T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

MODİFİYE SİLOKSAN, NANO-SELÜLOZ ve İNORGANİK ESASLI KATKI MADDELERİNİN SENTEZİ ve UV ile KÜRLENEBİLEN KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Yakup ATICI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Serkan EMİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Haziran, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Yakup ATICI tarafından, **Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR** danışmanlığında hazırlanan **"MODİFİYE SİLOKSAN, NANO-SELÜLOZ ve İNORGANİK ESASLI KATKI MADDELERİNİN SENTEZİ ve UV ile KÜRLENEBİLEN KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **29/06/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. İsmail İNCİ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Amaç Fatih TUYUN İstanbul Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Yakup ATICI

(İmza)

Ailem/Hocalarım'a ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

MODİFİYE SİLOKSAN, NANO-SELÜLOZ ve İNORGANİK ESASLI KATKI MADDELERİNİN SENTEZİ ve UV ile KÜRLENEBİLEN KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje kodu: FDK-2019-34050.

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez konumu seçmemde bana yardımcı olan, tezimin her aşamasında bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR'a ve ikinci tez danışmanım sayın Prof. Dr. Serkan EMİK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde yer alan hocalarım, sayın Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ ve sayın Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK'e katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora ders ve tez aşamasında gösterdikleri anlayış ve destek sebebiyle Kayalar Kimya Ar-Ge Merkezi Koordinatörü Ebru ERGÜVEN başta olmak üzere Kayalar Kimya San. ve Tic. A.Ş' ye teşekkürlerimi sunarım.
Tez çalışmasında analizlerin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı, Arş. Gör. Oğuz YÜCEL ve Öğr. Gör. Eren YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Eğitim-öğretim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme ve tez çalışmalarım boyunca bana gösterdiği sabır, hoşgörü ve desteği için değerli eşim Damla ATICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, bu süreçte dünyaya gelen değerli kızım Tuba ATICI'ya hayatımızı renklendirerek verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Haziran 2022 **Yakup ATICI**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
ABSTRACT ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. AHŞAP KAPLAMA SİSTEMLERİ 4
2.2. MORÖTESİ IŞINLAR (UV) ile SERTLEŞEBİLEN KAPLAMALAR 4
2.2.1. Mor Ötesi Işınlar ile Sertleşen Sistemlerin Bileşenleri 6
2.3. EPOKSİ AKRİLAT OLİGOMERİ 9
2.4. EPOKSİ REÇİNELER 11
2.5. SİLİKON KİMYASI 12
2.6. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR 15
3. YÖNTEM **24**
3.1. KİMYASAL MALZEMELER 24
3.2. REAKSİYON SİSTEMİ 25
3.3. ÜRÜNLERİN ELDE EDİLMESİNE AİT YÖNTEMLER VE DENEMELER 25
3.3.1. Epoksi Akrilat Oligomer Sentezi 26
3.3.2. Modifiye Di-Epoksi Siloksan Akrilat Sentezi (DESA) 28
3.2.3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan) Bileşiklerinin Denemeleri 29
3.2.4. Nano Boyuttaki TiO_2 ve SiO_2'nin TMPTA ile Ön İşlem Yapılması 30

3.2.5. Nano Boyuttaki SiO_2'nin GMA (Glisidilmetakrilat) ile Modifiye Edilmesi (SiO_2/GMA) 32
3.2.6. Nano Boyuttaki SiO_2'nin VTMS (Trimetoksivinilsilane) ile Modifiye Edilmesi (SiO_2/VTMS) 33
3.2.7. VTMS Modifiye Nano Kristalin Selüloz Sentezi (VTMS/NCC) 33
3.4. KULLANILAN CİHAZLAR 34
3.4.1. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi(NMR) 34
3.4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 34
3.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC) 34
3.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sistemi 34
3.4.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) 35
3.4.6. Temas Açısı Cihazı 35
3.4.7. Reometre Cihazı 35
3.4.8. Santrifüj Cihazı 35
3.4.9 Ultrasonik Prob Cihazı 35
3.4.10. XRD Cihazı 35
3.4.11. DLS Cihazı 36
3.5. ANALİZ YÖNTEMLERİ 36
3.5.1. Filmlerin Hazırlanması 36
3.5.2. Filmlere Uygulanan Testler 41
4. BULGULAR 43
4.1. EPOKSİ AKRİLAT VE Dİ-EPOKSİ SİLOKSAN AKRİLAT REAKSİYONLARINA AİT BULGULAR 43
4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları 43
4.1.2. NMR Analiz Sonuçları 46
4.1.3. TGA Analiz Sonuçları 51
4.1.4. Temas Açısı Analiz Sonuçları 55
4.1.5. DSC Analiz Sonuçları 56
4.1.6. GPC Analiz Sonuçları 58
4.1.7. Fiziksel ve Mekanik Test sonuçları 61
4.2. POSS BİLEŞİKLERİNİN UV ÜRÜNLERDE DENENMESİNE AİT BULGULAR (UV-POSS) 65
4.2.1. FT-IR Analiz Sonuçları 65
4.2.2. Temas Açısı Analiz Sonuçları 66
4.2.3. Fiziksel ve Mekanik Test sonuçları 67

4.3. NANO- TiO_2 ve SiO_2'NİN TMPTA İLE ÖN İŞLEM SONRASI UV ÜRÜNLERDE DENENMESİNE AİT BULGULAR (UV-SiO_2, UV-TiO_2) 69
4.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları 69
4.3.2. Temas Açısı Analiz Sonuçları 71
4.3.3. Fiziksel ve Mekanik Test sonuçları 74
4.4. NANO-SiO_2'NİN GMA VE VTMS İLE MODİFİKASYONU SONRASI ELDE EDİLEN BULGULAR (UV-GMA/SiO_2, UV-VTMS/TiO_2) 74
4.4.1.FT-IR Analizi 74
4.4.2. Temas Açısı Analizi 77
4.4.3. Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları 78
4.5. NANO KRİSTALİN SELÜLOZUN VTMS İLE MODİFİKASYONU SONRASI ELDE EDİLEN BULGULAR (NCC/UV) 79
4.5.1. FT-IR Analizi 79
4.5.2. TGA Analizi 80
4.5.3. DLS Analizi 80
4.5.4. DSC Analizi 81
4.5.5. XRD Analizi 81
4.5.6. Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları 82
5. TARTIŞMA 84
5.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER 85
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 87
KAYNAKLAR 95
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 104
ETİK KURUL İZİN YAZISI 105
KURUM İZNİ YAZILARI 106
ÖZGEÇMİŞ 107

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum 5

Şekil 2.2: UV ışınları ile sertleşebilen monomer yapıları. 7

Şekil 2.3: Akrilatların UV ışınlarıyla kürlenme mekanizması. 8

Şekil 2.4: UV ışınlarıyla kürlenmenin şematik görünümü. 8

Şekil 2.5: Epoksi akrilat genel yapısı. 9

Şekil 2.6: Epoksi akrilat sentezi yapısal gösterimi 10

Şekil 2.7: Epoksi reçine kimyasal yapısı. 11

Şekil 3.1: Epoksi akrilat sentezinin şematik gösterimi. 26

Şekil 3.2: Epoksi akrilat sentezinde asit değerinin zamanla değişim grafiği. 26

Şekil 3.3: Di-epoksi siloksan akrilat sentezi şematik gösterimi. 28

Şekil 3.4: DESA sentezinde asit değerinin zamanla değişim grafiği. 29

Şekil 3.5: M-POSS yapısının şematik gösterimi 29

Şekil 3.6: M-POSS kafeslerinin epoksi akrilat zincirlerine kimyasal olarak dahil edilmesi 30

Şekil 3.7: Nano-SiO_2'nin TMPTA ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi. (A) İlk adımdan sonra hidroksil gruplarının SiO_2'ye bağlanması. (B) SiO_2'nin TMPTA ile fonksiyonlanması. 30

Şekil 3.8: Nano-TiO_2' nin TMPTA ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi. (A) İlk adımdan sonra hidroksil gruplarının TiO_2'ye bağlanması. (B) TiO_2'nin TMPTA ile fonksiyonlanması 31

Şekil 3.9: Nano-SiO2'nin GMA ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi. 32

Şekil 3.10: Nano-SiO_2'nin VTMS ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi. 33

Şekil 4.1: Epoksi akrilat sentezi IR spektrumu. 43

Şekil 4.2: DES1 ve DESA1 ara ürünün reaksiyon süresindeki FT-IR spektrumu. 45

Şekil 4.3: DES2 ve DESA2 ara ürünün reaksiyon süresindeki FT-IR spektrumu. 45

Şekil 4.4: DES3 ve DESA3 ara ürünün reaksiyon süresindeki FT-IR spektrumu. 46

Şekil 4.5: DES1 ve DESA1 ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumu. 47

Şekil 4.6: DES2 ve DESA2 ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumu. 48

Şekil 4.7: DES3 ve DESA3 ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumu. 48

Şekil 4.8: DES1 ve DESA1 ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumu. 49

Şekil 4.9: DES2 ve DESA2 ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumu. 50

Şekil 4.10: DES3 ve DESA3 ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumu. 50

Şekil 4.11: DESA1, DESA2 ve DESA3 ara maddelerinin UV Verniklerdeki %5 kullanım oranındaki TGA grafiği. 52

Şekil 4.12: DESA1, DESA2 ve DESA3 ara maddelerinin UV Verniklerdeki %7,5 kullanım oranındaki TGA grafiği. 52

Şekil 4.13: DESA1, DESA2 ve DESA3 ara maddelerinin UV Verniklerdeki %10 oranındaki TGA grafiği. 53

Şekil 4.14: DESA1 ara maddesinin UV Vernikte Farklı Oranlardaki TGA grafiği. 53

Şekil 4.15: DESA2 ara maddesinin UV Vernikte farklı oranlardaki TGA grafiği. 54

Şekil 4.16: DESA3 ara maddesinin UV Vernikte Farklı Oranlardaki TGA grafiği. 54

Şekil 4.17: (A) STD, (B) UV1, (C) UV2 ve (D) UV3'ün %7,5 oranındaki temas açıları. 55

Şekil 4.18: Farklı oranlarda DESA1'in kullanıldığı vernik filmi ile referans vernik film DSC grafikleri. 57

Şekil 4.19: Farklı oranlarda DESA2'in kullanıldığı vernik filmi ile referans vernik film DSC grafikleri. 57

Şekil 4.20: Farklı oranlarda DESA3'ün kullanıldığı vernik filmi ile referans vernik film DSC grafikleri. 58

Şekil 4.21: EA GPC analiz sonucu 59

Şekil 4.22: DESA1 GPC analiz sonucu. 59

Şekil 4.23: DESA2 GPC analiz sonucu. 60

Şekil 4.24: DESA3 GPC analiz sonucu. 60

Şekil 4.25: M-POSS ve kürlenmiş halinin FT-IR spektrumu. 66

Şekil 4.26: Referans(A), %5 M-POSS ilaveli vernik(B), %5 M-POSS ilaveli vernik(C), %5 M-POSS ilaveli vernik(D). 67

Şekil 4.27: TMPTA ile ön işlem yapılmış nano- SiO_2'nin FT-IR spektrumu. 69

Şekil 4.28: TMPTA ile ön işlem yapılmış nano-TiO_2 'nin FT-IR spektrumu. 70

Şekil 4.29: TMPTA ile ön işlem yapılmış nano- SiO_2 ve TiO_2 karışımının FT-IR spektrumu. 71

Şekil 4.30: $fSiO_2$ /TMPTA-%13 (A), $fSiO_2$ /TMPTA-%26 (B), referans (C). 72

Şekil 4.31: $fTiO_2$ /TMPTA-%13 (A), $fTiO_2$ /TMPTA-%26 (B), referans (C). 72

Şekil 4.32: $fTiO_2$ + $fSiO_2$ /TMPTA-%13 (A), $fTiO_2$ + $fSiO_2$ /TMPTA -%26 (B), referans (C). 73

Şekil 4.33: GMA modifiye SiO_2 FT-IR spektrumları. 75

Şekil 4.34: VTMS modifiye SiO_2 FT-IR spektrumları. 76

Şekil 4.35: mGMA/ SiO_2-%1 (A), mGMA/ SiO_2-%2 (B) ve Referans (C)'nın kapmalardaki temas açısı görüntüsü. 77

Şekil 4.36: mVTMS/ SiO_2-%1 (A), mVTMS/ SiO_2-%2 (B) ve Referans (C)'nın kapmalardaki temas açısı görüntüsü. 78

Şekil 4.37: VTMS modifiye NCC'nin IR spektrumu. 79

Şekil 4.38: VTMS modifiye NCC'nin TGA grafiği. 80

Şekil 4.39: VTMS modifiye NCC'nin DLS grafiği. 80

Şekil 4.40: VTMS modifiye NCC DSC spektrumları. 81

Şekil 4.41: VTMS modifiye NCC XRD analiz görüntüsü. 82

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1:Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri. 24

Tablo 3.2: EA sentezi ve izlenen prosesler..... 27

Tablo 3.3: EA ve DESA ile elde edilen UV ile kürlenebilen kaplama formülasyonları. 37

Tablo 3.4: EA ve POSS ile elde edilen UV ile kürlenebilen kaplama formülasyonları. 38

Tablo 3.5: TMPTA ile ön işleme tabi tutulan SiO_2 ve TiO_2 ile elde edilen UV ile kürlenebilen kaplama formülasyonları. 39

Tablo 3.6: GMA ve VTMS ile modifiye edilen nano boyuttaki SiO_2 ile UV kürlenebilir formülasyonlar. 40

Tablo 3.7: Farklı tipte NCC ile oluşturulan vernikteki kullanım oranları. 40

Tablo 3.8: Farklı tipte NCC ile oluşturulan UV kürlenebilir formülasyonları. 40

Tablo 4.1: Diepoksipolisiloksan bazlı ara ürünlerin spesifik özellikleri. 44

Tablo 4.2: DESA bazlı UV ile kürlenebilen kaplamaların formülasyonları. 51

Tablo 4.3: UV ile kürlenen filmlerin temas açısı. 56

Tablo 4.4: Ara ürünlerin rengi. 61

Tablo 4.5: UV ile kürlenen epoksi akrilat filmlerin fiziksel ve mekanik özellikleri. 62

Tablo 4.6: DESA filmlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri. 62

Tablo 4.7: UV ile kürlenen filmlerin kimyasal direnci. 65

Tablo 4.8: POSS ilaveli UV ile kürlenen filmlerin temas açısı. 67

Tablo 4.9: POSS ile oluşturulan filmlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri. 68

Tablo 4.10: $fSiO_2$ /TMPTA ve $fTiO_2$ /TMPTA ilaveli UV ile kürlenen filmlerin temas açısı. 73

Tablo 4.11: TMPTA ile fonksiyonlaştırılmış nano- SiO_2 ve nano TiO_2'nin UV sistemdeki test sonuçları. 74

Tablo 4.12: GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 'nin UV sistemdeki temas açısı sonuçları. 77

Tablo 4.13: GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 ‘nin UV sistemdeki test sonuçları. 78

Tablo 4.14: Selüloz çalışması fiziksel ve mekanik test sonuçları. 83

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

c : Işık hızı
Da : Dalton
Eq : Ekivalen
I : Dalga boyu
h : Planck sabiti
u : Işığın frekansı
u' : Dalga sayısı
nm : Nanometre
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar **Açıklama**

APTES : Amino propil tri-etoksi silan
AA : Akrilik asit
DMSO : Di-metil sülfoksit
DPGDA : Di-propilen glikol di-akrilat
DESA : Di-epoksi siloksan akrilat
DES : Di-epoksi siloksan
DGEBA : Di-glisidil Eter Bisfenol-A
ER : Epoksi reçine
EA : Epoksi akrilat
fSiO$_2$/TMPTA : Tri-metil propan tri-akrilat ile ön işlem yapılmış silisym oksit
fTiO$_2$/TMPTA : Tri-metil propan tri-akrilat ile ön işlem yapılmış titan di-oksit
GMA : Glisidil metakrilat
GPTMS : Glidoksi propil tri-metoksi silan
HCI : Hidroklorik asit
HQ : Hidrokinon
HDDA : Hekzan diol di-akrilat
KOH : Potasyum hidroksit

LOI : Sınırlayıcı oksijen limiti

Ma : Molekül ağırlığı

NCC : Nano kristalin selüloz

mGMA/SiO_2 : Glisidil metakrilat ile modifiye edilmiş silika

mVTMS/SiO_2 : Vinil tri-metoksi silan ile modifiye edilmiş silika

mVTMS/NCC : Vinil tri-metoksi silan ile modifiye edilmiş nano kristalin selüloz

PDI : Polidispersite indeksi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

MODİFİYE SİLOKSAN, NANO-SELÜLOZ ve İNORGANİK ESASLI KATKI MADDELERİNİN SENTEZİ ve UV ile KÜRLENEBİLEN KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Yakup ATICI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Danışman : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

II. Danışman : Doç. Dr. Serkan EMİK

Boya ve vernik ahşap kaplamalarda kullanılan sistemlerden biri olan UV kürlenmeli kaplama sistemleri; yüksek üretim hızı, diğer sistemlere göre daha küçük boyama ve kurutma alan ihtiyacı, işçilikten tasarruf, düşük miktarda uçucu organik bileşik içermesi, mükemmel kimyasal ve fiziksel direnç gibi avantajlarından dolayı son yıllarda geniş bir çalışma alanı bulmuştur.

Tez çalışması; UV ile kürlenen ürünler için epoksi akrilatın (EA) sentezini, silikon ara ürünleriyle modifiye edilmesi ve UV kürlenmeli ürünlerde kullanılması ile ilgili çalışmaları kapsamaktadır.

Çalışmanın öncelikle, epoksi reçine, akrilik asit reaksiyonu sonucu EA elde edilmiştir. İkinci aşamada, farklı molekül ağırlıklarına sahip diepoksi siloksan (DES) bileşikleri akrilik asit ile modifiye edilmiştir.

Değişken zincir uzunluklarına (Ma: 370-3300 Da) sahip olan DES, halka açma reaksiyonu sonucu akrilik asit ile modifiye edilmiştir. Diepoksi siloksan akrilat (DESA) ara ürünü elde edilmiştir.

Çalışmaların üçüncü aşamasında, nano silika ve titan dioksit malzemeleri silan bileşikleriyle modifiye edilmiştir. Nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 tek tek ve karışım halinde trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) monomeriyle ön işleme tabi tutulmuştur. İkinci çalışmada ise SiO_2, glisidil metakrilat (GMA) ve viniltrimetoksisilan (VTMS) ile modifiye edilmiştir. Son çalışmada nano kristalin selüloz (NCC) VTMS ile modifiye edilmiştir.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonları, Fourier Transform Infrared (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Gel Permeation Chromatography (GPC) analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Isıl kararlılıkları Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Scaning Calorimetry (DSC) teknikleriyle incelenmiştir. Dinamik ışık saçılımı metodu (DLS) ile parçacık boyut analizleri yapılmıştır. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile katıların kristal yapısı incelenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen tüm ürünler UV ile kürlenebilen EA formülasyonları hazırlanarak uygulama sonrası kürlendirilmiştir. Kaplamaların performansı; sertlik, parlaklık, çapraz kesim yapışma kuvveti, temas açısı, çizilme, sararma, aşınma ve kimyasal direnç gibi çeşitli testlerle değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; temas açısı, çizilme ve sararma direnci, DESA'nın zincir uzunluğunun artmasıyla önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür. Ayrıca modifiye edilen nano-SiO_2, nano-TiO_2 ve VTMS modifiye NCC malzemelerinin, kaplamalarda çizilme ve sararma direnci üzerinde olumlu etkileri olduğu görülmüştür.

Haziran 2022 , 127 sayfa.

Anahtar kelimeler: UV kürlenme, epoksi akrilat, mekanik özellikler, siloksan, nano- TiO_2 ve SiO_2

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

SYNTHESIS OF MODIFIED SILOXANE, NANO-CELLULOSE and INORGANIC BASED ADDITIVES AND INVESTIGATION OF THEIR EFFECTS ON SURFACE PROPERTIES OF UV CURABLE COATING

Yakup ATICI

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

Co-Supervisor: Prof. Dr. Serkan EMİK

UV curable coating systems, one of the systems used in paint and varnish wood coatings; In recent years, it has found a wide working area due to its advantages such as high production speed, smaller painting and drying area requirement compared to other systems, labor savings, low content of volatile organic compounds, excellent chemical and physical resistance.

Thesis; It covers the synthesis of epoxy acrylate (EA) for UV-curable products, its modification with silicone intermediates, and its use in UV-curable products.

First of all, EA was obtained as a result of the reaction of epoxy resin and acrylic acid. In the second step, diepoxy siloxane (DES) compounds with different molecular weights were modified with acrylic acid.

DES with variable chain lengths (Ma: 370-3300 Da) was modified with acrylic acid as a result of the ring opening reaction. Diepoxy siloxane acrylate (DESA) intermediate was obtained.

In the third stage of the studies, nano silica and titanium dioxide materials were modified with silane compounds. Nano-SiO_2 and nano-TiO_2 were pretreated with trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) monomer individually and in mixture. In the second study, SiO_2 was modified with glycidyl methacrylate (GMA) and vinyltrimethoxysilane (VTMS). In the last study, nanocrystalline cellulose (NCC) was modified with VTMS.

Characterizations of the obtained products were performed by Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC) analyzes. Their thermal stability was investigated by Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Scaning Calorimetry (DSC) techniques. Particle size analyzes were performed using the dynamic light scattering method (DLS). Crystal structure of solids was investigated by X-Ray Diffraction method (XRD). All products obtained in these studies were cured after application by preparing UV-curable EA formulations. Performance of coatings; It has been evaluated by various tests such as hardness, gloss, cross-cut adhesion force, contact angle, scratch, yellowing, abrasion and chemical resistance. As a result; contact angle, scratch and yellowing resistance were found to improve significantly with increasing chain length of DESA. In addition, it has been observed that the modified nano-SiO_2, nano-TiO_2 and VTMS modified NCC materials have positive effects on the scratch and yellowing resistance of the coatings.

June 2022, 127 pages.

Keywords: UV curing, epoxy acrylate, mechanical properties, siloxane, nano-TiO_2 and SiO_2

1. GİRİŞ

Morötesi (Ultraviolet; UV) ışınlarla kürlenebilen kaplamalar; hızlı kürlenme süreleri yüksek hızlı üretim ve mükemmel film performansları nedeniyle diğer kaplama sistemlerine göre üstün avantajlara sahiptir [1]. Epoksi akrilat (EA) bazlı kaplamalar, elektronikler, boyalar, mürekkepler, yapıştırıcılar vb. uygulamalarda kullanılır [2]. Epoksi akrilat; düşük maliyeti, yüksek reaktivitesi, parlaklığı ve kürlenmiş filmlerin sertliği nedeniyle UV yani mor ötesi ışınlar ile kürlenmeli formülasyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. EA sentezi, katalizör varlığında epoksi reçinenin akrilik veya metakrilik asit gibi vinil grubu içeren doymamış bir karboksilik asitle reaksiyonu sonucu sentezlenir [4]. EA sentezlendikten sonra, istenilen viskozite seviyesine ayarlanması için bir seyreltici monomer kullanılabilir. Vinil monomerler, stiren, akrilatlar ve metakrilatlar en sık kullanılan monomerlerdir [5]. Bu reaktif monomerler arasında UV formülasyonlarında en yaygın olarak kullanılan monomer tripropilen glikol diakrilattır (TPGDA).

Kaplamaların performansı çoğunlukla polimerin yapısından etkilenir [6]. UV kürlenmeli sistemde en yaygın olarak kullanılan oligomer türü olan EA, mükemmel mekanik ve özelliklere sahip olmasına rağmen UV ışınları ile kürlendikten sonra kırılgan yapıya dönüşebilirler. Bunun dışında, düşük sararma direnci ve düşük çizilme direnci gibi bazı dezavantajları da vardır [7]. EA, nispeten düşük hidrofobikliğe [8] ve düşük mekanik ve termal dirence sahiptir [9]. EA bazlı UV ışınlarıyla kürlenebilen sistemlerin bu dezavantajlarını azaltmak ve ortadan kaldırmak için yüksek performanslı hibrit polimer çalışmaları literatürde yaygın olarak çalışılmıştır [10]. Örneğin, esneklik, tokluk, sertlik, kimyasal direnç, hava koşullarına dayanıklılık ve sararma direnci gibi üstün performanslar, formülasyonlarda EA ve siloksan türleri kullanılarak sağlanmıştır [11]. Polidimetilsiloksan (PDMS) gibi yüksek performanslı oligomerler veya prepolimerler kimyasal reaksiyonla polimer yapısına dahil edilerek üstün performans elde edilebilir [11–14]. PDMS bazlı polimerler; iyi termal kararlılığa, düşük camsı geçiş sıcaklığına ve düşük yüzey enerjisine sahip olduğundan malzemelerin hidrofobikliğini geliştirme konusunda çok ilgi görmüştür.

Ancak, PDMS'ler düşük polariteye sahip olduklarından epoksi reçine ile uyumsuzluk gösterir. Gelişmiş hibrit malzemelerin geniş uyumluluk özellikleri sayesinde bu sorun epoksi/silikon hibritleri kullanılarak çözülebilmektedir [12, 15, 16].

Genel olarak, bu sorunun üstesinden gelmek için, epoksi akrilat ester grupları, uygun yöntem kullanılarak siloksan zincirine kimyasal olarak bağlanır [14].

Ancak; literatürde modifiye edici ajan olarak siloksan akrilatların molekül ağırlığı değişimi ve siloksan akrilat yapısının miktar değişiminin UV kürlenebilir kaplamalarda nihai performansa etkisi ilgili ile çalışma yer almamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada; modifiye diepoksi siloksan ara ürünleri içeren yüksek performanslı EA bazlı kaplama formülasyonları oluşturulması ve akrilat modifiye diepoksi siloksan ara ürün (DESA) zincir uzunluğunun ve miktarının film özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle diepoksi siloksan (DES) değişen zincir uzunluklarına (Ma= 370-3300 Da) sahip ara ürünler ve ticari Bisfenol - A Diglisidil Eter (DGEBA) bazlı epoksi reçinesi, akrilik asit ile modifiye edilmiştir. Çalışmaların son aşamasında ise üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. İlk çalışma, nano boyuttaki SiO_2 ve TiO_2 tek tek ve karışım halinde trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) monomeri ile ön işleme tabi tutulmuştur. İkinci çalışmada ise SiO_2, glisidil metakrilat (GMA) ve viniltrimetoksisilan (VTMS) ile modifiye edilmiştir. Son çalışmada nanokristalin selüloz (NCC), viniltrimetoksisilan (VTMS) ile modifiye edilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen ürünler daha sonra UV ile kürlenebilen EA formülasyonlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları; Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Fourier Transform Kızılötesi (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Isıl kararlılıkları Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Scaning Calorimetry (DSC) teknikleri ile incelenmiştir. Dinamik ışık saçılımı methodu (DLS) ile parçacık boyut analizleri yapılmıştır. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile katıların kristal yapısı incelenmiştir.

Akrilatlanmış DES ara maddeleri olan DESA ve akrilatlanmış epoksi reçinesi (EA) daha sonra UV ile kürlenebilir formülasyonların hazırlanmasında kullanılmıştır. DESA tipinin ve formülasyonlardaki içeriğinin etkisi, hem kendi aralarında hem de sadece EA kullanılarak hazırlanan standart formülasyon ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

Reolojik özellikler ve termal-oksidatif davranışların incelenmesinin dışında kaplama performanslarını tespit edebilmek için EA bazlı UV ile kürlenebilen formüller yüzeylere uygulanmıştır.

Sonuç olarak, standart kaplama performans testleri; sarkaç sertliği, parlaklık, yapışma gücü, çizilme direnci, temas açısı, sararma direnci, aşınma direnci, kimyasal direnç, renk ölçümü performans özelliklerini anlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. AHŞAP KAPLAMA SİSTEMLERİ

Ahşap kaplama sistemleri; poliüretan sistem, su esaslı sistem, poliester sistem, asit kürleme sistemi, nitroselüloz sistem, UV (ultraviyole) kürlenmeli sistem gibi alt sistemleri içermektedir [17]. Her bir sistemin avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Selülozik sistem; çözücü buharlaşması ile kurumasının yanında diğer sistemlere göre kimyasal ve mekanik direnci zayıftır. Poliüretan sistemde; fiziksel ve kimyasal kuruma (sertleştirici ile kimyasal reaksiyon) gerçekleşir. Poliüretan sistemlerin mekanik direnci yüksektir. Su esaslı sistemde ise su buharlaşması ile fiziksel kuruma gerçekleşir. Su esaslı sistemler daha sağlıklı ve çevre dostu olmasından dolayı son yıllarda kullanımının artması beklenmektedir. Poliester sistemde fiziksel ve kimyasal kuruma gerçekleşir. Poliester sistemde çok iyi film kalınlığı elde edilebilmesine rağmen çok kısa pot-life özelliği (ürün viskozitesinin iki katına çıktığı süre) dezavantaj yaratmaktadır [18, 19]. Bu sistemlerden biri olan mor ötesi yani UV (Ultraviyole) kürlenmeli kaplama sistemleri bazı avantajlarından dolayı son yıllarda bilimsel ve endüstriyel alanda geniş bir çalışma alanı bulmuştur. Genel anlamıyla poliüretan sistemler günümüzde en yaygın olan sistemlerdir. Mor ötesi ışınlarla sertleşebilen kaplama sistemleri ve su esaslı kaplama sistemleri ise son yıllarda kullanımı artan sistemler olarak bilinmektedir.

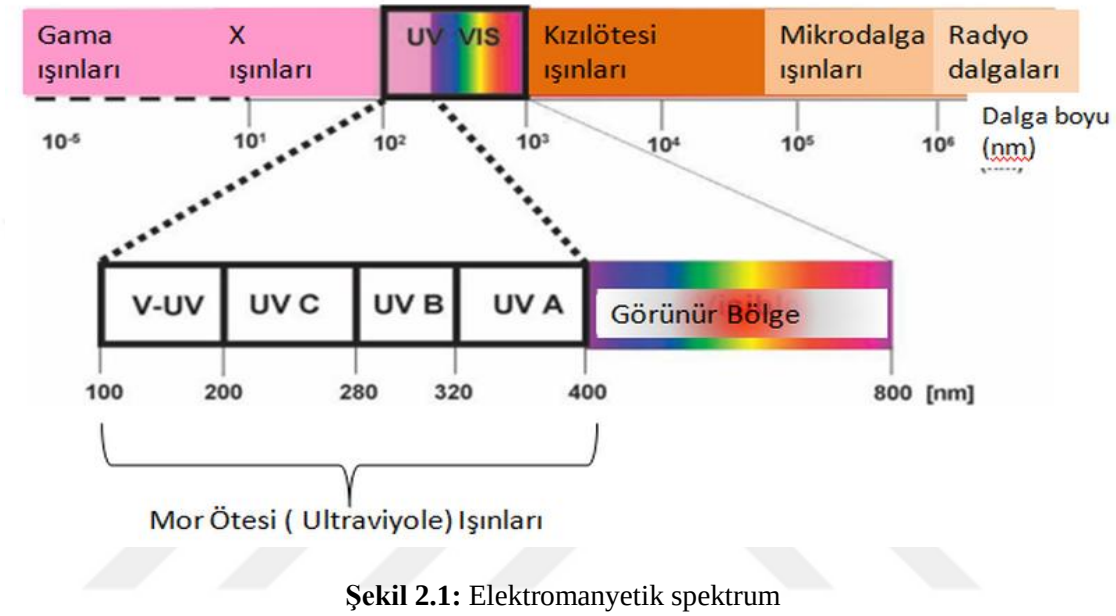
2.2. MORÖTESİ IŞINLAR (UV) ile SERTLEŞEBİLEN KAPLAMALAR

Morötesi ışınlarla sertleşen sistemlerde polimerlerin fotokimyasal reaksiyonu sonucu çapraz bağlanmış yapıların oluşması sonucu sertleşmiş film elde edilmiş olur [20]. Bazı üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda bilimsel ve endüstriyel alanda geniş bir çalışma alanı bulmuştur. Bu üstün özellikler şöyle sıralanabilir:

- Çok yüksek üretim hızı,
- Daha küçük boyama ve kurutma alan ihtiyacı,
- İşçilikten tasarruf,
- Düşük enerji ihtiyacı,
- Mükemmel kimyasal ve fiziksel direnç,
- Düşük VOC (düşük uçucu organik bileşik),

• Isıya hassas yüzeylerde kullanılabilirlik (ahşap, kağıt, plastik vb.) olarak sıralanabilir [18].

UV ışınları 100-400 nm arasındaki ışınların genel adıdır. UV ışınlarının da yer aldığı elektromanyetik spektrum Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum

Mor ötesi ışınları; görünür bölge ile X ışınları arasındaki ışınlardır. Elektromanyetik spektrumda soldan sağa gidildikçe frekans azalır, dalga boyu artar. Işık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasındaki ilişki denklem 2.1'de verilmiştir. Denklemde; h = Planck sabiti, (6,62620 x 10^{-34} J.s), u = ışığın frekansı, (s^{-1}), l= dalga boyu, (A°, nm veya cm), c = ışık hızı, (2,997925 x 10^{8} m.s^{-1}), u'= dalga sayısı (cm^{-1})'dir.

$$E = hu = h(c/l) = hcu' \qquad (2.1)$$

UV sistemlerin genel formülasyonu; oligomer, monomer, fotobaşlatıcı ve katkılardan oluşmaktadır. Formülasyondaki her bir bileşenin kendine özgü görevi vardır. Formül içeriğinin büyük çoğunluğu oligomerden oluşmaktadır. Oligomer, kaplamanın mekanik özelliklerinde etkilidir. Monomerler, çapraz ağ yapısına katılmalarının yanı sıra viskozite ayarlanmasına yardımcı olurlar.

Fotobaşlatıcı ise ışını absorplayarak fotopolimerizasyonu başlatan bileşendir [1]. Köpük kesiciler, yüzey düzenleyiciler, matlaştırıcılar gibi katkı malzemeleri de formülasyonlarda kullanılabilmektedir.

2.2.1. Mor Ötesi Işınlar ile Sertleşen Sistemlerin Bileşenleri

UV ışınlarıyla sertleşen sistemlerde temel olarak 3 bileşen vardır. Bunlar oligomerler, monomerler ve fotobaşlatıcılardır [2].

2.2.1.1. Oligomerler

Morötesi ışınlarla sertleşen kaplamalar için en önemli bileşen oligomerlerdir. Kaplamanın sertlik, parlaklık, çizilme direnci gibi birçok özelliğini etkilemektedir. Akrilat oligomerler, poliester oligomerler, epoksi oligomerler en çok kullanılan oligomer türleridir [3]. Epoksi oligomerler; metal yüzeylerine iyi yapışabilen, kimyasal maddelere, korozyona ve ısıya dayanımı yüksek fakat kırılgan özellikleri olan malzemelerdir [4]. Doymamış poliesterlerin, yüksek film kalınlığı elde edilebilmesi, parlaklık gibi üstün yönleri vardır. Ticari olarak ilk defa 1960 yılında, mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır [4–6].

