunma hızı için,

$$r_d = k_d[I] \tag{2.18}$$

bağıntısı yazılır. Başlama hızı için ise

$$r_i = k_i[R^{\bullet}][M] \tag{2.19}$$

geçerlidir.

f başlatıcı etkinliği olmak üzere, başlama hızı bağıntı (2.19) ve başlatıcının bozunma hızı bağıntı (2.18) arasındaki ilişki

$$r_i = 2fk_d[I] \tag{2.20}$$

gibidir.

Polimerizasyon ilerledikçe ortamdaki polimerik radikal derişimi artar ve sonlanma tepkimeleri hızlanır. Kısa süre içerisinde başlama ve sonlanma tepkimelerinin hızları birbirine eşitlenir. Ortamdaki polimerik radikal derişiminin zamanla değişmediği bu duruma kararlı hal denir ve kararlı halde aşağıdaki ilişkiler geçerli olur.

$$r_i = r_t \tag{2.21}$$

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = 0 \tag{2.22}$$

$r_i = r_t$ yardımıyla, bağıntı (2.17)

$$2k_t\left[M_n^\bullet\right]\left[M_m^\bullet\right] = 2k_t\left[O^\bullet\right]^2 = 2fk_d[I] \tag{2.23}$$

halini alır ve buradan

$$[O^\bullet] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{1/2} \tag{2.24}$$

elde edilir. $\left[O^\bullet\right]$karşılığı ölçülebilir büyüklükler olan başlatıcı derişimi, hız sabitleri ve başlatıcı etkinliğine bağlanır.

Böylece, kuramsal polimerizasyon hızı,

$$r_p = k_p\left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2}[M], \tag{2.25}$$

şeklinde elde edilir. Bu bağıntıda sabit sıcaklıkta polimerizasyon süresince değişmeyecek terimler yeni bir k_r hız sabiti altında,

$$k_r = k_p\left(\frac{fk_d[I]_0}{k_t}\right)^{1/2}[M] \tag{2.26}$$

toplandığında, monomere birinci dereceden bağlı hız bağıntısına geçilir.

Bağıntı (2.25)' de, r_p yerine monomer harcanma hızının bağıntı (2.1) açık yazılmasıyla elde edilecek olan,

$$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right) = k_r[M] \tag{2.27}$$

bağıntısının, t=0 da $[M]_0$ ve t=t de $[M]$sınırları verilerek integrali alındığında zamanla monomer derişimindeki değişimi gösteren

$$\ln[M] = \ln[M]_0 - k_r t$$

(2.28)

veya

$$[M] = [M]_0 e^{-k_r t} \tag{2.29}$$

bağıntıları elde edilir.[2] Burada,$[M]_0$; başlangıçtaki monomer konsantrasyonu ve $[M]$; t anındaki monomer konsantrasyonudur.

2.5 Floresan Tekniği

Floresans, moleküllerin veya atomların radyasyon alması sonucu uyarılmasından sonra, radyasyon yayarak temel seviyeye geri dönmesi sırasında yaydıkları ışık şiddeti olarak ifade edilebilinir. Uyarılma gerçekleşmeden önce organik moleküller genellikle singlet yani taban elektronik durumunda (S_0) bulunmaktadırlar. Yayılan floresans ışık şiddeti molekül içinde bulunduğu ortamdan etkilenmektedir ve spektroskopik özelliklerinden yararlanarak, molekülün içinde bulunduğu ortam hakkında bilgi edinilebilmektedir.

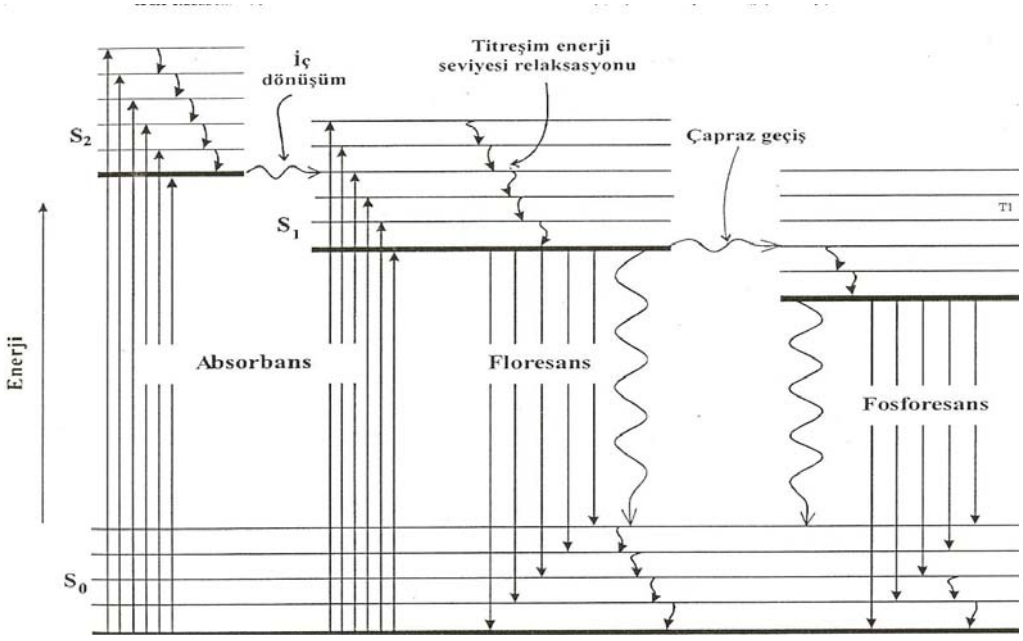
Yani kısaca aynı spin yönelimine sahip seviyeler arasındaki ışımalı geçiş olan floresansda pratikte $S_1 \rightarrow S_0$ geçişi gözlenmektedir. Molekülün taban durumuna dönmeden önce uyarılmış durumda kaldığı ortalama zamana ise floresans ömrü denilmektedir.Floresans ömrü $\tau = 1/(I+k)$ şeklinde tanımlanır. Burada I radyasyonlu geçiş olasılığını, k ise radyayonsuz geçiş olasılığını ifade eder. Radyasyonsuz geçişlerin olmadığı ömüre ise gerçek ömür adı verilir ve $\tau= 1/I$ ile ifade edilir.

Floresans emisyon (yayma) spektrumu uyarılma dalga boyundan bağımsızdır. Emisyon spektrumu $S_1 \rightarrow S_0$, absorbsiyon spektrumu ile ters ayna simetrisine sahip ve emisyon eksitasyon'una göre ise daha düşük enerjiye doğru kaymaktadır.Molekülün doğal yaşam süresi τ_0 iken, ışımalı emisyon olasılığı

$k_F=1/\tau_0$ şeklinde ifade edilebilmektedir.İki düzey arasındaki enerji farkı arttıkça radyasyonsuz geçiş olasılığı azalmaktadır.Yine, molekülü oluşturan çekirdeklerin

proton sayısı arttıkça, radyasyonsuz geçiş olasılığı azalmaktadır. Katı ortamlardaki ışımasız geçişler üzerinde sıcaklık etkisi, moleküler elektronik durumlar ve latis fononları arasındaki etkileşimlerin olduğu fikrini desteklemektedir.

Uyarılmış bir elektronun elektronik geçişleri, ışımalı ve ışımasız geçişler olarak ; foton absorbsiyon, iç dönüşüm floresansı, çapraz geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans ve triplet-triplet geçişleri olarak Şekil 2.1‘ de görmemiz mümkündür. Şeklimizde sürekli çizgiler ışımalı geçişleri, dalgalı çizgiler ışımasız geçişleri ifade etmektedir.[8]



Şekil 2.2. Floresans Özelliğe Sahip Moleküllerin Enerji Diyagramı Ve Enerjiler Arasındaki Muhtemel Geçişler

Şekil 2.1.’de dalgalı çizgiyle gördüğümüz iç dönüşüm, aynı çeşit spine sahip iki elektronik durum arasındaki ışımasız geçiştir. Floresans ise aynı spine sahip elektronik seviyeler arasında gerçekleşen ışımalı geçiştir. Burada S_1 singlet durumundan S_0 singlet durumuna doğru geçiş gerçekleşmektedir. Sistemler arası geçiş ise, iç enerjiden farklı olarak farklı çeşit spine sahip iki eş enerjili titreşim seviyesi arasındaki ışımasız geçiştir. Sistemler arası geçiş olasılığı, singlet ve triplet durumlara bağlıdır.Fosforesans, T_1 durumundan S_0 durumuna ışımalı geçiştir ve zaman aralığı (10^{-3} - 10^{2}) dır.Gecikmiş floresans, Eğer S_1 ve T_1 arasındaki enerji farkı çok küçükse ve T_1 in yaşam süresi yeterince uzunsa; $T_1 \rightarrow S_1$ geçişi gerçekleşir.

Molekül S_1' seviyesine geçiş yapmadan önce triplet durumda kaldığı için geçişin gerçekleşmesi daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Bu olayın gerçekleşmesi sıcaklıkla ilişkilidir, sıcaklık arttıkça artar. Bu durum E tipi gecikmiş floresans olarak adlandırılır.Bir diğer geçiş şekli olan Triplet – Triplet Geçişi ,T_1 triplet durumuna uyarılarak geçmiş bir molekül, farklı bir dalga boyunda başka bir foton absorblayabilir. Bu geçişler, triplet durumundaki moleküllerin sayısı fazla olduğunda gerçekleşebilmektedir.[8]

2.6 Yüzey Kaplama Teknolojisi

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek; yeni mühendislik özellikleri kazandırmak ya da dekoratif açıdan çekici kılmak, insanoğlunun eski çağlardan beri süregelen amaçlarından birisi olmuştur. Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme, kullanılacak malzemelerin aranan özellik ve performanslarında da artışa neden olmuştur. Malzeme bilim ve mühendisliği bu gelişmelere paralel olarak hızla ilerlemekte olup, hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemeler üretmekte, hem de geliştirilen yeni malzemeler sayesinde teknolojik alanda bazı gelişmeler olmaktadır. Ayrıca klasik üretim metodlarıyla üretilmesi ve şekillendirilmesi mümkün olmayan malzemelere (kaplama ve fiberler) olan ihtiyacın artması ile bunların imalini mümkün kılacak olan üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde malzeme yüzeylerinin değiştirilmesine yönelik işlemler "yüzey ve altlık malzemenin tasarımını bir arada ele alan ve bu ikisinin tek başlarına sağlayamayacağı özellikleri ekonomik olarak sağlayabilen işlemler" olarak tanımlanır ve bilim olarak "Yüzey Mühendisliği" adını alır. Bu amaçla yapılan yüzey kaplamanın ana nedenleri;

•Korozyon direnci

•Dayanıklılık

•Estetik

•Elektriksel iletkenlik

•Fonksiyonelliktir.

2.6.1. Yüzey Kaplama Teknikleri

Yüzey mühendisliği teknolojileri iki temel gruba ayrılabilir ;

1. Yüzey işlemleri : Bir malzeme yüzeyine başka bir malzemenin difüzyonu neticesinde yüzeyde bir bileşik tabakasının oluşturulması (nitrürleme, karbürleme,

borlama, v.b.)

2. Yüzey kaplamaları : Bir malzeme yüzeyine başka bir malzeme katılması yada çöktürülmesi (metal-alaşımbileşik-seramik kaplama, boya-cam-beton-emaye

kaplama v.b.)

Genellikle difüzyon yoluyla gerçekleştirilen yüzey işlemleri, altlık malzemesinin termodinamik özellikleriyle doğrudan ilgilidir.

Yüzey kaplamaları ise, altlık malzemesinin termodinamiği ile doğrudan ilgili olmadığı için geniş bir uygulama imkanı sunmaktadır. Böylece oluşturulan malzeme; gerek alt yüzey ve gerekse kaplama malzemeleri açısından çok geniş bir

özellik çeşitliliği vermekte, bu ise teknolojik önemini artırmaktadır.

Yüzey kaplama tekniklerinin sınıflandırılması, genellikle kaplanacak malzemenin fiziksel durumuna bağlı olarak yapılabilir. Ayrıca farklı kaplama ve yüzey işlem teknikleri kullanılarak elde edilebilecek kaplama kalınlığına ve kaplama prosesinin sıcaklık aralığına göre de çeşitli sınıflandırmalar yapılır.[9]

Biz de yüzey kaplama amacıyla yüzeyimize polimer kaplama yaptık. Hazırlanan çözelti içerisine metalin daldırılması ve motor yardımıyla döndürülmesi suratiyle deneyimizi gerçekleştirdik.

2.7 Çelik

Çelik, ana birleşeni demir, ana alaşımı ise karbon olan bir metal alaşımıdır. Çeliğin yapısındaki karbonun görevi alaşımı sertleştirmek ve demir atomlarının kaymasını engellemektir. Alaşımdaki karbon miktarı ile oynanarak çeliğin sertliği, esnekliği, sünekliği, ve gerilme gücü değiştirilebilir. Alaşımdaki karbon miktari artırılarak çeliğin sertliği artırılabilir, fakat bu işlem çeliğin kırılganlığını arttırıp; kaynaklanabilirlik ve süneklik gibi bir takım özelliklerini azaltır. Demir-karbon alaşımının çelik olarak kabul edilmesi için tipik olarak en çok yüzde 2,1 oranında

karbon karışımına sahip olması gerekmektedir. Manganez (Mn), Fosfor (P), Kükürt (S) ve Silisyum (Si) üretim sırasında hammaddeden kaynaklanan elementler olup, çelik bünyesinde belirli oranlarda bulunur. Diğer elementler ise (Cr, Ni vs.) ferro-alyajlar halinde istenilen miktarlarda çelik bünyesine ilave edilir.

Günümüzde "demir ve çelik" endüstrisi tek isim altında kullanılsa da, geçmişte bu iki sektör birbirinden ayrı isimlere sahiptiler. Metalurjinin bilim dalı olarak yaygınlaşması ile birlikte çeliğin kompozisyonun değiştirilerek ya da ısıl işlem ile özellikleri farklılaştırılarak inşaat, otomotiv, tıp ve bir çok diğer alanda insanlığa hizmet verir hale getirilişi hızlandırılmıştır.Çeliklerin büyük bir bölümü çeşitli yöntemler ile metal ile kaplanmaya, emaye yapılmaya, boyanmaya ve plastik maddeler ile kaplanmaya elverişlidir.[10]

2.8 Korozyon ve Çelik

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının oksitlenme veya diğer kimyasal etkilerle aşınma durumudur. Demirin paslanması, alüminyumun oksitlenmesi korozyona örnek olarak verilebilir. Dilimize yabancı dillerden giren korozyon sözcüğü; yenme, kemirilme gibi anlamlarla ilintilidir; aşınma, çürüme, paslanma, bozulma gibi sözcüklerle karşılanabilir.