Akrilatların ise doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerlerin sentezleri önemli yer tutmaktadır [5].

2.2.1.2. Monomerler

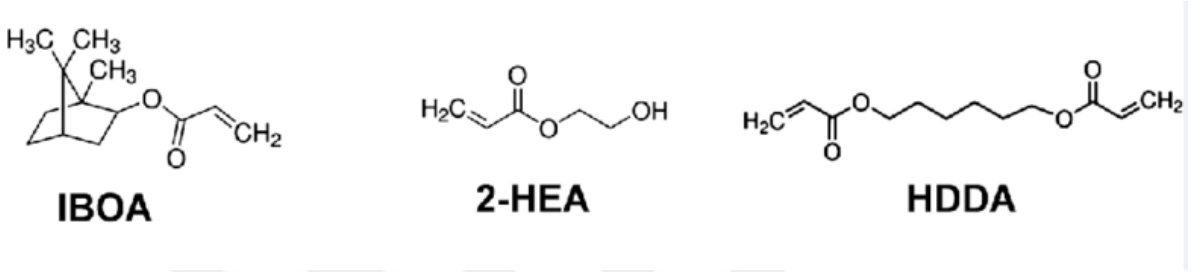
Reaksiyon sırasında polimer matriks içinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini de etkileyen reaktif çözücülerdir. Oligomerler ile birlikte kullanılarak filmin yapısına katılmaktadırlar [5,18].

Oligomerlerin mevcut halindeki viskoziteleri çok yüksek olduğundan uygulama zorluğu ortaya çıkmaktadır. Bu sorun, monomerler kullanılarak hem uygun viskozite hem de uygun fiziksel özellikler elde edilerek çözülmektedir.

Kullanılan tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek amacı ile kullanılmaktadır.

Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IBOA), 1,6- heksandiol diakrilat (HDDA), 2-hidroksietil akrilat (2-HEA) tek fonksiyonlu monomerlerden bazılarıdır [7].

Çok fonksiyonlu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini istenilen sınırda olmasını ayarlamaktadır. TPGDA(Tripropilenglikol diakrilat), DPGDA(dipropilenglikol diakrilat), TMPTA(Trimetilolpropan triakrilat), çok fonksiyonlu monomerlere örnek verilebilir [7,8]. Bazı monomerlerin kimyasal yapısı Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2: UV ışınları ile sertleşebilen monomer yapıları.

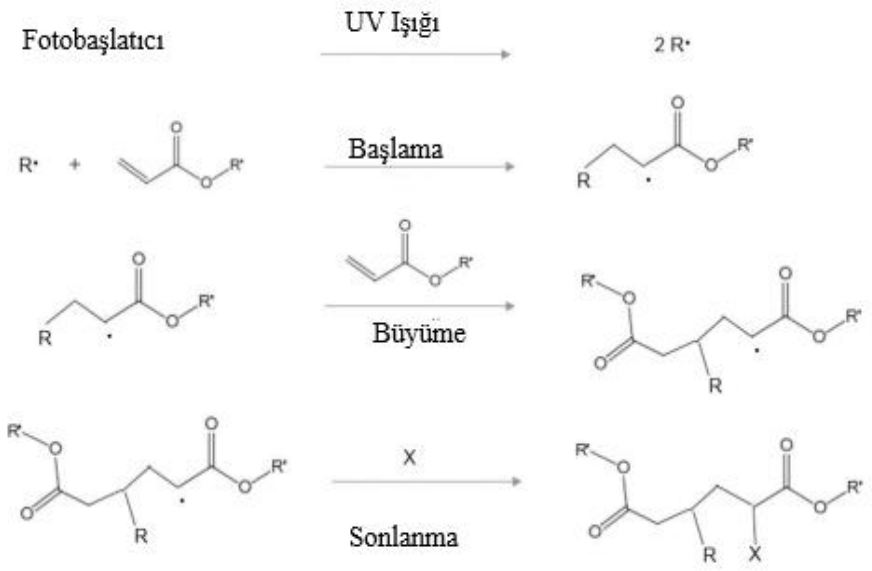
2.2.1.3. Fotobaşlatıcılar

Formülasyonda fotopolimerizasyonu başlatan maddeler fotobaşlatıcılardır. Bir fotokimyasal reaksiyonda ilk ve en önemli adım ışık absorpsiyonudur. Bu nedenle, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları, ışık kaynağının yayınladığı ışının spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir.

UV ışınları ile başlatılan radikal polimerizasyonlar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcı molekülünün UV ışını ile parçalanarak serbest radikal oluşturması nedeniyle polimerizasyon radikal mekanizma üzerinden yürür [2].

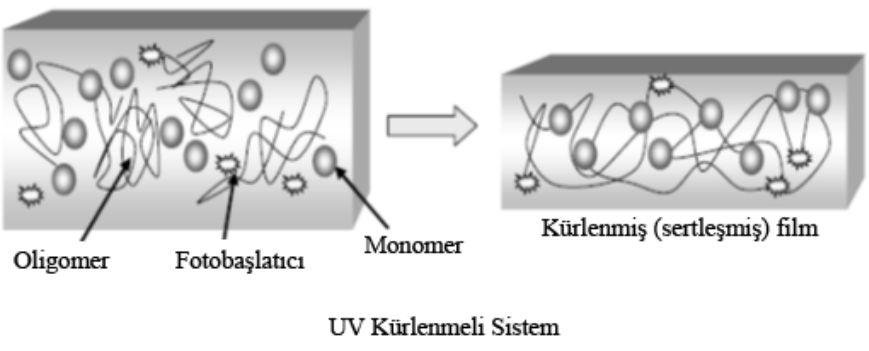
Endüstride kullanılan ve UV ışınlarına duyarlı kaplama formülasyonlarının önemli bir kısmı radikal mekanizma üzerinden sertleşmektedir.

UV ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonda başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır [2,9].



Şekil 2.3: Akrilatların UV ışınlarıyla kürlenme mekanizması.

Başlama basamağında, başlatıcılar UV ışınlarını absorplayarak öncelikle triplet halde molekül içi parçalanma, ardından homolitik parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma sonunda meydana gelen primer radikallere monomer moleküllerinin katılması ile monomer radikali oluşur [9]. Çoğalma aşamasında, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girmekte ve çok kısa sürede yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılmaktadır [5]. Çoğalma, sistemdeki tüm monomerler tükenene kadar devam eder. Sonlanma, engelleyici yapıların bulunmaması durumunda bimolekülerin bir diğer ifade ile radikallerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu gerçekleşir [10].



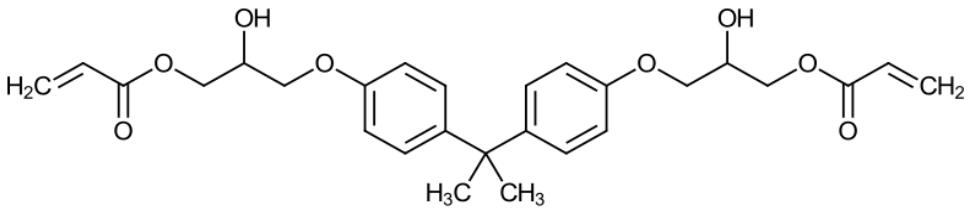
Şekil 2.4: UV ışınlarıyla kürlenmenin şematik görünümü.

2.3. EPOKSİ AKRİLAT OLİGOMERİ

Ahşap kaplamalarda UV kürlenmeli ürünler için dünya pazarında en çok epoksi akrilat oligomerler kullanılır. Hızlı kürlenme, termal stabilite, yüksek yapışma gücü, iyi kimyasal direnci gibi özellikler epoksi akrilatın kullanımını arttıran sebeplerdendir [11]. Epoksi akrilatlar akrilik asidin bisfenol A'nın çeşitli diglisidil eterleriyle reaksiyon ürünüdür. Epoksi akrilatlar akrilat ve hidroksil işlevselliği içerir, ancak epoksit işlevselliği içermezler ve epoksitlerle karıştırılmamalıdır [12, 13].

Epoksi akrilat oligomerler, farklı yapıdaki epoksi reçinelerin akrillenmesi ile elde edilmektedir. Epoksi akrilat reaksiyonunda hammadde olarak kullanılan epoksi reçineler, son ürünün istenilen özelliklerine göre seçilir.

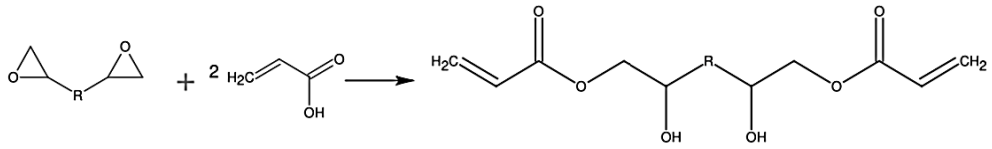
Epoksit içeriği, epoksi reçineler için önemli bir kriterdir. Yaygın olarak epoksit sayısı olarak ifade edilir ve bu sayı 1 kg reçinedeki epoksi eşdeğer ağırlığıdır (Eq/kg) ya da eşdeğer ağırlık olarak adlandırılır; bu da epoksitin 1 mol eşdeğeri içeren reçine gram olarak ağırlığıdır (g/mol) [13].



Şekil 2.5: Epoksi akrilat genel yapısı.

Epoksi reçine yapısında yer alan epoksi halkaları (oxiran halkaları) homopolimerize olabilir veya aminler, fenoller, asitler gibi aktif hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyona da girebilirler. Epoksi grubunun akrilik asit ile kataliz reaksiyonu sonucunda epoksi akrilat, metakrilik asit ile kataliz reaksiyonu sonucunda epoksi metakrilat sentezlenir [14].

Farklı tiplerde epoksi reçine olmasına rağmen en çok kullanılanı Bisfenol-A esaslı epoksi reçinelerdir. Bisfenol-A grubu sağlamlık ve sertlik performansı sağlarken hidroksil grupları yapışmayı sağlar [15]. Epoksi akrilat oligomeri sentezi Şekil 2.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Epoksi akrilat sentezi yapısal gösterimi [14].

Epoksi akrilatlar, radyasyonla kürlenebilir kaplamalar pazarında en çok kullanılan oligomerlerdir. Çoğu durumda epoksi akrilatların kendilerinden kalan serbest epoksi grupları yoktur ancak sentez sırasında doymamış gruplarıyla reaksiyona girerler. Bu oligomer grubu birkaç ana alt sınıfa ayrılır: Aromatik epoksi akrilatlar, akrilatlanmış yağlı epoksi akrilatlar, novolac epoksi akrilatlar, alifatik epoksi akrilatlar ve çeşitli epoksi akrilatlar [16]. Aromatik iki işlevli epoksi akrilatlar, çok düşük moleküler ağırlığa sahiptirler, yüksek reaktivite, yüksek parlaklık gibi özellikler en çekici yönleridir. Epoksi akrilatlar sınırlı esnekliğe sahiptir ve belirli bir dereceye kadar sararırlar.

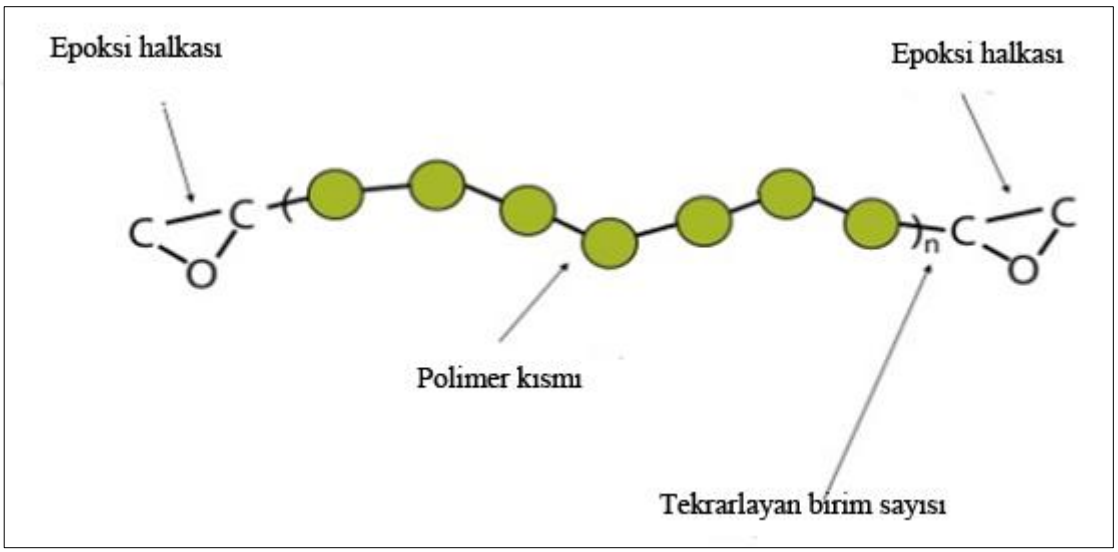
Akrilatlanmış yağ epoksi akrilatları, esasen epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı akrilatlarıdır. Bu reçineler düşük viskozite, düşük maliyet ve iyi pigment ıslatma özelliklerine sahiptirler. Akrilatlanmış yağ epoksi akrilatları genellikle esnek kaplamalar elde etmek amacıyla kullanılır.

Epoksi novolac akrilatlar, mükemmel ısı ve kimyasal dirençleri nedeniyle elektronik endüstrisinde yaygın kullanıma sahiplerdir. Nispeten yüksek viskoziteli ve yüksek maliyetli sert kaplamalar sağlarlar.

Alifatik epoksi akrilatlar, birkaç çeşit içerirler. İki fonksiyonlu ve üç fonksiyonlu veya daha yüksek fonksiyonlu olabilirler [17]. İki işlevli tipler iyi esnekliğe, reaktiviteye, yapışmaya sahiptirler. Üç fonksiyonlu veya daha yüksek tipler orta viskoziteye ve zayıf esnekliğe sahiptir ancak mükemmel reaktiviteye sahiptir. Alifatik epoksi akrilatların maliyeti aromatik epoksi akrilatlardan daha yüksektir.

2.4. EPOKSİ REÇİNELER

Epoksi reçineleri; dış dayanımları, yapışma gücü, iyi ısı direnci ve iyi elektriksel dirence sahip olmasından dolayı yapıştırıcılarda, elektronik malzemelerde, kaplamalarda yaygın olarak kullanılır. Yapısında, tepkime verme yatkınlığına sahip iki veya daha fazla epoksi gurubu içeren sentetik gurubuna epoksi reçineleri adı verilir [15].



Şekil 2.7: Epoksi reçine kimyasal yapısı.

Epoksi reçinelerin Bisfenol A, Bisfenol F, Novalak gibi türleri vardır**.** En çok üretilen tür Bisfenol - A bazlı epoksi reçinelerdir. Bu epoksi reçine türü, Bisfenol - A ve epiklorohidrin'in yoğunlaşma ürünleridir. Bisfenol A'nın epiklorohidrin oranına bağlı olarak, molekül kütlesi, erime noktası, viskozite, çözünürlük ve epoksi ve hidroksil gruplarının içeriği bakımından farklı olan zincir uzunluğunda çeşitli reçineler elde edilmektedir [18]. Genellikle endüstriyel koruyucu boyalarda, su altı kaplamalarda kullanılır [19].

Bisfenol F Reçineleri; Bisfenol F'nin epiklorohidrin ile reaksiyona girmesiyle üretilen reçineler, bisfenol A reçinelerinden daha düşük viskozitelere ve biraz daha yüksek fonksiyonelliğe (daha fazla epoksi grubu) sahiptir. Genellikle elektrik izolasyon malzemelerinde, yapıştırıcılarda kullanılır [19].

Epoksi novolak reçineler ise yüksek işlevselliği, yüksek solvent direnci (yüksek ağ yoğunluğu) olan kaplama sistemlerinin formülasyonunu sağlar. Bisfenol A epoksi reçinelerine göre yüzeylere biraz daha düşük yapışmaya neden olur [18].

Bu türlerin dışında, epoksi reçinelerin flor, silikon, fosfor içeren türleri de mevcuttur. Bu çalışmada ise Bisfenol - A bazlı epoksi reçine kullanılmıştır. Bisfenol - A grubu sağlamlık ve sertlik performansı sağlarken hidroksil grupları yapışmayı sağlar [20].

2.5. SİLİKON KİMYASI

Silika (SiO_2) mineral kuvarstır. Ancak silikanın yüksek sıcaklık ve basınçlarda kararlı mineral formları olan tridimit, koezit, kristobalit ve stishovit mineralleri de öyledir. Bütün bu mineraller de silikatlardır [21].
Silikon (Si), minerallerimizin oluştuğu 94 doğal yapı taşından biri olan kimyasal bir elementtir. Silikon, yerkabuğunda en bol bulunan ikinci elementtir ve ortalama kayaçların yaklaşık %27'sini oluşturur. Silikon, oksijenle (yerkabuğunun %55'ini oluşturur) birleşerek silikat adı verilen en yaygın mineral grubunu oluşturur.

Silikon, kuartzların (SiO_2) karbon ile termal indirgenmesiyle elde edilir. Reaksiyon 1700 ^{0}C gibi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Reaksiyon, Denklem 2.1' de verilmiştir [22].

$$SiO_2 + C \rightarrow Si + CO_2 \qquad (2.1)$$

Kimyasal reaksiyonlardaki gelişme sonucunda silisyumun (Si), silisyumteraklorür ($SiCl_4$) ve triklorosilana ($SiHCl_3$) çevrilmesi ile bu alana olan ilgiyi yoğunlaştırmıştır. Reaksiyonda elde edilen silisyum aşağıda yer alan reaksiyon ile $SiCl_4$'i vermiştir [22].

$$Si + 2Cl_2 \rightarrow Si + SiCl_4 \qquad (2.2)$$

Bu reaksiyonda elde edilen $SiCl_4$, organosilan oluşturmak amacıyla Grignard reaksiyonu verir. Bu reaksiyonun diğer adı "Rochow Prosesi" olarak bilinmektedir [23].

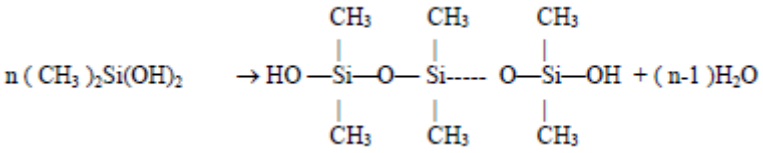
$$Si + 2RCl \rightarrow R_2SiCl_2 \quad (2.3)$$

Bu reaksiyon sonucu destilasyon yöntemiyle $RSiCl_3$ ve R_3SiCl ürünleri ayrılır. R_2SiCl_2 ile oluşturulan bileşikler organik ve inorganik özelliklerde fazlaca bileşiğin elde edilmesinde kullanılırlar [21].

Bu yapıların hidrolizi, tekrarlanan birim [-SiR_2O-] vermeye yatkın dihidroksi yapıları oluşturmaktadır [22].

Silikon elde etmesi için kullanılan klorsilanlar, suyla reaksiyona girmesi sonucunda HCl ayrılması sonucu silanoller oluştururlar. Bu yapı, su çıkmasıyla polisiloksanları ve silikonları meydana getirirler. Bu reaksiyonların başlangıç aşaması su ile başlar ve bu işlem hidroliz olarak adlandırılır [24].

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2\,HCl \quad (2.4)$$



$$n\,(CH_3)_2Si(OH)_2 \rightarrow HO\text{—}Si(CH_3)_2\text{—}O\text{—}Si(CH_3)_2\text{----}O\text{—}Si(CH_3)_2\text{—}OH + (n\text{-}1)H_2O \quad (2.5)$$

Silikon $[R_2SiO]_n$, katı, sıvı veya jel formunda olabilen karbon ve oksijen içeren sentetik bir silikon polimeridir. Daha kesin olarak polimerize siloksanlar veya polisiloksanlar olarak adlandırılan silikonlar, silikon atomlarına bağlı organik yan gruplarla inorganik bir silikon-oksijen omurga zincirinden (⋯–Si–O–Si–O–Si–O–⋯) oluşur [22].

Bu silikon atomları dört değerlidir. Dolayısıyla silikonlar, inorganik-organik monomerlerden yapılan polimerlerdir. Silikonlar genel olarak [RSiO] kimyasal formülüne sahiptir. Burada; R, bir alkil (metil, etil) veya fenil grubu gibi bir organik gruptur [21].

Silanlar, silikon atomuna bağlı dört ikame edici veya grup içeren monomerik silikon bileşikleridir. Bu gruplar, inorganik veya organik reaktivite ile aynı veya farklı ve reaktif olmayan veya reaktif olabilir. İnorganik reaktif silanlar, alkoksisilan gruplarına sahiptir ve hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonlarına girer.

Organik reaktif silanlar, organik işlevselliklerle reaksiyonları mümkün kılan amin, vinil, epoksi, izosiyanat veya diğer işlevsel grupları içerir [21].

Silanlar, çok çeşitli organik ve inorganik malzemelerle reaksiyona girebilen çok yönlü ürünlerdir. Birleştirme maddeleri, çapraz bağlama maddeleri ve yüzey modifiye ediciler olarak eşsiz yetenekleri, yapıştırıcılardan kaplamalara, kompozitten polimere kadar her geçen gün artan uygulamalarda kanıtlanmıştır. Organik-inorganik sol-jel kaplamaların hazırlanmasında en uygun çıkış maddeleri organofonksiyonel silanlardır.

En az bir karbon-silikon bağı içeren silan bileşikleri, organosilan olarak adlandırılır [22]. Hibrit organik-inorganik silika sistemlerde kullanılan organofonksiyonel silanlar, polimerizasyon reaksiyonları sırasında çapraz ağ oluşturucu ajan olarak görev yaparlar ve uygulandıkları yüzeylere kovalent bağlarla bağlanarak kaplamanın yüzeye güçlü bir şekilde tutunmasını sağlayarak malzemenin mekanik özelliğini artırırlar [25].

Siloksan (Si–O–Si), Si–O–Si bağlantılı fonksiyonel bir grup inorganik silikon kimyasıdır. Ana siloksanlar, $H(OSiH_2)_nOH$ ve $(OSiH_2)_n$ formüllerine sahip oligomerik ve polimerik hidritleri içerir. Siloksanlar ayrıca, belirleyici özelliği, her bir silikon merkezi çiftinin bir oksijen atomu ile ayrılması olan dallanmış bileşikleri de içerir [26]. Siloksan fonksiyonel grubu, ilk örneği polidimetilsiloksan olan silikonların omurgasını oluşturur [27]. Siloksanlar, malzeme araştırma ve kaplama geliştirmenin en hızlı genişleyen alanlarından biridir. Siloksan kimyası o kadar çok yönlüdür ki, çok çeşitli organik polimerlerle siloksan hibritlerinin oluşumuna izin verir. Akrilik ve epoksi siloksanın yanı sıra, vinil, floropolimer, elastomerik epoksi, fenol ve üretan bağlayıcı sistemleri ile hibrit sistemler, tank astarlarında, döşeme sistemlerinde, anti-graffiti kaplamalarda, yapıştırıcılarda, sızdırmazlık maddelerinde, kompozitlerde ve ürün cilalarında kullanılmak üzere geliştirilmiştir [28].

İnorganik silikon bazlı polimerler, sıcaklığa, ultraviyole ışığa ve oksidasyona doğal olarak dirençlidir ve ısıya dayanıklı silikonların ve çinko silikat astarların formülasyonunda yaygın olarak bağlayıcı olarak kullanılır [27].

Film oluşumu ve dengeli bir performans özellikleri seti elde edilememesi nedeniyle, hem inorganik hem de organik kaplamaları geliştirmek için bu kimyanın tam kapasitesinden yararlanmadaki ilerleme çok yavaş olmuştur.

Ancak siloksan kimyasındaki son gelişmeler sayesinde, geleneksel inorganik ve organik kaplamalara kıyasla önemli avantajlara sahip, ortam sıcaklığında kürlenebilir polisiloksan kaplama sistemleri geliştirilebilir. Lineer yapıdaki siloksanlar dışında kafes yapısına sahip siloksanlar da mevcuttur.

Son yıllarda, birçok çalışma, florlu silika partikülleri [29] veya fonksiyonelleştirilmiş polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) [30] dahil olmak üzere uygun katkı maddeleri ile modifikasyon yoluyla hidrofobik kaplamaların hazırlanmasına odaklanmıştır. Yapıları nedeniyle, bu bileşikler organik-inorganik-hibrid polimerik malzemelerin hazırlanmasını sağlar [31].

Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS), nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir inorganik-organik nano-yapı bloğu sınıfıdır. POSS yapılarının temel özellikleri rijitlik, yüksek termal kararlılık ve çözünürlük ve reaktiviteyi ayarlama yeteneğidir. Bazı çözücülerde çözünür olması, nano doldurucularla ilişkili dispersiyon sorununun üstesinden gelebilir. POSS'un köşelerindeki fonksiyonel gruplar, polimerik matris ile kovalent bağ oluşturabilir [32]. Bu özelliklerinden dolayı POSS, yüksek şeffaflık ve mükemmel mekanik özelliklere sahip hibrit kaplama üretmek için iyi bir aday olmalıdır. Bu nanoyapılı malzemeler, reaktif işlevselliğin türüne ve sayısına bağlı olarak, çapraz bağlama, aşılama ve harmanlama yoluyla polimerik matrise dahil edilebilir. Elde edilen kaplamanın nihai özellikleri, organik ve inorganik fazlar arasındaki etkileşimden etkilenir [33].

2.6. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

UV kürlenmeli kaplamalarda çizilme direnci başta olmak üzere mekanik direncin arttırılması konusunda literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Roger H. Cayton, Patrick G. Murray, and David Nelson [34] adlı araştırmacıların yaptığı bir çalışmada; UV kürlenmeli sistemlerde nanoteknolojinin daha çok kullanılması gerektiği vurgulanmıştır. Bu çalışmada da kaplamaların çizilme ve aşınma dirençlerini artırabilmek için alüminyum oksit esaslı nanopartikül katkılar kullanılarak performansları incelenmiştir.

Sonuç olarak; UV kaplamalarda bu katkılar parlaklığına minimal derecede negatif etki göstermesine rağmen çizilme direncini artırdığı görülmüştür. Eğer kaplama için uygun alüminyum oksit bazlı katkı seçilirse maksimum verim elde edilebileceği ortaya konulmuştur. Madhu Bajpai, Vipin Shukla, Arun Kumar [5] adlı araştırmacıların yaptığı bir çalışmada; Asya ülkelerindeki çevre sağlığı için solvent kullanımını azaltmaya yönelik önlemler alınmıştır. Bu sebeple Novalac ve Bisfenol-A bazlı epoksi akrilatlar sentezlenerek tek ve çok fonksiyonlu monomerler, fotobaşlatıcı ile formülasyonlar hazırlanarak UV ışınları ile kürlendirilmiş ve performansları incelenmiştir.

Film performansları çok iyi çıkmış ve sonuç olarak UV kürlenmeli sistemin bu ülkelere önemli derecede fayda getireceği görülmüştür. Alireza Kaboorani, Nicolas Auclair, Bernard Riedl, Véronic Landry [35]; UV ile kürlenebilir Ahşap mobilya kaplamalarda selüloz nanokristal (CNC) ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Nanokristal (CNC) matris polimer ile uyumlu hale getirmek ve uygun dağılımı kolaylaştırmak için katyonik bir yüzey aktif cismi hekzadesiltrimetilamonyum bromid (HDTMA) kullanarak hidrofobik hale getirilmiştir. İki farklı miktarda (% 1 ve% 3) modifiye CNC kaplama sistemine eklenmiştir. Çekme mukavemeti ve elastikiyet modülü (MOE), CNC ilavesi ile olumlu etkilenmiştir. König sarkacıyla ölçülen sertlik ve kalem yöntemleri, kaplamalarda CNC yüklemesi arttıkça artmıştır. Aşınma direnci testlerine bağlı kütle kaybı, CNC ilavesi ile azaltılmıştır. Bu araştırmanın sonuçları, CNC'nin kaplama sistemlerinin mekanik performansını olumlu yönde etkileyebilecek ideal bir takviye nanopartikül olduğunu göstermiştir.

Derya Isın, Nilhan Kayaman Apohan, Atilla Güngör [36]; UV ile iyileştirilebilen epoksi/silika nanokompozit kaplamaların hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Silika nanopartiküller doldurulmuş polimer kompozitlerinde ara yüzey etkileşimi geliştirmek için, silika yüzey ilk önce glisidoksipropil trimetoksisilan (GPTMS) ile muamele edilmiştir. Daha sonra, bir diaryliodonyum fotobaşlatıcı ve tiyoksanten ışık sensitizörü varlığında UV ile indüklenen katyonik polimerizasyon ve % 0-6 silika içeriği ile bir dizi GPTMS modifiye edilmiş silika/sikloalifatik epoksi nanokompozit kaplama hazırlanmıştır. Sertlik, yapışma, parlaklık, darbe ve gerilme mukavemeti gibi fiziksel ve mekanik özellikler araştırılmıştır. Sonuç olarak, bu kompozitler belirli bir seviyeye artan silika oranı ile üstün gerilme mukavemeti ve gerilme modülü sergilemiştir. Modifiye silika ilavesi ile nanokompozitlerin aşınma direncinde bir artış gözlemlenmiştir.

Huiwen Ge, Jinfeng Zhang, Yan Yuan, ve diğ. [37]; antibakteriyel özelliklere sahip organik-inorganik melez silika nanopartiküllerin hazırlanması ve UV kürlenebilir kaplamalardaki uygulamalarını çalışmışlardır. Çeşitli alanlardaki antibakteriyel gereksinimlerin artmasıyla birlikte, kaplama formülasyonlarına antibakteriyel ajanlar ekleyerek antibakteriyel özelliklere sahip UV cilalanabilir kaplama yapılması gerekli hale gelmiştir. Bu çalışmada, bir dizi silika nanopartikül, foto çapraz bağlanma ve antibakteriyel özelliklerle geliştirilmiştir. Işığa duyarlı gruplar ve antinano biyal fonksiyon grupları antibakteriyel performansı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Bulgular, kuaterner amonyum türleri ile modifiye nanopartiküllerin antibakteriyel kabiliyetine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Organik-inorganik hibrid UV ile iyileştirilebilir antibakteriyel ajanlar olarak işlev gören silisyum nanopartiküller, kaplama formülasyonlarına ilave edilmiştir. Nanopartiküller üzerinde antinano biyal fonksiyon gruplarının uygun bir aşılama oranı ile muamele gören kaplama, mükemmel antibakteriyel aktivite ve olumlu mekanik özellikler göstermiştir.

Palanisamy ve Rao [38] tarafından rapor edilen çalışmada; UV ile kürlenebilir kaplamalarda hidrofobik ve oleofobik özellik kazandırılması konusundaki çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Kaplama formülasyonlarında kullanılmak amacıyla hint yağından; birinci basamakta N-(2-hidroksi etil) risinoleik asit amit devamında da bu malzemeyi akriloil klorit ile reaksiyona sokarak N-(2-hidroksi etil) risinoleik asit amit diakrilat malzemesi sentezlenmiştir. Bu sentezlenen malzeme ve ticari olarak kolaylıkla bulunabilen TPGDA ve TMPTA di ve tri akrilatları kullanılarak farklı içeriklerde UV ile sertleşebilen kaplama malzemeleri hazırlanmıştır. Serbest filmlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi sonucu, malzemelerin kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Jung-Dae Cho ve ark. [39] adlı araştırmacıların yaptığı çalışmada silika nanopartiküllerin etkisi incelenmiştir. SiO_2, TiO_2, ZnO, and $CaCO_3$ gibi inorganik nanopartiküller en çok kullanılanlardandır. Bunlardan ilk olarak çalışması yapılan SiO_2 olmuştur. UV kürlenmeli sistemde silika nanopartiküllerin etkisi incelenmiştir. Foto-diferansiyel taramalı kalorimetre (foto-DSC), UV-visible spektrometre ve FTIR ile davranışları incelenmiştir. Silika nanopartiküllerin konsantrasyonu %5'e kadar artırılmış ve kürlenme hızını kademeli olarak artırdığı gözlemlenmiştir. Ancak %10'un yukarısına çıkıldığında tam tersi bir etki göstermiştir, kürlenme hızı yavaşlamıştır. Silika nanopartiküller yüksek yüzey enerjilerinden dolayı, %10'un üzerine çıktığında topaklanmaya da sebep olduğu görülmüştür.

Mülazım Y., Kahraman M. [40] adlı araştırmacıların yer aldığı çalışmada UV ışınlarıyla sertleşebilen hidrofobik ve oleofobik kaplamaların geliştirilmesi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı, sol-jel tekniği ve UV ışınları yardımıyla sertleştirilebilen flor ve/veya silika nanopartikülleri içeren hidrofobik ve oleofobik karaktere sahip kaplama malzemeleri hazırlamaktır. Kaplama malzemeleri hazırlanırken minimum konsantrasyonda flor ve akrilat grubu içeren katkı malzemeleri kullanılarak en yüksek temas açısı değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Hidrofobik ve oleofobik özellikleri artırmak için ise genellikle düşük yüzey enerjisine sahip olan floro karbonlar kullanılmaktadır Bu tez çalışmasında hazırlanan hidrofobik ve oleofobik kaplama malzemelerinde; yüzey enerjisini düşürmek ve pürüzlülüğü artırmak amacıyla silisyum içeren bağlama ajanları, floro karbonlar ve hidrofobik nanosilikalar kullanılmıştır. Çalışmanın ilk iki basamağında doğal, yenilenebilir ve çevreci bir malzeme olan hint yağı kullanılarak farklı kompozisyonlarda hidrofobik özellik gösteren hibrit kaplama malzemeleri hazırlanmıştır. Çalışmanın son basamağında ise, tiyol-en polimerizasyon yöntemi ile hem hidrofobik hem de oleofobik özellik gösteren hibrit kaplama malzemeleri elde edilmiştir.

Dawid Prz˛adka, Agnieszka Marcinkowska, Ewa Andrzejewska [41] adlı araştırmalar şu çalışmayı yapmışlardır: Çok yüzlü oligomerik silseskioksanlar (POSS) okta (metakriloksi) (8M-POSS) veya okta (floroalkil) (8F-POSS) ile UV kürlenebilir kaplamalar modifiye edilmesi ile ilgili çalışma yapılmıştır. Ahşap ve alüminyum olmak üzere iki farklı yüzeye uygun formulasyon tasarlanmıştır. Bu katkı maddeleri karışım olarak kullanıldığında kaplamanın hidrofobik özelliği ve çizilme direncini daha fazla artırdığı görülmüştür. Temas açısının gözlemlenen artışı, muhtemelen 8M-POSS'un neden olduğu artmış yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanır ve fluoroalkil ile işlevselleştirilen POSS'un hidrofobik özellikleri ile daha da geliştirilir. Çizilmeye karşı direncin geliştirilmesi esas olarak 8F-POSS moleküllerinin kaplama yüzeyine difüzyonuyla kayan tabakanın oluşumu ile ilgilidir. İncelenen POSS bileşiklerinin az miktarda (ağırlıkça % 1,5-3,0) kullanılarak yüzey hidrofobisitesinin (% 60 oranında) ve çizilme sertliğinin çok önemli oranda arttığı gözlenmiştir.

Ying Wang, Fengguo Liu, Xiangxin Xue [42] UV ile kürlenmiş epoksi akrilat/glisidil-POSS kaplamaların hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesini çalışmışlardır. Epoksi akrilat (EA)/glisidil-polihedral oligomerik silseskioksan (G-POSS) nanokompozitleri ultraviyole başlatılan polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir.

Taramalı Elektron Nano skobu (SEM) nano grafileri, G-POSS parçacıklarının polimer matrisinde düzgün dağılımı göstermiştir. Nanokompozitlerin cam geçiş sıcaklığı (Tg) Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile elde edilmiştir. Tg, ağırlıkça % 1 yükleme ile maksimuma ulaşmış ve daha fazla G-POSS yüklemeleri ile azalmıştır. Nanokompozitlerin termal kararlılığı, darbe direnci ve esnekliği, G-POSS'un bütünleştirilmesiyle arttırıldığı gözlemlenmiştir. Dahası, nanokompozitlerin çarpma direnci ve esnekliği hem artan G-POSS içeriğiyle artmıştır.

Yung-Hsin Lin, Keng-Huan Liao ve diğ. [43]. UV ile iyileştirilebilen florinatlı epoksi akrilat reçinelerin süperhidrofobik filmleri incelenmiştir. Florlu monomerler ve oligomerler, flor atomlarının kendine özgü özellikleri nedeniyle büyük ilgi uyandıran kaplamalar üretir. Yeni UV ile kürlenebilen florinatlanmış epoksi akrilat oligomerler; 1H, 1 H-perfloroheksan-1 ol, 1,6-heksametilen diizosiyanat (HDI) ve epoksi akrilat (EA). HDI, EA omurga zinciri ve florlanmış segment arasındaki yan zincirde bir ayırıcı grubunun rolünü oynamıştır. Uzun alkil grupları olan bir üretan kısmı içeren bu yeni ayırıcı, güçlü hidrojen bağının oluşturulması yoluyla kendi kendini düzenleme etkisini gösterebilir. Bu, tüm HDI üretan-perfluoalkil zincirinin, nanoyapı yüzey ayrımını oluşturmak üzere sertleşmesine neden olmuştur. Yan zincirde fluoroalkil (C5F11) birimleri bulunan tasarlanmış florinli EA, süperhidrofobik aralıkta yaklaşık 151^0'lik bir temas açısı sergilemiş ve hidrofobik özelliği artırdığı tespit edilmiştir.

Zeytuncu B., Kahraman M.V., Yücel O. [44] yaptıkları çalışmada; UV ışınları ile sertleşebilen bor/flor/silisyum içeren hibrit kaplama malzemeleri ile UV ışınlarıyla sertleşebilen aşınmaya dayanımlı ve yanma geciktirici, kir tutmayan ve antibakteriyel kaplamaların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle, ilk aşamada; fenilboronik asit ve polietilenglikol monoakrilat reaksiyonu ile borat esteri sentezlenmiştir. Daha sonra çeşitli bor/flor/silisyum konsantrasyonlarına sahip hibrit kaplamalar hazırlanmıştır. Hazırlanan formülasyonlar polikarbonat plakalara kaplanarak, UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Borun kaplamaya antibakteriyel özellik katıp katmadığının incelenmesi için test plakaları hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplanmış plakalara; çizilme, sertlik, aşınma, parlaklık, kimyasallara karşı dayanım, kir tutmama ve temas açısı testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ağın çapraz bağ yoğunluğu ve formülasyon içerisindeki bor, flor ve silisyum konsantrasyonu arttıkça kaplamanın sertliğinin arttığı görülmüştür. Kalem sertlik testi neticesinde sertliğin 5H ve 6H+ değerlerinde olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlardan bor, flor ve silisyum konsantrasyonlarının artması ile kalem sertlik değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Çapraz kesme ve bant yapışma testleri bütün kaplamalarda %100 yapışma olduğunu gösterdi. Hazırlanmış hibrit kaplama formülasyonlarının fiziksel performanslarının çok iyi olduğu ve kırılmaların oluşmadığı gözlemlenmiştir. Taber aşınma testinde; bor, flor ve silisyum konsantrasyonu arttıkça kaplamalardaki aşınmanın azaldığı tespit edilmiştir. Kaplanmış yüzeylerin parlaklığı, 20, 60 ve 85 derecelik açılarda ölçülmüş ve formülasyon içerisindeki bor konsantrasyonu arttıkça parlaklığın arttığı tespit edilmiştir. Flor içeren formülasyonlarda ise, muhtemel hidrofobik-hidrofilik etkileşimlerden dolayı çok az da olsa parlaklıklarda bir miktar azalma gözlenmiştir. Serbest filmlere uygulanan yanmazlık testi sonucunda, LOI(Limiting Oxygen Index) değerleri tespit edilmiş ve hazırlanan kaplamaların "yavaş yanan malzeme" sınıfına girdiği sonucuna varılmıştır.

Sharif Ahmada ve ark. [45] Bisfenol A (DGEBA) epoksinin diglisidil eteri, hidroksil ile sonlandırılmış poli dimetil siloksan (HPDMS) ile modifiye etmiştir. Siloksanla modifiye edilmiş epoksi-poliamid boyalar, siloksanın epoksi ile iyi uyumunu göstererek stabilitesini korumuştur. Kaplamaların fiziko-mekanik ve termal özelliklerinin çok iyi olduğu tespit edilmiştir.

Qinyu Ren, ve ark. [46] yaptıkları çalışmada, poli(metilfenilsiloksan) (DC-3074) ile epoksi reçinesinin reaksiyonu yoluyla bir dizi siloksan epoksi reçinesi (E3074) sentezlemiştir. Mekanik ölçümler, E3074'ün gerilme mukavemetinin, modifikasyondan sonra saf epoksi reçineninkinden daha düşük olduğunu gösterirken, kopma uzamalarının epoksi reçinesi ile karşılaştırıldığında belirgin şekilde arttığını göstermiştir. TGA sonuçları, E3074 serilerinin termal stabilitesinin epoksi reçineden daha iyi olduğunu göstermiştir. 600 °C'de E3074'ün kömür kalıntısı, artan silikon içeriği ile artmıştır. DMA testleri, silikon ilavesinin epoksi reçinenin sönümleme özelliklerini etkin bir şekilde geliştirdiğini göstermiştir.

Ingrid Calvez ve ark. [47] silika yüzeyini (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ile modifiye ettikten sonra ikinci adım olarak bir akrilat monomeri olan dipropilen glikol diakrilatın (DPGDA) Micheal reaksiyonu ile aşılanması gerçekleştirilmiştir. Modifiye silika UV kürlenmeli sistemlerde uyumluluk göstermiştir. TGA, NMR, FT-IR, parlaklık, viskozite ölçümleriyle karakterize edilmiştir.

Ticari silika ile karşılaştırılan modifiye silikanın matlık etkisinin yanı sıra aşınma direncine de katkıda bulunduğu görülmüştür.

Fengguo Liu ve ark. [48] UV ışınlarıyla kürlenebilen organik-inorganik kaplamalara ile ilgili derleme makalesi hazırlamışlardır. Çevre dostu avantajları ve mükemmel performansı nedeniyle, UV ile kürlenebilen organik/inorganik hibrit kaplamalar, son yıllarda artan ilgiyi çekmiştir. Hazırlama yöntemleri temel olarak harmanlama, sol-jel, interkalasyon polimerizasyonu ve reaksiyon yöntemlerini içeren gözden geçirilmiştir. Organik kısımlar esas olarak doymamış bağları içeren monomerler ve reaktif seyrelticilerdir, inorganik kısımlar ise çeşitli doğal ve sentetik oksitler veya metal nano parçacıklar dahil olmak üzere çeşitlidir. Çeşitli hazırlama yöntemleri arasında inorganik bileşen içeriği belirli bir miktarı aşamaz. Aksi takdirde kaplamanın kürlenme derecesi ciddi şekilde etkilenecektir. Bu nedenle yüksek inorganik içerik içeren hibrit kaplamalarda kür derinliği çözünürlüğünün daha fazla araştırılması gerekmektedir. Önemli miktarda çalışma, hibrit kaplamalardaki karmaşık yapı-özellik ilişkilerine odaklanmıştır, ancak hibrit kaplamaların işlevselliği hala sınırlı görünmektedir. Daha iyi performansa sahip hibrit kaplama ancak; UV kürleme ve nano fabrikasyon teknolojisinin avantajlarından tam anlamıyla faydalanmak ile elde edilebilir sonucuna varılmıştır. Bu malzemeler için işleme koşulları hakkındaki bilgimizi ilerletmek için kürleme mekanizması ve yeni işlevselliklerinin geliştirilmesi konusunda ayrıntılı temel araştırmalar yapmanın gerekli olduğu ortaya konulmuştur.

Lili Wang ve ark. [49] silan bağlayıcı KH570 ile titanyum dioksitin yüzey aşılama modifikasyonu sonucu ışıkla kürlenen mürekkeplerdeki etkilerini gözlemlemişlerdir. Bir dizi reaktif TiO_2 pigmenti, silan bağlayıcı KH570'in aşılama modifikasyonu ile ışıkla kürlenen filmin yapısına kovalent olarak sabitlenmiştir.

Sonuç olarak baskılı kumaşların çatlamaya karşı renk haslığını önemli ölçüde geliştirmiştir. KH570 konsantrasyonlarının KH570-TiO_2 pigmentlerinin partikül boyutu, yüzey ıslanabilirliği ve dağılma stabilitesi ve sertleşen filmlerin çekme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, doğal TiO_2 ile karşılaştırıldığında, KH570-TiO_2'nin tüm özelliklerinin iyileştiğini göstermiştir.

M. Sabzi, S.M. Mirabedini ve ark [50] poliüretan sistemde katkı maddesi olarak TiO_2 nano partiküllerinin yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonunu incelemişlerdir.

Nano partikül dağılımının iyileştirilmesi ve olası etkileşimlerin arttırılması için nano parçacıkların yüzeyi aminopropil trimetoksisilan (APS) ile modifiye edilmiştir. Tek tabaka oluşumu için eşdeğer miktarda APS nano-parçacıkların yüzeyi, elemental analiz (CHN) vasıtasıyla belirlenmiştir. APS aşılama TiO_2 nano partikül yüzeyi, TGA ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, TiO_2 nano partiküllerinin APS ile yüzey işleminin nano partikülleri iyileştirdiğini göstermiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında bahsedildiği gibi UV ışınları ile sertleşen kaplama sistemlerinde fiziksel ve kimyasal direncin arttırılmasına yönelik bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle hibrit kaplama yöntemleri olarak gerçekleşmiştir. Bu çalışmalarda sol-gel, soğuk karışım, reaksiyon, aşılama gibi yöntemler kullanılmıştır. Organik-inorganik kaplamalar elde edebilmek için genellikle inorganik dolgu malzemeleri, bor, flor, silika, siloksan, monomer ve oligomerler kullanılmıştır. Kaplamalardaki performans parametreleri incelenmiştir. Genellikle modifikasyon türleri silan monomerleri tarafından yapılmıştır. Modifikasyonlar sırasında kullanılan monomerler hidrolize olabilmelerinden dolayı stabilitesi probleme yol açabilmektedir. Silan monomerleri formüller çok az miktarlarda kullanılmasından dolayı kaplama performansında etkili olması oldukça zordur. Ayrıca modifikasyon için kullanılan malzemeler boya/vernik formüllerinde uyumsuzluk ve çökme eğilimi gösterebilmektedir. Bazı çalışmalarda daha stabil olan siloksan yapılar kullanılmıştır. UV sistemler için vinil fonksiyonlu siloksan yapılar soğuk karışım olarak ilave edilebilmesine rağmen bazı maddelerin UV ışınlarıyla sertleşen ürünlere dahil edilebilmesi için doymamış grup eklenmesi gibi modifikasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla literatürde UV ışınları ile sertleşen boya/vernik ahşap kaplamalarında, değişken molekül ağırlıklarında di-epoksi siloksan bileşiklerinin akrilik asit ile modifiye edilerek UV ışınlarıyla sertleşen boya/vernik ürünlerindeki performansına yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Farklı fonksiyonlu siloksanların ve silanların yanı sıra bazı inorganik maddelerin yüzey modifikasyonu yapılarak UV kaplama sistemlerine dahil edilmesi ve performansı günümüzde araştırma konusudur.

Bu amaçla tez çalışmasında literatürde karşılaşılmayan modifikasyon bileşiklerinin haricinde sentezlenen yeni modifikasyon ürünleri kullanılarak (farklı zincir uzunluklarına sahip diepoksi siloksan akrilat) UV ışınları ile sertleşen kaplamalarda çizilme direnci, sararma direnci, su iticilik, termal direnç, yapışma gücü, kimyasal direnç, parlaklık, sertlik ve renk gibi performans parametreleri incelenmiştir.

Ürünlerin yapıları FT-IR ve H-NMR teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmış ve modifikasyon reaksiyonlarının ürünlerinin termal kararlılıkları TGA teknikleri ile incelenerek kaplama özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Ayrıca çalışmaların ikinci aşamasında nanosilika ve nanotitandioksit yüzeyi silan bileşikleri ile modifiye edilerek UV kürlenmeli formüllerde test edilmiştir. Bu kapsamda; çizilme direnci, sararma direnci, su iticilik, termal direnç, yapışma gücü, kimyasal direnç, parlaklık, sertlik ve renk gibi performans parametreleri incelenmiştir. Ürünlerin yapıları FT-IR ve H-NMR teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

3. YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Bu çalışmada, siloksan yapıların, nano-silisyum oksit, nano-titanyum oksit ve nano kristalin-selülozun UV ışınlarıyla kürlenebilen kaplamalardaki yüzey örtü özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1' te verilmiştir.

Tablo 3.1:Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri.

Kimyasal Madde	Kısaltma	Saflık	Üretici
Epoksi Reçine	ER	%99	DOW
Epoksi Akrilat	EA	≥%99	BASF
Dipropilenglikoldiakrilat	DPGDA	≥%99	BASF
Tripropilenglikol diakrilat	TPGDA	≥%99	BASF
1,6-Heksandiol diakrilat	HDDA	≥%99	BASF
Akrilik asit	AA	≥%99	ARKEMA
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	1173	≥%99	IGM
Hidrokinon	HQ	≥%99	MERCK
Trietilamin	TEA	%99	MERCK
KOH (0,1 N, bazlı alkol)	KOH	%99	MERCK
2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropanon	FB	%99	BASF
Diepoksi siloksan	DES	≥%98	DENGE KİMYA
Tetrahidrofuran	THF	%99	MERCK
Etanol	EtOH	%99	MERCK
Titandioksit-25	TiO_2	%99	SİGMA
Aerosil 200	SiO_2	%99	SİGMA
Trimetilolpropan triakrilat	TMPTA	%99	BASF
Dimetilsülfoksit	DMSO	%99	SİGMA
Trimetoksivinil silane	VTMS	%98	SİGMA
Metakril polihedral oligomerik silseskioksan	M-POSS	%99	H.PLASTICS
Hidroklorik asit	HCL	%37	MERCK
Glisidil metakrilat	GMA	%97	SİGMA
Kalay klorür	$SnCl_2.2H_2O$	%97	SİGMA
Nanokristalin selüloz	NCC	98	SİGMA

Epoksi reçine; Bisfenol-A diglisidil eteri (DGEBA) bazlı (epoksi eşdeğer ağırlığı 185-190 g/mol) seçilmiştir. Kimyasallar dışında çalışmada kullanılan ahşap ve cam levhalar yerel tedarikçilerden satın alınmıştır.

3.2. REAKSİYON SİSTEMİ

Tez kapsamındaki reaksiyonlar 500 mL'lik ve 250 mL'lik üç boyunlu cam balonda yapılmıştır. Balon düzeneğinde bir boynu karıştırıcı, bir boyun geri soğutucu, bir boynu azot girişi, bir boyun termokupl, bir boynu ilaveler ve numune alımı için kullanılmıştır. Isıtma mantolu sistem kullanılmıştır. Reaksiyondaki sıcaklık kontrolü termokupl ile sağlanmıştır. Oksijenin degregatif etkisini minimuma indirmek için azot varlığında yapılmıştır.

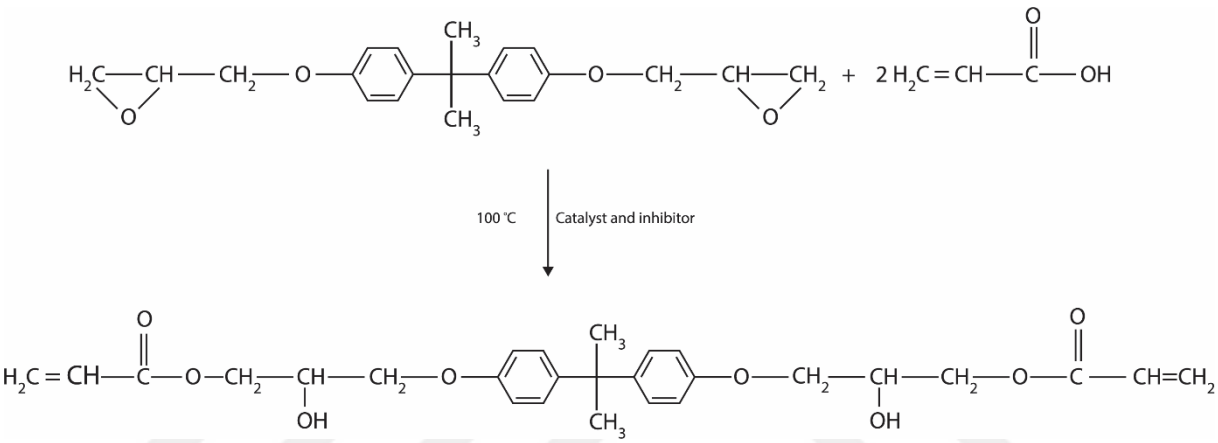
3.3. ÜRÜNLERİN ELDE EDİLMESİNE AİT YÖNTEMLER VE DENEMELER

Çalışmalar genel anlamıyla aşağıdaki basamakları içermektedir:

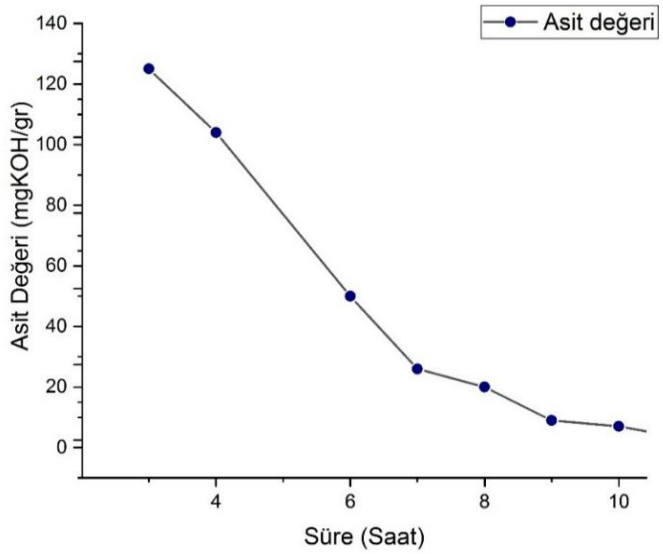
1. Epoksi akrilat sentezi (EA).
2. Modifiye diepoksisiloksan akrilat sentezi (DESA).
3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan) bileşiklerinin son ürün formüllerinde denenmesi (UV-POSS).
4. Nano boyuttaki TiO_2 ve SiO_2'nin TMPTA ile ön işlem yapılması ($fSiO_2$/TMPTA ve $fTiO_2$/TMPTA).
5. Nano boyuttaki SiO_2'nin GMA (Glisidilmetakrilat) ile modifiye edilmesi (mGMA/SiO_2/).
6. Nano boyuttaki SiO_2'nin VTMS (Trimetoksivinilsilane) ile modifiye edilmesi (mVTMS/SiO_2/).
7. VTMS (Trimetoksivinilsilane) modifiye nano kristalin selüloz (mVTMS/NCC)
8. Uygulanan Testler.

3.3.1. Epoksi Akrilat Oligomer Sentezi

Epoksi Akrilat (EA); katalizör olarak trietilamin (TEA) varlığında 100 ±2 ^{0}C'de diglisidileter bisfenol-a (DGEBA) ve akrilik asidin (AA) reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Epoksi reçine, katalizör ve inhibitörden oluşan reaksiyon karışımı; ısı kontrolü, mekanik karıştırıcı ve nitrojen giriş borusu için üç boyunlu bir reaksiyon şişesine (500 mL) ilave edilip bir termometre yerleştirilmiştir. Sıcaklık 90 ^{0}C'ye ulaştığında, AA 20 dakika süresince damlatılmıştır ve sıcaklık 100 ^{0}C'ye çıkarılmıştır. Asit değeri 5 mg KOH/g'den daha az bir değere ulaşana kadar reaksiyon 8 saat sürdürülmüştür.



Şekil 3.1: Epoksi akrilat sentezinin şematik gösterimi.



Şekil 3.2: Epoksi akrilat sentezinde asit değerinin zamanla değişim grafiği.

Tablo 3.2: EA sentezi ve izlenen prosesler.

NO	Yükleme Sırası	Asit Damlatma Süresi (dk)	Sıcaklık Aralığı ^{0}C	Eq Oranı (Akrilik Asit:Epoksi Reçine)	Asit Değeri (mgKOH/gr)	Renk (Gardner)	Viskozite (cps,25 ^{0}C)
1	Reçine ve inhibitör	120 dk	80-100	1,01:1	6,3	0,1	13500
2	Reçine, Katalizör ve inhibitör	90 dk	80-105	0,9:01	jel		*
3	Reçine, Katalizör ve inhibitör	60 dk	80-95	0,9:01	jel		*
4	Reçine, Katalizör ve inhibitör	100 dk	80-95	1,01:1	7,3	0,4	17500
5	Reçine, Katalizör ve inhibitör	60 dk	80-95	1,01:1	11,1	0,5	35000
6	Reçine, Katalizör ve inhibitör	45 dk	80---	0,93:1	jel	*	*
7	Reçine, Katalizör ve inhibitör	45 dk	80 ---	0,93:1	jel	*	*
8	Reçine, Katalizör ve inhibitör	60 dk	80-110	1,01:1	5,8	0,6	35000
9	Reçine ve inhibitör	60 dk	80-100	1,01:1	4	0,1	14500
10	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,01:1	2,4	0,2	22000
11	Tümü	0	80-100	1,01:1	2	0,2	22000
12	Reçine ve inhibitör	20 dk	80-105	1,01:1	2,4	0,4	32000
13	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-120	1,01:1	3,1	0,6	36000
14	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,02:1	1,9	0,2	25000
15	Reçine ve HQ	25 dk	80-110	01:01	2,4	4,8	45000
16	Reçine ve inhibitör	25 dk	80-110	01:01	2	0,5	48000
17	Reçine ve inhibitör	25 dk	80-117	0,96:1	jel	*	*
18	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-110	0,99:1	0,9	0,5	50000
19	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-110	01:01	1,3	0,4	49000
20	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-110	1,005:1	1,7	0,6	22000
21	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-110	1,09:1	3,5	0,6	64000
22	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,02:1	2	0,2	24000
23	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,02:1	2,3	0,3	27000
24	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,02:1	1,9	0,3	21000
25	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,02:1	2,2	0,2	25000
26	Reçine ve inhibitör	30 dk	80-100	1,02:1	1,8	0,2	23000

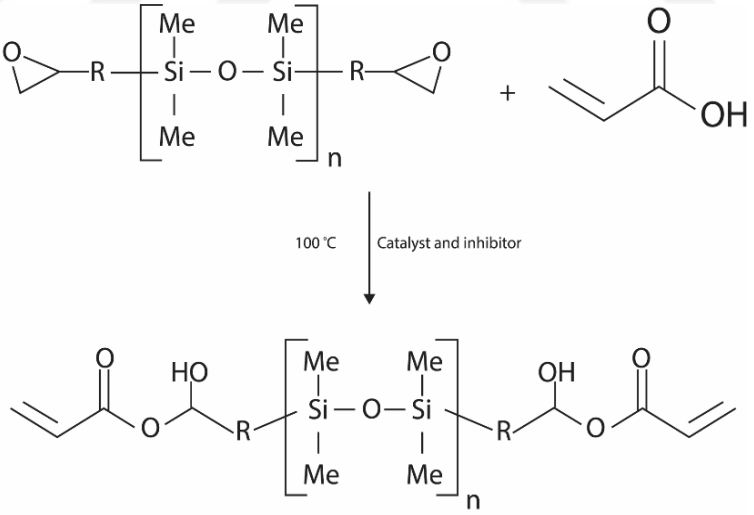
3.3.2. Modifiye Di-Epoksi Siloksan Akrilat Sentezi (DESA)

Di-epoksi siloksan akrilat (DESA), 100 ± 2 ^{0}C'de, katalizör olarak TEA varlığında, üç farklı moleküler ağırlığa sahip ve zincir uzunluğu değişen diepoksi siloksanlar (DES) kullanılarak AA ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir.

Reaksiyon üç boyunlu cam balonda (500 mL), bir nitrojen girişi, mekanik karıştırıcı ve ısı kontrolü için termometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

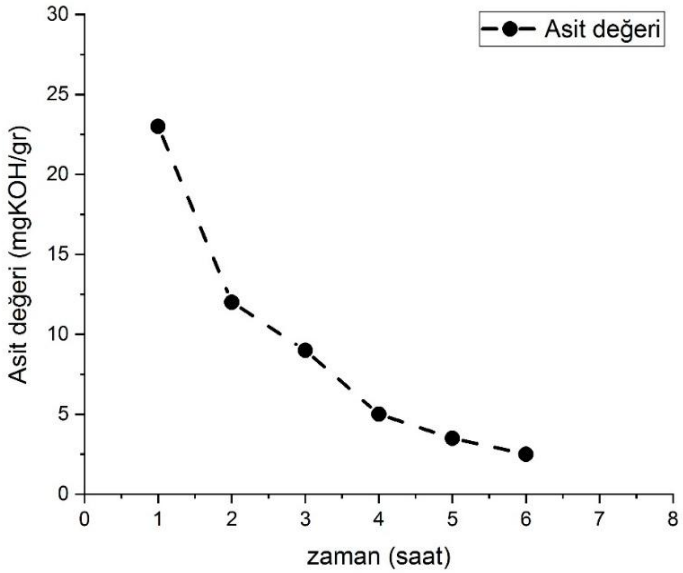
Reaksiyon karışımında katalizör olarak TEA (reçinenin ağırlıkça % 1'i) ilave edilerek 100 ±2 ^{0}C'de bir yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, asit değeri 1 mg KOH/g'nin altına ulaşana kadar 5-7 saat boyunca yürütülmüştür.

370, 1730, 3300 Da olmak üzere üç farklı molekül ağırlığına sahip DES aynı şekilde modifiye edilmiştir. Elde edilen akrilatlanmış siloksan ara ürünleri sırasıyla DESA1, DESA2, DESA3 olarak adlandırılmıştır.



n ≥ 1

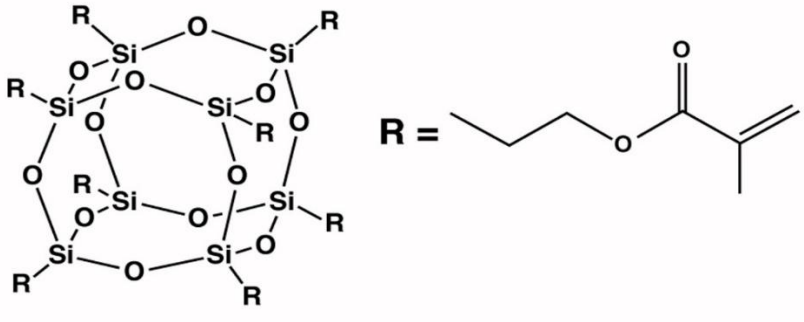
Şekil 3.3: Di-epoksi siloksan akrilat sentezi şematik gösterimi.



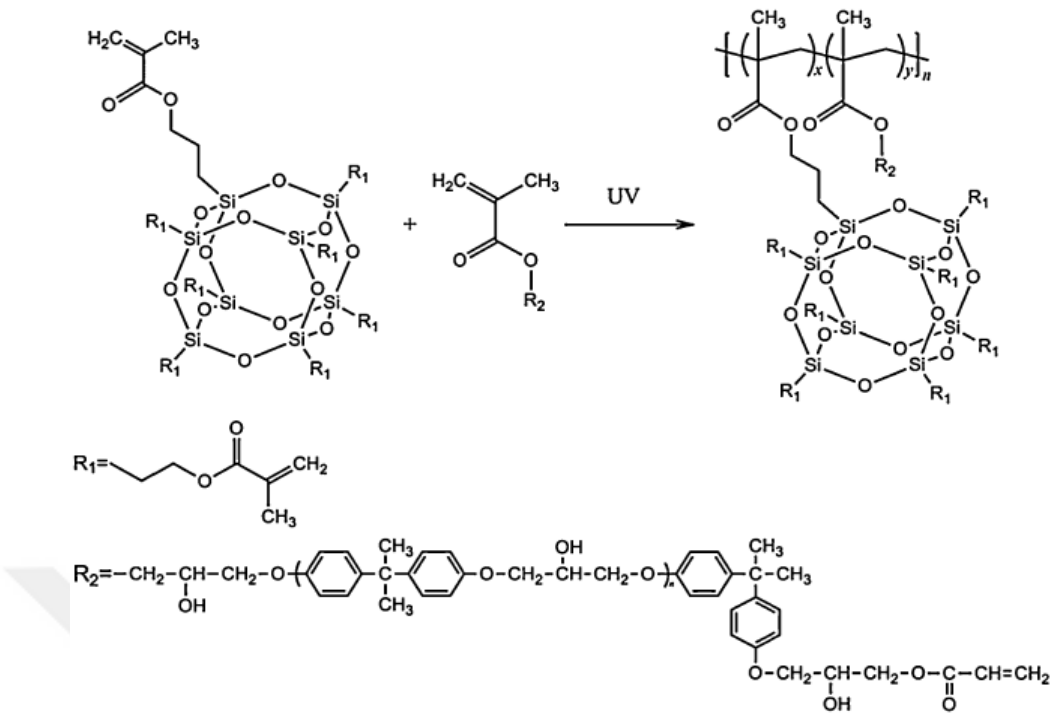
Şekil 3.4: DESA sentezinde asit değerinin zamanla değişim grafiği.

3.2.3. POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan) Bileşiklerinin Denemeleri

POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan) bileşikleri ticari olarak alınarak ultraviyole ışınları ile sertleşen boya/vernik formüllerinde soğuk karışım yapılarak denemeleri yapılmıştır. POSS yapıları literatür kısmında da belirtildiği gibi mekanik özelliklerin geliştirilmesinde oldukça etkilidir. Dolayısıyla ticari olarak alınan, metakril polihedral oligomerik silseskioksan (M-POSS) bu formüllerde denenmiştir. İçerdiği çift bağlar aracılığıyla kürlenme prosesine katılarak film oluşturulmuştur. M-POSS yapısı Şekil 3.5'te verilmiştir.



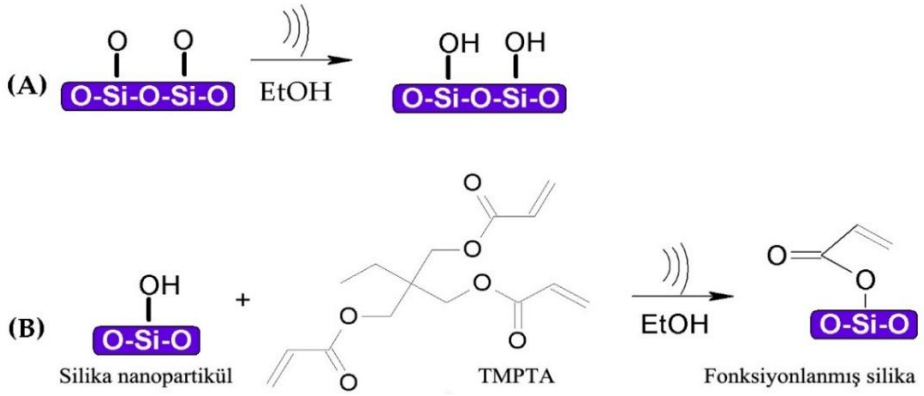
Şekil 3.5: M-POSS yapısının şematik gösterimi [51].



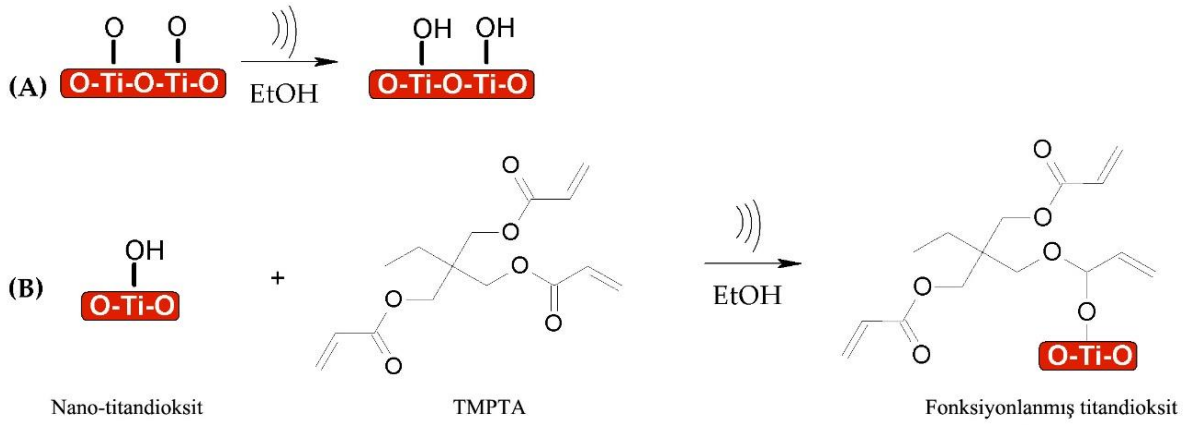
Şekil 3.6: M-POSS kafeslerinin epoksi akrilat zincirlerine kimyasal olarak dahil edilmesi [52].