Yüzeyleri uygun şekilde korunmayan metal ve metal alaşımlarının bozunmaları önemli bir teknolojik sorundur. Metal ve alaşımların kararlı halleri olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bunun sonucu olarak metaller içinde bulundukları ortamın elemanları ile tepkimeye girerek, önce iyonik hale ve oradan da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar; yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar. Sonuçta metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliği istenmeyen değişiklilere (zarara) uğrar.

Demir ve çelik genellikle; oksijen ve suyun/nemin bulunduğu her ortamda korozyona uğrar. Korozyonun hızı, ortam koşullarına göre değişir. Örneğin, su içinde suyun hızı ya da asitliğiyle, metalin hareketiyle sıcaklıkta yada havalanmadaki artışla, bazı bakterilerin veya başka etkili bir takım faktörlerin varlığıyla artış gösterir. Diğer taraftan, korozyon koruyucu tabakalarla (veya filmler) geciktirilir. Suyun alkalinitesi (suyun baz içeriğinin bir ölçüsü) de çelik yüzeylerde korozyon hızını azaltır. Ama korozyonun gerçekleşebilmesi için daima su ve oksijen gereklidir.

Korozyon miktarını her ikisi de belirler. Örneğin, kuru havada (kutuplarda veya çöllerde) çelikte korozyon görülmez. Havadaki nem oranı %30' un altında ise normal veya normalin altındaki sıcaklıklarda korozyon önemsenmeyecek kadar azdır. Korozyonun, rutubeti giderme yoluyla engellenmesi buna dayanır. Oksijeni alınmış suda da çelikte korozyon oluşmaz. Hava kirliliği (HCl, SO_2, NH_3) ve toz, kurum gibi tanecikli yapılar nedeniylede korozyon oluşur.[11]

Çeliğin paslanma reaksiyonu da tıpkı bir elektrokimyasal reaksiyon gibi anodik ve katodik reaksiyonları içerir. Anotta demir oksitlenirken, kattotta oksijen indirgenir.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \text{anodik reaksiyon} \qquad (2.30)$$

$$O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2(OH)^{-} \qquad \text{katodik reaksiyon} \qquad (2.31)$$

Demir ve hidroksil iyonları iyonik bağ yapar ve demir hidroksit oluşur;

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (2.32)$$

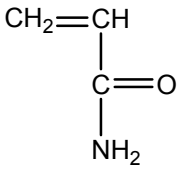
Daha sonra oluşan demir hidroksit sudaki serbest oksijenle tepkimeye girerek demir(III) oksite dönüşür (oluşan $Fe(OH)_2$' i de oksijen varliginda $2Fe_2O_3.H_2O$ 'u meydana getirmekte yani Fe^{3+} 'e yükseltgenmektedir.)[12]

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3.H_2O + 2H_2O \qquad (2.33)$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

3.1. Akrilamid (AAm)

MSDS Adı: Acrylamide
Fiziksel Durumu: Kristal toz
Görünümü: Beyaz toz
Kokusu:
pH:
Donma ve Erime Noktası: 85°
Molekül Formülü: C_3H_5NO
Molekül Ağırlığı: 71.08 g/mol

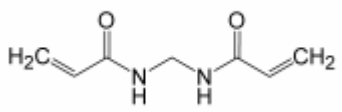


Şekil 3.1 Akrilamid'in Molekül Yapısı

Burada MSDS, Malzeme Güvenlik Bilgi Föyü' dür**.**

3.2. BISakrilamid (BIS)

MSDS Adı:
N,N'-methyleneBISacrylamide
Fiziksel Durumu: Kristal yapıda
Görünümü: Beyaz
Kokusu: Kokusuz
pH: 7.0 suda
Donma ve Erime Noktası: 300°C
Molekül Formülü: $C_7H_{10}N_2O_2$
Molekül Ağırlığı: 154.2 g/mol



Şekil 3.2 BIS'in Molekül Yapısı

Gerçekleşen polimerleşme reaksiyonlarında, akrilamit molekülleri yan yana bağlanarak düz zincirler oluşturular. Diğer taraftan akrilamit'in türevi olan N-N'-metilen BISakrilamid molekülleri ise, iki akrilamit zinciri arasında çapraz bağlanmalar meydana getirirler. Böylece ağımsı bir yapı meydana gelir. Bu ağımsı yapı içerisindeki moleküllerin bulundukları konum dolayısıyla birbirleri ile etkileşimi neticesinde yapının mukavemeti artar. Ancak sıcaklık yükseldikçe moleküller arasındaki kayganlık artar ve bu durum yapının mukavemetini ciddi bir şekilde olumsuz yönde etkiler. İşte bunu engellemek için ağımsı yapı içerisinde molekül zincirleri belli noktalardan birbirlerine bağlanmaktadır. Bu çapraz bağlanma şeklinde gerçekleşmekte ve neticesinde büyük boyutlarda moleküller oluşmaktadır.

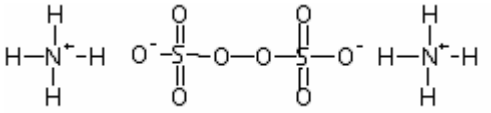


Şekil 3.3 Çapraz Bağlanma

Solda birbirlerine dolanmış molekül zincirleri, sağda ise çapraz bağlanmış molekül zincirleri şematik olarak gösterilmiştir. Çapraz bağlanma sonucunda bağımsız polimer molekülleri birleşerek dev moleküller oluştururlar.

3.3. Amonyum per sulfat (APS)

MSDS Adı: Amonyum per sulfat
Fiziksel Durumu: Toz
Görünümü: Beyaz kristal toz
Kokusu: Keskin amonyak
pH: 10.8-11.5
Donma ve Erime Noktası: 18.4°C
Molekül Formülü: $H_8N_2O_8S_2$
Molekül Ağırlığı: 228 g/mol

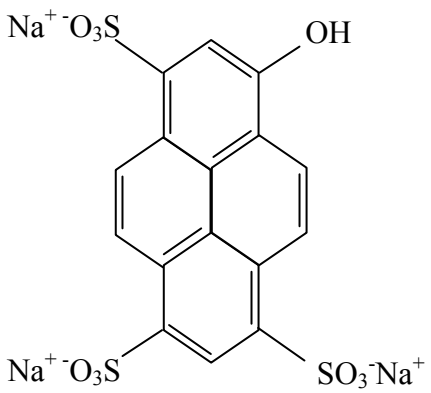


Şekil 3.4 APS'nin Molekül Yapısı

Polimerleşme derecesi, sıcaklık, pH, amonyum per sulfat (APS) miktarına göre farklılık gösterir. Polimerleşme için, serbest radikal oluşumuna sebep olan APS reaksiyon başlatıcı olarak görev yapmaktadır.

3.4. 8-Hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic acid trisodium salt (P3)

MSDS Adı: 8-Hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic acid trisodium salt
Fiziksel Durumu: Sarı Kristal Toz
Görünümü: Sarı Toz
Molekül Formülü: $C_{16}H_7Na_3O_{10}S_3$
Molekül Ağırlığı: 524.38 g/mol

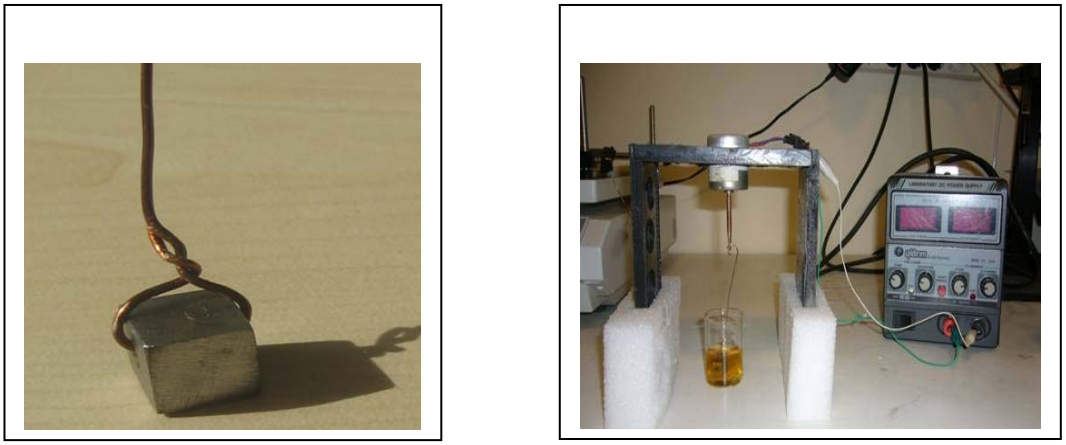


Şekil 3.5 P_3'ün moleküler yapısı

Yukarıda izleyici molekül olarak kullanılan piranin özellikleri verilmiştir.

4. YAPILAN DENEYLER

4.1 Deney Düzeneği



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 4.1 Deney Düzeneği Ve Kaplamalar **a)** Kaplanacak Demir Yüzey **b)** Güç Kaynağı Ve Motor **c)** Kaplamanın Son Hali **d)**Kaplamanın Kurutulmuş Hali

Şekil 4.1.a'da üzerine kaplama yapılacak metal ve bakır askısı görülmektedir. Şekil 4.1.b' de görülen DC güç kaynağı ve motor yardımıyla 3,5 Volt gerilim uyguluyarak döndürdüğümüz deney düzeneğimiz görülmektedir. Şekil 4.1.c 'de deney sonunda çözelti kabından çıkartılmış olan kaplamamızın son hali ve (d) ise fırında 50 ^{0}C' de kurutulmuş hali görülmektedir.

4.2 Değişen AAm, APS, BIS Ve P_3 Konsantrasyonlarında Yapılan Deneyler

Değişen AAm konsantrasyonunda deneylerimiz 5M, 4M, 3M, 2M, 1M, 0,62M, 0,3M ve 0,15M AAm konsantrasyonları için yapıldı. Deneyde kullanılan malzeme miktarları Tablo 4.1.'de görülmektedir.

Tablo 4.1: Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Yapılan Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları

[AAm]	**5**	**4**	**3**	**2**	**1**	**0,62**	**0,3**	**0,15**
Saf su (ml)	25	25	30	50	15	15	15	15
BIS (g)	0,1250	0,1000	0,090	0,1000	0,0336	0,0210	0,0102	0,0053
APS (g)	0,0400	0,0400	0,0480	0,0800	0,0242	0,0150	0,0073	0,0036

Değişen BIS konsantrasyonları deneylerimiz 1M AAm için çözeltide BIS yok iken [BIS=0], stokiyometrik değerin %50 eksiği ve fazlası olmak şartıyla düşük BIS ve yüksek BIS konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Burada stokiyometrik değer 50 ml 0,62 M AAm için 50 mg APS ve 70 mg BIS' dir. Deneyde kullanılan malzeme miktarları Tablo 4.2.'de görülmektedir.

Tablo 4.2: Değişen BIS Konsantrasyonlu Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları

BIS (g)	**0**	**0,0168** (Düşük)	**0,0336** (Stokyometrik)	**0,0504** (Yüksek)
Saf su (ml)	15	15	15	15
[1 M] AAm (g)	1,0662	1,0662	1,0662	1,0662
APS (g)	0,0242	0,0242	0,0242	0,0242

Değişen APS konsantrasyonları deneylerimiz 1M AAm için çözeltide APS yok iken [APS=0], stokyometrik değerin %50 eksiği ve fazlası olmak şartıyla düşük APS ve

yüksek APS konsantrasyonları için gerçekleştirildi. Yapılan deneylerde kullanılan malzeme miktarları aşağıda Tablo 4.3'de gösterilmektedir.

Tablo 4.3: Değişen APS Konsantrasyonlu Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları

APS (g)	**0**	**0,0121** (Düşük)	**0,0242** (Stokyometrik)	**0,0363** (Yüksek)
Saf su (ml)	15	15	15	15
[1M] AAm (g)	1,0662	1,0662	1,0662	1,0662
BIS (g)	0,0336	0,0336	0,0336	0,0336

Değişen P_3 konsantrasyonları için deneylerimiz 1M AAm için 10^{-4} M, 10^{-3} M ve 10^{-2} M P_3 konsantrasyonları için yapıldı. Deneylerimizde kullanılan malzeme miktarları aşağıda Tablo 4.4'de verilmektedir.[13]

Tablo 4.4: Değişen P_3 Konsantrasyonlu Deneylerde Kullanılan Malzeme Miktarları

P_3 [M]	**10^{-4}**	**10^{-3}**	**10^{-2}**
Saf su (ml)	15	15	15
[1M] AAm (g)	1,0662	1,0662	1,0662
BIS (g)	0,0336	0,0336	0,0336
APS (g)	0,0242	0,0242	0,0242

Deneylerimizde içerisine P_3 konulmuş saf suyun içerisine sırasıyla tartılan AAm, BIS eklendi. Çözelti içerisinden 15-20 dakika azot gazı geçirildikten sonra, başlatıcı olarak seçilen APS konularak çözelti deney öncesi son haline getirildi. Bu aşamadan sonra, zımparalanan ve temizlenen metalimizi çözeltimizin içine koyup hazırlanan düzenek yardımıyla daha homojen bir kaplama elde etmek için metal döndürülerek deneye başlandı. Metal döndürülmeye başlanmadan önce çözeltinin floresansına bakılıp, deney süresince kütle tartımları ve floresans ölçümleri tekrarlanıp, pH değerine bakıldı.[13]

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

5.1 Farklı Metal Yüzeylerde Yapılan Çalışmalar

Daha önce altın, gümüş, bakır ve demir yüzeyler üzerinde yaptığımız çalışmalarda, altın yüzeyinde kaplama oluşmamış; zımparalanmış ve zımparalanmamış gümüş yüzeylerinde sadece zımparalanan gümüş yüzeyi üzerinde çok az kaplama oluşmuş; bakır yüzeyinde de çok az kaplama oluşmuş; demir yüzeyinde ise etkin kaplama oluşumu elde edilmiştir[14]. Gümüş ve altın, soymetal olmaları nedeniyle elektronegativiteleri demire göre çok düşük olduğu için kaplanma oluşmaması beklenen bir sonuçtur. Bakırın da elektronegativitesi demire göre çok düşük olması dolayısıyla demir yüzeyinde oluşan kaplanmaya göre bakır yüzeyinde çok düşük kaplanma oluşacaktır. Bu nedenle demir yüzeye bakır telden bir askı yapılarak motor yardımıyla döndürülmesi uygun görülmüştür.

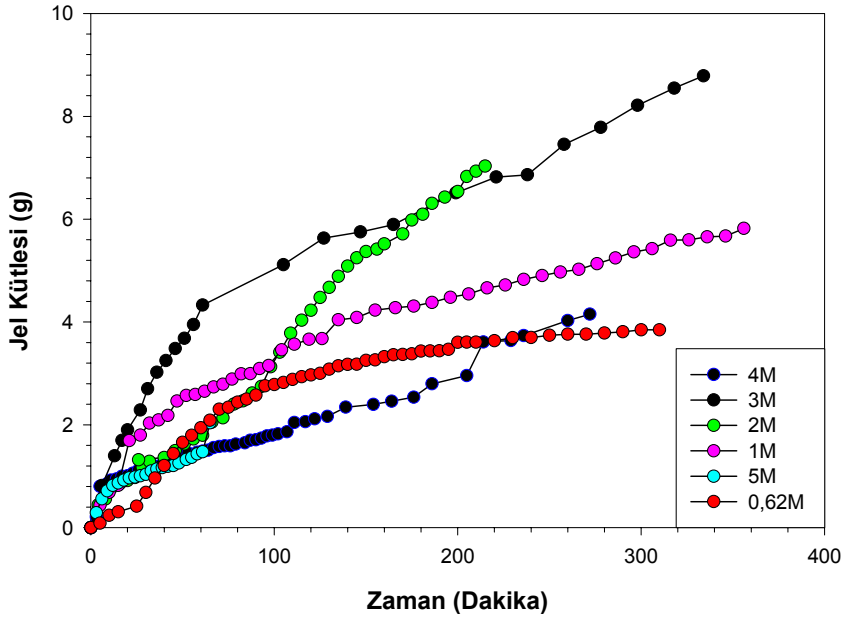
5.2 Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Deney Sonuçları

Değişen AAm konsantrasyonlarında yapılan deneylerin sonuçlarını Tablo.5.1‘ de görmekteyiz.

Tablo 5.1: Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu

[AAm]	Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu
5	**Gözlendi**
4	**Gözlendi**
3	**Gözlendi**
2	**Gözlendi**
1	**Gözlendi**
0,62	**Gözlendi**
0,30	**Gözlenmedi**
0,15	**Gözlenmedi**

Şimdi deneylerde alınan ölçümleri aşağıdaki grafikler yardımıyla inceleyelim.



Şekil 5.1: Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Jel Kütlesi - Zaman Grafiği

Şekil 5.1' de deney sonuna kadar metal etrafında meydana gelen jel kütlesinin zamanla değişimini görmekteyiz. Şekil 5.2' de ise Değişen AAm Konsantrasyonları için % Monomer Dönüşüm - Zaman grafiğini görmekteyiz. % Monomer Dönüşümü, deney süresince, çözelti içerisinde polimerleşmeye katılan monomer yüzdesini göstermektedir. Metal etrafındaki jelin zamanla arttığı ve buna bağlı olarakta % Monomer Dönüşümününde zamanla arttığı görülüyor. Yani çözelti içerisindeki monomerler ilerleyen zamanla birlikte metal yüzeyindeki jelleşmeye katılıyor.

0,5 M AAm konsantrasyonlu ve daha düşük konsantrasyonlu AAm çözeltilerinde jelleşme olmaması nedeniyle 0,3 M ve 0,15 M AAm konsantrasyonlarında metal yüzeyi etrafında polimerleşme gözlemlenmemiştir.

Zamanla artan jel kütlesinden, % Monomer Dönüşümü şu şekilde bulunmaktadır.

Herhangi bir anda (veya jelleşme derecesinde) metal yüzeyinde toplanan net kuru jel kütlesi (yani yüzeyde toplanan toplam monomer kütlesi)

$$M_{monomer}, \quad M_{monomer} = M_{toplam} - \left(M_{metal} + M_{su}\right) \tag{5.1}$$

ifadesiyle hesaplanmaktadır. Burada M_{toplam} deney sonunda çözelti kabı içerisinden çıkarılan kaplamanın yani metal ve yüzeyde toplanan malzemenin (polimer+su)

toplam kütlesini, M_{metal} metalin kaplanmadan önceki kütlesini, M_{su} ise fırında kurutulan kaplamanın ağırlığının M_{toplam}' dan çıkartılması ile hesaplanmakta ve kaplanmış malzeme içerisindeki toplam su miktarını göstermektedir. Herhangi bir kaplanma derecesinde $M_{monomer}$'in hesaplanabilmesi için k_{su} değerinin bilinmesi gerekmektedir. Burada daha önce sabit AAm konsantrasyonu için farklı büyüklüklerde küreler ve küre büyüklüğüne orantılı olarak farklı hacimlerde ki çözeltiler için yapılan çalışmada k_{su} oranının her üç çözelti için aynı olduğu, yani aynı AAm konsantrasyonları için yapılan deneylerde deney süresince k_{su} oranının sabit olduğu görülmüştür [14]. k_{su}'nun direkt olarak hesaplanması için hesaplanan M_{su}' nun deney sonundaki M_{jel}' e bölünmesi

$$k_{su} = \frac{M_{su}}{M_{jel}} = \frac{M_{su}}{M_{su} + M_{monomer}} \tag{5.2}$$

gerekmektedir.

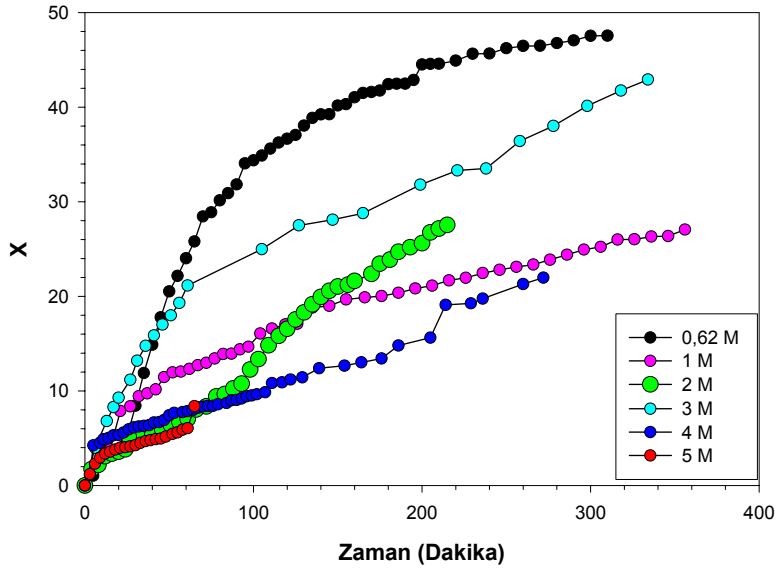
k_{su}'nun bilinmesi durumunda $M_{monomer}$

$$M_{monomer} = \left(M_{toplam} - M_{metal}\right)\left(1 - k_{su}\right) \tag{5.3}$$

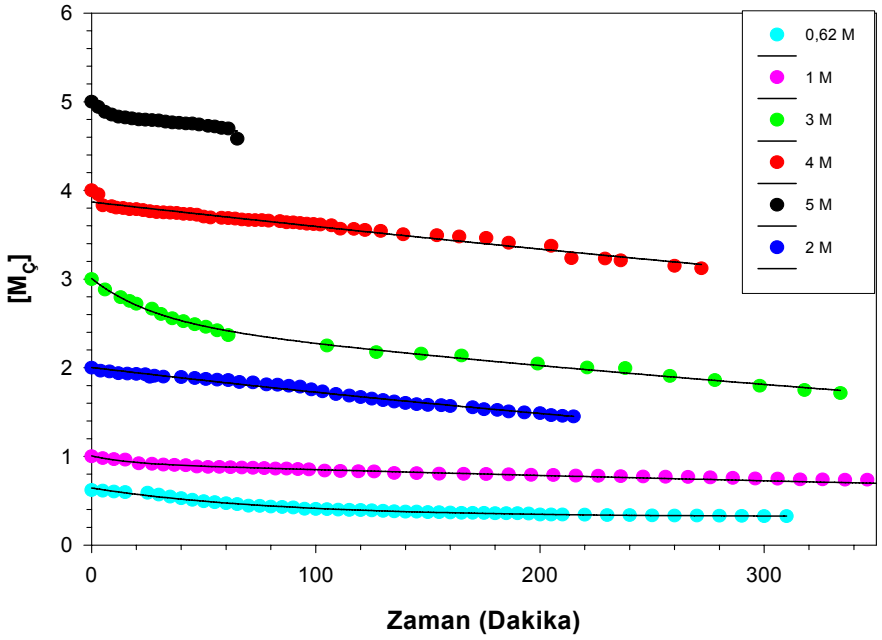
ifadesiyle hesaplanacaktır. Hesaplanan $M_{monomer}$ yardımıyla % Monomer Dönüşümü, X

$$\%MonomerDönüşümü = \frac{M_{monomer}}{M_{monomer+başlatıcı+carprazbağlayıcı}} \times 100 \tag{5.4}$$

ifadesiyle hesaplanır.



Şekil 5.2: Değişen AAm Konsantrasyonları İçin X - Zaman Grafiği



Şekil.5.3: Değişen AAm Konsantrasyonları İçin [$M_ç$] - Zaman Grafiği

Şekil 5.3.' de değişen AAm konsantrasyonları için [$M_ç$] - Zaman Grafiği görülmektedir. Burada $M_ç$ yani çözeltide kalan monomer konsantrasyonu aşağıdaki ifadeyle hesaplanmıştır.

$$M_{Ç} = \frac{100 - X}{100} \times [AAm] \qquad (5.5)$$

Burada [AAm], çözelti içerisindeki monomer konsantrasyonudur. Daha [$M_ç$] – Zaman grafiği çizilmiş ve grafiğin tek bir eksponansiyele değil de, double

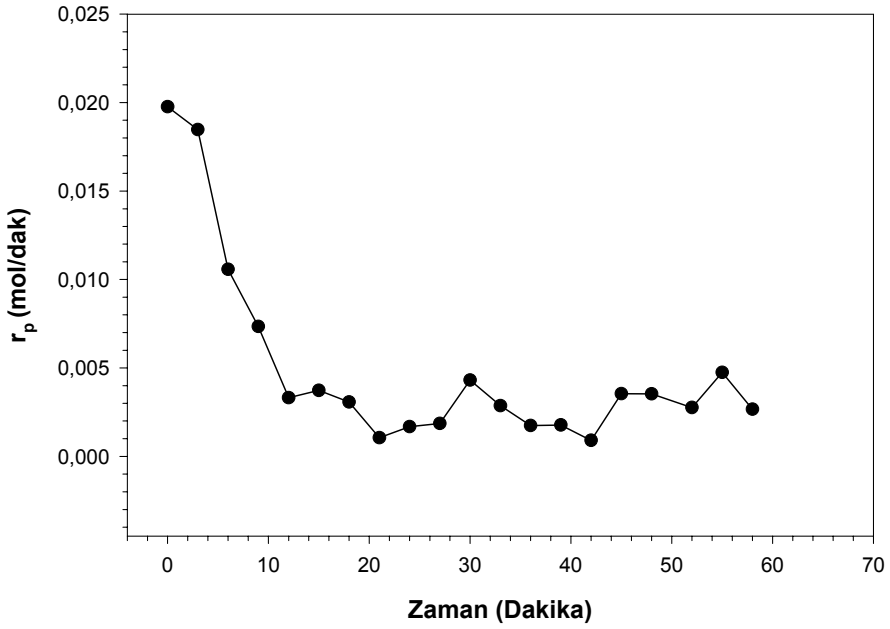
eksponansiyele yani $M = M_0(e^{-k_{r1}t} + e^{-k_{r2}t})$ fonksiyonuna fit edilebileneceği anlaşılıp ve k_{r1} ve k_{r2} hız sabitleri hesaplanmıştır.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, AAm konsantrasyonu yanında yeterince küçük olması sebebiyle monomer dönüşümünde hesaba katılmamaktadır.

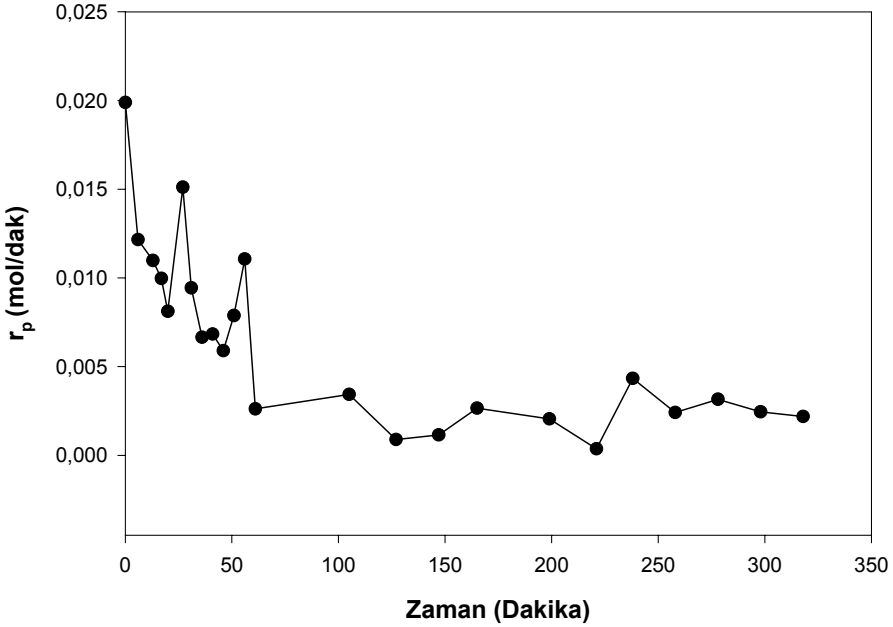
Burada iki farklı k_r değeri ile karşılaşmamızın nedeni, deneyin başlangıcında polimerleşmenin hem paslanan metal tarafından serbest radikal haline getirilen APS' lerin hem de makroradikallerin üzerinden olması, ancak daha sonra metal yüzeyin kaplanması ile polimerleşmenin sadece makroradikallerin üzerinden devam etmesidir. Deneyin sonlarına doğru ortamda ki monomer miktarı da azalmaktadır.Bu durumda k_{r1} hız sabitinin k_{r2}' den büyük olması beklenen bir sonuçtur.