3.2.4. Nano Boyuttaki TiO_2 ve SiO_2'nin TMPTA ile Ön İşlem Yapılması

Bu aşamada nano boyuttaki TiO_2 ve SiO_2, trimetilpropantriakrilat (TMPTA) ile muamele edilerek UV ışınları ile kürlenebilen formülasyonlarda denenmek üzere hazır hale getirilmiştir. Bu yöntem aşağıda bahsedildiği gibi 3 farklı şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.7: Nano-SiO_2'nin TMPTA ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi. (A) İlk adımdan sonra hidroksil gruplarının SiO_2'ye bağlanması. (B) SiO_2'nin TMPTA ile fonksiyonlanması [53].



Şekil 3.8: Nano-TiO_2' nin TMPTA ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi. (A) İlk adımdan sonra hidroksil gruplarının TiO_2'ye bağlanması. (B) TiO_2'nin TMPTA ile fonksiyonlanması [53].

3.2.4.1. Nano SiO_2 ' nin TMPTA ile Ön İşlem Uygulaması

Nano yapıdaki SiO_2, UV ışınlarıyla kürlenebilen ürünlere ilave edilmeden önce ön işleme tabi tutulmuştur. 250 mL' lik erlen içerisine 2,1 g SiO_2 ve 80 mL etanol eklenip ultrasonik prob ile disperse edilmiştir. Dispersiyon işleminden sonra 220 g TMPTA eklenmiştir. Daha sonra 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışıma bırakılmıştır. Son adımda ise etanol rotary evaporatör ile uzaklaştırılarak kalan ürün denemelerde kullanılmıştır. Elde edilen ürün fSiO_2 /TMPTA olarak adlandırılmıştır.

3.2.4.2. Nano TiO_2 ' nin TMPTA ile Ön İşlem Uygulaması

250 mL' lik erlen içerisine 2 g TiO_2 ve 110 mL etanol eklenip ultrasonik prob ile disperse edilmiştir. Dispersiyon işleminden sonra 200 g TMPTA eklenmiştir. Daha sonra 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışıma bırakılmıştır. Son adımda ise etanol rotary evaporatör ile uzaklaştırılarak kalan ürün denemelerde kullanılmıştır. Elde edilen ürün fTiO_2 /TMPTA olarak adlandırılmıştır.

3.2.4.3. Karışım Halinde Nano SiO_2 ve TiO_2 'nin TMPTA ile Ön İşlem Uygulaması

250 mL' lik erlen içerisine 1 g TiO_2, 1 g SiO_2 ve 110 mL etanol eklenip ultrasonik prob ile disperse edilmiştir. Dispersiyon işleminden sonra 200 g TMPTA eklenmiştir.

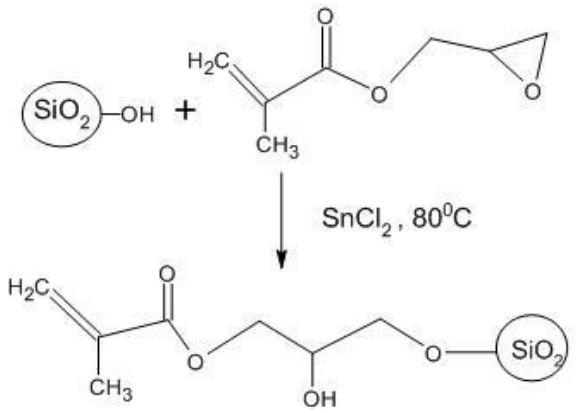
Daha sonra 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışıma bırakılmıştır. Son adımda ise etanol rotary evaporatör ile uzaklaştırılarak kalan ürün denemelerde kullanılmıştır. Elde edilen ürün fSiO_2 +TiO_2 /TMPTA olarak adlandırılmıştır.

3.2.5. Nano Boyuttaki SiO_2'nin GMA (Glisidilmetakrilat) ile Modifiye Edilmesi (SiO_2/GMA)

Erlen içerisine 2,2 g SiO_2 eklenip 80 mL su içerisinde ultrasonik prob ile dağıtılmıştır. Üzerine 5 mL HCI asit eklenerek ultrasonik prob ile karıştırmıştır. Karışımın verimli olması adına karışım ürünü 45^0 C'de 2 saat boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. Karışım işlemi tamamlandıktan sonra santrifüj işlemi ile çöken kısım ayrılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen çökeltiler 1 gün boyunca 100 ^{0}C de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

Kurutulmuş ürün üzerine 45 mL ksilen ilave edilerek ultrasonik prob ile dağıtılmıştır. Dağıtma işleminden sonra karışım üzerine 2 g GMA ilave edilmiştir. Katalizör olarak 45 mg kalayklorür ($SnCl_2$) eklenerek 80 ^{0}C'de 8 saat boyunca yağ banyosunda reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonrası elde edilen ürün santrifüj ile çöktürülerek etanol ile yıkanmıştır. Son olarak çökelti ürünü 100 ^{0}C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. İşlemler sonucunda GMA modifiye nano- SiO_2 elde edilmiştir ve mGMA/SiO_2 olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9: Nano-SiO2'nin GMA ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi.

3.2.6. Nano Boyuttaki SiO_2'nin VTMS (Trimetoksivinilsilane) ile Modifiye Edilmesi (SiO_2/VTMS)

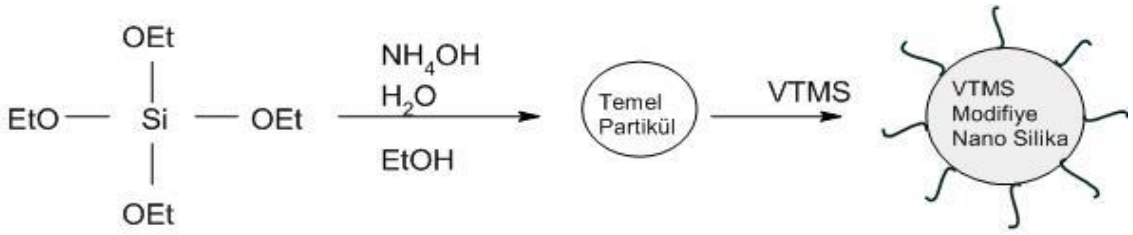
Erlen içerisine 2,2 g SiO_2 eklenip 85 mL su içerisinde ultrasonik prob ile dağıtılmıştır. Üzerine 5 mL HCI asit eklenerek ultrasonik prob ile karıştırmıştır. Karışımın verimli olması adına karışım ürünü 45^0 C'de 3 saat boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir.

Karışım işlemi tamamlandıktan sonra santrifüj işlemi ile çöken kısım ayrılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen çökeltiler 1 gün boyunca 100 ^{0}C de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

Kurutulmuş ürün üzerine 150 mL etanol ilave edilerek ultrasonik prob ile dağıtılmıştır. Daha sonra 22 mL trimetoksi- vinilsilan (VTMS), 50 mL etanol ile karıştırılarak bu ürün ile birleştirilmiştir. %37 'lik Amonyak çözeltisi ile pH değeri 10'a çekilmiştir. Sonrasında 40 ^{0}C de 2 saat boyunca yağ banyosunda reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonrası elde edilen ürün santrifüj ile çöktürülerek etanol ile yıkanmıştır. Son olarak çökelti ürünü 100 ^{0}C de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

İşlemler sonucunda VTMS modifiye nano- SiO_2 elde edilmiştir ve ve mVTMS/SiO_2 olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon Şekil 3.10'de gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Nano-SiO_2'nin VTMS ile fonksiyonlanmasının şematik gösterimi.

3.2.7. VTMS Modifiye Nano Kristalin Selüloz Sentezi (VTMS/NCC)

NCC yapısına EA ile reaksiyon verebilecek vinil gruplarının bağlanabilmesi için NCC kuvvetli bazik ortamda VTMS monomeri ile modifiye edilmiştir. Modfikasyon reaksiyonları Zaman ve ark. katyonik NCN sentezi için kullandıkları yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir[54].

Bu amaçla 1 g NCC, ağırlıkça %5'i olacak şekilde 1 N NaOH çözeltisi içerisinde dağıtılmış ve karışım 65 ºC'ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta ve sürekli karıştırma eşliğinde 1 g VTMS monomeri damla damla çözeltiye eklenmiş ve reaksiyona 4 saat bu sıcaklıkta devam edilmiştir. Takiben reaksiyon çözeltisi %96'lık etanol ile çöktürülmüş ve 3 gün boyunca diyaliz membranında tutularak saflaştırılmıştır. Vakum etüvünde kurutulan modifiye ürün dimetilsulfoksit vb çözücülerde kolaylıkla dağılan bir ürün olup, UV formülasyonlarında DMSO ve/veya DMSO/monomer karışımları içerisinde süspansie edilerek kullanılmıştır.

3.4. KULLANILAN CİHAZLAR

3.4.1. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi(NMR)

Sentezlenen ürünlerin H-NMR analizleri Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak spektrumu alınacak örneğin çözünürlüğüne göre dötero aseton (aseton-d6) ve dötero metanol (metanol-d4) kullanılmıştır.

3.4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen ürünlerin fonksiyonel grupları tespit edilmek üzere FT-IR analizleri Bruker model FT-IR cihazı ile ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC)

Sentezlenen ürünlerin DSC analizleri SETARAM 131 markalı DSC cihazı ile 10 ^{0}C/dak ısıtma hızı ile hava akımı altında gerçekleştirilmiştir. Örnek ağırlıkları 10 mg olarak sabit tutulmuştur.

3.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sistemi

Sentezlenen ürünlerin ısıl ve oksidatif bozunma davranışları, 25–1000 °C sıcaklık aralığında hava akışı (4L/saat) altında 10 °C/dk ısıtma hızına sahip bir Linsesis TGA PT1600 (Almanya) termal gravimetri cihazı ile araştırıldı.

3.4.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Sentezlenen ürünlerin molekül ağırlıklarının analizleri Shimadzu-RID-20A model GPC cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.6. Temas Açısı Cihazı

Film yüzeyleri üzerinde farklı noktalara 5µL su damlatılarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri, KSV Attention Theta Optik Tansiyometre ile yapılmıştır.

3.4.7. Reometre Cihazı

Hazırlanan son ürün formülasyonlarının viskozitesi bir reometre cihazı (Haake Mars IQ) ile incelendi.

3.4.8. Santrifüj Cihazı

Nano boyuttaki SiO_2 ve TiO_2'nin ön işlem, modifikasyon işlemleri sonucu ara ürünün çöktürülmesi işlemi için Hettich Zentrifugen UNIVERSAL 320 R model santrifüj kullanılmıştır.

3.4.9 Ultrasonik Prob Cihazı

Nano boyuttaki SiO_2 ve TiO_2'nin ön işlem, modifikasyon işlemlerinde ürünün dispersiyonu yani homojen dağılımı BANDELIN marka ultrasonik prob kullanılmıştır.

3.4.10. XRD Cihazı

İnorganik malzemelerdeki malzemedeki fazlar, fazların oransal miktarları, kristal boyutu, örgü parametreleri, yapıdaki değişimler, kristal yönlenmesi ve atom pozisyonları incelemek için Rigaku marka D/Max-2200/PC model X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı kullanılmıştır.

3.4.11. DLS Cihazı

Nano n altı aralıktaki parçacıkların boyut dağılım profillerini incelemek için Malvern marka NanoZS 90 model Dinamik Işık Saçılımı (DLS) cihazı kullanılmıştır.

3.5. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.5.1. Filmlerin Hazırlanması

3.5.1.1. EA ve DESA ile UV Kürlenebilir Filmler Hazırlanması

UV ile kürlenebilir kontrol formülasyonu ("standart" olarak adlandırılır) %70 EA, %26 DPGDA ve %4 fotobaşlatıcı (PI) karıştırılarak hazırlanmıştır.

DPGDA, reaktif seyreltici olarak ve PI olarak 2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropanon kullanılmıştır. Daha sonra diepoksi siloksan akrilat (DESA) için ağırlıkça %5, 7,5 ve %10 UV ile kürlenebilir formülasyonlara (%UV-%) eklenmiştir. DESA standart formülasyona eklenmedi ve kaplamalardaki ayırt edici özellikleri görmek için kullanılmıştır.

DES kullanılarak elde edilen üç farklı moleküler ağırlığa sahip DESA ara ürünleri, sırasıyla UV1, UV2, UV3 olarak adlandırılan ve Tablo 1'de listelenen UV formülasyonlarını hazırlamak için kullanılmıştır. Fomül hazırlanırken referans olarak sentezlenen EA kullanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır.

Daha sonra hazırlanan formülasyonlar, bir aplikatör kullanılarak ahşap ve cam paneller üzerine dökülerek karıştırıldıktan sonra 60 mikronluk bir tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Cam paneller üzerinde sertlik ve görünümler incelenmiştir. Ahşap panellerde ise fiziksel ve kimyasal testleri yapılmıştır.

Paneller üzerine aplikatör ile uygulanan yaş filmler bir cıva lambası (100 W/cm, Cefla Company, İtalya) ile kürlenmiştir.

Tablo 3.3: EA ve DESA ile elde edilen UV ile kürlenebilen kaplama formülasyonları.

NUMUNE ADI	EA %	DESA TİPİ	DESA MİKTARI %	PI %	Monomer Miktarı %
Standart	70	--	--	4	26
UV1- %5	65	DESA-1	5	4	26
UV1- %7,5	62.5	DESA 1	7.5	4	26
UV1- %10	60	DESA-1	10	4	26
UV2- %5	65	DESA-2	5	4	26
UV2- %7,5	62.5	DESA-2	7.5	4	26
UV2- %10	60	DESA-2	10	4	26
UV3- %5	65	DESA-3	5	4	26
UV3- %7,5	62.5	DESA-3	7.5	4	26
UV3- %10	60	DESA-3	10	4	26

3.5.1.2. EA ve M-POSS ile UV Kürlenebilir Filmler Hazırlanması

UV ile kürlenebilir kontrol formülasyonu ("standart" olarak adlandırılmıştır) %70 EA, %26 DPGDA ve %4 fotobaşlatıcı (PI) karıştırılarak hazırlanmıştır. DPGDA, reaktif seyreltici olarak ve PI olarak 2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropanon kullanılmıştır.

Daha sonra metakril polihedral oligomerik silseskioksan (M-POSS) için ağırlıkça %5, 7,5 ve %10 UV ile kürlenebilir formülasyonlara (%UVPOSS-%) eklenmiştir. POSS, standart formülasyona eklenmemiştir ve kaplamalardaki ayırt edici özellikleri görmek için kullanılmıştır.

POSS ara ürünleri, sırasıyla UVPOSS1, UVPOSS2, UVPOSS3 olarak adlandırılan ve Tablo 3.4 'de listelenen UV formülasyonlarını hazırlamak için kullanılmıştır.

Daha sonra hazırlanan formülasyonlar, bir aplikatör kullanılarak ahşap ve cam paneller üzerine dökülerek karıştırıldıktan sonra 60 mikronluk bir tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Panellerdeki filmler bir cıva lambası (100 W/cm, Cefla Company, İtalya) ile kürlenmiştir.

Tablo 3.4: EA ve POSS ile elde edilen UV ile kürlenebilen kaplama formülasyonları.

NUMUNE ADI	EA %	M-POSS MİKTARI %	PI %	Monomer Miktarı %
Standart	70	--	4	26
UVPOSS1- %5	65	5	4	26
UVPOSS2- %7,5	62.5	7.5	4	26
UVPOSS3- %10	60	10	4	26

3.5.1.3. TMPTA ile Ön İşlem Yapılmış Olan Nano Boyuttaki TiO_2 ve SiO_2 ile UV Kürlenebilir Formulasyonların Oluşturulması

Nano yapıdaki SiO_2 ve TiO_2 UV ışınlarıyla kürlenebilen ürünlere ilave edilmeden önce ön işleme tabi tutulmuştur. UV ile kürlenebilir kontrol formülasyonu ("standart" olarak adlandırılmıştır) %70 EA, %26 TMPTA ve %4 fotobaşlatıcı (PI) karıştırılarak hazırlanmıştır.

Daha sonra ön işleme tabi tutulan SiO_2 ve TiO_2 hem tek tek hem de karışım halinde formülasyonlara ilave edilerek Tablo 3.4'te listelenen UV formülasyonlarını hazırlamak için kullanılmıştır.

Son olarak hazırlanan formülasyonlar, bir aplikatör kullanılarak ahşap ve cam paneller üzerine dökülerek karıştırıldıktan sonra 60 mikronluk bir tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Paneller üzerine aplikatör ile uygulanan yaş filmler bir cıva lambası (100 W/cm, Cefla Company, İtalya) ile kürlenmiştir.

Tablo 3.5: TMPTA ile ön işleme tabi tutulan SiO_2 ve TiO_2 ile elde edilen UV ile kürlenebilen kaplama formülasyonları.

	MİKTAR %					
ÇALIŞMA ADI	**EA**	**TMPTA**	**Foto-başlatıcı**	**SiO_2 / TMPTA Ön İşlem**	**TiO_2 /TMPTA Ön İşlem**	**SiO_2+TiO_2 /TMPTA Ön İşlem**
REFERANS	70	26	4			
fSiO_2/TMPTA-%26	70		4	26		
fSiO_2/TMPTA-%13	68	15	4	13		
fTiO_2/TMPTA-%26	70		4		26	
fTiO_2/TMPTA-%13	68	15	4		13	
fTiO_2+SiO_2/TMPTA-%26	70		4			26
fTiO_2+SiO_2/TMPTA-%13	68	15	4			13

3.5.1.4. GMA ve VTMS ile Modifiye Edilen Nano Boyuttaki SiO_2 ile UV Kürlenebilir Formülasyonların Oluşturulması

Nano yapıdaki SiO_2, UV ışınlarıyla kürlenebilen ürünlere ilave edilmeden önce ilk olarak GMA ile modifiye edilmiştir. Sonraki çalışmada ise VTMS ile modifiye edilmiştir. UV ile kürlenebilir kontrol formülasyonu ("standart" olarak adlandırılmıştır) %70 EA, %26 TMPTA ve %4 fotobaşlatıcı (PI) karıştırılarak hazırlanmıştır.

GMA ile modifiye edilen SiO_2 ve VTMS ile modifiye edilen SiO_2 formülasyonlara ilave edilerek Tablo 3.4'te listelenen UV formülasyonlarını hazırlamak için kullanılmıştır.

GMA/ SiO_2 ve VTMS/ SiO_2 adı verilen ara ürünler ile hazırlanan vernik formülasyonları, bir aplikatör kullanılarak ahşap ve cam paneller üzerine film çekimi yapıldıktan sonra 60 mikronluk bir film tabaka kalınlığı elde edilmiştir.

Paneller üzerine aplikatör ile uygulanan yaş filmler bir cıva lambası (100 W/cm, Cefla Company, İtalya) ile kürlenmiştir.

Tablo 3.6: GMA ve VTMS ile modifiye edilen nano boyuttaki SiO_2 ile UV kürlenebilir formülasyonlar.

	MİKTAR %				
ÇALIŞMA ADI	**EA**	**TMPTA**	**Fotobaşlatıcı**	**SiO2-GMA modifiye**	**SiO2-VTMS modifiye**
STANDART	70	26	4		
SiO_2-GMA -1	69	26	4	1	
SiO_2-GMA -2	68	26	4	2	
SiO_2-VTMS -1	69	26	4		1
SiO_2-VTMS -2	68	26	4		2

3.5.1.5. VTMS Modifiye Nano Kristalin Selüloz Sentezi ve UV Kürlenebilir Formülasyonların Oluşturulması

UV formülasyonlarında modifiye NCC, DMSO veya hacimce 1:1 DMSO:HDDA çözeltilerinde %2 (g/100 mL) süspansiye edilerek kullanılmıştır. Nihai formülasyonlarda toplam NCC miktarı ağırlıkça %0,2 ve %0,5 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Tablo 3.7: Farklı tipte NCC ile oluşturulan vernikteki kullanım oranları.

ÇALIŞMA ADI	**KULLANILAN MADDE**	**VERNİK FORMULASYONUNDAKİ %NCC**
NCC/UV-1	%2 NCC/ DMSO Çözeltisi	0,20%
NCC/UV-4	%2 NCC/ DMSO/ HDDA Çözeltisi	0,20%
NCC/UV-5	%2 NCC/ DMSO Çözeltisi	0,50%
NCC/UV-8	%2 NCC/ DMSO/ HDDA Çözeltisi	0,50%

Tablo 3.8: Farklı tipte NCC ile oluşturulan UV kürlenebilir formülasyonları.

	MİKTAR %				
ÇALIŞMA ADI	**EA**	**HDDA**	**Foto-başlatıcı**	**%2 NCC/ DMSO Çözelti**	**%2 NCC/ DMSO/ HDDA Çözelti**
STANDART	70	26	4	-	-
NCC/UV-1	64	23	3,6	9	-
NCC/UV-4	67	20	3,8	-	9,5
NCC/UV-5	56	21	3,8	20	-
NCC/UV-8	63	12	3,5	-	22

3.5.2. Filmlere Uygulanan Testler

3.5.2.1. Yapışma (Adezyon)

Tüm kaplama bileşimlerinin yapışma derecesi ASTM D 3359 yöntemine göre (çapraz kesme yapışması) gerçekleştirilmiştir.

3.5.2.2. Sertlik

Kürlenmiş filmlerin sertliği bir sarkaç sertlik test cihazı (Sheen-Pendulum Sertlik Rocker Sayacı) (ASTMD 4366) (sarkaç ağırlığı: 400 + 0.2 g, genlik sınırlama açısı(sapma): 12^0-40^0, salınım süresi = 1.0 s) kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin sertliği, kaplamanın çizilme ve aşınma direnci özelliklerini etkiler. Bu salınım süresi standart cam için 390 sn.

3.5.2.3. Parlaklık

TS EN ISO 2813 standardına göre filmlerin parlaklığı belirlenmiştir. Kaplamaların parlaklığı, uluslararası standartlara uygun bir parlaklık ölçer (BYK) ile 60^0'de belirlenmiştir. Kaplamanın parlaklığı, ışık ve kaplama yüzeyi arasındaki ilişkiye bağlı bir kavramdır.

3.5.2.4. Renk (Gardner)

ASTM D2244-93, ASTM D1544 standartlarına göre Gardner renk ölçüm cihazı kullanılarak ürünlerin renk ölçümü yapılmıştır.

Hammaddelerdeki kirlilik veya safsızlıklar veya ısıtma ve oksidasyonun neden olduğu proses değişiklikleri, şeffaf kaplamanın rengini önemli ölçüde değiştirebilir. Bu nedenle şeffaf kaplamaların renk kontrolü endüstriyel uygulamalar için kritik öneme sahiptir.

3.5.2.5. Çizilme Direnci Testi (Erichsen)

Çizilme direnci, bir Erichsen çizik test cihazı kullanılarak ASTM D7027 standardına göre gerçekleştirilmiştir (0,1 N'lik artışlarla 0–10 N yük aralığı ve 0,01 N'lik artışlarla 0–1 N yük aralığı).

3.5.2.6. Sararma Testi (Q-sun)

ASTM G154-12a, ASTM G155-13, ISO 11341 standartlarına göre sararma direnci testi bir Q-SUN xenon test odası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece tam spektrumlu güneş ışığı, sıcaklık ve nemden kaynaklanan hasar simüle edilebilmiştir. Test süresinden sonra renk spektrometresi ile renk değişimi belirlenerek elde edilen sonuçlar orijinal renk ile karşılaştırılmıştır.

3.5.2.7. Temas Açısı Testi

Kaplamaların su iticiliği konusunda değerlendirme yapabilmek için fimlerde temas açısı testleri yapılmıştır. Film yüzeyleri üzerinde farklı noktalara 5µL su damlatılarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri, KSV Attention Theta Optik Tansiyometre ile yapılmıştır.

3.5.2.8. Kimyasallara Dayanım Testi

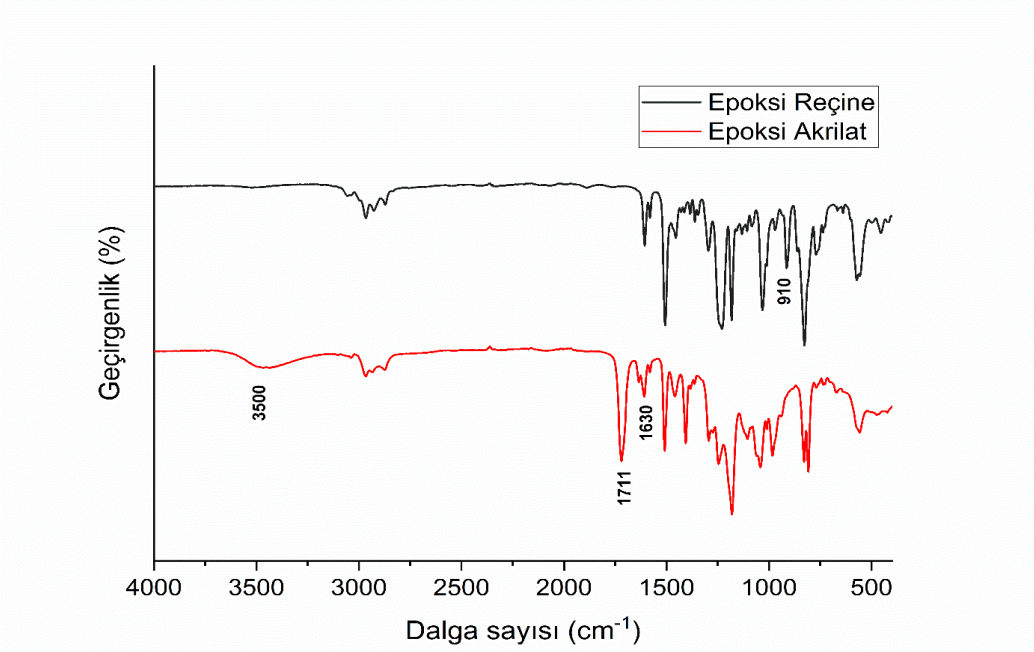
Kürlenmiş filmlerin kimyasal dayanım testi, DIN68861-1 ve BS EN 12720'de verilen standart sürelere göre aseton, etanol, saf su, çay, kahve, zeytinyağı, temizlik deterjanı ve çamaşır suyu gibi soğuk sıvılara karşı yüzey direnci değerlendirilerek tartışılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. EPOKSİ AKRİLAT VE Dİ-EPOKSİ SİLOKSAN AKRİLAT REAKSİYONLARINA AİT BULGULAR

4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları

Sentez ürünleri 400-4000 cm^{-1} arasında alınan FT-IR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Epoksi akrilat; epoksi reçine ve akrilik asit reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.1: Epoksi akrilat sentezi IR spektrumu.

Reaksiyonun ilerleyişi, karakteristik FT-IR pikleri ile takip edilmiştir. 910 cm^{-1} civarındaki epoksi halkasının yok olması ve 1630 cm^{-1} civarında yer alan vinil grubunun ortaya çıkması ile takip edilmiştir.

Yaklaşık 3500 cm^{-1} 'de hidroksil grupları absorpsiyon bantları, fenil grupları 600-1500 cm^{-1} arasındaki karakteristik pikleri görülmüştür. Epoksi akrilat oluşumunun ana kanıtı, 1711 cm^{-1} 'deki karbonil pikidir. Epoksi reçinesi normal şartlarda karbonil grupları içermemektedir.

Bununla birlikte, reaksiyon başladıktan sonra epoksi halkaları açılmış ve monomere bir karbonil grubu katan akrilik asit ile reaksiyona girmiştir.

Diğer önemli kanıt ise epoksi akrilatta oluşan hidroksi pikidir. Ayrıca, epoksi akrilat spektrumunda 3100, 1635 ve 943 cm^{-1} 'de vinil grupları mevcuttur [67].

Diğer aşamadaki DES ara maddeleri ticari diepoksipolisiloksan bazlı ara maddelerdir ve bazı spesifik özellikleri Tablo 4.1'de listelenmiştir.

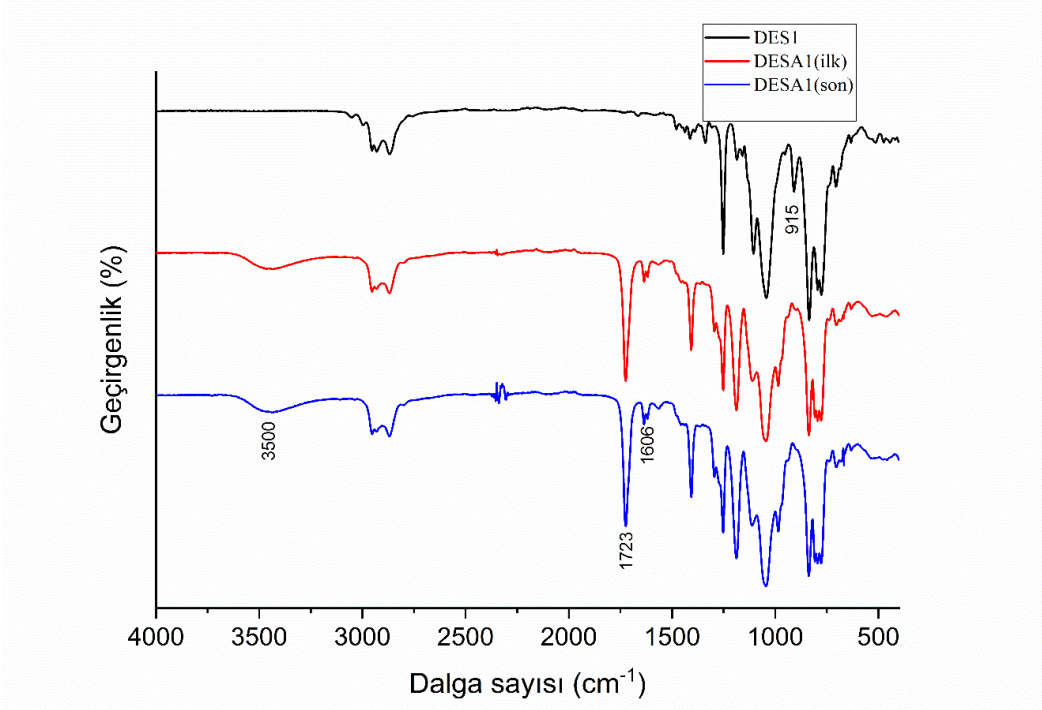
Tablodan görüldüğü gibi, DES1, DES2 ve DES3 farklı moleküler ağırlıklara ve oksiran halka içeriğine sahiptir; sırasıyla 5.3, 5.9 ve 1.4 mmol/g. Aynı şekilde ticari DGEBA tipi epoksi reçinesi de 184-190 EEW değerine sahiptir.

Hem DES hem de DGEBA, fonksiyonel bir grup olarak oksiran halkalarına sahip olduğundan, AA'nın DGEBA ve DES oligomerleri ile beklenen ve olası sıralı reaksiyonu aşağıdaki gibidir: AA'dan gelen karboksil grubu ve oksiran oksijeni arasında bir hidrojen bağı oluşturmaktır; buradaki reaksiyon, halka açma reaksiyonu ve AA'nın ana yapıya nükleofilik ikamesidir. Bu nedenle, epoksi reçinesi ve DES halkasının karakteristik FT-IR piklerinin öncesi ve sonrası araştırılması reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğinin kolay ve net bir şekilde doğrulanmasını sağlamıştır.

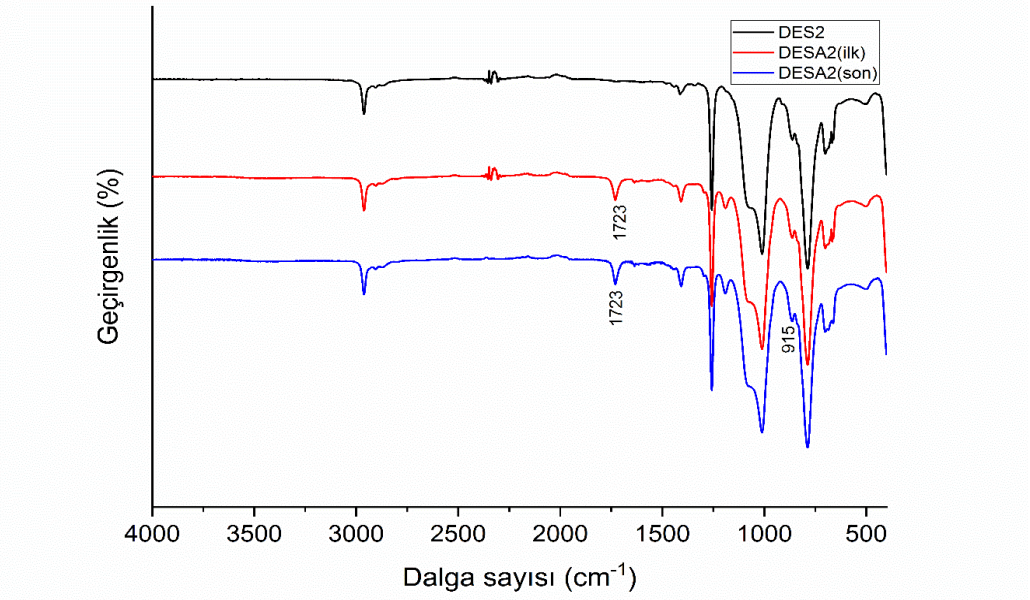
Tablo 4.1: Diepoksipolisiloksan bazlı ara ürünlerin spesifik özellikleri.