Tablo 5.2: Değişen AAm Konsantrasyonları İçin Hesaplanan k_r Değerleri

AAm[M]	**5**	**4**	**3**	**2**	**1**	**0,62**
k_{r1} (1/dak)	0,2612	0,0324	0,0359	0,0028	0,0278	0,0123
(10^{-3})k_{r2}(1/dak)	0,6727	0,7360	1,1085	1,4975	0,5385	1,9643 x10^{-9}

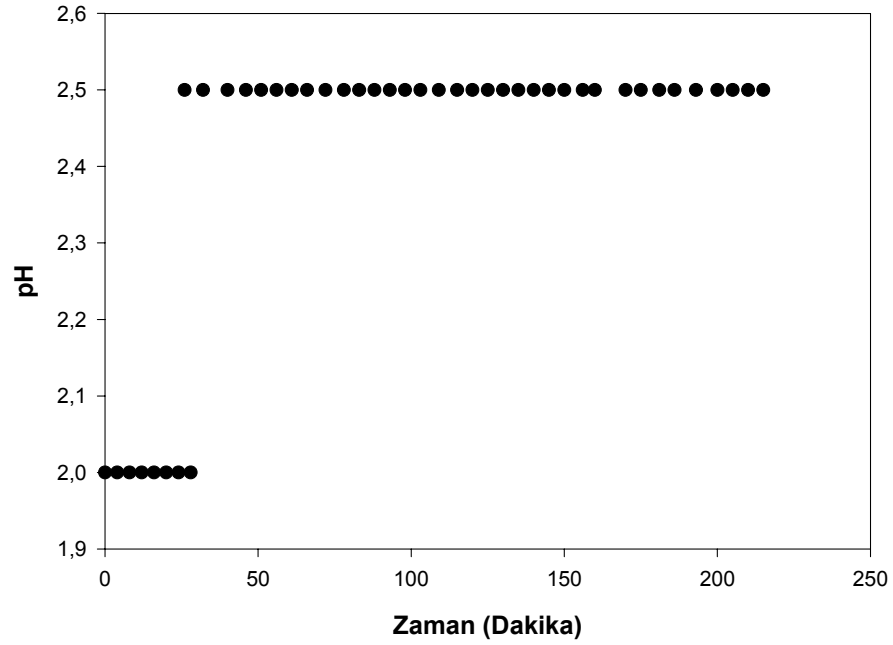


Şekil 5.4: 5 M AAm Çözeltisi İçin r_p - Zaman Grafiği

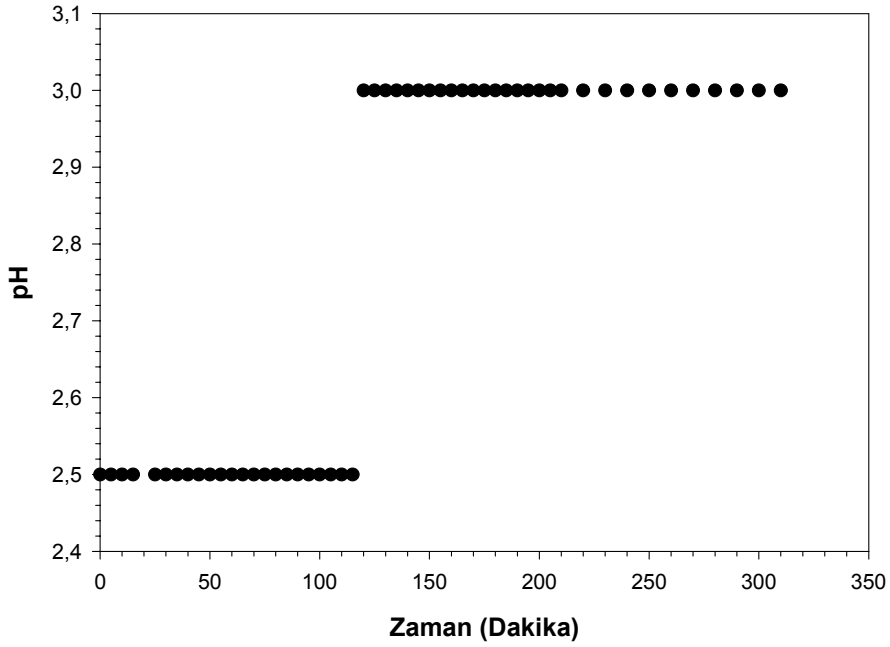


Şekil 5.5: 3 M AAm Çözeltisi İçin r_p - Zaman Grafiği

Polimerzasyon hızı, $r_p = -\frac{\Delta M_Ç}{\Delta t}$ ifadesi şeklinde tanımlanarak Şekil 5.4 ve 5.5 çizilmiştir. Şekillerde görüldüğü üzere zamanla polimerizasyon hızı azalmakta ve deney sonuna doğru değişim göstermemekte yani deneyin ilk başlarına göre jelleşmede hızlı bir artış olmadığını belirtmektedir.

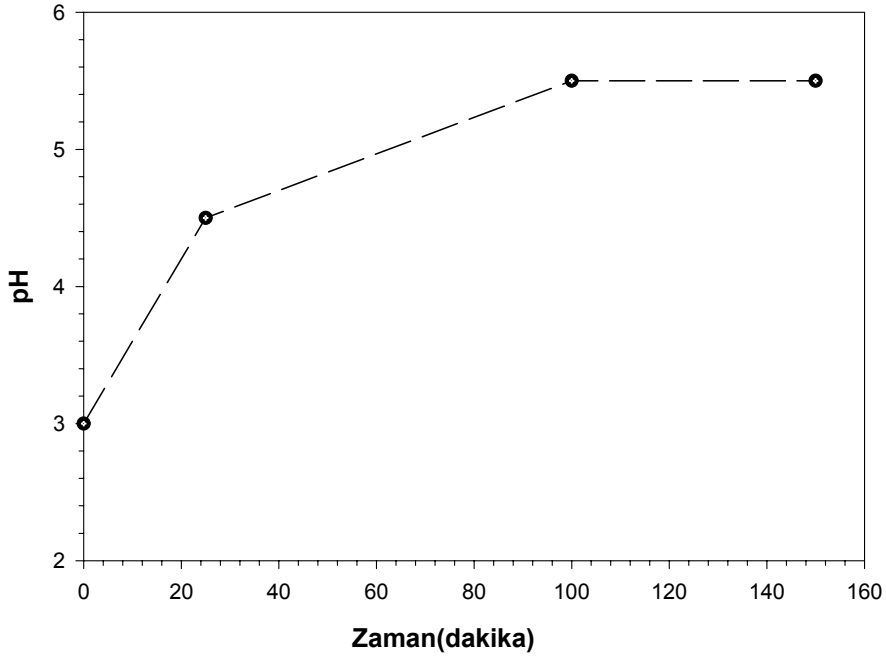


Şekil 5.6: 2 M AAm Çözeltisi İçin pH - Zaman Grafiği

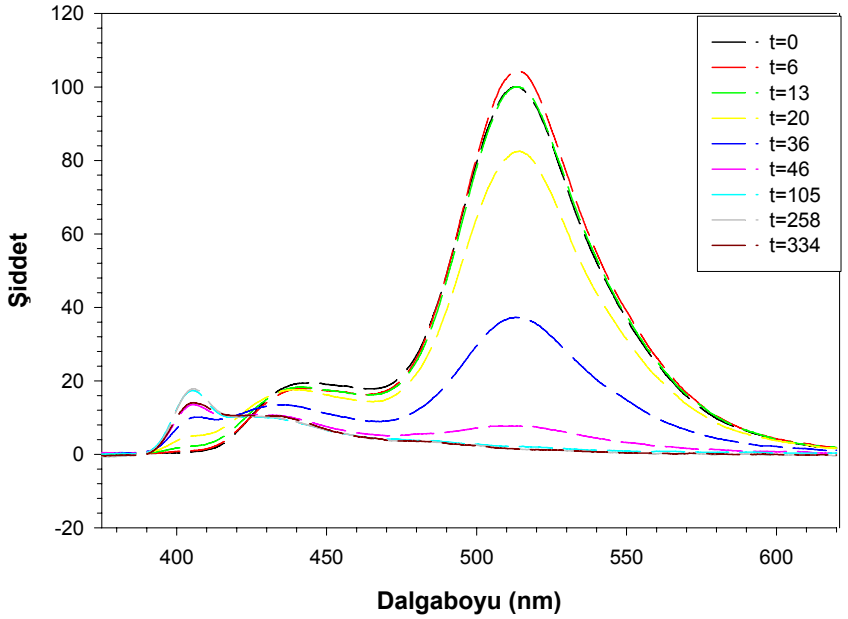


Şekil 5.7: 0,62 M AAm Çözeltisi İçin pH-Zaman Grafiği

Şekil 5.6' da 2 M AAm çözeltisi için, Şekil 5.7' de 0,62 M AAm çözeltisi için ve Şekil 5.8' de ise 0,3 M AAm çözeltisi için zamanla değişen pH değerleri verilmiştir. AAm konsantrasyonuna bağlı olarak değişen polimerizasyon hızı, metal çözelti etkileşim süresini değiştirmektedir. Derişik konsantrasyonlarda metal çözelti etkileşimi daha kısa sürede olduğu için pH ancak 2,5' e kadar yükselirken seyrelen konsantrasyonla 3'e çıkmaktadır. 0,3 M AAm konsantrasyonunda ise metal yüzeyinde ve çözeltide herhangi bir jelleşme olmadığı için metal-çözelti etkileşim süresi uzamış dolayısı ile pH 5,5' a kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Ancak 0,62 M ve daha yüksek AAm konsantrasyonlarında yapılan deneylerin pH – Zaman garfiklerine baktığımızda belli bir süreden sonra pH değerinin aniden ve hızla arttığı görülmektedir. Bu artışın gözlenmesi beklenmekle birlikte ani ve hızlı artışın pH değerinin indikatör kağıdı ile hesaplanması nedeniyle oluşabilecek hatalardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



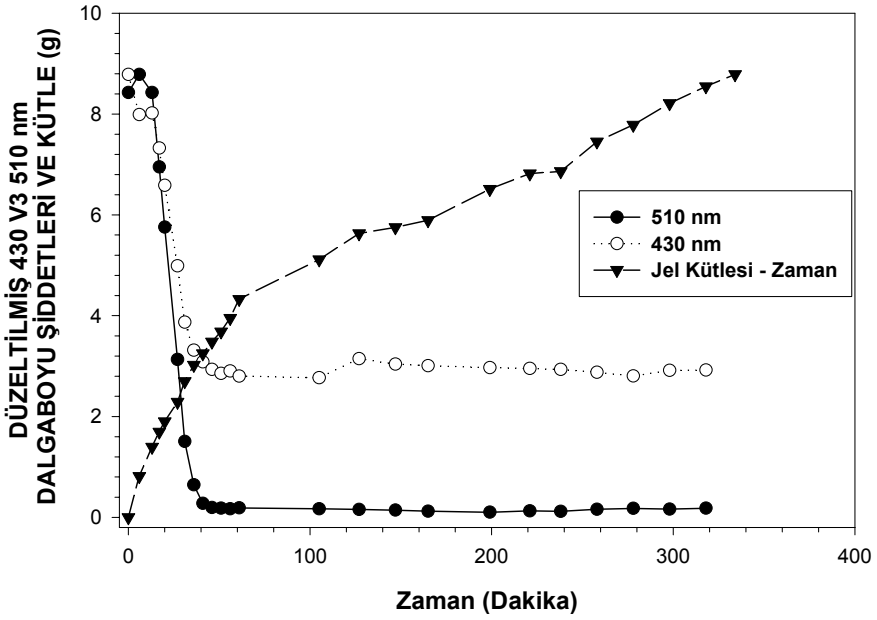
Şekil 5.8: 0,3 M AAm Çözeltisi İçin pH-Zaman Grafiği



Şekil 5.9: 3 M AAm Çözeltisi İçin Şiddet - Dalgaboyu Grafiği

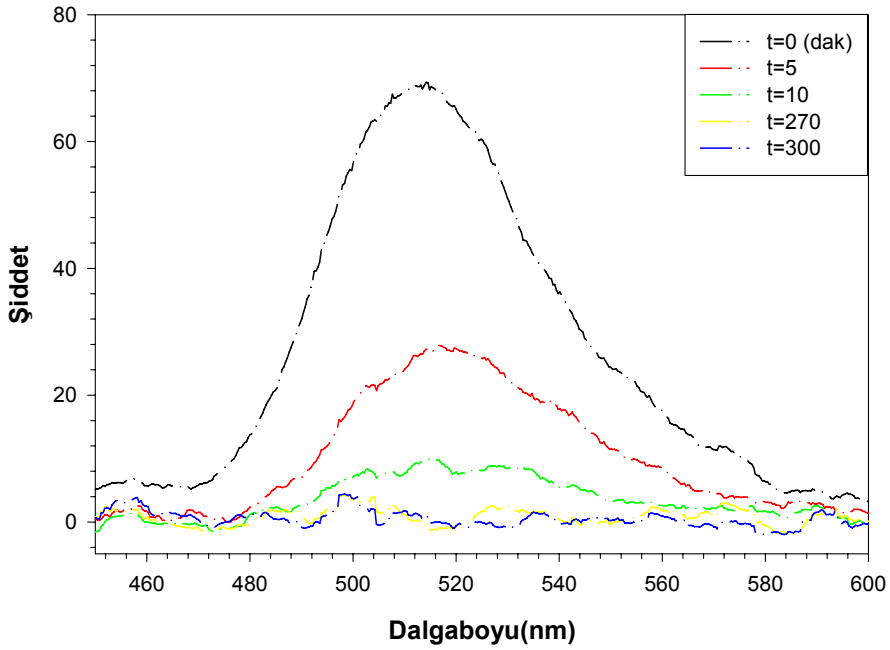
Şekil 5.9' da 3 M AAm konsantrasyonu için Şiddet-Dalgaboyu grafiği görülmektedir. Floresan ölçümler, örneğimizi seçilen dalgaboyu ile uyarmak için Perkin-Elmer 204 Floresan Spektrometresi, emisyon ışığını toplayıp bilgisayara aktarmak içinse Ocean Optics USB2000 Spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Şekilde görüldüğü üzere 510nm ve 430nm dalga boyunda pikler gözlemlenmiştir. 510 nm dalgaboyu piki bize AAm monomerlerine bağlanmamış piranin

moleküllerini, pikteki azalma ise piranin moleküllerinin zamanla AAm zincirlerine bağlandığının gösteririr. 430 nm dalgaboyu piki ise AAm monomerlerine bağlanmış olan piranin moleküllerini, pikteki azalma ise piranin moleküllerine bağlanan AAm moleküllerinin metal etrafında oluşan kaplamaya katıldığını gösterir. 510 nm'deki şiddet t=0'da maksimum iken 46 dakika içerisinde oldukça düşmekte ve 46. dakikadan sonra sıfır şiddet etrafında küçük aralıklarla dalgalanmaktadır ve deneyin son dakikalarına doğru tamamen kaybolmaktadır. Bu çözelti içerisindeki monomerlerin çoğunun metal etrafındaki jelleşmeye katıldığının bir göstergesidir. 430 nm'deki şiddet değişimlerin ise deneyin ilk anından itibaren artarak devam etmekte, yaklaşık 20. dakikadan sonra hafif düşüşler yaşanmakta ve deneyin sonunda belli bir şiddet değerinde kalmaktadır. Bunun sebebi metal yüzey etrafından kopan ve çözelti kabı içerisinde polimerleşmeye devam eden makroradikallerdir. Deney sonunda monomerlerin jelleşmeye katılması ile 400 nm civarında saçılan ışığın gözlemlendiğini görüyoruz.