	ÖZELLİKLER		
Numune	**Teorik Silicon İçeriği % W/W)**	**Epoksi İçeriği (mmol/g)**	**Molekül Ağırlığı, (Dalton)**
Epoxy Resin (DGBDA)	--	5,3	375
DES1	32,9	5,9	370
DES2	91,7	1,4	1650
DES3	84,5	0,7	3300

DGBDA'nın FT-IR spektrumu ve DES1-3'te oksiranın karakteristik -C-O deformasyon bandı 915 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

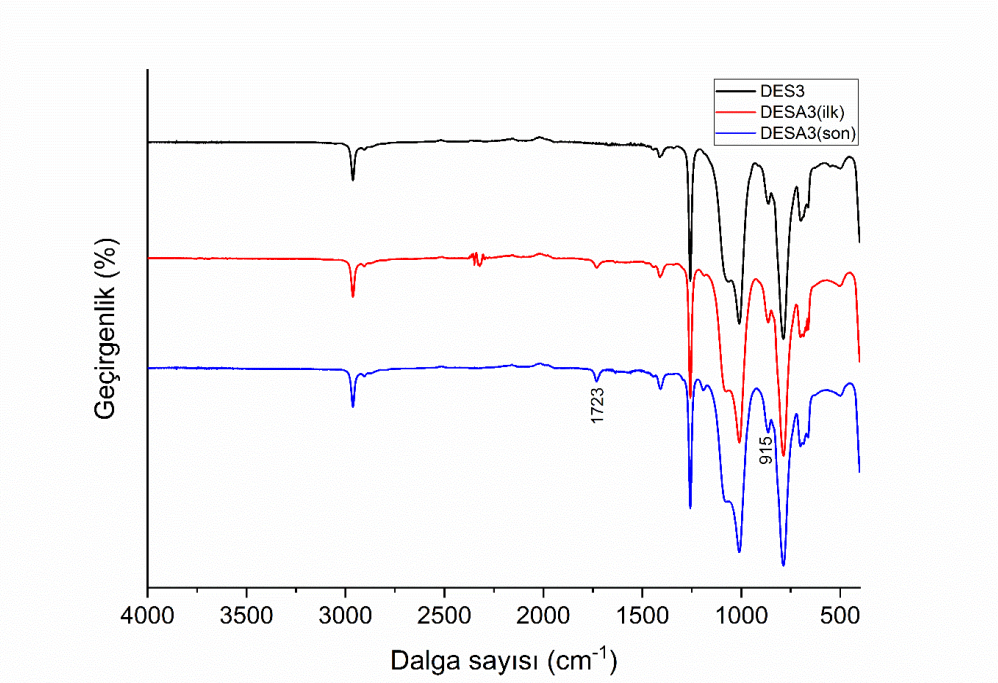


Şekil 4.2: DES1 ve DESA1 ara ürünün reaksiyon süresindeki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.3: DES2 ve DESA2 ara ürünün reaksiyon süresindeki FT-IR spektrumu.

AA ile modifikasyon reaksiyonundan sonra, oksiran halka açılması ve AA'nın ana yapıya nükleofilik bağlanması, EA ve DESA1-3 spektrumundaki yaklaşık 915 cm^{-1}'de karakteristik oksiran zincir titreşimlerinin değişmesi ve kaybolmasından açıkça doğrulanabilir. Ek olarak, akrilat grupları nedeniyle sırasıyla C=C ve C=O'ya denk gelen yaklaşık 1606 ve 1723 cm^{-1}'de iki yeni pik AA'nın eklendiğini doğrulamıştır [16, 55].



Şekil 4.4: DES3 ve DESA3 ara ürünün reaksiyon süresindeki FT-IR spektrumu.

4.1.2. NMR Analiz Sonuçları

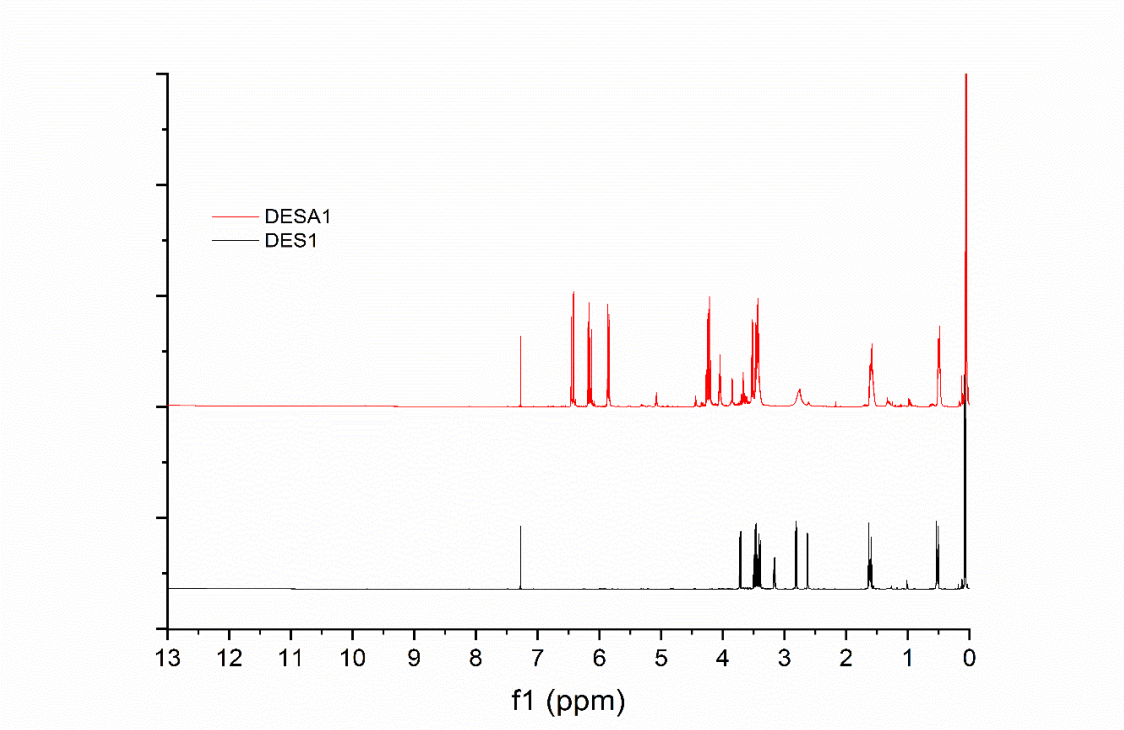
AA reaksiyonundan önce ve sonra NMR spektrumlarındaki önemli değişiklikler de AA bağlanmasının gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Şekil 4.5'te verilen DES ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi, karakteristik grup oksiran halkası için, üç spesifik pik; 2.60, 2.80 ve 3.10 ppm bölgesinde görülmektedir [45, 56, 57]. Bu pikler, sırasıyla epoksi halkasının metilen grubunun iki protonuna ve metilen grubunun bir protonuna karşılık gelmektedir.

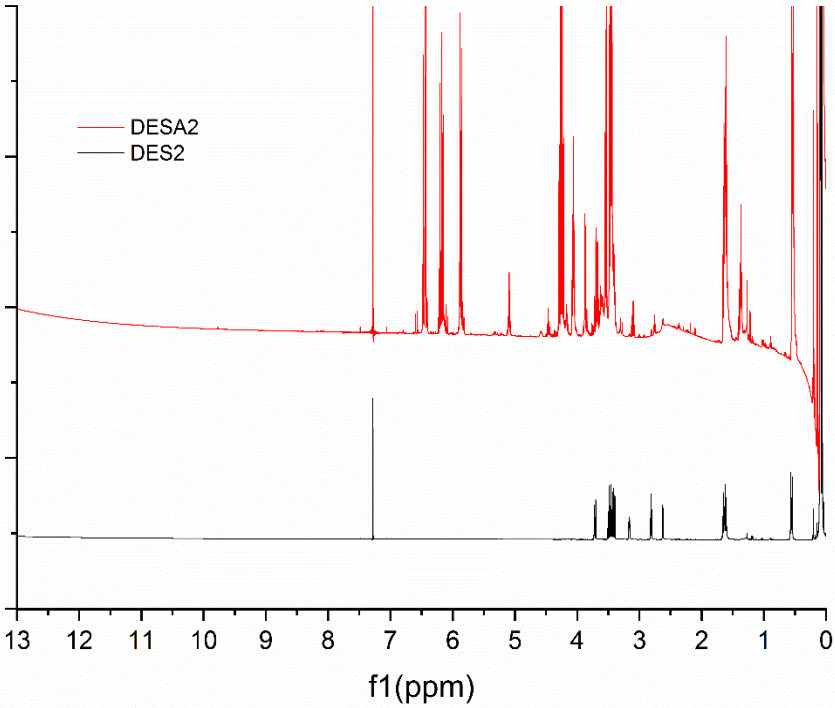
AA modifikasyon reaksiyonundan sonra, DESA1 ve DESA2 durumunda, epoksi halkasının karakteristik pikleri kaybolur ve vinil grubuna ait protonlara karşılık gelen 5.86, 6.15 ve 6.45 merkezli üç yeni pik, görülmüştür [58].

Ayrıca, 12 ppm bölgesinde, serbest karboksil protonuna karşılık gelmesi gereken hiçbir pik gözlemlenmemiştir, bu da AA'nın DES ara ürünlerinin epoksi grubuyla başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğini doğrulamıştır. Bu durum ^{13}C-NMR çalışmaları ile de doğrulanmıştır. DESA-3 ara maddesi durumunda, epoksi grubunun tüm spesifik zirvelerinin kaybolmadığı görülmektedir; sadece yoğunlukları önemli ölçüde azalmıştır.

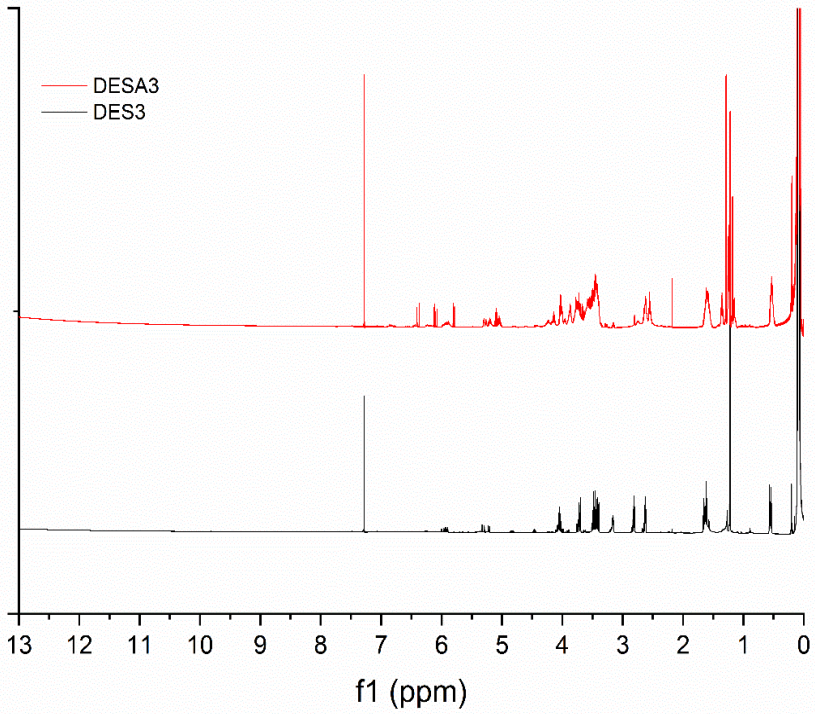
Bu durum, DES-3 yapısındaki tüm epoksi halkaların AA ile reaksiyona girmediğini göstermiştir. DES-3 ara maddesinin moleküler ağırlığı diğer ara maddelerden oldukça yüksek olduğu için, tamamlanmamış reaksiyonun nedeninin sterik engeller olduğu sonucuna varılmıştır.



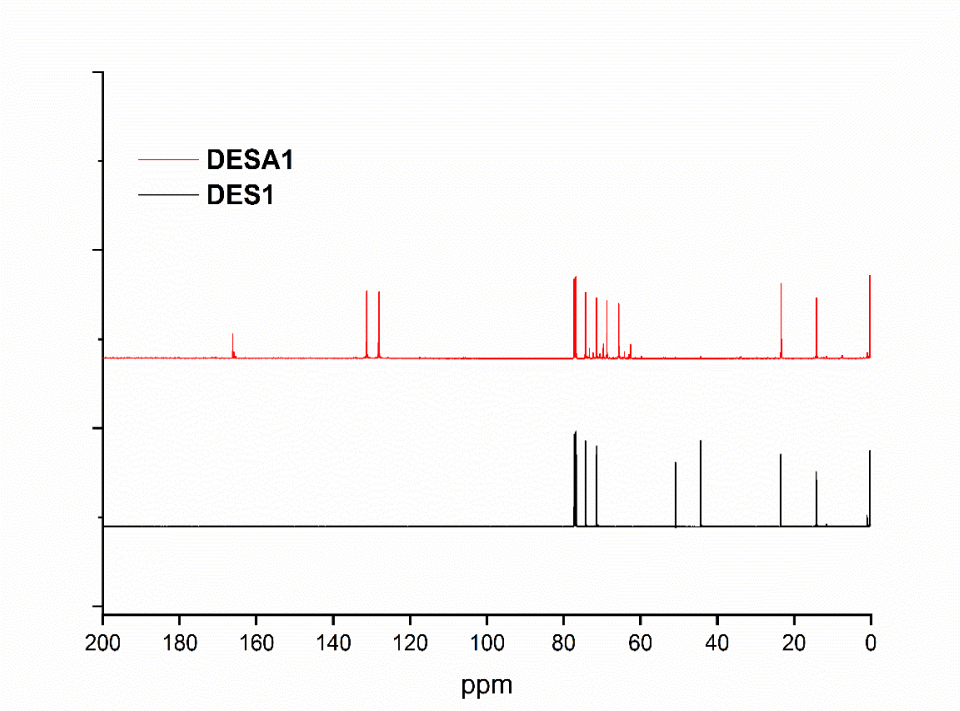
Şekil 4.5: DES1 ve DESA1 ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4.6: DES2 ve DESA2 ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4.7: DES3 ve DESA3 ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumu.



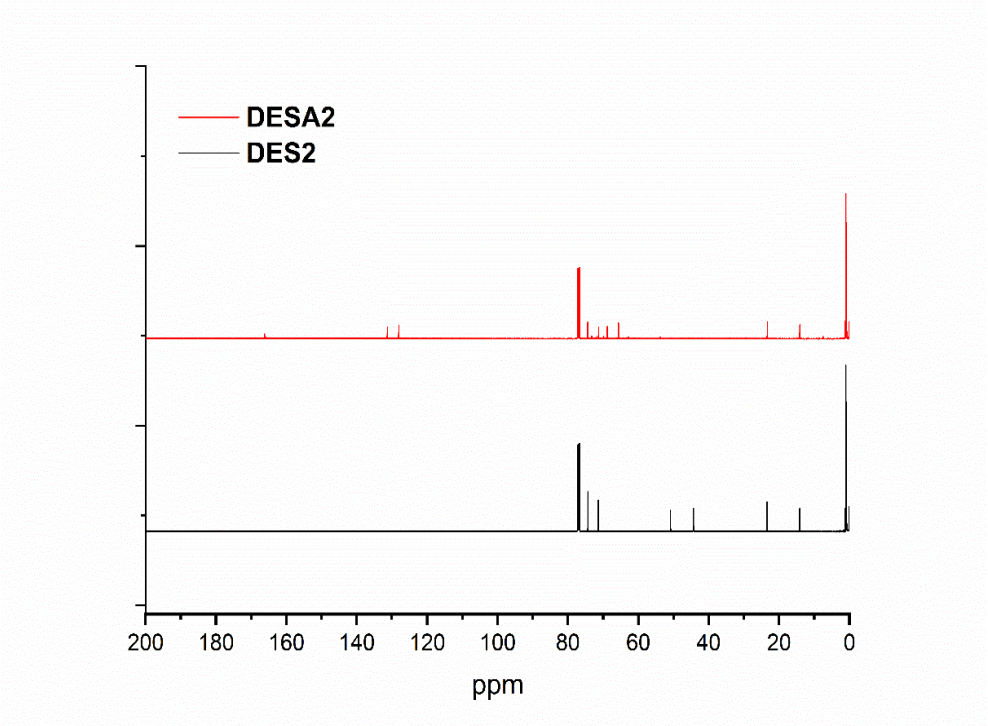
Şekil 4.8: DES1 ve DESA1 ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumu.

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilen DES ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumundan görüldüğü gibi, bu ara maddelerin karakteristik grubu için, oksiran halkasının karbon atomlarının rezonans pikleri; 44.3 ve 50.4 ppm bölgelerinde merkezlenmiştir.

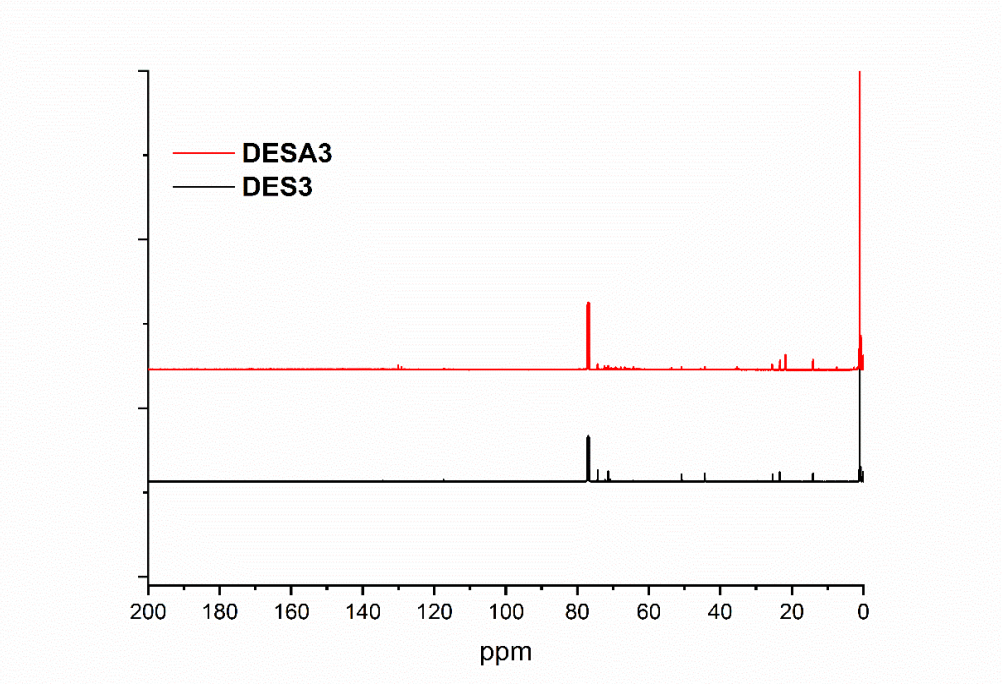
DESA ara maddeleri durumunda, AA ile reaksiyondan sonra bu pikler DESA-1 ve 2 için gözlenmezken, yoğunlukları DESA-3'te önemli ölçüde azalmıştır.

Ayrıca, tüm DESA ara maddeleri için sırasıyla vinil grubunun iki karbon atomuna ve karbonil grubu için bir karbon atomuna karşılık gelen 128, 131 ve 166 ppm merkezli üç yeni pik noktası vardır.

Hem FT-IR hem de NMR analizlerinde gözlemlenen tüm bu değişiklikler, DES-1 ve DES-2 ara ürünlerinin epoksi halkasının AA ile başarılı ve tam olarak reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır. Buna karşılık, DESA-3 için modifikasyon reaksiyonu başarılı olmuş ancak tamamen tamamlanmamıştır.



Şekil 4.9: DES2 ve DESA2 ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4.10: DES3 ve DESA3 ara maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumu.

4.1.3. TGA Analiz Sonuçları

DESA ara maddelerinin UV formülasyonunun termal özelliklerini daha iyi belirlemek için, standart formülasyona benzer ancak EA yerine sadece DESA ara maddelerini içeren formülasyonlar hazırlanmış ve diğerleriyle aynı koşullar altında kürlendirilmiştir.

Yalnızca DESA (DESA-UV olarak adlandırılmıştır.) kullanılarak hazırlanan formülasyonların içerikleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Ardından, yalnızca DESA kullanılarak hazırlanan numunelerin TGA analizi yapılarak DESA ara bileşiminin termal özellikler üzerindeki etkisi karşılaştırmalı olarak yapılmıştır.

Tablo 4.2: DESA bazlı UV ile kürlenebilen kaplamaların formülasyonları.

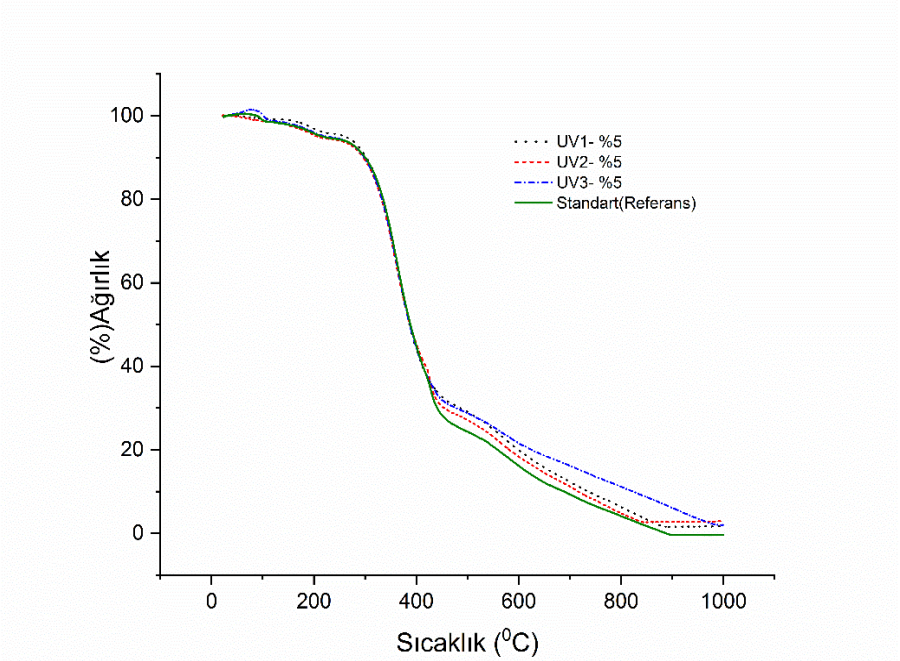
SAMPLE	DESA type and amount %	Monomer %	PI %
DESA-1-UV	70 DESA-1	26	4
DESA-2-UV	70 DESA -2	26	4
DESA-3-UV	70 DESA-3	26	4

TGA grafiklerine göre, EA ile hazırlanan standart formülasyonun çok iyi bir termal-oksidatif stabilite sağladığı görülmüştür. Bu reçine için ilk %5 ağırlık kaybı 225 °C'de gerçekleşmiş ve reçine tek aşamalı bir termal bozunma davranışı göstermiştir. DESA-1-UV, DESA-2-UV ve DESA-3-UV formülasyonları için, ilk %5 bozunma sıcaklıkları sırasıyla 217 °C, 224 °C ve 244 °C olmuştur ve standart formülasyona benzer tek aşamalı bir bozunma davranışı göstermiştir.

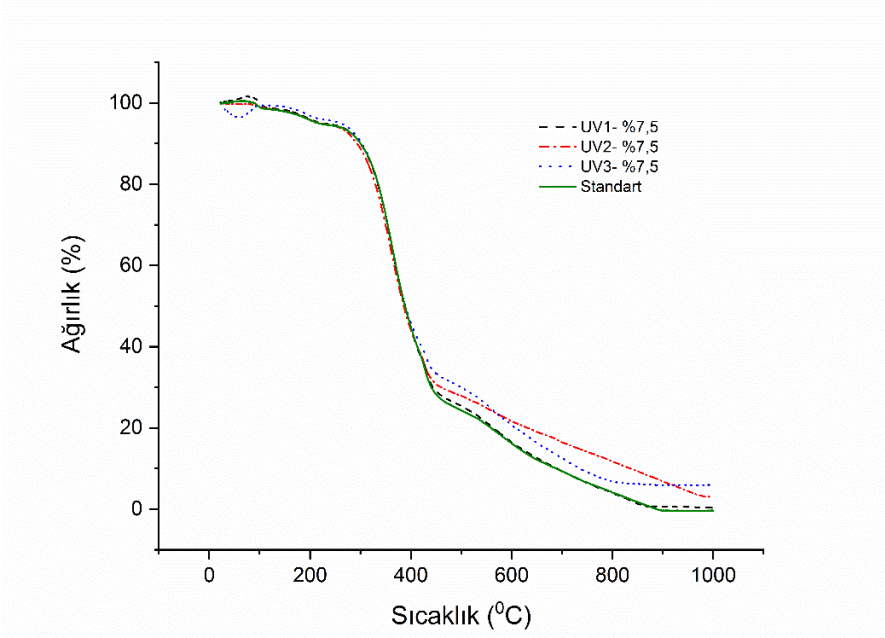
Her numune için ilk %5 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıklara göre, DESA-1 için termal bozunmanın standart formülasyona göre biraz daha düşük bir sıcaklıkta başladığı, DESA-2'nin ise standart formülasyona göre benzer bozunum olduğu DESA-3'ün ise daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu görülmüştür.

Molekül ağırlıklarının DESA3> DESA2> DESA1 olduğu göz önüne alındığında, düşük moleküler ağırlıklı oligomerler için mevcut Si-O yapılarının bağ ayrışma enerjisinin tüm ağın termal stabilitesini arttırmaya yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır.

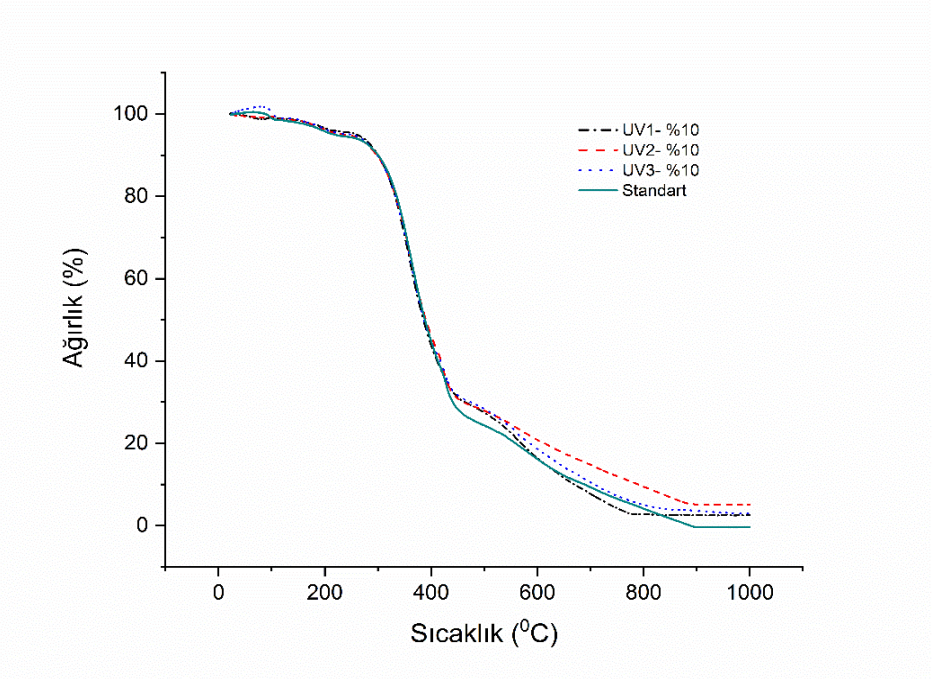
Bununla birlikte, moleküler ağırlıktaki artış nedeniyle, termal stabiliteyi etkileyen Si-O bağlarının miktarı artmıştır [59]. Başka bir deyişle, Si-O oligomerinin moleküler ağırlığı ne kadar yüksek olursa, termal stabilite de o kadar yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11: DESA1, DESA2 ve DESA3 ara maddelerinin UV Verniklerdeki %5 kullanım oranındaki TGA grafiği.

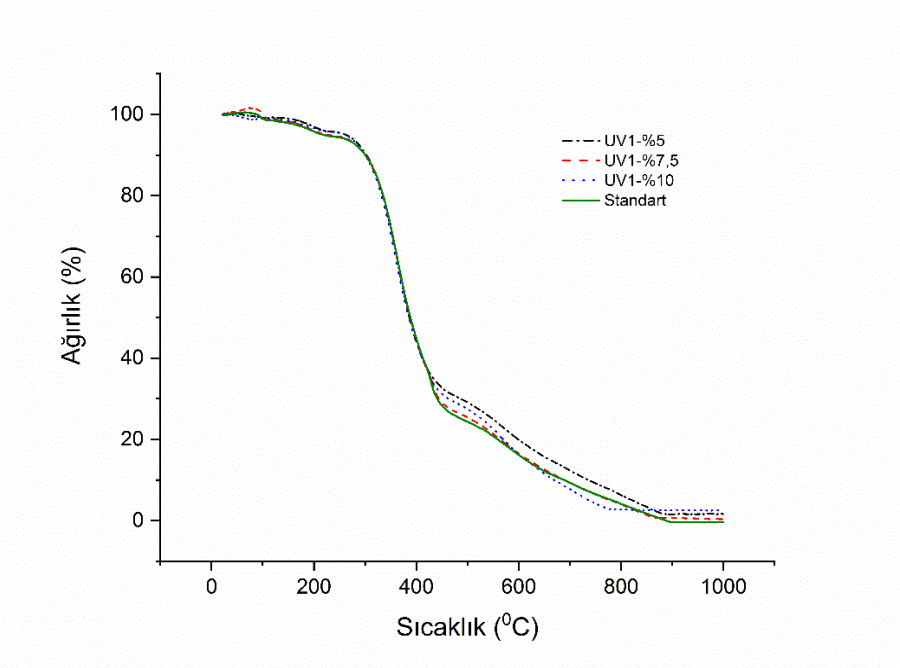


Şekil 4.12: DESA1, DESA2 ve DESA3 ara maddelerinin UV Verniklerdeki %7,5 kullanım oranındaki TGA grafiği.

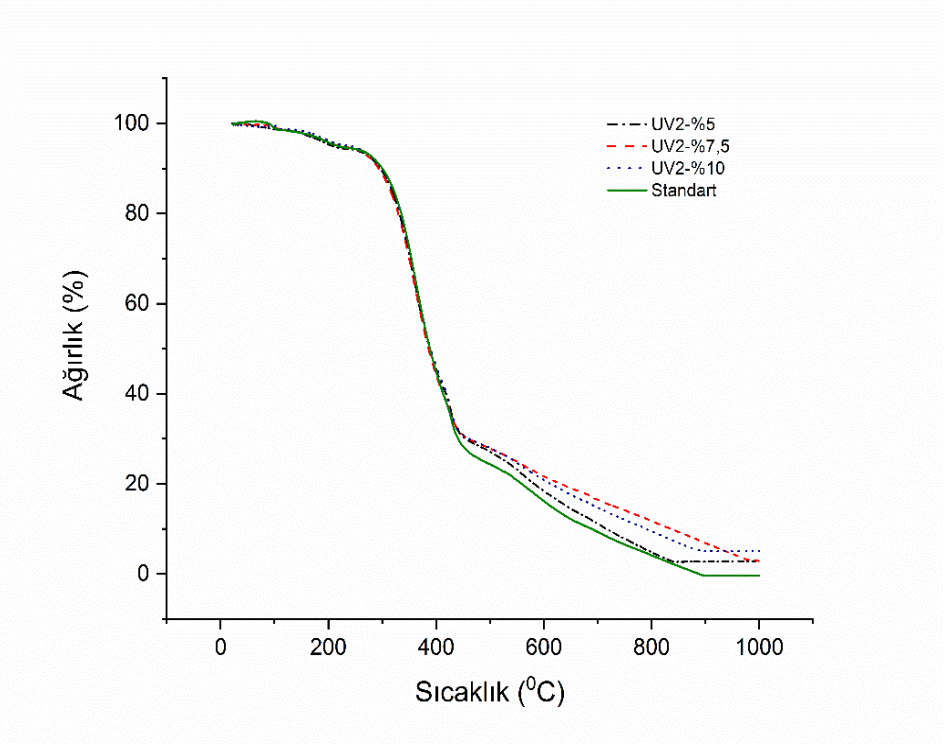


Şekil 4.13: DESA1, DESA2 ve DESA3 ara maddelerinin UV Verniklerdeki %10 oranındaki TGA grafiği.

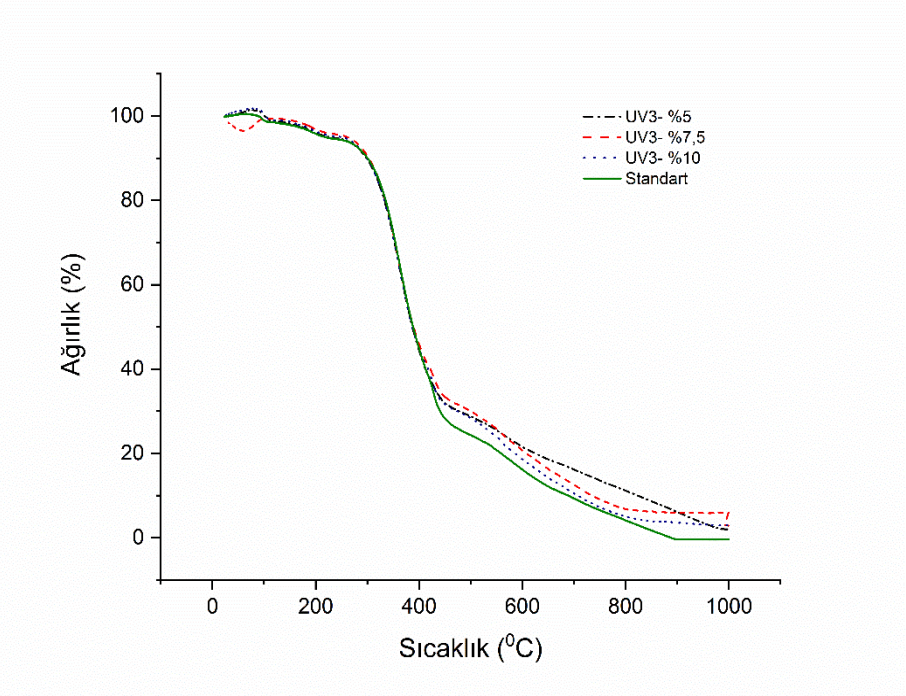
Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da DESA ara ürünlerinin ve referans ürünün farklı oranlardaki TGA graikleri verilmiştir.



Şekil 4.14: DESA1 ara maddesinin UV Vernikte Farklı Oranlardaki TGA grafiği.



Şekil 4.15: DESA2 ara maddesinin UV Vernikte farklı oranlardaki TGA grafiği.



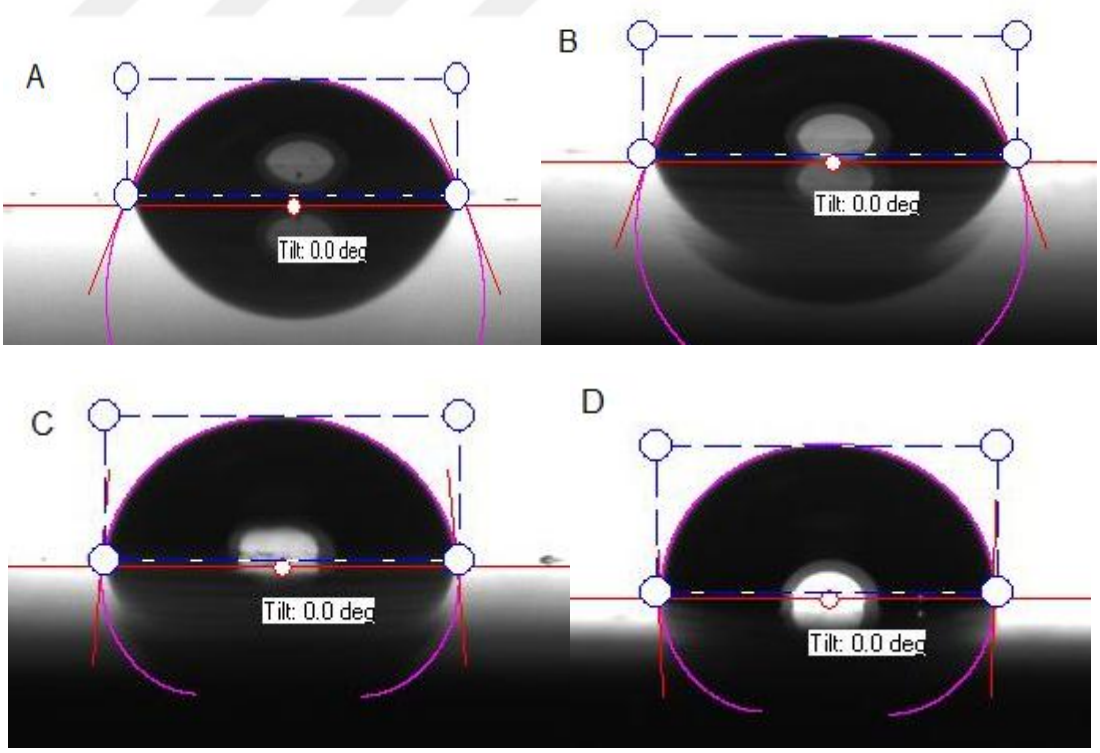
Şekil 4.16: DESA3 ara maddesinin UV Vernikte Farklı Oranlardaki TGA grafiği.

Çalışmanın temel formülasyonlarını oluşturan UV1-3 ürünlerinin termal özellikleri incelendiğinde, DESA oligomerlerinin katılmasıyla termal stabilitenin standart formülasyonla hemen hemen aynı, ancak biraz daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Formülasyonda kullanılan DESA miktarı arttıkça termal stabilitede hafif bir artış gözlenmiştir. DESA'nın termal özellikler açısından en dikkat çekici etkisi, termal bozunma nedeniyle oluşan kömürün artmasıdır. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere DESA miktarı arttıkça char miktarı da artmıştır. Kısaca, TGA sonuçlarına göre UV formülasyonlarında belirli bir miktar DESA kullanılmasının termal özelliklerde önemli bir farklılığa neden olmadığı, tek önemli değişikliğin kömür veriminde artış olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.4. Temas Açısı Analiz Sonuçları

Kaplamaların temas açısı, farklı DESA içeren formülasyonlarla kaplanmış ahşap paneller üzerinde ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiş ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Sonuçlar, artan zincir uzunluğu ve DESA ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir.



Şekil 4.17: (A) STD, (B) UV1, (C) UV2 ve (D) UV3'ün %7,5 oranındaki temas açıları.

Temas açısı analizleri sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: UV ile kürlenen filmlerin temas açısı.

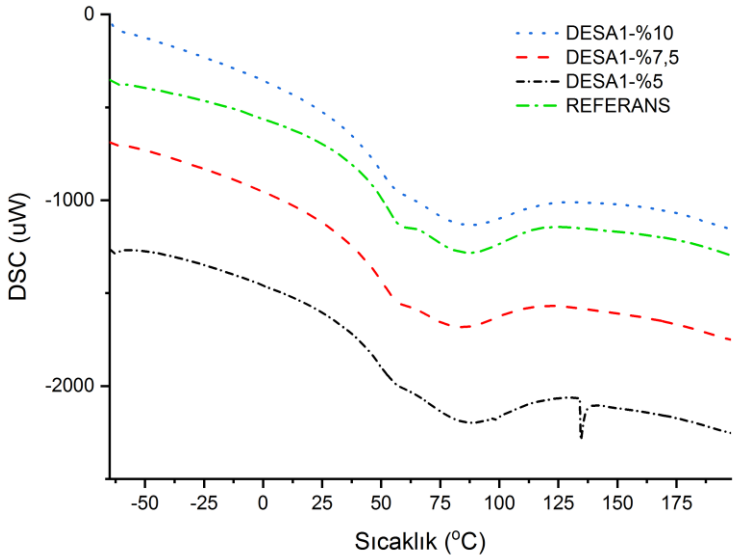
	ϕ(derece)	
Numune	**Sol**	**Sağ**
Standart	64,25	65,35
UV1- %5	69,44	69,63
UV1- %7,5	70,72	70,67
UV1- %10	75,96	75,61
UV2- %5	80,20	80,30
UV2- %7,5	85,05	86,20
UV2- %10	89,20	90,20
UV3- %5	90,85	90,20
UV3- %7,5	90,83	91,00
UV3- %10	93,46	94,20

Temas açısı sonuçları, Si-O-Si sübstitüe zincirlerinin varlığının yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla DESA ilavesi ile su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir.

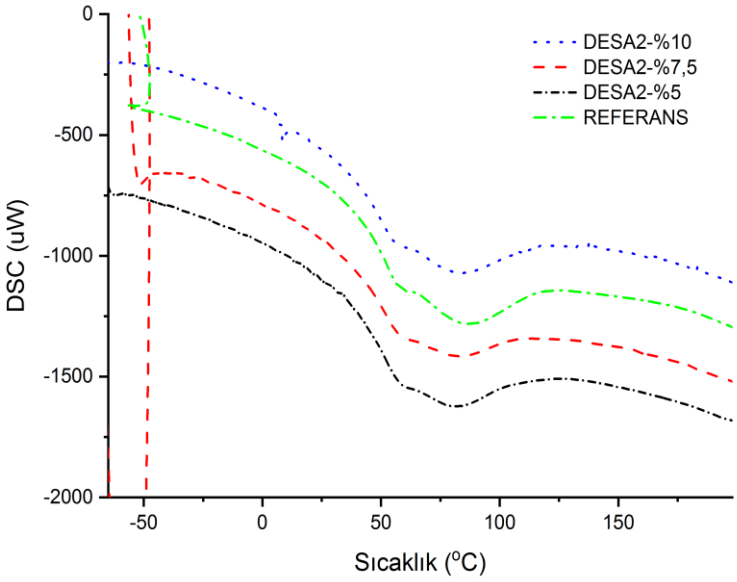
4.1.5. DSC Analiz Sonuçları

DESA1'in UV ile kürlenebilir vernik içerisinde farklı oranlarda kullanımı ile DSC sonucunun nasıl etkilenebileceğini ortaya koymak için analiz gerçekleştirilmiştir. DESA1'in vernik içerisinde farklı oranlarda kullanımı sonucu oluşturulan filmlerin ve referans ürünün DSC grafikleri Şekil 4.18'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

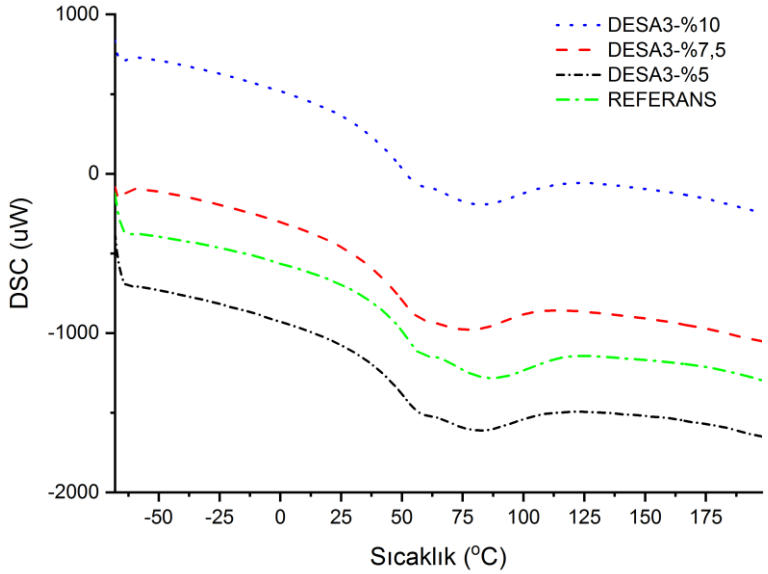
DSC grafikleri incelendiğinde, DESA ürünlerinin ana yapıya eklenmesi sontasında camsı geçiş sıcaklıklarında belirgin bir değişimin gerçekleşmediği belirlenmiştir.



Şekil 4.18: Farklı oranlarda DESA1'in kullanıldığı vernik filmi ile referans vernik film DSC grafikleri.



Şekil 4.19: Farklı oranlarda DESA2'in kullanıldığı vernik filmi ile referans vernik film DSC grafikleri.



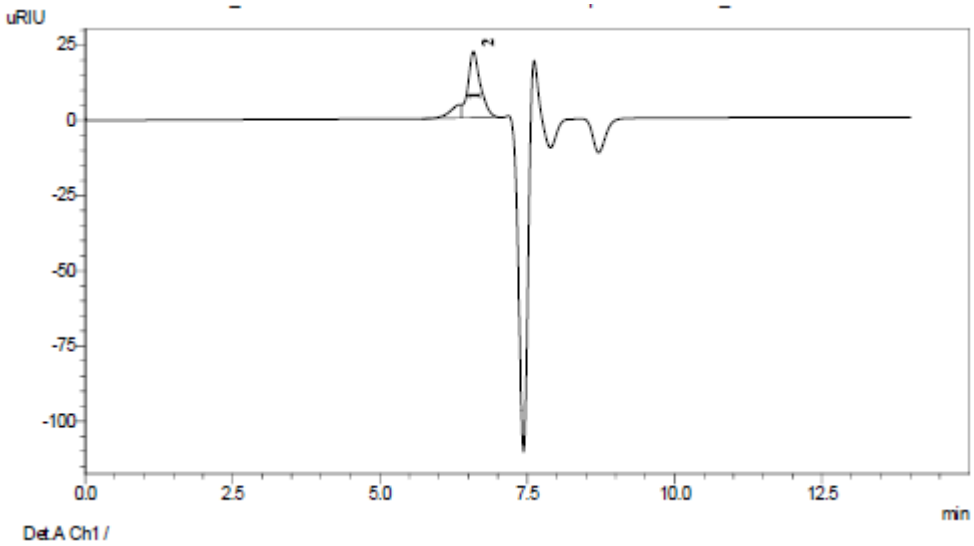
Şekil 4.20: Farklı oranlarda DESA3'ün kullanıldığı vernik filmi ile referans vernik film DSC grafikleri.

4.1.6. GPC Analiz Sonuçları

EA oligomer sentezinde reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini FT-IR ve NMR dışında GPC ile de takip edilmiştir. GPC sonuçlarına göre reaksiyon gerçekleşmiş ve molekül ağırlığı artış göstermiştir. EA nın GPC sonuçları aşağıda verilmiştir.

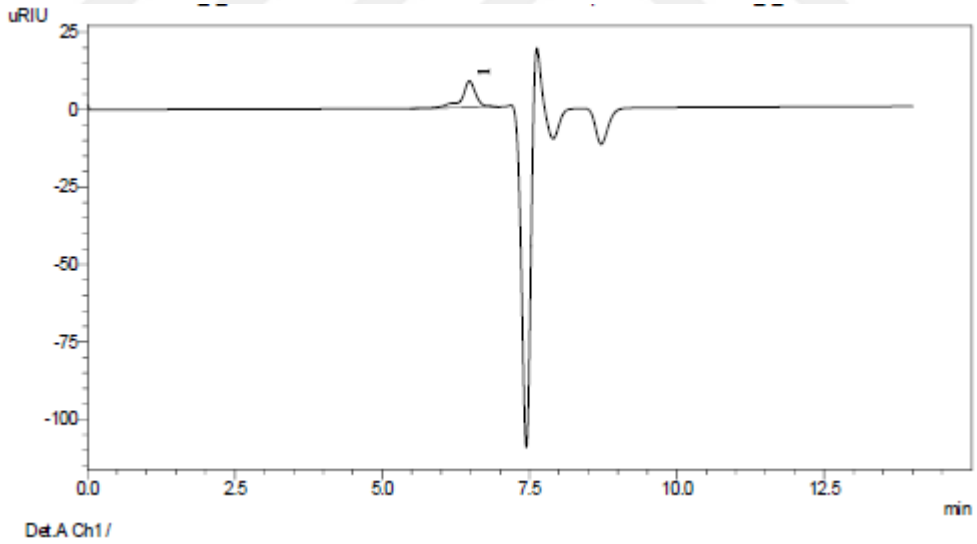
DESA ara ürünlerinin FT-IR ve NMR ile kimyasal yapı analizine ek olarak, moleküler ağırlıkların AA modifikasyonu ile nasıl değiştiğini belirlemek için GPC testleri de yapılmıştır.

DES ara ürünlerinin özelliklerinin verildiği Tablo 3'te gösterildiği gibi, DES-1-3 ara ürünlerinin moleküler ağırlıkları (Mw) sırasıyla 370, 1650 ve 3300 Da olarak tespit edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere AA modifikasyonunun gerçekleştiği ve molekül ağırlığının artış gösterdiği tespit edilmiştir.



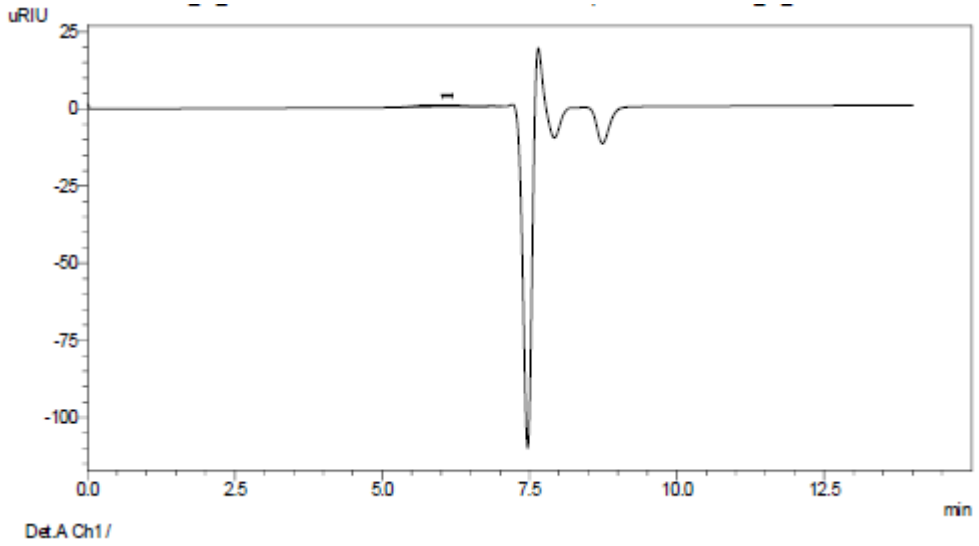
Şekil 4.21: EA GPC analiz sonucu

EA sentezi sonrası molekül ağırlığı (Mw) 954 Da, Sayıca molekül ağırlığı (Mn) 885 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (PDI) (Mw/Mn) 1,07 tespit edilmiştir.



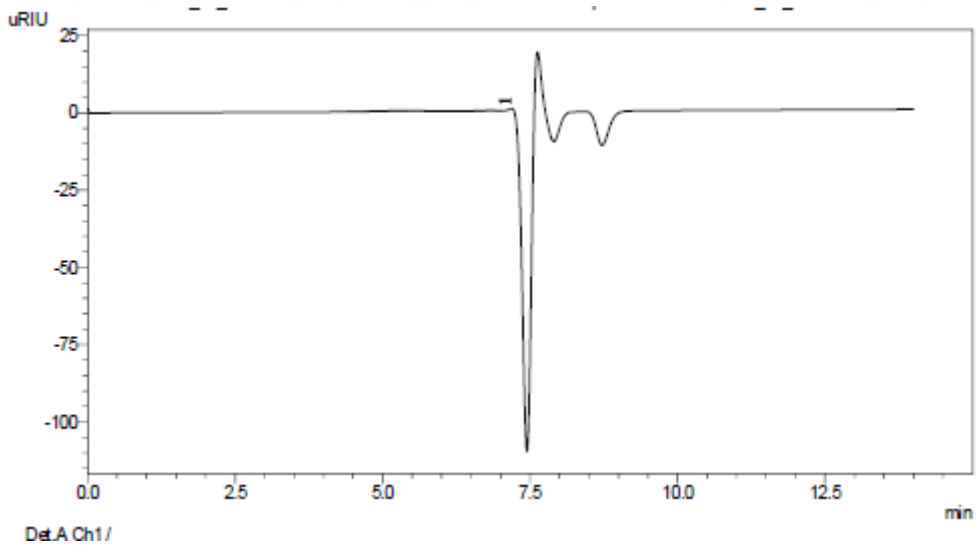
Şekil 4.22: DESA1 GPC analiz sonucu.

DESA1 GPC grafiğine göre; molekül ağırlığı (Mw) 630 Da, Sayıca molekül ağırlığı (Mn) 531 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 1,18 tespit edilmiştir.



Şekil 4.23: DESA2 GPC analiz sonucu.

DESA2 GPC grafiğine göre; molekül ağırlığı (Mw) 2900 Da, Sayıca molekül ağırlığı (Mn) 1200 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 2,41 tespit edilmiştir.



Şekil 4.24: DESA3 GPC analiz sonucu.

DESA3 GPC grafiğine göre; molekül ağırlığı (Mw) 5850 Da, Sayıca molekül ağırlığı (Mn) 1716 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 3,41 tespit edilmiştir.

AA ile reaksiyon sonucu elde edilen DESA-1-3 ara ürünlerinin moleküler ağırlıkları sırasıyla 630, 2900 ve 5850 Da olarak bulunmuştur. Bu bulgu, DES ve AA arasında başarılı bir modifikasyon reaksiyonunu doğrularken polimerizasyon reaksiyonu olmadığını göstermiştir; böylece moleküler ağırlık çok fazla artmamıştır.

4.1.7. Fiziksel ve Mekanik Test sonuçları

DESA ara ürünlerinin görsel özelliklerinin belirlenmesi kapsamında renk ölçümleri yapılmış ve sonuçlar standart oligomer EA ile karşılaştırılmıştır. Hammaddelerdeki kirlilik veya safsızlıklar veya ısıtma ve oksidasyonun neden olduğu proses değişiklikleri, şeffaf kaplamanın rengini önemli ölçüde değiştirebilir. Bu nedenle şeffaf kaplamaların renk kontrolü endüstriyel uygulamalar için kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada reaksiyonlar sabit sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden ve nitrojen inert gaz kullanıldığından renk istenilen kriterler arasında yer almıştır. Tüm DESA ara ürünleri, EA'nınkiyle hemen hemen aynı Gardner renk değerine sahip olmuştur. Renk ölçümleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Ara ürünlerin rengi.

Ürün	Renk(Gardner)
EA	0,4
DESA -1	0,5
DESA -2	0,5
DESA -3	0,6

Tablo 4'te verilen viskozite analizi sonuçlarında, sadece EA ile hazırlanan standart formülasyon ve farklı tip ve miktarlarda DESA ara ürünleri ile hazırlanan diğer dokuz formülasyon, 0.17-0.22 Pa.s arasında benzer viskozite değerleri göstermştir. DESA ara ürünleri ile hazırlanan tüm verniklerin viskozitesi, standart formülasyonunkinden biraz daha düşüktür.

Tablo 4.5: UV ile kürlenen epoksi akrilat filmlerin fiziksel ve mekanik özellikleri.

ÇALIŞMA ADI	Viskozite* (25 C, Pa.s)	Parlaklık (Gloss, 60˚)	Erichsen Çizilme Direnci (Newton)	Sararma Direnci (ΔE)	Yapışma Gücü (Cross-cutt) ASTM Class	Pendulum Sertliği (Persöz)
Standart	0,2270	97	3 N	0,48	Class 5 B	320
UV1- %5	0,1857	95	3 N	0,46	Class 5 B	310
UV1- %7,5	0,1972	94	3 N	0,45	Class 5 B	308
UV1- %10	0,1709	92	3 N	0,41	Class 5 B	307
UV2- %5	0,2011	91	3 N	0,4	Class 5 B	300
UV2- %7,5	0,2077	90	4 N	0,39	Class 5 B	295
UV2- %10	0,1803	89	4 N	0,38	Class 5 B	293
UV3- %5	0,1836	85	4 N	0,38	Class 5 B	287
UV3- %7,5	0,1740	84	4 N	0,35	Class 5 B	280
UV3- %10	0,1752	82	4 N	0,32	Class 5 B	275

Not:*Vernik formülasyonlarının viskozitesi.

Tablo 4.6: DESA filmlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri.

ÇALIŞMA ADI	Parlaklık (Gloss, 60˚)	Erichsen Çizilme Direnci (Newton)	Sararma Direnci (ΔE)	Yapışma Gücü (Cross-cutt) ASTM Class	Pendulum Sertliği (Persöz)
DESA-1	78	3 N	0,55	Class 5 B	98
DESA-2	43	3 N	0,45	Class 5 B	85
DESA-3	18	3 N	0,41	Class 5 B	65

Ürünlerden hazırlanan kaplamaların test sonuçlarını değerlendirmek için sertlik, yapışma, çizilme ve sararma direnci, parlaklık, su iticilik özelliği, su ve solvent direnci gibi bazı yüzey kaplama özellikleri uluslararası standartlara göre belirlenmiştir ve sonuçlar Tablo'da verilmiştir.

Tablo 4.5'te rapor edilen çapraz kesme yapışma testi sonuçları, tüm kaplama bileşimlerinin ASTM D 3359 yöntemine göre (çapraz kesme yapışması) %100 yapışmaya ulaştığını göstermiştir. Veriler, UV kaplamaların son derece yüksek yapışma gücünü göstermiştir.

Parlaklık sonuçlarına göre önemli bir fark olmadığı ve tüm kaplamaların parlak olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi kaplamanın parlaklığı, bir ışık ve kaplama yüzeyi arasındaki ilişkiye bağlı kavramdır [60].

Tablo 4.5'te gösterildiği gibi DESA ilaveli UV kaplamaların parlaklığı, zincir uzunluğu ve DESA oranı arttığında biraz etkilenmiştir. Tablo 4.6'da gösterildiği gibi UV formülasyonlarında epoksi bazlı bir bileşik olarak sadece DESA3 kullanılması durumunda parlaklık değerinde önemli düşüşler gözlemlenmiştir.

Ayrıca, DESA-3 oligomerinin yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle, mevcut UV formülasyonunda bu oligomerin reaktivitesinin nispeten düşük olduğu ve bu nedenle kürleme özelliğinin düşük olduğu belirlenmiştir. Nitekim bu ara ürünün NMR spektrumu, yapıdaki tüm epoksi gruplarının vinil gruplarına dönüştürülemeyeceğini göstermiştir. Muhtemelen yüksek moleküler ağırlık, bu yapının akrilat monomerleri ile reaksiyonunun tamamlanmasını engelleyen ve dolayısıyla akrilat verimini azaltan bir etki oluşturmuştur. Benzer bir durum Lee ve arkadaşlarının reaktif silikonlar içeren UV ile kürlenebilen poliüretan akrilatlarla ilgili çalışmasında gözlemlenmiştir [61]. Nispeten yüksek moleküler ağırlıklı reaktif silikonlarla hazırlanan numuneler, ilgili çalışmada kürlenmiş filmlerin daha düşük parlaklık değerleri göstermiştir. Bu sonucun, yüksek moleküler ağırlıklı oligomerlerin ana polimer fazı ile uyumsuzluğundan dolayı gerçekleştiği belirtilmiştir. Aynı zamanda, düşük moleküler ağırlıklı numunelerde faz ayrımı olmadığından parlaklık değerlerinde herhangi bir farklılık olmamıştır.

Benzer şekilde bu çalışmada da UV formülasyonlarında kullanılan DESA oligomerinin moleküler ağırlığı arttıkça kürlenmiş numunelerde parlaklıkta azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca, faz ayrımının bir sonucu olarak, nihai ürünün renk değerinde çok hafif bir artışa neden olan hafif puslu bir görünüm elde edilmiştir.

Çizilmeye karşı dayanıklılık testi sonuçlarına göre DESA kullanımının bu özellik üzerinde çok az etkisi olduğu belirlendi. Siloksan yapısı kaplamaların mekanik direncini etkilemiş ve zincir boyu arttıkça siloksan yapı kullanımının olumlu etkisi artmıştır. Bu tür kaplamalarda çizilme direncini geliştirmek çok önemli olduğu için [62], sonuçlar DESA tipi ara ürünlerin UV ile kürlenebilen sistemlerde çizilme direncini artıran bir bileşen olarak kullanılmaya uygun olduğunu göstermiştir.

Sertlik durumunda ise ağırlıkça %5–10 DESA ile hazırlanan UV kaplamalarda keskin bir düşüş gözlenmiştir. Yalnızca EA reçinesi içeren UV ile kürlenebilen standart formülasyonların sertliğinin, DESA eklenmiş olanlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuç, DESA tipi oligomerlerin siloksan omurgasının esnek ve yumuşak yapısından kaynaklandığı tahmin edilmiştir [63].

Dolayısıyla, sertliğin ağdaki siloksan birimlerinin sayısından doğrudan etkilendiği sonucuna varılmıştır; moleküler ağırlık ve DESA miktarı arttıkça sertlik düşüş göstermiştir.

Sararma direnci bir ksenon lambanın kullanıldığı test kabini ile gerçekleştirilmiş, böylece tam spektrumlu güneş ışığı, sıcaklık ve nemden kaynaklanan hasar simüle edilebilmiştir. Test süresinden sonra renk spektrometresi ile renk değişimi belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar orijinal renk ile karşılaştırılmıştır. Dış hava koşullarına karşı dayanıklılığı düşük olan kaplama reçineleri için, siloksan bazlı parçaların eklenmesi hemen hemen her zaman kaplamanın hava koşullarına dayanıklılığını arttırmıştır [64]. Polisiloksanın böyle bir ağdaki ilk kilit rolü, yüksek miktarda enerjiyi kırmak için gerekli olan kimyasal bağlardır. İkincisi, polisiloksanların UV radyasyonuna karşı neredeyse şeffaf olmasıdır. fotokatalitik bozunma etkilerine inhibitör bir role sahip neden olan polisiloksanlar, böylece UV absorpsiyonunu engelledikleri veya azaltıkları görülmüştür [59]. Bu çalışmada, DESA ara ürünlerinin eklenmesiyle sararma direncinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça bu etki daha belirgin hale gelmiştir.

Kürlenmiş filmlerin kimyasal direnç testi, DIN68861-1 ve BS EN 12720'de verilen standart sürelere göre aseton, etanol, saf su, çay, kahve, zeytinyağı, temizlik deterjanı ve çamaşır suyu gibi soğuk sıvılara karşı yüzey direnci değerlendirilerek tartışılmıştır.

Kaplama yüzeyi, çamaşır suyu dışındaki tüm malzemelere karşı iyi direnç göstermiştir.

Sonuçlar, DESA ilavesinin kaplama performansını olumlu yönde etkilediğini, dolayısıyla DESA oranı ve zincir uzunluğu arttıkça kimyasal direncin arttığını göstermiştir.

Tablo 4.7: UV ile kürlenen filmlerin kimyasal direnci.

	Saf su	Deterjan	Etanoll	Zeytinyağı	Çay	Kahve	Çamaşır suyu	Aseton
Standart	5	4	5	5	5	3	3	5
UV1- %5	5	4	5	5	5	3	3	5
UV1- %7,5	5	4	5	5	5	4	3	5
UV1- %10	5	4	5	5	5	4	4	5
UV2- %5	5	4	5	5	5	4	4	5
UV2- %7,5	5	4	5	5	5	4	4	5
UV2- %10	5	5	5	5	5	4	4	5
UV3- %5	5	5	5	5	5	4	4	5
UV3- %7,5	5	5	5	5	5	5	4	5
UV3- %10	5	5	5	5	5	5	4	5

Not:*Derecelendirme: 5-en iyi, 1-en kötü

4.2. POSS BİLEŞİKLERİNİN UV ÜRÜNLERDE DENENMESİNE AİT BULGULAR (UV-POSS)

4.2.1. FT-IR Analiz Sonuçları

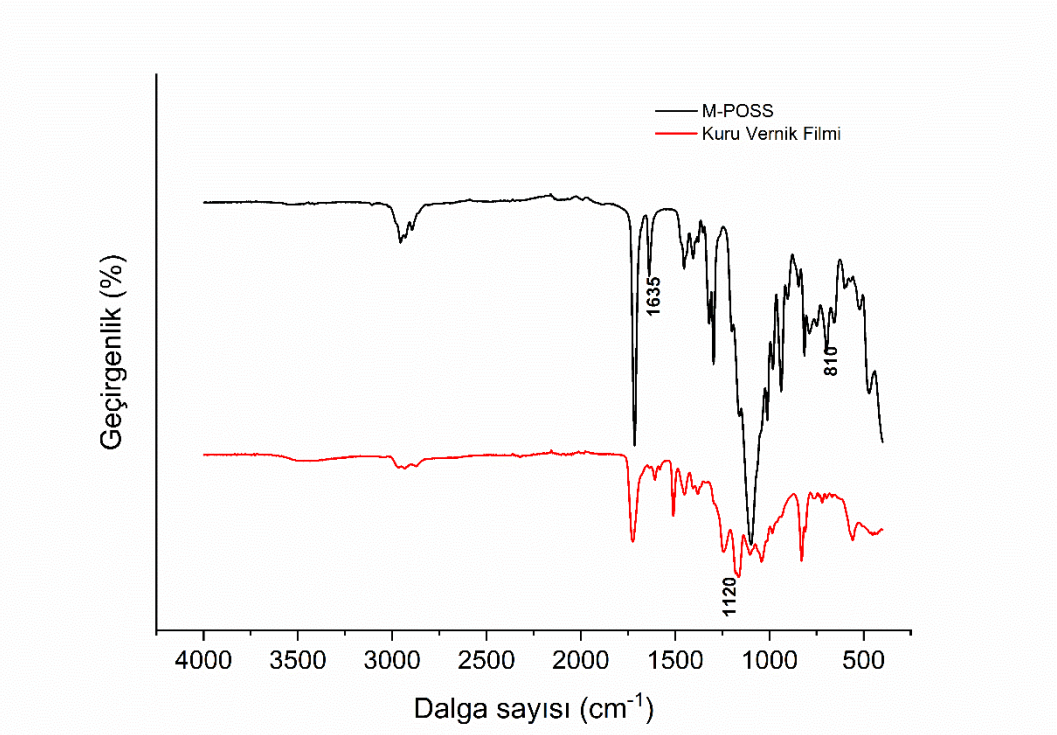
Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), polimerizasyon işlemi sırasında spesifik etkileşimleri araştırmak için etkili bir yöntemdir.

Şekilde kürlenmemiş EA, EA film, M-POSS ve %10 kütle M-POSS takviyeli EA filmin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

Kürlenmemiş EA ve M-POSS, 1635 cm^{-1}'de karbon-karbon çift bağlarının gerilme titreşim bandı ve 810 cm^{-1}'de karbon-karbon çift bağlarına bağlı karbon hidrojen bağlarının absorpsiyon pikleri ile karakterize edilmiştir [52].

Ağırlıkça %10 M-POSS içeren UV ile kürlenmiş EA/POSS filmin FTIR spektrumlarından görülebileceği gibi, 1635 cm^{-1} ve 810 cm^{-1}'deki karbon-karbon çift bağlarının her ikisi de neredeyse yok olmuştur.

Ayrıca, M-POSS'un Si-O-Si gerilme titreşim bağı 1120 cm^{-1}'de gösterilmiştir. Ağırlıkça %10 M-POSS içeren numune için, 1120 cm^{-1}'deki bant yoğunluğu M-POSS'un dahil edilmesiyle artmıştır.



Şekil 4.25: M-POSS ve kürlenmiş halinin FT-IR spektrumu.

Bu sonuçlar, M-POSS nano kafeslerinin hibrit materyallere kimyasal olarak dahil edildiğini ve M-POSS ile EA arasında çapraz bağlantılı ağ oluşturduğunu göstermiştir [52, 65].

4.2.2. Temas Açısı Analiz Sonuçları

Kaplamaların temas açısı, farklı oranlarda POSS içeren formülasyonlarla kaplanmış ahşap paneller üzerinde ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.8 'de verilmiş ve Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

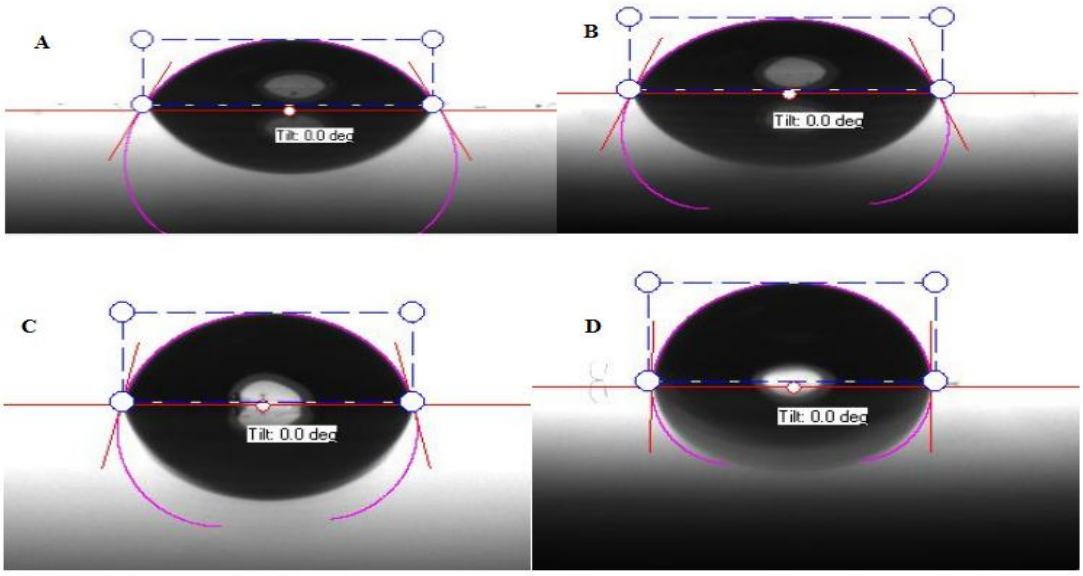
Sonuçlar, artan POSS oranı ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir.

Bu bulgu, Si-O-Si sübstitüe zincirlerinin varlığının yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla POSS ilavesi ile su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir. Kaplama yüzeyindeki filmlerin temas açıları ölçülürken farklı noktaladan 3 farklı ölçüm alınarak ortalamalar yazılmış ve Tablo 4.8'de verilmiştir.

.

Tablo 4.8: POSS ilaveli UV ile kürlenen filmlerin temas açısı.