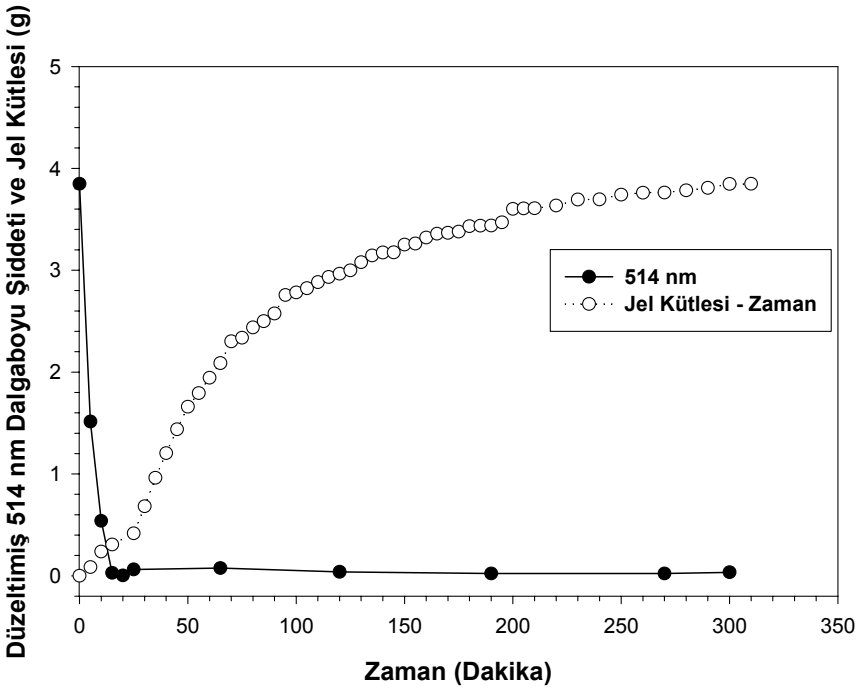
Şekil 5.10: 3 M AAm Çözeltisi İçin Maksimum Şiddet Ve Jel Kütlesi - Zaman Grafiği

Şekil 5.10' da ise şiddetin zamanla değişimi daha rahat gözlemlenmektedir. Metal yüzeyinde jelleşme devam ederken floresan şiddet hızla azalmış ve sıfıra doğru gitmiştir.



Şekil 5.11: 0,62 M AAm Çözeltisi İçin Şiddet - Dalgaboyu Grafiği

Şekil 5.11' de 0,62 M AAm konsantrasyonu için Şiddet-Dalgaboyu grafiği görülmektedir. Zaman, t=0'dan başlamak üzere 5 dakika aralıklarla artmaktadır fakat biz grafiğimizde geniş zaman aralıklarındaki değişimleri görmekteyiz bunun sebebi ise yakın zaman aralıklarında değişimlerin hemen hemen aynı olmasıdır. Grafiğimizde, t=0 anından yaklaşık t=300. dakikaya kadar 510 pikinde düşüşler gözlemlenmektedir. t=0 anında çözeltimizde 510 nm'nin en fazla olduğunu görüyoruz. 510nm' nin 5. ve 10. dakikalarda şiddetle düşüşe geçmekte ve deney sonuna kadar sıfır şiddet civarında salınmaktadır. Ayrıca, 430nm' de pik gözlemlenemiyor.



Şekil 5.12: 0,62 M AAm Çözeltisi İçin Maksimum Şiddet Ve Jel Kütlesi – Zaman Grafiği

Şekil 5.12' de ise şiddetin zamanla değişimi daha rahat gözlemlenmektedir. 514 nm dalgaboyunda floresan şiddeti en fazla görülmektedir ve bu dalga boyuna karşı gelen şiddet de deney sonuna kadar şekildeki gibi bir azalma görülmektedir. Metal yüzeyinde jelleşme 300 dakika boyunca devam ederken floresan şiddet 20. dakikaya kadar hızla azalmış ve daha sonra sıfıra doğru gitmiştir.

Şekil 5.9' dan ve Şekil 5.11' den de anladığımız üzere seyrelen AAm konsantrasyonu ile floresan ölçüm süresi de azalmaktadır. Dolayısıyla 3 M AAm konsantrasyonu için 510 nm dalgaboyu floresan izleme süresi 46 dakika iken 0,62 M AAm konsantrasyonu için bu süre 10 dakikaya düşmüştür.

Maksimum Şiddet – Zaman grafiklerine baktığımız zaman 430 nm dalgaboyu için alınan floresan şiddetlerin başlangıç değerinden azaldığı ve belli bir değerde sabit kaldığını gözlemliyoruz. 5 M AAm konsantrasyonu için şiddet çç, 3 M AAm konsantrasyonu için 35 iken 0,62 M AAm konsantrasyonu için 15 'dir Azalan AAm konsantrasyonu ile çözelti kabı içerisinde polimerleşmeye katılmadan kalan daha az polimer zinciri olması nedeniyle 430 nm dalgaboyunun daha ufak şiddet değerlerinde sabitlendiği anlaşılmıştır.

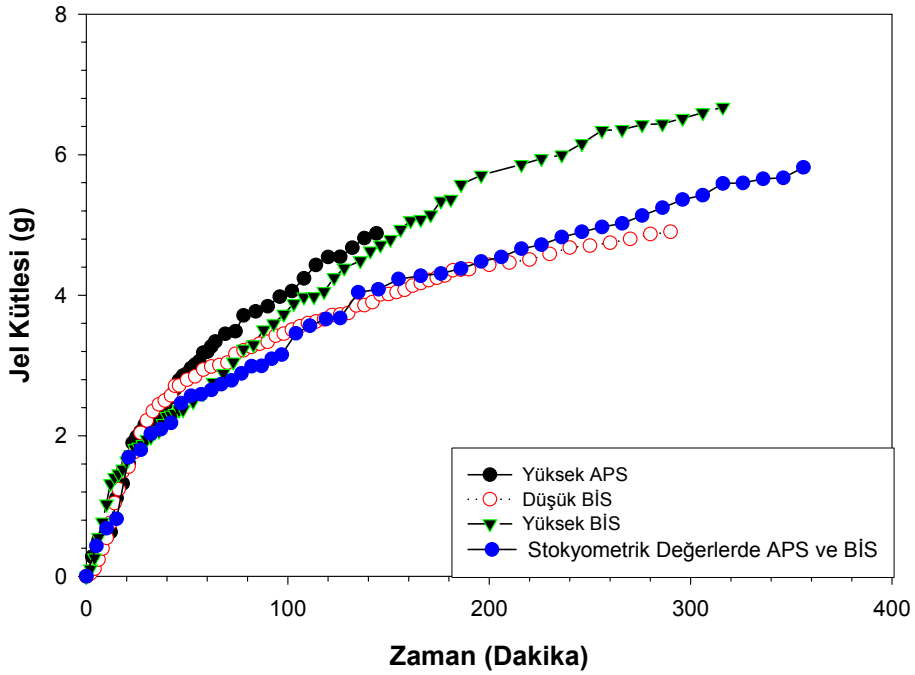
5.3. Değişen APS ve BIS Konsantrasyonları İçin Deney Sonuçları

Değişen APS ve BIS konsantrasyonları için deney sonuçlarını Tablo.5.3' de görmekteyiz.

Tablo 5.3. Değişen APS ve BIS Konsantrasyonları İçin Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu

APS(g)	Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu	BIS (g)	Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu
Hiç Yok iken	**Gözlenmedi**	Hiç Yok iken	**Gözlenmedi**
Düşük	**Gözlenmedi**	Düşük	**Gözlendi**
Stokyometrik	**Gözlendi**	Stokyometrik	**Gözlendi**
Yüksek	**Gözlendi**	Yüksek	**Gözlendi**

Şimdi deneylerde alınan ölçümleri aşağıdaki grafikler yardımıyla inceleyelim.



Şekil 5.13: Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin Jel Kütlesi -Zaman Grafiği

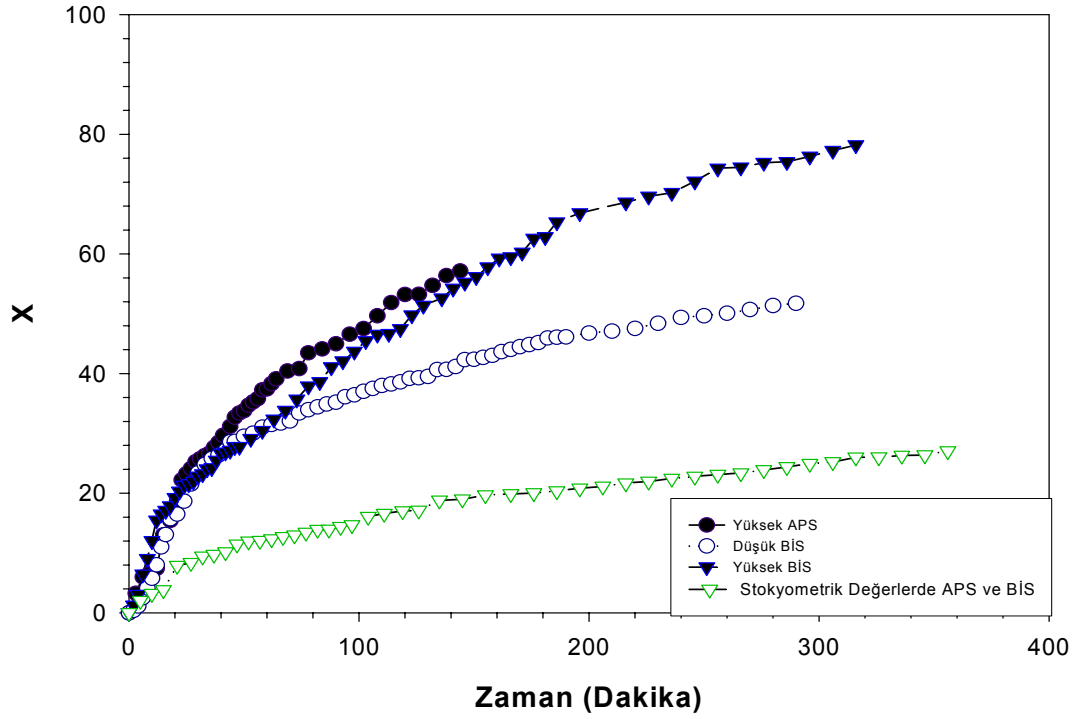
Şekil 5.13' de zamanla kütle etrafında meydana gelen jel miktarındaki artışları görmekteyiz. Şekil 5.14' de, % Monomer Dönüşümü grafiğinde zamanla olan artış, monomerlerin jelleşmeye katıldığının göstergesidir ve monomerlerin jelleşmeye katılması neticesinde metal etrafındaki jel miktarında zamanla artışlar meydana

gelmektedir. Burada yüksek APS deneyinde % Monomer Dönüşümünün daha fazla olduğu görülmektedir. Çünkü metal yüzeyi, daha fazla miktarda APS molekülünü serbest radikal haline getiriyor. Böylelikle daha fazla miktarda AAm polimer zinciri başlatılıp Şekil 5.14.'de de görüldüğü gibi daha hızlı polimerizasyon oluşması sağlanıyor. Şekilde ayrıca yüksek BIS deneyinde oluşan jel kütlesinin dolayısı ile % Monomer Dönüşümünün stokyometrik değerde BIS ve düşük BIS deneylerinde oluşan jel kütlesinden ve % Monomer Dönüşümünden daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi daha fazla BIS molekülünün çapraz bağlanmaya katılması ve zincirlerin çapraz bağlanması sonrasında polimerleşmenin meydana gelmesidir.

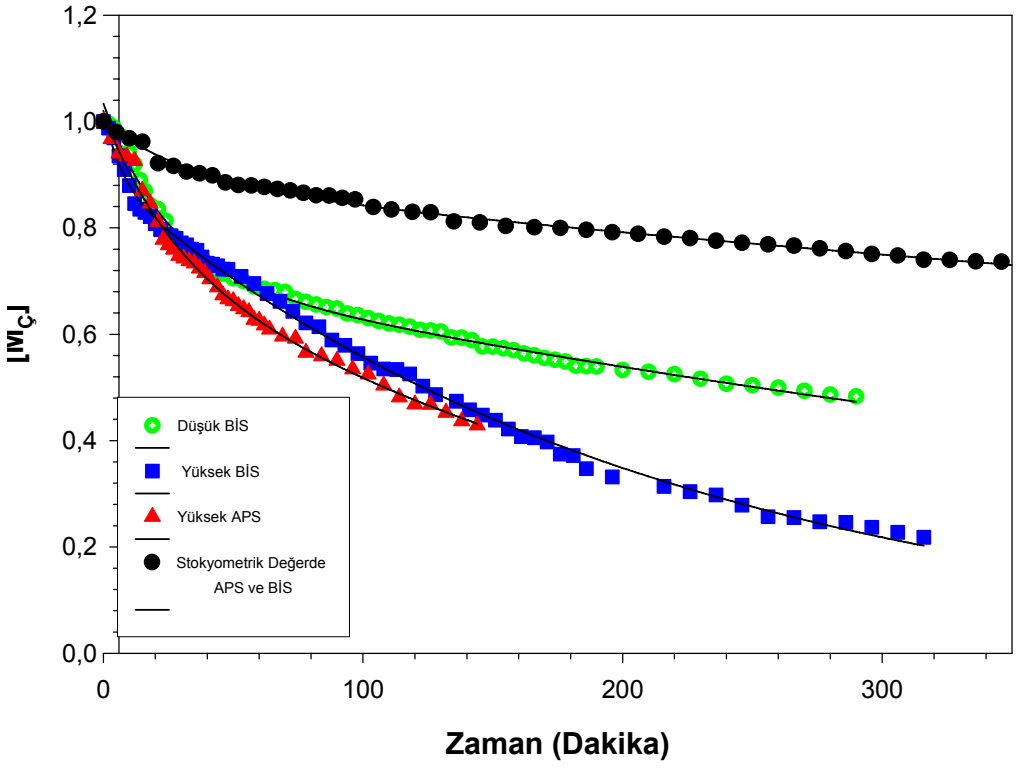
Hiç BIS kullanılmadan yapılan deneyde, metal etrafında ve çözelti içerisinde jelleşme meydana gelmemiştir.Bunun sebebi, BIS'in jelleşme süresince oluşan zincirleri birbirine bağlayan çağraz bağlayıcı olması ve BIS yokluğunda çözelti içerisinde oluşan zincirlerin birbirlerine bağlanamadıkları lineer polimer oluşturup jelleşme olayının meydana gelememesidir.

Ortam da hiç APS yok iken ne metal etrafında ne de çözelti içerisinde polimerleşme gözlemlenmedi. Bu da bize APS' nin ortamda başlatıcı olarak kullanıldığını kanıtlıyor.

Düşük APS deneyinde de ne metal etrafında ne de çözelti içerisinde polimerleşme gözlemlenmemiştir. Ancak metalin alt yüzeyinin tam orta noktasında çok küçük bir jelleşme olmuş daha sonra kopmuş ve yüzeyden düşmüştür. Ortam da yeterince APS olmadığı ve metal yüzeyi döndüğü için serbest radikal ve Fe^{+2} iyonunun karşılaşma olasılığı azalmıştır. Metal yüzey dönerken sabit kalan tek nokta alt yüzeyin orta noktası olduğu ve karşılaşma olasılığı daha fazla olduğu için sadece bu nokta etrafında polimerleşme gözlemlenmiştir.