	ϕ(derece)	
Numune	**Sol**	**Sağ**
STANDART	64,25	65,35
UVPOSS1- %5	70,44	71,63
UVPOSS2- %7,5	76,72	77,67
UVPOSS3- %10	80,96	81,61



Şekil 4.26: Referans(A), %5 M-POSS ilaveli vernik(B), %5 M-POSS ilaveli vernik(C), %5 M-POSS ilaveli vernik(D).

4.2.3. Fiziksel ve Mekanik Test sonuçları

POSS ara ürünlerinin görsel özelliklerinin belirlenmesi kapsamında fiziksel ve mekanik testler yapılmış ve sonuçlar standart oligomer EA içeren ürün ile karşılaştırılmıştır.

Ürünlerden hazırlanan kaplamaların test sonuçlarını değerlendirmek için sertlik, yapışma, çizilme ve sararma direnci, parlaklık ve solvent direnci gibi bazı yüzey kaplama özellikleri uluslararası standartlara göre belirlenmiştir ve sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9: POSS ile oluşturulan filmlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri.

ÇALIŞMA ADI	Parlaklık (Gloss, 60°)	Erichsen Çizilme Direnci (Newton)	Sararma Direnci (ΔE)	Yapışma Gücü (Cross-cutt) ASTM Class	Pendulum Sertliği (Persöz)
STANDART	85	2 N	0,60	Class 5 B	110
POSS1	78	3 N	0,55	Class 5 B	98
POSS2	43	3 N	0,45	Class 5 B	85
POSS3	38	3 N	0,41	Class 5 B	65

Tablo 5'te rapor edilen çapraz kesme yapışma testi sonuçları, tüm kaplama bileşimlerinin ASTM D 3359 yöntemine göre (çapraz kesme yapışması) %100 yapışmaya ulaştığını göstermiştir. Veriler, UV kaplamaların son derece yüksek yapışma gücünü göstermiştir.

Bilindiği gibi kaplamanın parlaklığı, bir ışık ve kaplama yüzeyi arasındaki ilişkiye bağlı kavramdır. Tablo 5'te gösterildiği gibi POSS ilaveli UV kaplamaların parlaklığı, Si-O-Si oranı arttığında biraz etkilenmiştir.

Tablo 6'da gösterildiği gibi UV formülasyonlarında POSS bileşiği yüksek oranlarda kullanılması durumunda parlaklık değerinde önemli düşüşler gözlemlenmiştir.

Çizilmeye karşı dayanıklılık testi sonuçlarına göre POSS kullanımının bu özellik üzerinde çok az etkisi olduğu belirlendi. Siloksan yapısı kaplamaların mekanik direncini etkilemiş ve zincir boyu arttıkça siloksan yapı kullanımının olumlu etkisi artmıştır. Bu tür kaplamalarda çizilme direncini geliştirmek çok önemli olduğu için [62], sonuçlar POSS tipi ara ürünlerin UV ile kürlenebilen sistemlerde çizilme direncini artıran bir bileşen olarak kullanılmaya uygun olduğunu göstermiştir.

Sertlik durumunda ise yalnızca EA reçinesi içeren UV ile kürlenebilen standart formülasyonların sertliğinin, POSS eklenmiş olanlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Sararma direnci bir ksenon lambanın kullanıldığı test kabini ile gerçekleştirilmiş, böylece tam spektrumlu güneş ışığı, sıcaklık ve nemden kaynaklanan hasar simüle edilebilmiştir. Test süresinden sonra renk spektrometresi ile renk değişimi belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar orijinal renk ile karşılaştırılmıştır. Dış hava koşullarına karşı dayanıklılığı düşük olan kaplama reçineleri için, siloksan bazlı parçaların eklenmesi hemen hemen her zaman kaplamanın hava koşullarına dayanıklılığını arttırmıştır.

Bu çalışmada, POSS ara ürünlerinin eklenmesiyle sararma direncinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça bu etki daha belirgin hale gelmiştir.

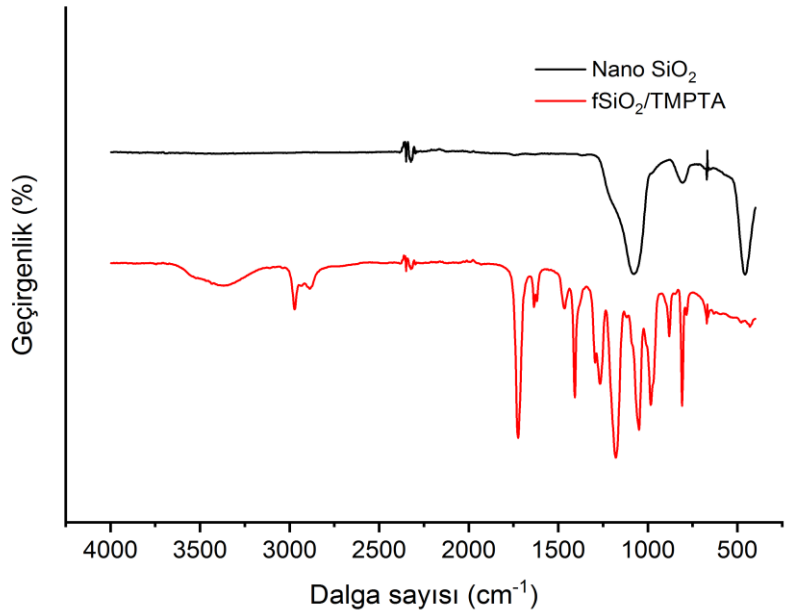
4.3. NANO- TiO_2 ve SiO_2'NİN TMPTA İLE ÖN İŞLEM SONRASI UV ÜRÜNLERDE DENENMESİNE AİT BULGULAR (UV-SiO_2, UV-TiO_2)

4.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları

Bu çalışmada, nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ile fonksiyonlaştırılarak yani işlevsellendirilerek karakterize edilmiştir.

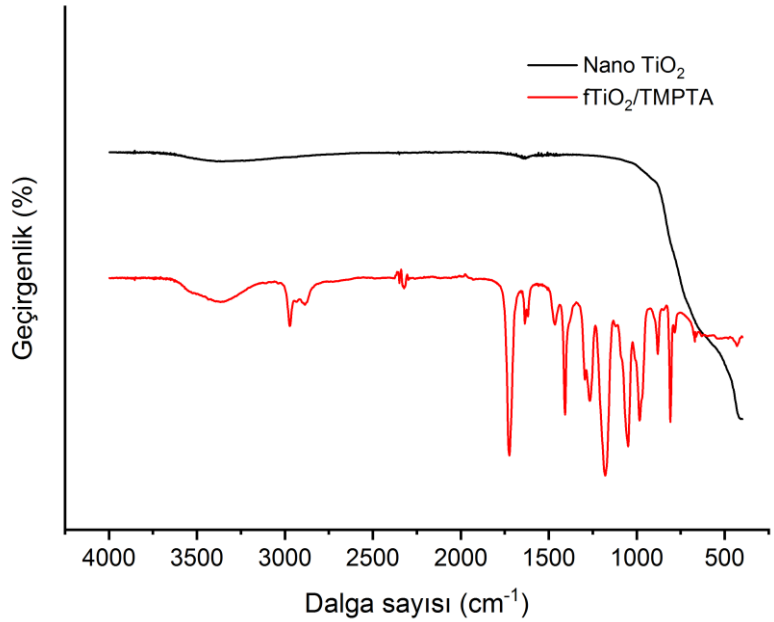
Öncelikle SiO_2 ve TiO_2 tek başına TMPTA ile fonksiyonlaştırılmış, sonrasında TiO_2- SiO_2 tabanlı yeni bir ikili nanokompozit sistem TMPTA ile fonksiyonlaştırılarak UV kürlenmeli sistemde test edilmiştir.

İşlevselleştirme etkisini ve TiO_2 ve SiO_2 nano parçacıklarının TMPTA ile etkileşimini anlamak için sistemler FT-IR aracılığıyla analiz edilmiştir.



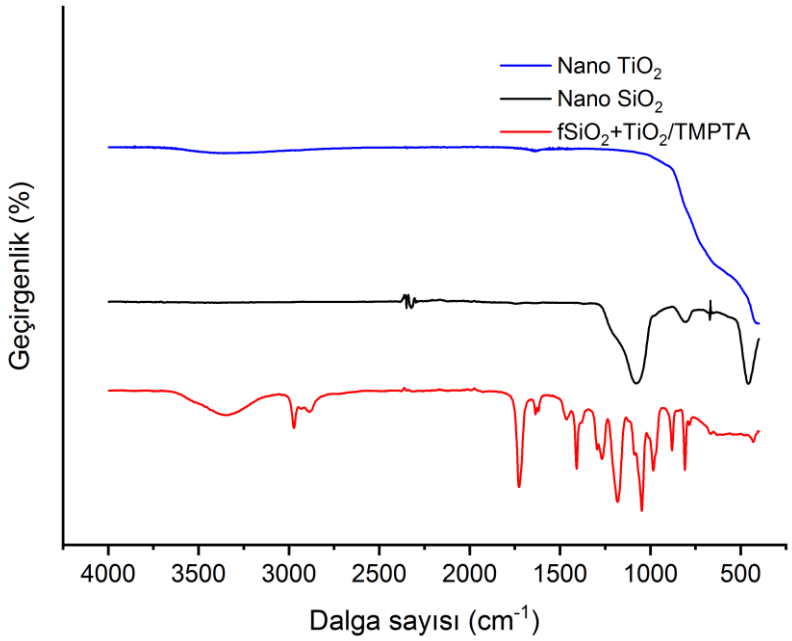
Şekil 4.27: TMPTA ile ön işlem yapılmış nano- SiO_2'nin FT-IR spektrumu.

1020 - 1110 cm^{-1}'deki absorpsiyon zirvesi Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimidir ve 960 cm^{1}'deki pikler sırasıyla Si-OH'nin asimetrik eğilme ve gerilme titreşimine aittir [66]. Özellikle 1722 cm^{-1}'de (C=O germe titreşimi), 983 cm^{-1}'de (=CH_2 grubu) ve 808 cm^{-1}'de (=CH_2 grubu) karakteristik gösteren TMPTA bantlarıdır. 3400 cm^{-1}'deki pik, yüzey O–H, veya adsorbe edilmiş su moleküllerine aittir.1642 cm^{-1}, vinil (C=C) titreşimleriyle örtüşen H–O–H'nin asimetrik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [67].



Şekil 4.28: TMPTA ile ön işlem yapılmış nano-TiO_2 'nin FT-IR spektrumu.

Si-C bağının karakteristik pikleri genellikle 1200 cm^{-1}, 609 cm^{-1}, 722 cm^{-1}, 770 cm^{-1}'de ve795 cm^{-1} de görülür. Ek olarak, 1650 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1}'deki karakteristik pikler O–H bağlarının germe titreşimine aittir [68].



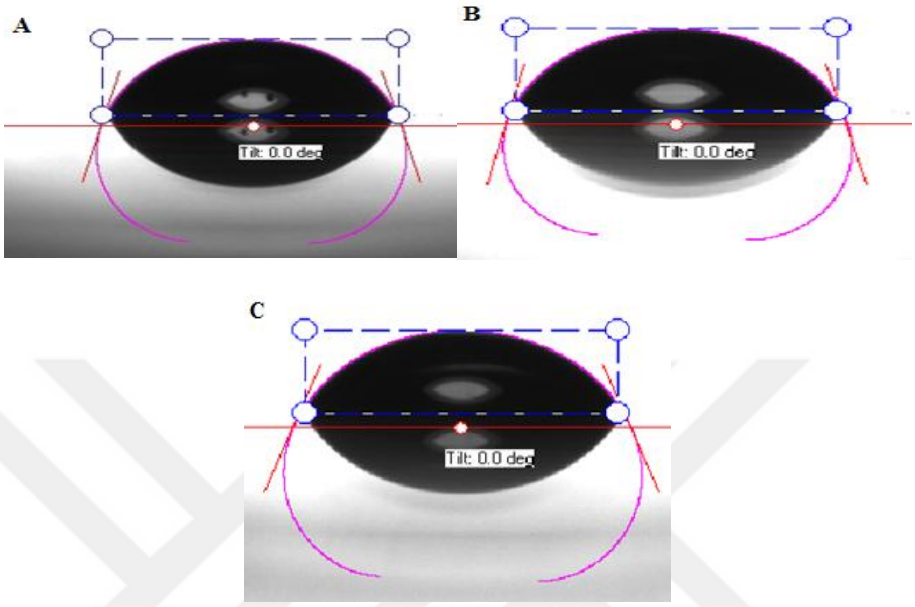
Şekil 4.29: TMPTA ile ön işlem yapılmış nano- SiO_2 ve TiO_2 karışımının FT-IR spektrumu.

TiO_2'nin FT-IR spektrumu, Şekil 4.28'de gösterildiği gibi çeşitli karakteristik pikler göstermiştir. Bu spektrumda, 3454 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı, suyu nem olarak temsil eden O-H'nin gerilmesiyle ve 1631 cm^{-1} bükülme titreşimiyle ilgilidir. 690 cm^{-1}'deki yoğun tepe noktası, TiO_2'nin karakteristik piki olan Ti-O germe bandıdır [69]. 462, 614, 786 ve 1082 cm^{-1} deki titreşim piki, sırasıyla O-Ti-O gerilmesi, Ti-O bükülmesi, TiO_2 asimetrik ve Ti-O-C gerilmesine karşılık gelir [70]. 1722 cm^{-1}'de (C=O germe titreşimi), 983 cm^{-1}'de (=CH_2 grubu) ve 808 cm^{-1}'de (=CH_2 grubu) karakteristik gösteren TMPTA bantlarıdır.

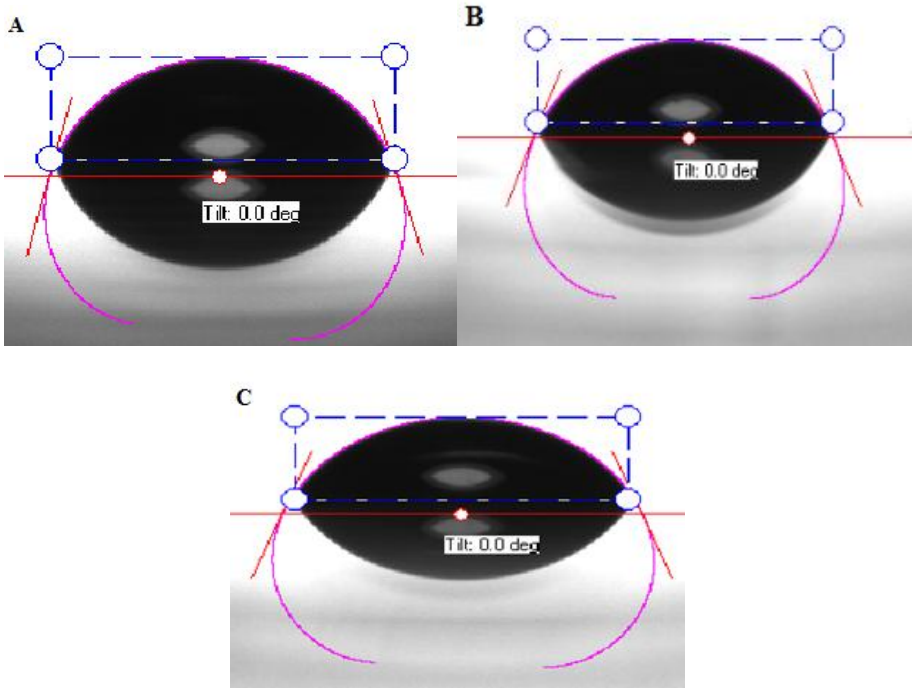
4.3.2. Temas Açısı Analiz Sonuçları

Nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ile fonksiyonlaştırılarak elde edilen ara ürünlerle vernik kaplamaları oluşturulmuştur. Kaplamaların temas açısı, farklı oranlarda formülasyonlarla kaplanmış ahşap paneller üzerinde ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.10 'da verilmiş ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Sonuçlar, nano-SiO_2 ve nano-TiO_2'nin formulasyona dahil edilmesi ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir. Bu bulgu, yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir.

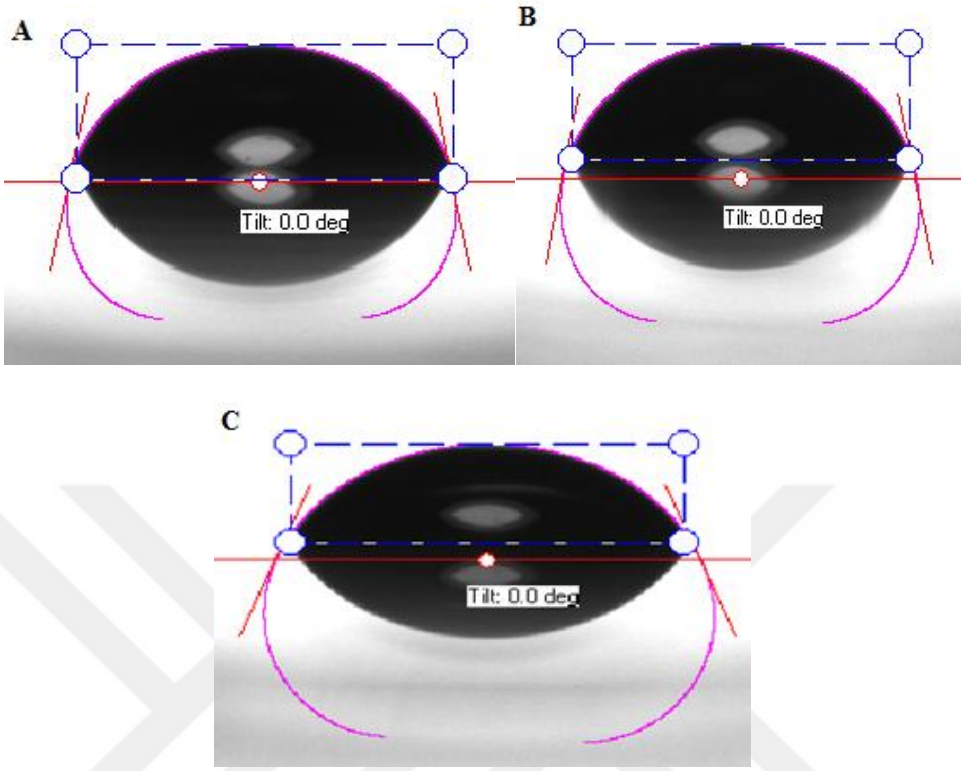
Burada titanyum oksit ve silika yapıları yüzey pürüzlülüğünü artırarak temas açısını arttırmıştır. Temas açısı ölçümlerinden elde edilen verilen Tablo 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.30: $fSiO_2$ /TMPTA-%13 (A), $fSiO_2$ /TMPTA-%26 (B), referans (C).



Şekil 4.31: $fTiO_2$ /TMPTA-%13 (A), $fTiO_2$ /TMPTA-%26 (B), referans (C).



Şekil 4.32: $fTiO_2$ + $fSiO_2$ /TMPTA-%13 (A), $fTiO_2$ + $fSiO_2$ /TMPTA -%26 (B), referans (C).

Tablo 4.10: $fSiO_2$ /TMPTA ve $fTiO_2$ /TMPTA ilaveli UV ile kürlenen filmlerin temas açısı.

	ϕ(derece)	
Numune	**Sol**	**Sağ**
Referans	69,25	68,35
$fSiO_2$ /TMPTA - %13	74,44	74,63
$fSiO_2$ /TMPTA - %26	77,72	77,67
$fTiO_2$ /TMPTA - %13	73,96	73,61
$fTiO_2$ /TMPTA - %26	68,58	69,70
$fTiO_2$+SiO_2/TMPTA-%13	78,65	80,56
$fTiO_2$+SiO_2/TMPTA-%26	79,36	79,85

4.3.3. Fiziksel ve Mekanik Test sonuçları

Öncelikle nano- SiO_2 ve nano TiO_2 tek başına TMPTA ile fonksiyonlaştırılmış, sonrasında TiO_2- SiO_2 tabanlı yeni bir ikili nanokompozit sistem TMPTA ile fonksiyonlaştırılarak UV kürlenmeli sistemde fiziksel ve mekanik testleri gerçekleştirilmiştir.

Önceki sonuçlara dayanarak, nanoparçacık işlevselleştirmenin, işlevsel kaplamalar olarak nanokompozitlerin özellikleri ve performansında önemli bir rol oynadığı görülebilir. İşlevsel ürünler fTiO_2 /TMPTA ve fSiO_2 /TMPTA olarak kodlanmıştır.

Önceki sonuçlara dayanarak, nanoparçacık işlevselleştirmenin, kaplamaların özellikleri ve performansında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Hazırlanan ürünler UV kürlenmeli sistemde test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: TMPTA ile fonksiyonlaştırılmış nano- SiO_2 ve nano TiO_2'nin UV sistemdeki test sonuçları.

ÇALIŞMA ADI	Parlaklık (Gloss, 60°)	Erichsen Çizilme Direnci (Newton)	Sararma Direnci (ΔE)	Yapışma Gücü (Cross-cutt) ASTM Class	Pendulum Sertliği (Persöz)
Referans	97	3 N	0,55	Class 5 B	325
fSiO_2 /TMPTA-%13	95	3 N	0,40	Class 5 B	310
fSiO_2 /TMPTA-%26	94	4 N	0,39	Class 5 B	300
fTiO_2 /TMPTA-%13	92	4 N	0,41	Class 5 B	295
fTiO_2 /TMPTA-%26	91	4 N	0,38	Class 5 B	290
fTiO_2+SiO_2/TMPTA-%13	90	4 N	0,30	Class 5 B	260
fTiO_2+SiO_2/TMPTA-%26	89	4 N	0,25	Class 5 B	260

4.4. NANO-SiO_2'NİN GMA VE VTMS İLE MODİFİKASYONU SONRASI ELDE EDİLEN BULGULAR (UV-GMA/SiO_2, UV-VTMS/TiO_2)

4.4.1.FT-IR Analizi

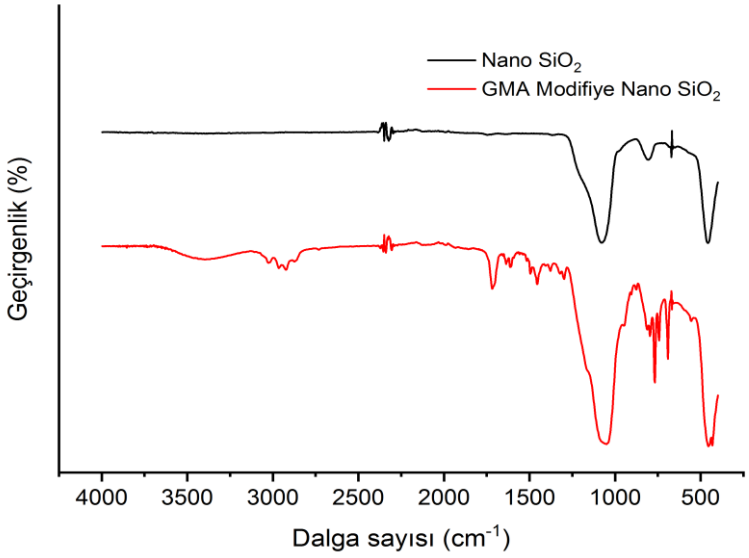
Nano-SiO_2 yüzeyi glisidil metakrilat (GMA) ile modifiye edilerek yapıya çoklu çift bağlar (C=C) eklenmiştir. Nano-SiO_2'nin aşılama modifikasyonu sırasında grupların değişimini karakterize etmek için, modifiye edilmemiş nano-SiO_2 ve GMA-nano-SiO_2, FT-IR ile incelenmiştir.

Sonuçlar Şekil 4.33 ve 4.34'de gösterilmiştir. Tüm nano-SiO_2'ler için, Si–O asimetrikliğine karşılık gelen yaklaşık 799 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} 'deki bantlar gözlemlenmiştir ve simetrik büzülme titreşimi, 1638 cm^{-1}'deki pik O–H'nin eğilme titreşimi ve 3441 cm^{-1}'deki pik Si–O–H ve O–H'nin teleskopik titreşimi gözlemlenmektedir.

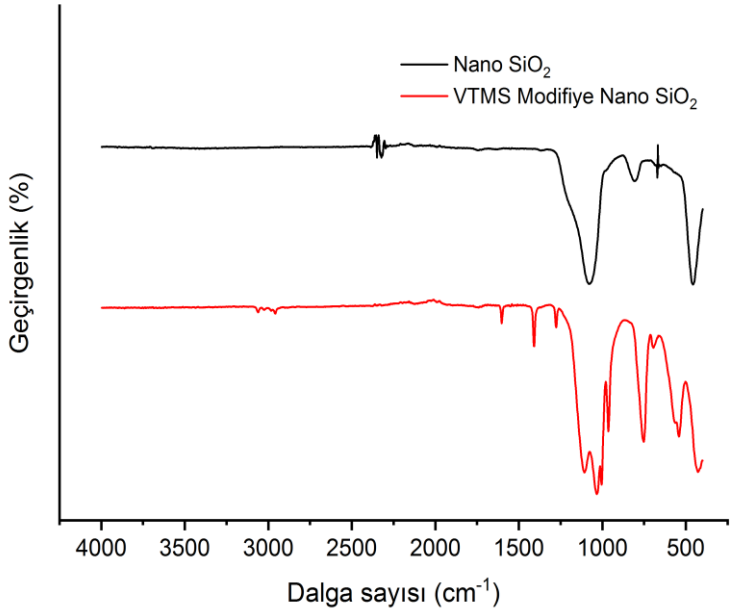
GMA spektrumunda, C–H'nin teleskopik titreşimine karşılık gelen yaklaşık 2930 cm^{-1}'deki bantlar bulunmakta ve C=C'nin büzülme titreşimi yaklaşık 1650 cm^{-1}'de bulunmaktadır.

Nano-SiO_2 ve GMA modifiye SiO_2, karşılaştırıldığında, 1650 cm^{-1} civarında C=O büzülme titreşiminden kaynaklı yeni bir karakteristik pik görülmektedir. Bu pik C=C teleskopik titreşim özelliğini kapsayabilir olduğundan, GMA'nın nano-SiO_2 yüzeyine başarıyla aşılandığı görülmüştür [71].

Ek olarak, 3441 cm^{-1} civarında modifiye edilmiş nano-SiO_2'nin pik yoğunluğu açıkça azalmıştır, bu da SiO_2 yüzeyindeki bazı –OH gruplarının kimyasal reaksiyona katıldığını göstermektedir.



Şekil 4.33: GMA modifiye SiO_2 FT-IR spektrumları.



Şekil 4.34: VTMS modifiye SiO_2 FT-IR spektrumları.

İkinci çalışmada ise nano-SiO_2 yüzeyi viniltrimetoksisilan (VTMS) ile modifiye edilerek nano partiküllerin yüzey kimyası FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir.

FTIR sonuçlarına göre, Karakteristik pik noktaları 1100, 962 ve 803 cm^{-1} sırasıyla (Si–O–Si), (Si–OH) ve (Si–O–Si)'ye karşılık gelmektedir. 3400 cm^{-1}'deki pik, yüzey O–H, ν(O–H) veya nano partikülde adsorbe edilmiş su moleküllerine karşılık gelmektedir. 1642 cm^{-1}'deki pik noktası, vinil (C=C) titreşimleriyle örtüşen H–O–H'nin asimetrik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu arada, simetrik vinil C–H gerilmesi için 2991 cm^{-1}'de ve –$CH=CH_2$ üzerindeki H atomlarının düzlem dışı deformasyon titreşimleri için 547 cm^{-1}'de bulunan diğer iki karakteristik pik noktası, yüzey vinil modifiksyonu için kanıt sağlamaktadır [72].

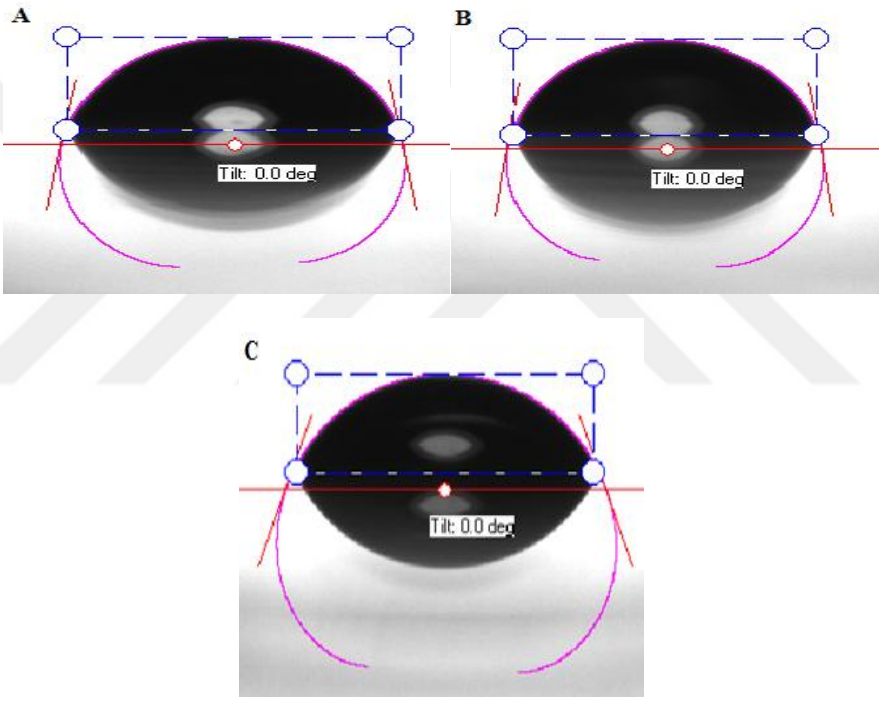
1411 cm^{-1}'deki bant, herhangi bir organik kalıntıya, Si–OR veya Si–R'ye atfedilebilen δ(C–H)'ye atfedilir ve hem modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş silika nanoparçacıklarında görünmektedir. 2900 ve 3100 cm^{-1} arasındaki pikler ν(C–H)'den kaynaklanmaktadır.

Hem modifiye edilmemiş hem de modifiye edilmiş silikalarda O-H titreşimlerinden gözlemlenen pik noktaları, partiküller üzerinde adsorbe edilmiş suyun veya kalan silanol O-H gruplarının varlığını doğrulamaktadır [73]

4.4.2. Temas Açısı Analizi

GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 ile vernik kaplamaları oluşturulmuştur. Kaplamaların temas açısı, farklı oranlarda formülasyonlarla kaplanmış ahşap paneller üzerinde ölçülmüştür ve sonuçlar Tablo 4.12'de verilmiş ve Şekil 4.35 'te gösterilmiştir.

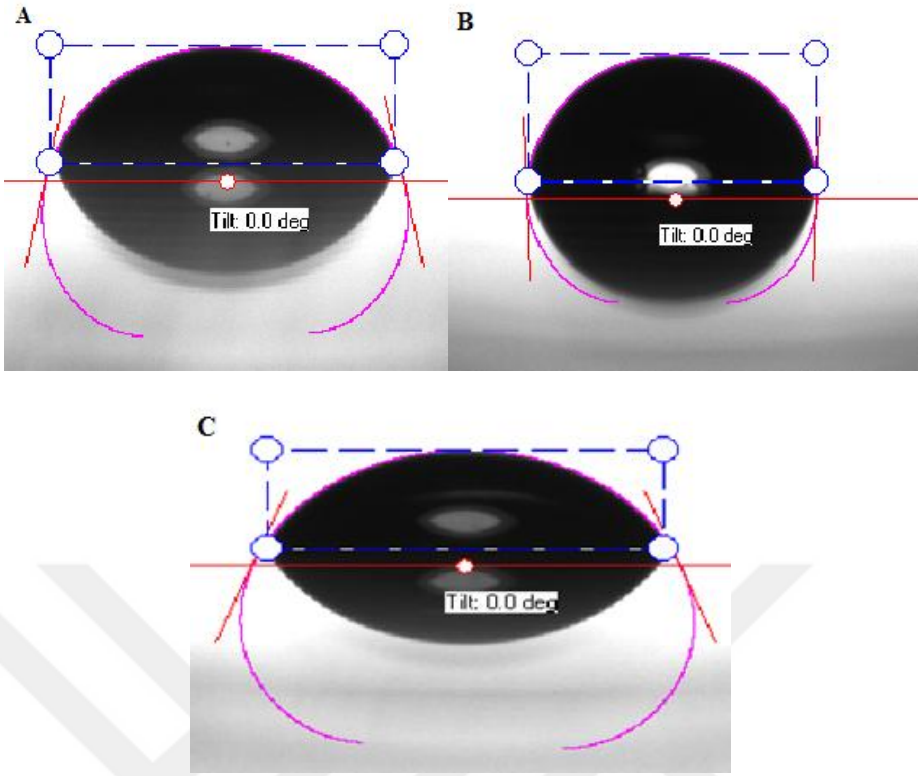
Sonuçlar, GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2'nin formulasyona dahil edilmesi ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir. Bu bulgu, yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir.



Şekil 4.35: mGMA/ SiO_2-%1 (A), mGMA/ SiO_2-%2 (B) ve Referans (C)'nın kapmalardaki temas açısı görüntüsü.

Tablo 4.12: GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 'nin UV sistemdeki temas açısı sonuçları.

	ϕ(derece)	
	Sol	**Sağ**
Referans	69,25	69,96
mGMA/ SiO_2-%1	80,25	80,35
mGMA/ SiO_2-%2	82,44	81,63
mVTMS/ SiO_2-%1	89,72	90,67
mVTMS/ SiO_2-%2	91,55	92,68



Şekil 4.36: mVTMS/ SiO_2-%1 (A), mVTMS/ SiO_2-%2 (B) ve Referans (C)'nın kapmalardaki temas açısı görüntüsü.

4.4.3. Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları

GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 UV kürlenmeli sistemde test edilmiş ve modifiye edilmemiş SiO_2 ile karşılaştırılmalı olarak sonuçlar Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13: GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 'nin UV sistemdeki test sonuçları.