Şekil 5.14: Değişen APS Ve BIS Konsantrasyonları İçin X - Zaman Grafiği



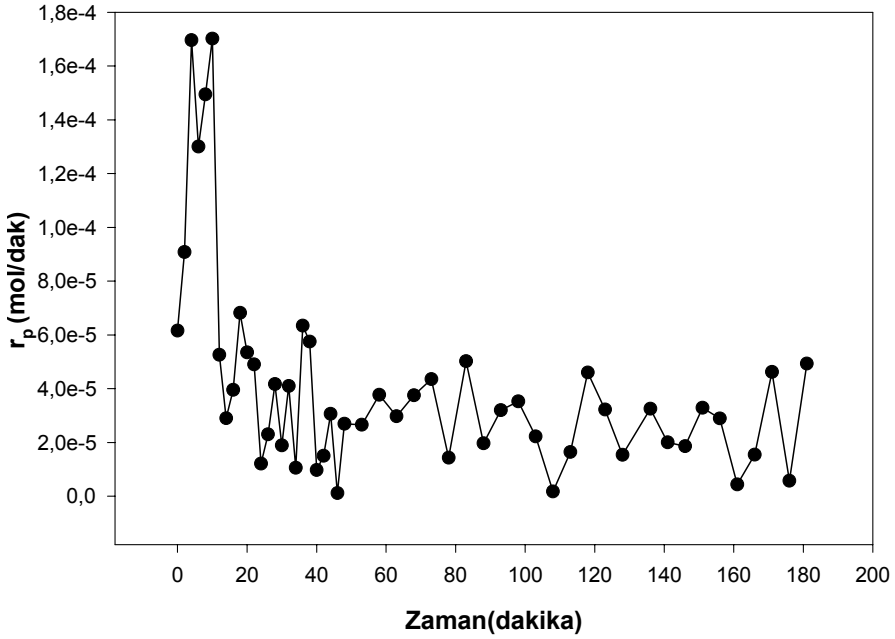
Şekil 5.15: Değişen APS ve BIS Konsantrasyonları İçin [$M_ç$]- Grafiği

Şekil 5.15 Değişen APS ve BIS konsantrasyonları için [$M_ç$]-Zaman grafiğinden gördüğümüz gibi yüksek BIS deneyinin k_r hız sabitinin stokyometrik ve düşük BIS

deneylerinin hız sabitlerinden daha büyük olmasının nedeni daha fazla BIS molekülünün çapraz bağlanmaya katılması ve zincirlerin çapraz bağlanması sonrasında polimerleşmenin daha hızlı gerçekleşmesidir. Yüksek APS konsantrasyonlu çözeltimizde ise, polimerleşmenin ilk 20 dakikada hızlı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi bu dakikalar içerisinde APS moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşime girip serbest radikal haline gelmesi ve polimer zincirlerini başlatması polimerleşmenin meydana gelmesidir. 20. dakikadan sonra jelleşme yavaşlamıştır, çünkü çözelti içerisindeki monomer miktarı azalmış ve metal yüzeyi polimerle kaplanmıştır.

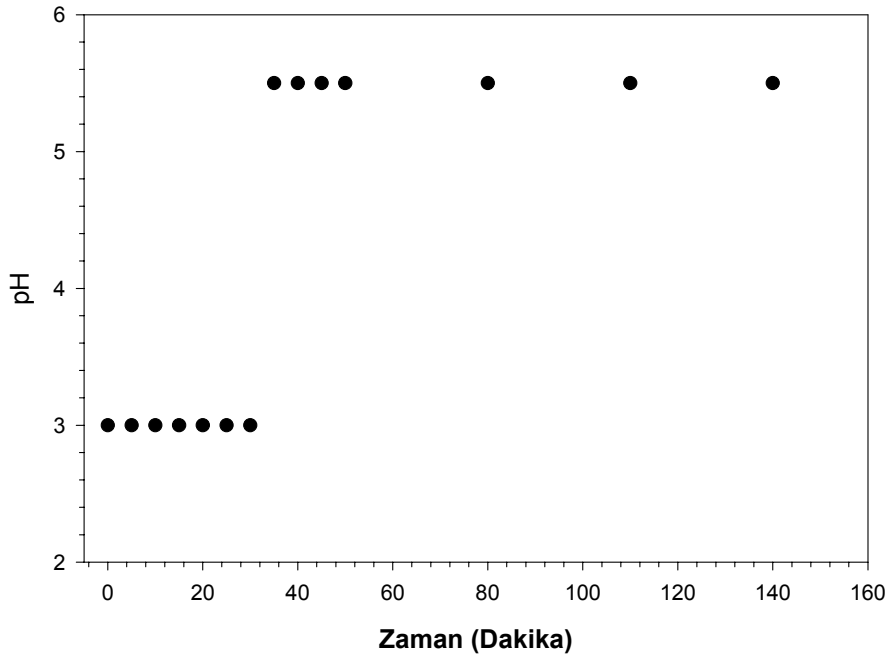
Tablo 5.4. Değişen APS ve BIS Konsantrasyonları İçin Hesaplanan k_r Değerleri

[1 M] AAm için	**BIS**		**APS**	**Stokyometrik APS ve BIS**
	Düşük	**Yüksek**	**Yüksek**	
k_{r1} (1/dak)	0,0407	0,1452	0,0380	0,0278
(10^{-3})k_{r2}(1/dak)	1,4425	4,6912	3,9261	0,5385



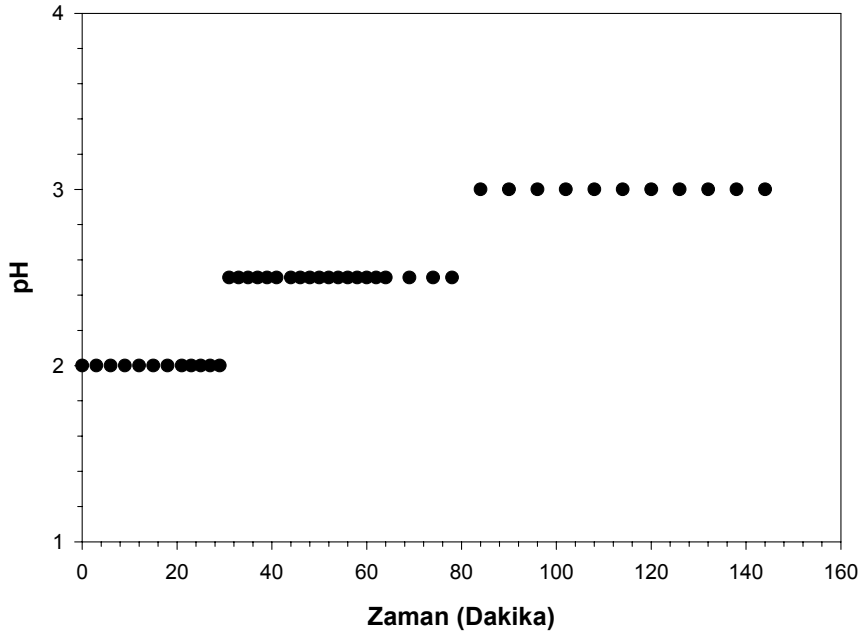
Şekil 5.16: Yüksek BIS İçin r_p - Zaman Grafiği

Şekil 5.16'da gösterilen yüksek BIS için r_p - Zaman grafiğine benzer olarak yüksek APS, stokyometrik ve düşük BIS deneylerinde de polimerizasyon hızı deney başında artış göstermiş sonra düşmüştür. Bu jelleşmede deneyin ilk aşamasından sonra artış hızının sabit olduğunun göstergesidir.



Şekil 5.17: Düşük APS İçin pH-Zaman Grafiği

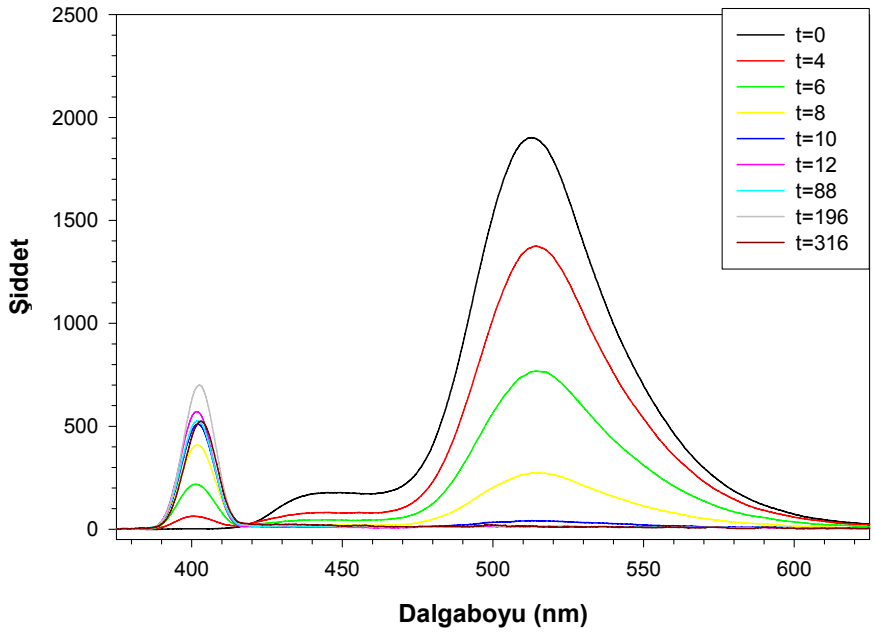
Şekil 5.17'de görüldüğü üzere pH değeri ilk 35 dakika 3 iken, 35. dakikadan deney sonuna yani 260. dakikaya kadar 5,5 değerinde seyretmiştir. Bunun sebebebi de ortamda yeterli miktarda başlatıcı bulunmadığı için paslanmadan dolayı oluşan Fe^{2+} iyonu başlatıcı ile reaksiyona girip kaplama oluşturamaması ve metalle çözelti etkileşim süresinin uzamasıdır. Dolayısı ile ortamın pH'ını 5,5 değerine kadar yükseltmiştir.



Şekil 5.18: Yüksek APS İçin pH-Zaman Grafiği

Aşağıda Şekil 5.18' de görüldüğü üzere pH değeri başlangıçta 2 deney sonunda sonunda 3 değerine kadar ulaşmıştır. Burada ortamda yüksek miktarda başlatıcı bulunması nedeniyle başlatıcı paslanan metal ile reaksiyona girip kaplanmayı sağlamıştır. Metalin çözelti ile olan kısa etkileşimi ile ortamın pH'ı düşük APS'li sistemden farklı olarak ancak 3 değerine kadar yükselebilmiştir.

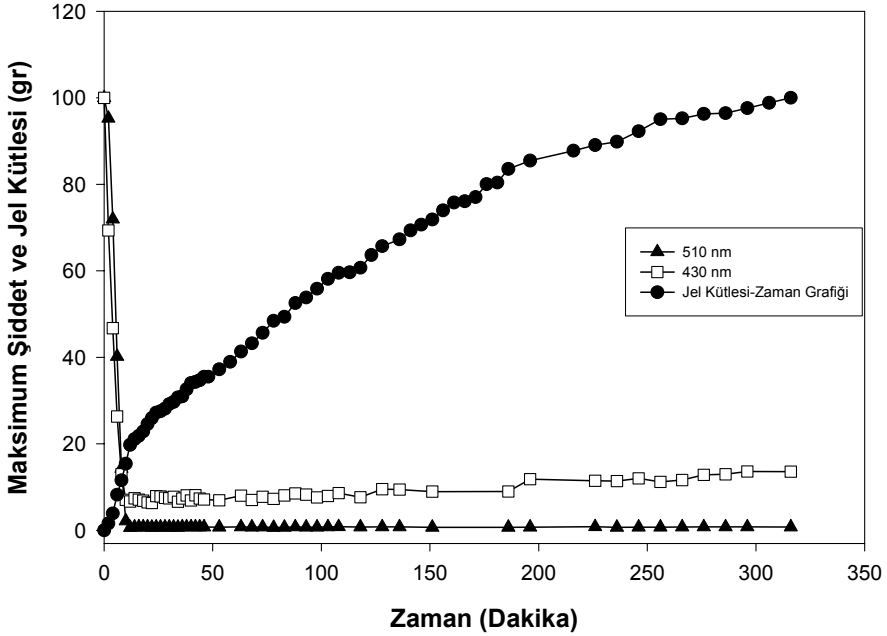
Stokyometrik BIS deneyinde pH 2' den 2,5 değerine, Düşük BIS deneyinde ise pH 2' den 3 değerine yükselmiştir. Stokyometrik BIS deneyi düşük BIS deneyine göre daha hızlı kaplandığından pH değeri 2,5' da kalmıştır.



Şekil 5.19: Yüksek BIS İçin Şiddet-Zaman Grafiği

Yüksek BIS konsantrasyonunda, Şekil 5.19' da görüldüğü üzere 510nm ve 430 nm dalga boyunda pikler gözlemlenmiştir.510 nm'deki şiddet t=0'da maksimum iken 8 dakika içerisinde oldukça düşmekte ve 8. dakikadan sonra 0 şiddet etrafında küçük aralıklarla dalgalanmaktadır ve deneyin son dakikalarına doğru tamamen kaybolmaktadır. Bu çözelti içerisindeki monomerlerin çoğunun metal etrafındaki jelleşmeye katıldığının bir göstergesidir. 430 nm'deki şiddet değişimleri de, 8. dakikaya kadar azalmakta daha sonra hızla düşüp 510 nm gibi sıfır şiddeti etrafında küçük salınımlar yapmaktadır. Bunun sebebi ise çözelti içerisinde dikkate değer miktarda polimerleşme meydana gelmemesidir.

Şekil 5.20' de görüldüğü gibi metal yüzeyi etrafında polimerleşme yaklaşık 320 dakika sürerken 510nm'de ki şiddet 8 dakika içerisinde sıfır değerine inip, deney sonuna kadar bu değer etrafında seyrederken, 430nm'de deney başında hafif bir düşüş yaşanmış fakat şiddet deney sonuna kadar sabit kalmıştır.



Şekil 5.20: Yüksek BIS İçin Maksimum Şiddet ve Jel Kütlesi – Zaman Grafiği

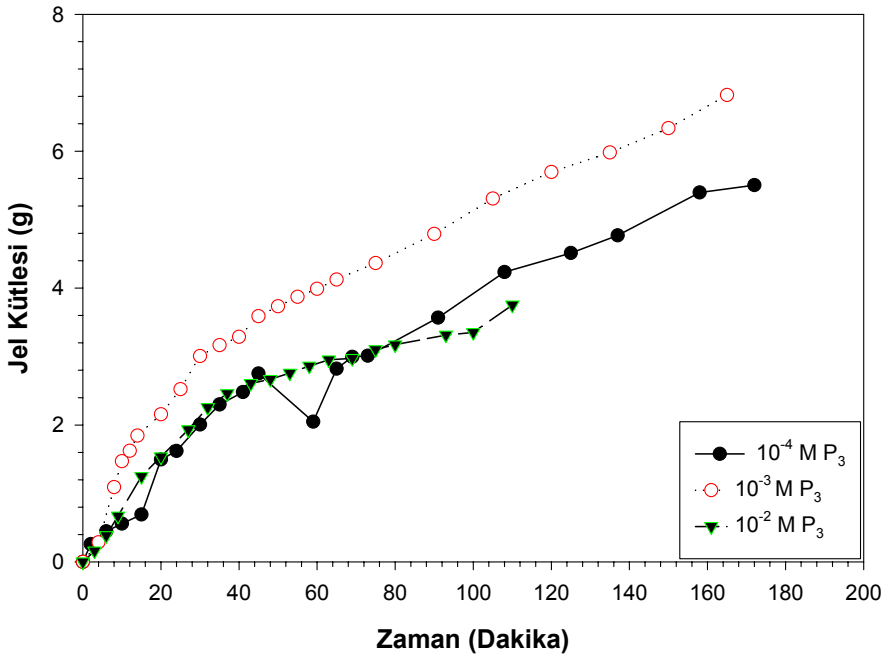
5.4 Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin Deney Sonuçları

Değişen P_3 konsantrasyonları için deney sonuçlarını Tablo 5.5' de görmekteyiz.

Tablo 5.5: Değişen P_3 Konsantrasyonları için Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu

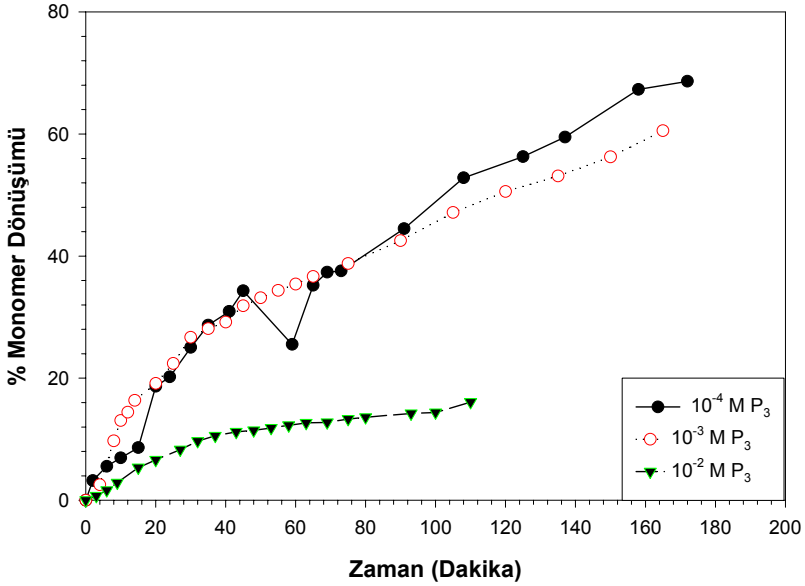
$[P_3]$	Metal Yüzeyinde Kaplanma Oluşumu
10^{-4}	**Gözlendi**
10^{-3}	**Gözlendi**
10^{-2}	**Gözlendi**

Şimdi bu deneylerde alınan ölçümleri aşağıdaki grafikler yardımıyla inceleyelim.

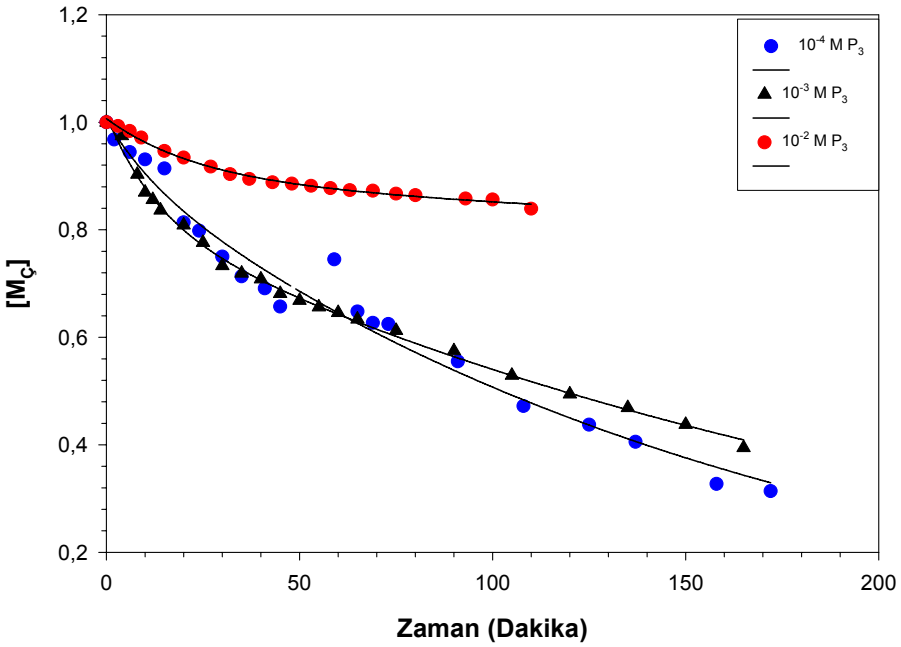


Şekil 5.21: Değişen P_3 Konsantrasyonu için Jel Kütlesi-Zaman Grafiği

Aşağıdaki Şekil 5.22' de, % Monomer Dönüşüm oranının zamanla arttığını yani jelleşmeye katılan monomerlerin zamanla arttığını görmekteyiz. Dolayısıyla Şekil 5.21' de de görüldüğü üzere metal etrafında meydana gelen jelin kütlesinde zamanla artış gözlemlenmektedir. Ayrıca Şekil 5.22' den anlaşılacağı gibi artan P_3 konsantrasyonu ile P_3 molekülleri metal yüzeyini sarmakta ve metal ile çözelti etkileşimini azaltıp metal yüzeyinde oluşacak polimerizasyonu engellemektedir. Dolayısıyla 10^{-4} M P_3 deneyi en büyük % Monomer Dönüşüm oranına sahiptir.



Şekil 5.22: Değişen P_3 Konsantrasyonu İçin X - Zaman Grafiği

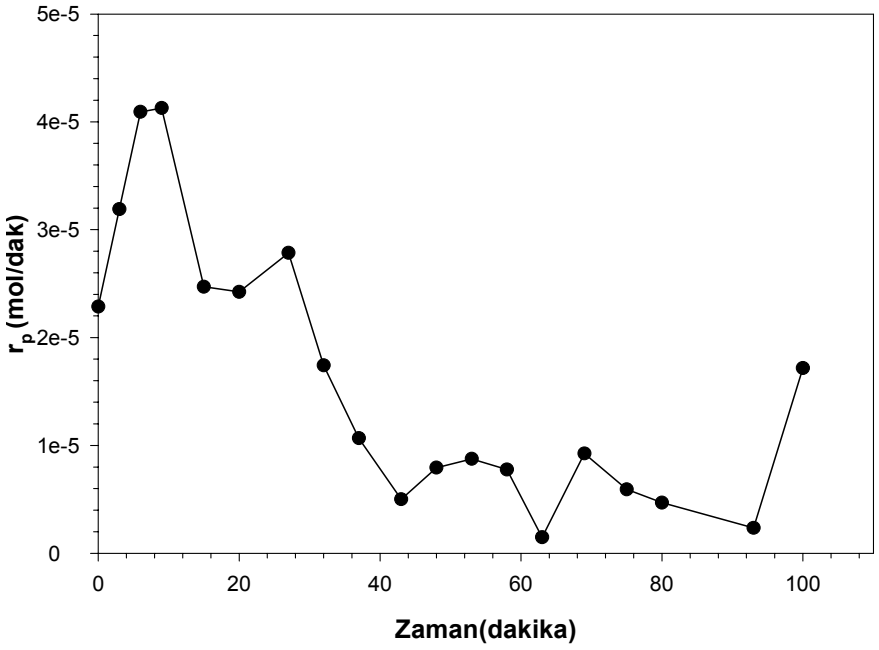


Şekil 5.23: Değişen P_3 Konsantrasyonu İçin $[M_Ç]$-Zaman Grafiği

Şekil 5.23.' den de anlaşıldığı gibi 10^{-4} M P_3 deneyinin k_r polimerizasyon hız sabiti, ortam da artan P_3 moleküllerinin metal yüzeyini sarıp polimerizasyonu engellemesi nedeniyle, en büyüktür. Yani P_3 konsantrasyonu azaldıkça k_r artmaktadır.

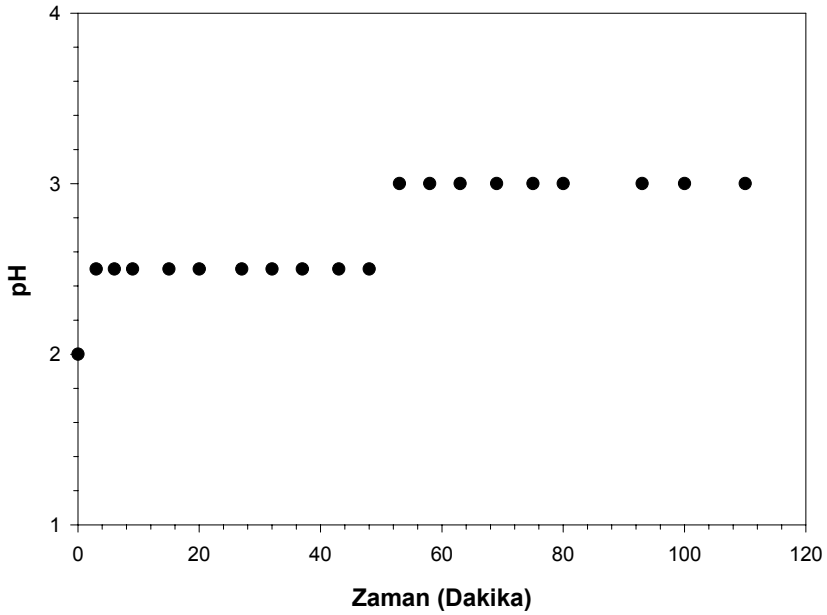
Tablo 5.6: Değişen P_3 Konsantrasyonları İçin Hesaplanan k_r Değerleri

	$[P_3]$		
	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
k_{r1} (1/dak)	**0,0844**	**0,0781**	**0,0415**
$(10^{-3})k_{r2}$(1/dak)	**5,9992**	**4,2806**	**0,4520**



Şekil 5.24: 10^{-2} M P_3 İçin r_p -Zaman Grafiği

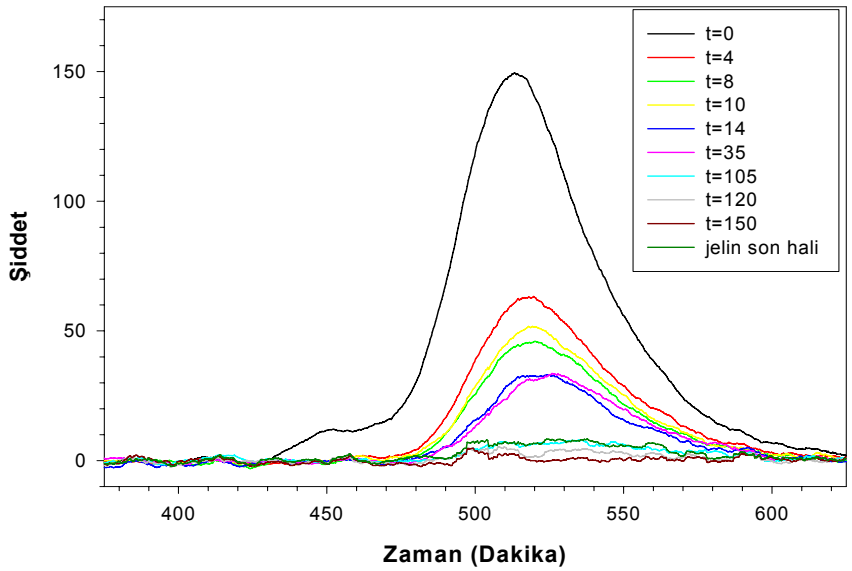
Şekil 5.24'de tüm deneylerde olduğu gibi deneyin ilk zamanlarında (ilk 40 dakikasında) polimerleşmenin hızla gerçekleştiğini ve ilerleyen zamanlarda polimerleşme hızının azaldığını görmekteyiz.



Şekil 5.25: 10^{-2} M P_3 İçin pH-Zaman Grafiği

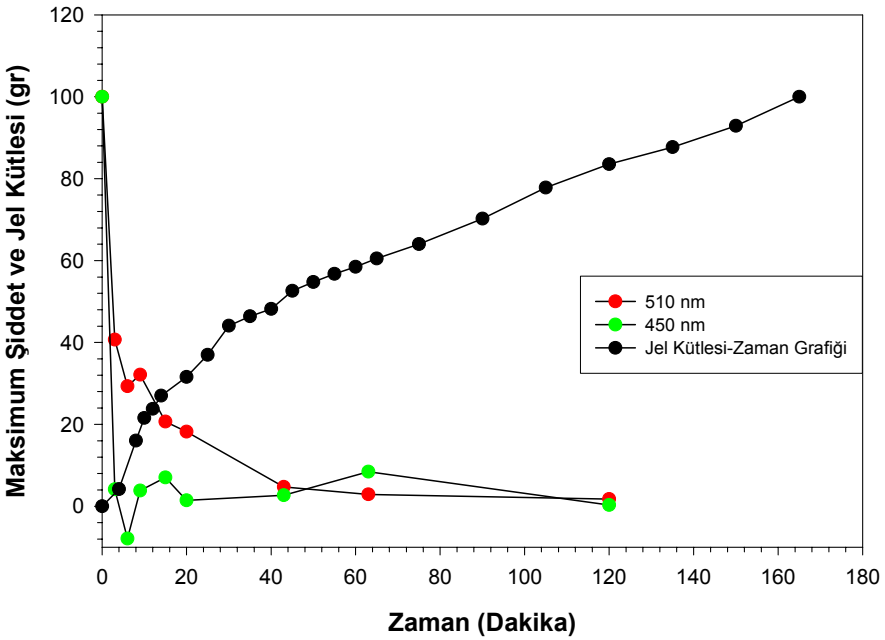
Şekil 5.25' de, 10^{-2}M P_3 konsantrasyonlu deneyimizde zamanla değişen pH değerlerini görmekteyiz. t=0' anında pH 2 değerinde görülmekte, t=50 anına kadar

2,5 değerinde seyretmekte ve bu zamandan deneyimizin sonuna (t=115 dak.) kadar 3 değerinde sabit kalmaktadır. 10^{-4} M P_3 deneyinde pH değeri 2' den 2,5' a, 10^{-3} M P_3 deneyinde ise 2'den 3'e yükselmiştir. Burada % Monomer Dönüşümünden de anlaşılabileceği gibi 10^{-4} M P_3 ve 10^{-3} M P_3 deneylerine göre daha az kaplanma olmuştur bu da yine bu iki deneye göre pH değerinde az da olsa bir artış olmasına neden olmuştur.



Şekil 5.26: 10^{-3} M P_3 İçin Şiddet-Dalgaboyu (nm) Grafiği

Şekil 5.26' da çözeltiden ilk an' da alınan numunenin floresansında 510nm ve 445nm' de şiddet gözlemlenmekte, fakat t=4. dakikadan itibaren deneyin sonuna kadar 430nm' de şiddet gözlemlenememekte, 510nm'deki şiddette ise 35. dakikadan itibaren kaybolmaktadır. 10^{-4} M P_3 deneyinde 510 ve 430 nm civarında ki şiddetler 6. dakikadan sonra kaybolurken, 10^{-2} M P_3 deneyinde ise 510 nm civarıda ki şiddet 15. dakikadan sonra yok olmakta 430 nm civarında ise düzgün bir izleme yapılamamaktadır. P_3 konsantrasyonu arttıkça floresan takip süresi artmakta ancak 10^{-2} M P_3 konsantrasyonundan sonra tekrar azalacağı beklenebilir. Çok derişik konsantrasyonlarda P_3 molekülleri metali sarıp hem kaplanmayı engellemekte hem de oluşan kaplama ile metal yüzeyi arasında kalıp floresan takip süresini kısaltmaktadır.



Şekil 5.27: 10^{-3} M P_3 İçin Maksimum Şiddet ve Jel Kütlesi - Zaman Grafiği

Şekil 5.27' de görüldüğü gibi metal yüzeyinde polimer oluşumu yaklaşık 180 dakika sürerken 510 nm' deki şiddet 35 dakikadan sonra yok olmaktadır.



Şekil.5.28: Kurutulmuş PAAm Kaplama Örnekleri

Şekil.5.28' de deneylerimizde yapılan kaplamaların kurutulmuş halleri görülmektedir. AAm konsantrasyonu arttıkça kaplamalarımızın daha açık renkli ve daha az gözenekli olduğu görülmektedir. AAm konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon hızı artmakta yani metal çözelti etkileşimi azalmaktadır. Bunun sonucunda yüzeyde oluşan paslanma miktarı azalmaktadır. AAm konsantrasyonunun

azalmasıyla suya direkt temas eden yüzey miktarı artmakta bu da paslanma olayını hızlandırmaktadır. Bu paslanma miktarına bağlı olarak jeldeki renk değişmektedir. Dolayısıyla azalan AAm konsatrasyonu ile daha koyu renkli kaplamalar elde edilmektedir. Kaplama içerisinde paslanma oluşumu istenmediği takdirde yüksek konsantrasyonlu AAm çözeltileri kullanılabilir gözükmektedir. Ancak yüksek AAm konsantrasyonlarında daha açık renkli ve az gözenekli kaplamalar elde etmemize rağmen çözelti de fazla miktarda kaplanmadan kalan polimer zinciri ya da polimer zincirlerine katılmamış monomerler bulunmaktadır. Dolayısıyla optimum kaplama azalan AAm konsantrasyonlarında mümkün gözükmektedir.

6. SONUÇLAR

Yaptığımız deneylerle başlatıcı olarak kullanılan APS' nin bozunması için sistemi 60 ^{o}C' ye ısıtmaya gerek kalmadan ortama metal eklemenin yeterli olduğunu anlaşılmaktadır. Burada metalin indirgeme ajanı olarak kullanıldığını ve metal yerine organik indirgeyiciler olarak piragallol, hidrokinon, tiyoglikolik asidi, metal tozu olarak demir, bakır ve gümüşü, metal iyonu olarak kalay, bakır, titan ve gümüş iyonlarıda indirgeme ajanı olarak kullanılabileceği düşünülebilir.[7]

Burada baz karakterli bir oksit olan demir hidroksitinin $Fe(OH)_2$

oluşması ile ortamın pH' ında baza doğru bir kayma gözlemlenmektedir. Monomer konsantrasyonuna bağlı olarak metalin çözelti ile etkileşim süresi değişmekte dolayısı ile metal yüzeyinde oluşan pas miktarı ve pH değeri de değişmektedir.

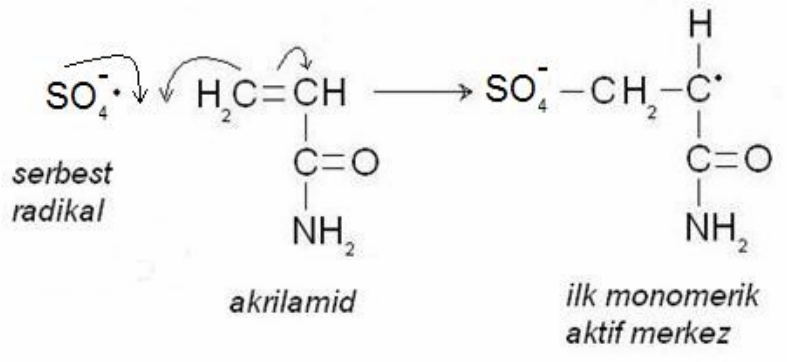
APS' yi oluşturan persülfat kökü; disübstitüte bir peroksit olarak düşünülürse, anodik reaksiyonda oluşan Fe (II) iyonlarıyla aşağıdaki tepkimeyi verir.

$$S_2O_8^{-2} + Fe^{+2} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{-2} + Fe^{+3}$$

$$Fe^{+2} + SO_4^{-\bullet} \rightarrow Fe^{+3} + SO_4^{-2}$$

AAm' lerin metal yüzeyine çekilme nedeni ise oksijen ve azot moleküllerinin demir iyonları ile koordinasyon bağı yapma eğilimi ile açıklanabilir.

Bozunan ve serbest radikal oluşumunu sağlayan persülfat moleküllerinin monomer ile tepkimesi ise



şeklinde gerçekleşir.

Burada polimerleşme deneyin başlangıcında hem APS' ler hem de makroradikaller üzerinden, ilerleyen zamanlarda ise metal yüzeyin kaplanması ile sadece makroradikaller üzerinden oluşmaktadır.

Böylece bugüne kadar bilinen yöntemlerin dışında oldukça kolay ve hiçbir işleme gerek kalmadan sadece metal yüzeyinde gerçekleşen, metal yüzeyine kendiliğinden kaplanan ve metali kılıf gibi kaplayan bir polimer kaplama elde etmiş olduk.

AAm , APS , BIS ve P_3 değişen konsantrasyonlarında ve ayrıca ortamda hiç APS ve BIS yok iken yapılan deneylerde metal yüzeyinde oluşan polimer kaplamalar incelendi. Değişen AAm konsantrasyonlarında yapılan deneylerde 5, 4, 3, 2, 1, 0,62 M AAm konsantrasyonlarında etkin bir kaplama ve floresan şiddetleri gözlemlenirken bu durum 0,3 M AAm ve 0,15 M AAm konsantrasyonunda tamamen ortadan kalktı, metal etrafında jelleşme meydana gelmedi ve floresan şiddeteri takip edilemedi.

Değişen BIS konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, metal etrafında etkin polimer kaplaması düşük ve yüksek BIS konsantrasyonlarında gözlemlenirken, ortamda hiç BIS yok iken polimerleşme meydana gelmedi, metal etrafında jelleşmeye rastlanmadı ve floresan şiddeteleri takip edilemedi. Ortamda hiç APS yok iken ve düşük APS konsantrasyonlarında yapılan deneylerde metal üzerinde homojen bir kaplama gözlemlenmedi. Ancak düşük APS konsantrasyonunda çeliğin alt kısmındaki paslanan yüzeyde jelleşme meydana geldi. Metal dönerken alt tabanın merkezi dönmediği için ortam çok az sayıda da olsa var olan başlatıcılarla dönen diğer yüzeylere göre rastlama olasılığı daha yüksek olduğu için sadece bu yüzeyde kaplanma gözlendi. Ancak ilerleyen zamanlarda jel bu kısımdan düştü, fakat yüksek APS konsantrasyonunda metal etrafında etkin şekilde polimer kaplama meydana geldi ve floresan şiddeteri deney sonuna kadar gözlemlenebildi.

Son olarak 1M AAm için değişen P_3 konsantrasyonundaki deneylerimizi 10^{-4} M, 10^{-3} M ve 10^{-2} M P_3 için gerçekleştirdik. Üç farklı P_3 konsantrasyonunda gerçekleştirdiğimiz deneylerimizde, deney sonuna kadar metal etrafında etkin bir polimer kaplama meydana geldi ve floresan şiddetleri takip edildi. Ayrıca artan P_3 konsatrasyonuyla birlikte floresan takip süremizde arttı. Çünkü her üç P_3 konsantrasyonu için ortamdaki monomer miktarı sabitken, artan P_3

konsantrasyonuyla monomere bağlanan P_3 molekülü sayısı artıyor ve floresan takip süresi artıyor. Ancak ortamda bulunan P_3 molekülleri konsantrasyonla beraber artınca metal etrafını yeşil kılıf gibi sardığından metal yuzeyi ile çözelti etkileşiminin azalması nedeniyle % Monomer Dönüşümünün ve polimerleşme hızının azalmasına neden oluyor.

Floresan takip yöntemi ile elde edilen grafikten 510 nm dalgaboyu pikinin zaman içinde azalması ile P_3 moleküllerinin AAm monomerlerine bağlanıp bağlanmadığını yani metal etrafında polimerleşme olup olmadığını, yine zaman içinde azalan 430 nm dalgaboyu piki ile de çözelti kabı içerisinde polimerleşme olup olmadığını anlıyoruz.

Tüm çalışma süresince yapılan deneylerde hesaplanan k_r değerlerini Tablo 5.1.'de görmekteyiz. k_r değerleri her konsantrasyon için bulunmuştur. Monomer konsantrsayonu arttıkça polimerleşme hızının da arttığını görüyoruz. Bunun nedeni konsantrasyon arttıkça monomer miktarının artması dolayısı ile daha kısa zamanda daha hızlı tüketilmeleridir. İki k_r değerinin olmasının nedeni ise deneyin başlangıcında polimerleşmenin hem serbest radikal haline gelen APS molekülleri hem de makroradikaller üzerinden oluşması, daha sonra metal yüzeyin kaplanması ve ortamdaki monomer miktarının azalması nedeniyle sadece makroradikaller üzerinden oluşmasıdır. Böylece k_{r1} polimerizasyon hızı k_{r2}'den daha yüksek olmaktadır.

Polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna ilişkili olması gibi kullanılan yüzey büyüklüğü ile de ilişkilidir. Daha önce yapılan çalışmalarda çözeltilerin içindeki polimer konsantrasyonlarının sabit olmasına karşın, en büyük yarıçaplı kürede k_r hız sabiti en büyük olmakta, küre yarıçapı küçüldükçe de küçülmektedir. Bunun sebebi olarakta küre yüzeyinde polimerleşmeye başlayan noktaların, kürenin yarıçapı arttıkça artmasıdır.[13]

Kullanılan deneysel metod sadece kaplanan metallerin toplam kütlesinin farklı zaman aralıklarında hassas bir terazi aracılığıyla ölçülmesine dayanmaktadır. Kaplamanın gerçekleştirilmesi için metal bir malzeme, hassas bir terazi ve yukarıda bahsedilen kimyasal malzemeler (AAm, BIS, APS ve su) yeterli olmaktadır. Polimerleşme kinetiği ile ilgili yeni bir yöntem geliştirilerek değişen parametrelere göre polimerleşme hızı ve kompozit hız sabiti (k_r) gibi bazı kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Ancak yapılan deneyler sonucunda AAm' in izleyici molkülü olarak kullanılan piraninin polimerleşme sürecinin eş-zamanlı takibini yapamadığı anlaşıldı. Dolayısıyla optimum P_3 değeri saptanamadı. Ayrıca değişen AAm konsantrasyonları içinde floresan ölçümler alındı. Ancak yine AAm' in izleyici molkülü olarak kullanılan piranin polimerleşme sürecinin eş-zamanlı takibini yapamadığı anlaşıldı.

Kaplama sonucu metal yüzetinde oluşan jel hiçbir çözücüde çözünmemekte, ancak su içerisinde şişme özeliğine sahip olmaktadır. Bu yüzden su dışındaki organik çözücüler (mesela; etanol, metanol, toluen) içerisinde bulunan metal yüzeylerinin korunmasında çok etkili olacaktır. Metal yüzeylerin bu yolla Metal yüzeylerin bu yolla kalın filmden ince polimer filmlere kadar istenilen kalınlıkta kaplanmasının mümkün olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Saçaklı M.,** Eylül 2004. "Polimer Kimyası", Gazi Kitapevi.

[2] **Candan Ş.,** 2002. Çelik yüzeylerin silikon temelli rf plazma filmler ile kaplanması. *Mühendis ve Makine*, sayı 512.

[3] **Van den Bosch M. J., Schreurs P. J. G. and Geers M. G. D**., 2005. Deformation limits of polymer coated metal sheets, *In Proceedings of the 11th International Conference on Fracture;* Truin, Italy, CD Rom.

[4] **Kaya D, Pekcan O and Yılmaz Y,** 2004. Direct test of the critical exponents, *Physical Review E,* **69**, 016117.

[5]**Yilmaz Y., Uysal N., Guney O., Gelir A., Aktas D. K., Gogebakan S. and Oner A.,** Fluorescence study for elucidating of multiple point ınteraction of pyranine fluoroprobe with polyacrylamide chains during the polymerization, J. Luminescence (submitted).

[6] **Flory P. J.,** 1953. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York.

[7] **Billmayer F. W.,** 1984. Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons Inc.

[8] **Valeur B.,** Fluorescense Principles and Application, pp. 34-42.

[9] http://www.kimmuh.com/evcin/coating (01.03.07)

[10] http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87elik (01.03.07)

[11] **Berger D.M.,** 1989. Corrosion and corrosion protection handbook, P.A. Schweitzer (Ed.), (Chapter 1), 2nd ed., New York.

[12] **Sangaj N. S., Malche V. C.,** 2004. Permeability of Polymers in Protective Organic Coatings, Organic Coatings, **50**, pp. 28-39.;

Jones, Loyd W., 1988. Corrosion and water technology: for petroleum producers, Tulsa: Oil and Gas Consultants.

[13] **Karahasanoğlu C.,** 2007. Metal Yüzeylere Polimer Kaplama İşleminin Floresans Tekniği İle İncelenmesi, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

[14] **Çifter F.,** 2004., Metallerin Jellerle Kaplanması*, Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

4 Haziran 1981' de İstanbul'da doğdu. Orta ve Lise öğrenimini Büyükşehir Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi'nde, lisans eğitimini Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümününde tamamladı. 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır ve şu an son dönemde tez aşamasındadır.