ÇALIŞMA ADI	Parlaklık (Gloss, 60˚)	Erichsen Çizilme Direnci (Newton)	Sararma Direnci (ΔE)	Yapışma Gücü (Cross-cutt) ASTM Class	Pendulum Sertliği (Persöz)
Referans	95	3 N	0,54	Class 5 B	330
mGMA/ SiO_2-%1	92	3 N	0,47	Class 5 B	305
mGMA/ SiO_2-%2	91	4 N	0,45	Class 5 B	300
mVTMS/ SiO_2-%1	89	4 N	0,42	Class 5 B	295
mVTMS/ SiO_2-%2	89	4 N	0,40	Class 5 B	294

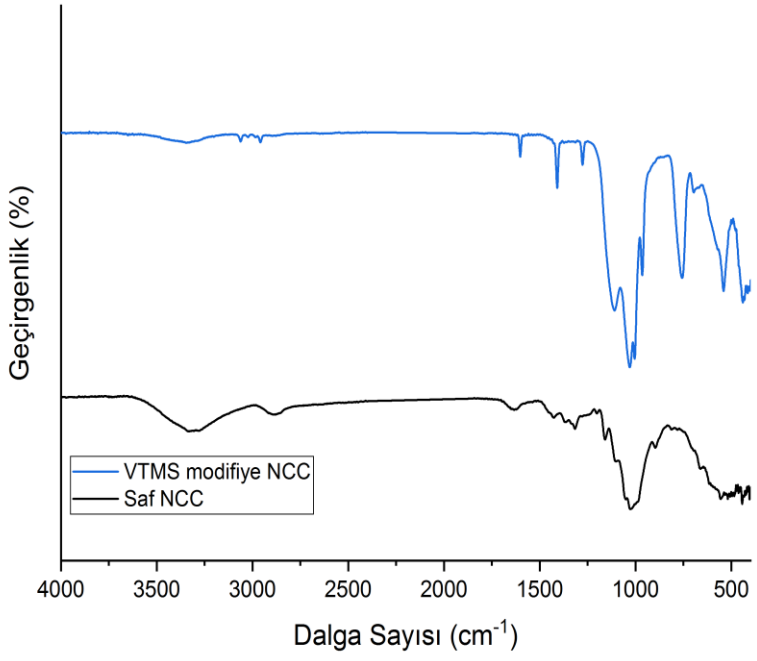
4.5. NANO KRİSTALİN SELÜLOZUN VTMS İLE MODİFİKASYONU SONRASI ELDE EDİLEN BULGULAR (NCC/UV)

4.5.1. FT-IR Analizi

VTMS modifiye NCC FT-IR spektrumuna göre; Silanla modifiye edilmiş NCC'ler için karakteristik alken gerilme bandı 1602 cm^{-1} ve 1409 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu piklerin her ikisi de karbon çifte bağının özellikleridir, dolayısıyla vinil grubunun varlığını doğrulamıştır. 762 cm^{-1}'de ortaya çıkan bir tepe noktası, Si–O–C'nin germe titreşimine bağlanabilir [74].

Ayrıca, 2960 ve 3063 cm^{-1} arasında gözlemlenen bir dizi küçük tepe noktası, vinil gruplarının doymamış alken bağına ve C-H bağı gerilme titreşimlerine atfedilebilir [75, 76].

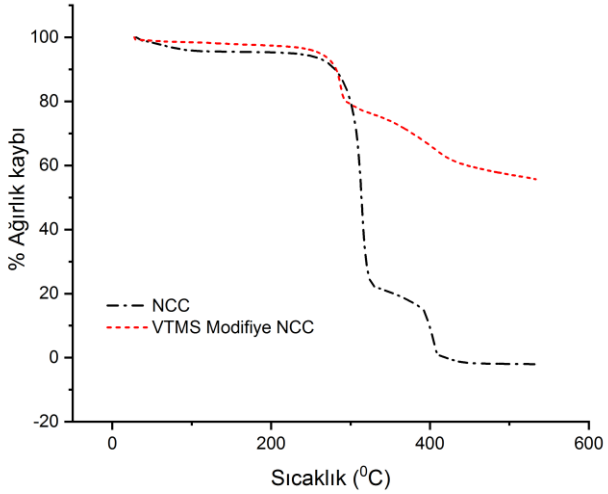
Bir diğer önemlli değişim ise NCC spektrumunda 3300 cm^{-1} bölgesinde –OH gruplarından ötürü izlenen geniş absorpsiyon bandının modifikasyon sonrası şiddetinin çok azalmasıdır. VTMS ünitelerinin NCC yapısına –OH grupları ile reaksiyon sonrası bağlanması nedeniyle bu bölgedeki pik şiddeti önemli bir derecede azalmıştır. Bu belirgin karakteristik bantların varlığı ve sprektrumdaki değişiklikler, vinil siloksanın varlığını ve ana yapıya aşılandığını doğrulamıştır.



Şekil 4.37: VTMS modifiye NCC'nin IR spektrumu.

4.5.2. TGA Analizi

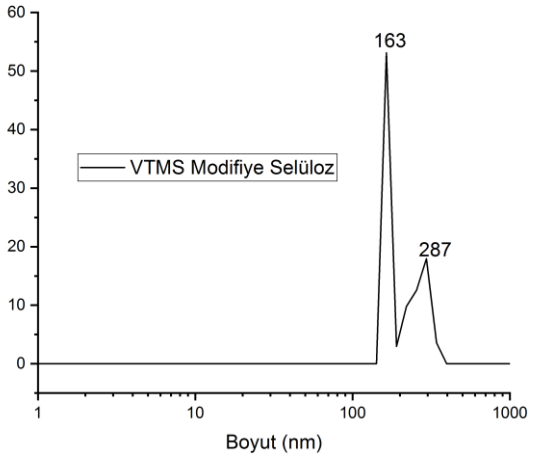
NCC yapısını VTMS ile modifikasyona tabi tutulurken VTMS'nin kendi kendine kondenzasyon reaksiyona girerek amorf yapıda türler de oluşturmasına bağlı olarak, elde edilen üründe amorf bölgelerin de oluştuğu açıkça gözlemlenmiştir.



Şekil 4.38: VTMS modifiye NCC'nin TGA grafiği.

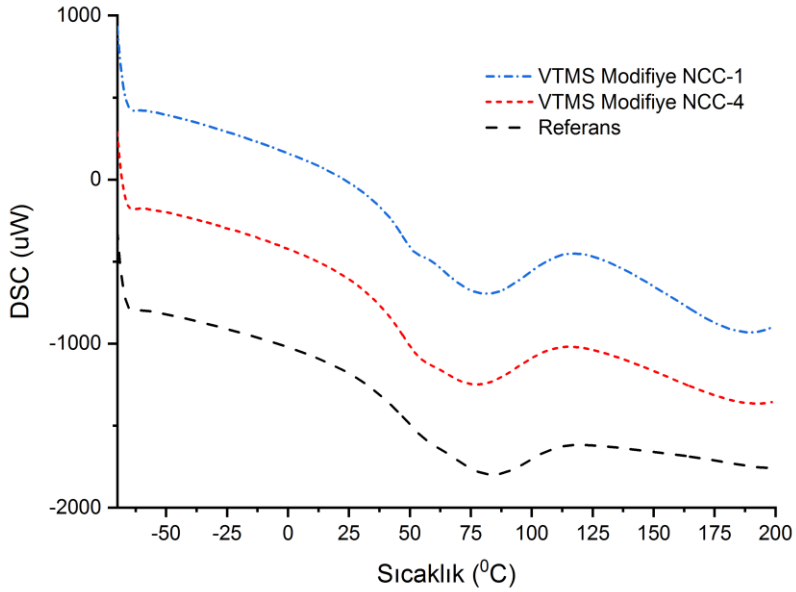
4.5.3. DLS Analizi

Partikül boyutunda kayda değer değişiklik olmamıştır ve DLS ile kanıtlanmıştır.



Şekil 4.39: VTMS modifiye NCC'nin DLS grafiği.

4.5.4. DSC Analizi



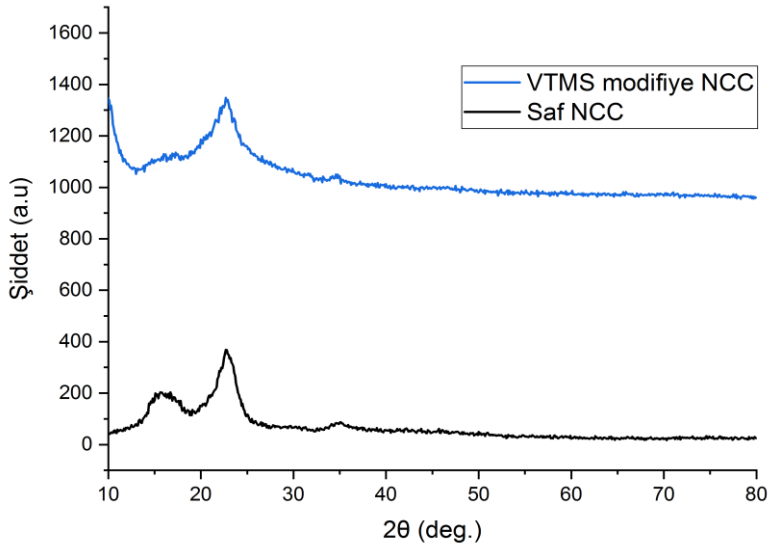
Şekil 4.40: VTMS modifiye NCC DSC spektrumları.

UV formülasyonlarında NCC kullanımının nihai ürünün camsı geçiş sıcaklığı üzerinde herhangi belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

4.5.5. XRD Analizi

Şekil 4.40'ta da görülebileceği gibi saf NCC'nin karakteristik desenleri literatüre uyumlu olarak 2θ= 16,5 ve 22,6 derecede izlenmektedir.

VTMS iile modifikasyon sonrasında NCC yapısının kristal yapısı korunmakla birlikte, VTMS'nin kendi kendine kondenzasyon reaksiyona girerek amorf yapıda türler de oluşturmasına bağlı olarak, elde edilen üründe amorf bölgelerin de oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte oluşan bu amorf türlerin nihai ürüne özellikle su iticilik özellik kazandıracağı düşünülerek, elde edilen ürün herhangi bir ekstra saflaştırma uygulanmadan, UV formülasyonlarında doğrudan kullanılmıştır.



Şekil 4.41: VTMS modifiye NCC XRD analiz görüntüsü.

4.5.6. Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları

VTMS ile modifiye edilmiş NCC içeren formülasyonlara ait kaplamalarda yüzey özelliklerindeki değişimler Tablo 4.14'te verilmiştir.

Modifiye NCC'nin UV formülasyonlarında homojen bir şekilde dağıtılamıyor olması, bu formülasyonlarda DMSO çözücüsünün kullanılması zorunluluğunu doğurmuştur.

Bu durum formülasyonlarda özellikle VOC içeriğinin artışına neden olan bir durum olduğu için dezavantaj yaratmakla birlikte, NCC içeriğinin vernik filmlerine olan etkilerinin incelenmesi kararlaştırılmıştır.

Tablo 4.14'te de görülebileceği gibi toplam şarjda %0,2 oranında NCC içeriğine sahip NCC/UV-1 ve 4 kodlu filmlerin çizilme direnci değerlerinde standart formülasyonlara göre 0,5N'luk bir artış sağlanabilmiştir. Bu durum vernik filmi içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olan NCC yapılarının filmin çizilme direncini arttırıcı bir şekilde etki ettiğini göstermektedir. Bununla birlikte formülasyonlarda NCC içeriğinin %0,5 oranına çıkarıldığı NCC/UV-5 ve 8 kodlu örneklerde çizilme direçlerinde tekrar bir düşüş yaşanmış ve referans vernik ile aynı değer olan 2,5 N değeri bulunmuştur. Bu durum NCC oranının %0,2 üzerine çıkması durumunda film içerisinde homojen bir dağılımın gerçekleşmemesine bağlı olarak, NCC kristallerinin kümeler halinde topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

NCC kristal yapıları arasındaki kuvvetli etkileşimler, miktar artışına bağlı olarak artmakta ve ana film fazı içerisinde homojen bir şekilde dağılmanın önüne geçerek topaklanmalara neden olmaktadır. Bu durum filmlerin sertlik değerleri üzerinde de etkisini göstermiş ve film yüzeyinde homojen bir şekilde dağılım olmadığından sertlikler belirgin bir şekilde (345 Persözden 130 ve 208 Persöze) düşmüştür.

Tablo 4.14: Selüloz çalışması fiziksel ve mekanik test sonuçları.

ÇALIŞMA ADI	Parlaklık (Gloss, 20°)	Erichsen Çizilme Direnci (Newton)	Yapışma Gücü (Cross-cutt) ASTM Class	Pendulum Sertliği (Persöz)
Referans	93	2,5 N	Class 5 B	345
NCC/UV-1	68	3 N	Class 4 B	248
NCC/UV-4	85	3 N	Class 5 B	310
NCC/UV-5	60	2,5 N	Class 3 B	130
NCC/UV-8	59	2,5 N	Class 4 B	208

NCC katkısının hem DMSO çözücüsü kullanılarak formülasyonlara eklenmesi hem de yaşanan olası homojenite sorunları nedeniyle tüm filmlerin parlaklık değerleri standart formülasyona göre düşük çıkmış ve 60-85 aralığında belirlenmiştir.

Benzer bir etki yapışma kuvvetinde de gözlemlenmiş ve NCC/UV-4 kodlu örnek dışında diğer tüm örneklerin yapışma gücü 5B sınıfından daha düşük değerler olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, UV ile kürlenebilen epoksi akrilat esaslı vernik sistemlerinde VTMS modifiye NCC kullanımının endsütriyel ölçekte dezavantaj yaratacağı aşikardır. Bununla birlikte NCC/UV-4 formülasyonun standarda göre oldukça benzer özellikler göstermesinin yanında, çizilme direncinde sergilediği daha yüksek performans, NCC yapısının farklı yapılar ile modifikasyonu sonucunda (ör: glisidil metakrilat, epoksi monomerleri ile modifiaksyon ve ardından vinil modifikasyonu vb) özellikle monomer formülasyonunda daha homojen bir şekilde dağıtılabilmesi ile tüm mekanik özelliklerde belirgin artışlara neden olabileceğini işaret etmektedir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, son yıllarda kullanım oranı artan teknoloji olan UV kürlenmeli sistemde kaplamalardaki mekanik dayanımının arttırılması hedeflenmiştir. Bu kaplama tekniği, yüksek üretim hızı, yüksek kaliteli yüzey özellikleri, zaman ve maliyet tasarrufu gibi avantajlar ve üstün özellikleri nedeniyle birçok alanda geniş çalışma imkanı bulmuştur.

UV kürlenebilir reçine formülasyonunda oligomer, monomer, fotobaşlatıcı ve diğer katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bu girdilerden en yüksek hacme sahip olan oligomer epoksi akrilat oligomeridir. Bu kapsamda, epoksi akrilat oligomerin sentezlenmesi, modifiye edilmesi, siloksan ve inorganik yapıların modifiye edilmesi, nanokristalin selülozun modifiye edilmesi, karakterizasyonu ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamı elde edilen ürüne göre başlıca 8 gruba ayrılmış ve ürünler için yapısal karakterizasyonlar FT-IR (bazı gruplar için de ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin havadaki ısıl kararlılıkları TGA ve DSC teknikleri ile incelenmiştir. İnorganik yapılar XRD, SEM ve DLS ile incelenmiştir.

Son olarak da elde edilen ürünlerden hazırlanan filmlere bazı testler (parlaklık, sertlik, yapışma, sararma direnci, kimyasallara dayanım, çizilme direnci, temas açısı,) uygulanarak özellikleri incelenmiştir.

Ahşap kaplamalarda mekanik direncinin arttırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. UV ışınlarıyla kürlenebilen kaplamalar diğer kaplama sistemlerine göre daha avantajlı olmasına rağmen mekanik direnç ile ilgili eksiklikler olabilmektedir.

Bu kapsamda son yıllardaki yapılan çalışmalar incelendiğinde silikon içeren katkılar, nano malzemeler, talk gibi dolgu malzemeleri çokça kullanıldığı görülmektedir. Bu kapsamda iki epoksi fonksiyonlu bir siloksan olup akrilik asit ile modifiye edilen yapının kullanılması ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesine literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmada hedeflenen özellikleri elde edebilmek için farklı zincir uzunluklarında diepoksi siloksan bileşikleri seçilmiştir.

Ayrıca siloksan yapıların dışında nano yapıların kaplamalardaki performansı incelemek amacıyla nano-SiO_2, nano-TiO_2, nano kristalin selüloz gibi yapıların yüzeyleri modifiye edilerek, ticari ürünler ile karşılaştırmak amacıyla UV ile kürlenebilen ürünlerde kullanılmıştır.

Bu yapıların modifikasyon işlemleri üçüncü bölümde de bahsedildiği gibi farklı yöntemler ile literatürden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın özgün yönü, literatürde daha önce kullanılmayan farklı zincir uzunluklarına sahip diepoksi siloksan bileşiğini akrilik asit ile modifiye ederek elde edilen ara ürünleri formülasyonlarda kullanılması ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesidir.

İkinci olarak deneysel bölümde de bahsedildiği gibi çalışmalar literatürden yararlanılarak özgün modifikasyon yöntemleri ile yapılmıştır.

Son olarak; UV ışınları ile kürlenebilen kaplamalar ile ilgili literatürde bu kadar çeşitli malzeme kullanılarak karşılaştırılmalı olarak test, analiz ve karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmanın, farklı yapıdaki mateyallerin yüzey örtü özelliklerine etkilerinin incelenmesi için yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

5.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER

Bu çalışmada ilk olarak epoksi akrilat (EA) sentezi gerçekleştirilmiştir. Epoksi akrilat UV külenmeli sistemlerde yüksek oranda kullanılan oligomer türüdür. Oligomer sentezi için literatürde de bilinen yöntemlerden yararlanılmasının [30] yanı sıra özgün ve kademeli proses ile sentez gerçekleştirilmiştir. Literatürde sabit sıcaklıkta yapılan EA reaksiyonu, tez çalışmasında kademeli sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinin yanı sıra besleme şeklinde farklı yöntemler uygulanarak optimum yöntem belirlenmiştir.

İkinci olarak epoksi akrilat yapısına benzer yapı elde etmek ve silikon yapıların yüzey örtü özellikleri üzerinde olumlu etkilerinin olduğunu ortaya koymak için fonksiyonel grubu epoksi olan siloksan yapılar seçilmiştir. Bu kapsamda siloksan yapılardan dipoksi siloksan (DES) bileşiği akrilik asit ile modifiye edilmiştir. Bu aşamada siloksan zincir uzunluğunun da etkinliğini kanıtlamak amacıyla farklı molekül ağırlıklarına ve farklı siloksan zincir uzunluklarına sahip diepoksi siloksan yapılar akrilik asit ile modifiye edilmiştir.

Sonraki çalışmada, mekanik direnci yüksek ve özellikle kaplamalarda çizilme direnci, aşınma direnci gibi özellikler üzerinde doğrudan etkili olan bir bileşik olan POSS (Polihedral Oligomerik Silseskioksan) UV kürlenmeli kaplama formülasyonlarında katkı olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci fazında ise; ilk olarak nano malzemelerin kaplamalardaki yüzey özelliklerine etkileri incelenmiştir. Son yıllarda nano malzemeler ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada da termal direnç, çizilme direnci, sararma direnci gibi özelliklere olumlu yönde etkileri olan nano boyuttaki TiO_2 ve SiO_2'nin TMPTA ile ön işlem yapılarak ve TMPTA ile ön işlem yapılmadan oluşturulan formüllerin film özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada literatürdeki çalışmalar modifiye edilerek özgün yöntem oluşturulmak amaçlanmıştır.

Diğer bir çalışmada, nano boyuttaki SiO_2, GMA (Glisidilmetakrilat) ve VTMS (Trimetoksivinilsilane) ile ayrı ayrı modifiye edilerek kaplamalardaki testleri gerçekleştirilmiştir. Metakrilik grupların UV kürlenmeli sistemde çapraz bağ yoğunluğuna etkisi ve glisidil gruplarından gelen sertlik etkisi, modifikasyonda GMA monomerinin kullanılmasının başlıca sebepleri olmuştur. VTMS ise vinil gruplarının reaktivitesinin yüksek olması ve metoksi gruplarının hidroliznerek monomerik yapının siloksan yapıya dönüştürülmesinde etkili olmasından dolayı tercih edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada literatürdeki çalışmalar[62] modifiye edilerek özgün yöntem oluşturulmuştur.

Son aşamada ise nano kristalin selülozun (NCC) VTMS ile modifiye işlemi gerçekleştirilmiştir. Formülasyonlarda ağırlıkça %0,2 ve 0,5 VTMS modifiye NCC kullanılarak, katkı maddesi miktarının UV ile kürlenen kaplamalarda yüzey özelliklerine olan etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın amacı, siloksan yapıların, nano-silisyum oksit, nano-titanyum oksit ve nano kristalin-selülozun UV ışınlarıyla kürlenebilen kaplamalardaki yüzey örtü özelliklerine etkilerinin incelenmesidir.

Konvansiyonel kaplama sistemlerinin getirdiği dezavantajları ortadan kaldırabilecek ya da azaltabilecek sistemlerden UV (mor ötesi) kürlenmeli sistem seçilmiştir. UV kürlenmeli sistemlerin avantajları fazla olmasına rağmen yüzey özelliklerinde hala problemler olabilmektedir. Tez çalışmasında bu problemlere yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmalarda öncelikli olarak, UV ışınları ile sertleşen ürünlerde en çok kullanılan oligomer türü olan EA sentezi yapılmıştır. Bu sentez literatürde sıklıkla yer almasına rağmen bu çalışmada proses farklılığı sağlayarak özgün bir sentez sağlanmıştır. Epoksi akrilat sentezi için optimum koşullar aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

- Sıcaklık 80-100 ^{0}C arasındadır,
- Asit değeri 3 mgKOH/g'dan düşük olmalıdır,
- Asit damlatma süresi 20-30 dk,
- Eq Oranı (Akrilik Asit: Epoksi Reçine) 1,02:1.

EA sentezinde reaksiyon takibi FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiş ve spektrumda 910 cm^{-1} civarındaki epoksi halkasının yok olması ve 1630 cm^{-1} civarında yer alan vinil grubunun ortaya çıkması izlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda ticari olarak satılan EA oligomerlerinin yerine kullanılabilecek bir ürün elde edilmiştir. Ayrıca EA sentezinde vizkozite ve molekül ağırlıkları reaksiyon süresince takip edilerek istenilen molekül ağırlığında ve viskozitede ürün elde edilebilmiştir. Elde edilen EA oligomeri referans ürünlerde kullanılmıştır.

İkinci olarak silikon yapıların yüzey örtü özellikleri üzerinde olumlu etkilerinin olduğunu ortaya koymak için fonksiyonel grubu epoksi olan siloksan yapılar seçilmiştir. Bu kapsamda siloksan yapılardan üç farklı molekül ağırlığında dipoksi siloksan (DES) bileşiği akrilik asit ile modifiye edilmiştir.

100 ± 2 ^{0}C'de, katalizör olarak varlığında, 370, 1730, 3300 Da olmak üzere üç farklı molekül ağırlığına sahip DES bileşikleri AA ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonucunda elde edilen ürünler DESA1, DESA2 ve DESA3 olarak adlandırılmıştır. Reaksiyon takibi FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon reaksiyonları süresince alınan spektrumlarda oksiran halkasının karakteristik -C-O deformasyon bandı olan 915 cm^{-1}'deki pikin kaybolması ve AA'nın ana yapıya bağlanması sonucu gözlemlenmeye başlayan ve sırasıyla C=C ve C=O gruplarına ait karakteristik 1606 ve 1723 cm^{-1}'de iki yeni pikin takibi yapılmıştır.

DES ara maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumlarında karakteristik grup oksiran halkası için, üç spesifik pikin; 2.60, 2.80 ve 3.10 ppm takibi gerçekleştirilmiştir. AA modifikasyon reaksiyonundan sonra, DESA1 ve DESA2 durumunda, epoksi halkasının karakteristik pikleri kaybolmuş ve vinil grubuna ait protonlara karşılık gelen 5.86, 6.15 ve 6.45 merkezli üç yeni pik, görülmüştür. Ayrıca, 12 ppm bölgesinde, serbest karboksil protonuna karşılık gelmesi gereken hiçbir pik gözlemlenmemiştir, bu da AA'nın DES ara ürünlerinin epoksi grubuyla başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğini doğrulamıştır. Bu durum ^{13}C-NMR çalışmaları ile de doğrulanmıştır. DESA-3 ara maddesi durumunda, epoksi grubunun tüm spesifik zirvelerinin kaybolmadığı; sadece yoğunlukları önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, DES-3 yapısındaki tüm epoksi halkaların AA ile reaksiyona girmediğini göstermiş ve DES-3 ara maddesinin moleküler ağırlığının diğer ara maddelerden oldukça yüksek olduğu için, modifikasyon reaksiyonun sterik engeller sonucunda tamamlanmadığı sonucuna varılmıştır.

Hem FT-IR hem de NMR analizlerinde gözlemlenen tüm bu değişiklikler, DES-1 ve DES-2 ara ürünlerinin epoksi halkasının AA ile başarılı ve tam olarak reaksiyona girdiğini doğrulamış, DESA-3 için modifikasyon reaksiyonu başarılı olmakla birlikte tamamen tamamlanamadığını göstermiştir.

DESA ara maddelerinin UV formülasyonunun termal özelliklerini daha iyi belirlemek için TGA analizi gerçekleştirilmiştir. TGA grafiklerine göre, EA ile hazırlanan standart formülasyonun çok iyi bir termal-oksidatif stabilite sağladığı görülmüştür. Bu reçine için ilk %5 ağırlık kaybı 225 °C'de gerçekleşmiş ve reçine tek aşamalı bir termal bozunma davranışı göstermiştir. DESA-1-UV, DESA-2-UV ve DESA-3-UV formülasyonları için, ilk %5 bozunma sıcaklıkları sırasıyla 217 °C, 224 °C ve 244 °C olmuştur ve standart formülasyona benzer tek aşamalı bir bozunma davranışı göstermiştir.

Her numune için ilk %5 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıklara göre, DESA1 için termal bozunmanın standart formülasyona göre biraz daha düşük bir sıcaklıkta başladığı, DESA2'nin ise standart formülasyona göre benzer bozunum olduğu DESA3'ün ise daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu görülmüştür.

Molekül ağırlıklarının DESA3> DESA2> DESA1 olduğu göz önüne alındığında, düşük moleküler ağırlıklı oligomerler için mevcut Si-O yapılarının bağ ayrışma enerjisinin tüm ağın termal stabilitesini arttırmaya yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, moleküler ağırlıktaki artış nedeniyle, termal stabiliteyi etkileyen Si-O bağlarının miktarı artmıştır. Başka bir deyişle, Si-O oligomerinin moleküler ağırlığı ne kadar yüksek olursa, termal stabilite de o kadar yüksek olduğu görülmüştür. Formülasyonda kullanılan DESA miktarı arttıkça termal stabilitede hafif bir artış gözlenmiştir. DESA'nın termal özellikler açısından en dikkat çekici etkisi, termal bozunma nedeniyle oluşan kalıntı bakiyesinin (char) artmasıdır. DESA miktarı arttıkça char miktarı da artmıştır. Kısaca, TGA sonuçlarına göre UV formülasyonlarında belirli bir miktar DESA kullanılmasının termal özelliklerde önemli bir farklılığa neden olmadığı, tek önemli değişikliğin bakiye verimindeki artış olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaplamaların temas açısı sonuçlarında, artan zincir uzunluğu ve DESA ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir. Bu bulgu, Si-O-Si sübstitüe zincirlerinin varlığının yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla DESA ilavesi ile su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir. DESA1 ürününün DSC grafiğine göre, Tg değerleri DESA1-%5<DESA1-%7,5<DESA1-%10'da<Referans olarak sıralanmıştır. Dolayısıyla artan DESA miktarı ile birlikte camsı geçiş sıcaklıkları arttığı görülmüştür.

DESA ara ürünlerinin FT-IR ve NMR ile kimyasal yapı analizine ek olarak, moleküler ağırlıkların AA modifikasyonu ile nasıl değiştiğini belirlemek için GPC testleri de yapılmıştır. DES1-3 ara ürünlerinin moleküler ağırlıkları (Mw) sırasıyla 370, 1650 ve 3300 Da'dır. AA ile reaksiyon sonucu elde edilen DESA1-3 ara ürünlerinin moleküler ağırlıkları sırasıyla 630, 2900 ve 5850 Da olarak bulunmuştur. Bu bulgu, DES ve AA arasında başarılı bir modifikasyon reaksiyonunu doğrularken polimerizasyon reaksiyonu olmadığını göstermiştir; böylece moleküler ağırlık çok fazla artmamıştır. EA sentezi sonrası molekül ağırlığı (Mw) 954 Da, sayıca molekül ağırlığı (Mn) 885 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 1,07 çıkmıştır. DESA1 GPC grafiğine göre; molekül ağırlığı (Mw) 630 Da, sayıca molekül ağırlığı (Mn) 531 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 1,18 çıkmıştır.

DESA2 GPC grafiğine göre; molekül ağırlığı (Mw) 2900 Da, sayıca molekül ağırlığı (Mn) 1200 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 2,41 çkmıştır. DESA3 GPC grafiğine göre; molekül ağırlığı (Mw) 5850 Da, sayıca molekül ağırlığı (Mn) 1716 Da çıkmıştır. Polidispersite indeksi (Mw/Mn) 3,41 çıkmıştır. Burada zincir uzunluğu arttıkça polidispersite indeksinin artmıştır.

Dolayısıyla PDI değeri arttıkça GPC grafiğindeki molekül ağırlığı piki yaygınlaşmakla birlikte zincir uzunlukları tek düzelikten uzaklaşmıştır. DESA'ların vernik formulasyonlarında farklı oranlarda kullanımı ile ilgili fiziksel ve mekanik test sonuçlarına göre; EA ile oluşturulan referans ürünün viskozitesi en yüksek değer olduğu görülmüştür. DESA'nın farklı yüzdelerdeki formüllerinde ise viskoziteler yaklaşık olarak aynı değerlerde ve referanstan daha düşük değerler elde edilmiştir. EA'lı filmlerde parlaklık 97 gloss iken UV1 formülasyonlarında 92-95 gloss aralığında olduğu tespit edilmiştir. UV2 formülasyonlarında 89-91 gloss, UV3 formulasyonlarında 82-85 gloss ölçülmüştür. Yüzde kullanım oranı arttıkça kendi arasında parlaklık değerlerleri düşüş göstermiştir. Bunun kanıtı olarak, silikon içeriği ve yüzdesel miktar arttığında yüzeyden yansıyan ışığın azalması ve parlaklığın düşmesi olarak söylenebilir. Kaplamalarda parlaklık çok çok yüksek olması istenirse yüksek molekül ağırlıklı DESA kullanmak sakıncalı olacaktır. Erichsen çizilme testinde referans, UV1-%5, UV1-%7,5, UV1-%10, UV2-%5 filmleri 3N çıkarken, UV2-%7,5, UV2-%10, UV3-%5, UV3-%7,5, UV3-%10 filmleri 4N çıkmıştır. Dolayısıyla belli bir miktar ve zincir uzunluğu artmasına bağlı olarak çizilme direncinin 1N kadar yükseldiği tespit edilmiştir. Sararma dirençleri için Q-sun testi sonrası, Referans ile karşılaştırmalı olarak ΔE değeri, zincir uzunluğu ve Ma arttıkça azalma göstermiştir. Dış hava koşullarına karşı dayanıklılığı düşük olan kaplama reçineleri için, siloksan bazlı grupların eklenmesi kaplamanın hava koşullarına dayanıklılığını arttırmıştır.

Bu çalışmada, DESA ara ürünlerinin eklenmesiyle sararma direncinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça bu etki daha belirgin hale gelmiştir. Yapışma testlerinde herhangi bir problem görülmeyip ASTM standardına göre en iyi derecede (Class 5B) sonuçlar elde edilmiştir. Pendulum sertliğinde referans ürün filmi 320 persöz çıkmasıyla birlikte DESA yüzdesi ve molekül ağırlığı arttıkça sertliğin 275 persöze kadar düştüğü tespit edimiştir. Siloksan yapıların doğası gereği filmlere esneklik getirdiği görülmektedir. Bunların dışında DESA ürünleri kaplama formülasyonlarında tek başlarına kullanılarak ve kendi arasında da fiziksel ve mekanik testleri karşılaştırılmıştır. DESA1'in parlaklığı 78 gloss, DESA2'nin 43, DESA3'ün 18 gloss çıkmıştır. Zincir uzunluğu ve Ma artmasına parallel parlaklık düşmüştür.

Çizilme dirençlerinde ve yapışma mukavemetlerinde değişkenlik görülmezken, sararma direnci test sonuçlarına göre ΔE değeri DESA1'de 0,55, DESA2'de 0,45 ve DESA3'te 0,41 olarak ölçülmüştür. Pendulum sertliklerinde de DESA1 için 98 persöz, DESA2 için 85 persöz, DESA3 için 65 persöz ölçülmüştür. Dolayısıyla tek başlarına kullanıldıklarında da zincir uzunluğu ve Ma artmasıyla birlikte esneklik elde edildiliği görülmüştür. Tüm bu değişimlerin DESA tipi oligomerlerin siloksan omurgasının esnek ve yumuşak yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer olarak, bu esnek yapılar ile birlikte çizilme ve aşınma dirençlerine de olumlu etkiler gözlemlenmiştir. Kürlenmiş filmlerin kimyasal direnç testine göre; kaplama yüzeyi, çamaşır suyu dışındaki tüm malzemelere karşı iyi direnç göstermiştir. Sonuçlar, DESA ilavesinin kaplama performansını olumlu yönde etkilediğini, dolayısıyla DESA oranı ve zincir uzunluğu arttıkça kimyasal direncin arttığını göstermiştir.

EA, EA film, M-POSS ve %10 kütle M-POSS takviyeli EA filmin FT-IR spektrumlarına göre; Kürlenmemiş EA ve M-POSS, 1635 cm^{-1}'de karbon-karbon çift bağlarının gerilme titreşim bandı ve 810 cm^{-1}' de karbon-karbon çift bağlarına bağlı karbon hidrojen bağlarının absorpsiyon pikleri ile karakterize edilmiştir. Ağırlıkça %10 M-POSS içeren UV ile kürlenmiş EA/POSS filmin FT-IR spektrumlarından görülebileceği gibi, 1635 cm^{-1} ve 810 cm^{-1}'deki karbon-karbon çift bağlarının her ikisi de neredeyse yok olmuştur. Ayrıca, M-POSS'un Si-O-Si gerilme titreşim bağı 1120 cm^{-1}'de gösterilmiştir. Ağırlıkça %10 M-POSS içeren numune için, 1120 cm^{-1} 'deki bant yoğunluğu M-POSS'un dahil edilmesiyle artmıştır.

Bu sonuçlar, M-POSS nano kafeslerinin hibrit materyallere kimyasal olarak dahil edildiğini ve M-POSS ile EA arasında çapraz bağlantılı ağ oluşturduğunu göstermiştir. Kaplamaların temas açısı, referans için 64,25-65,35 arası, UVPOSS-%5 için 70,44-71,63, UVPOSS %10 için 80,96-81,61 ölçülmüştür. Sonuçlar, artan POSS oranı ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir. Bu bulgu, Si-O-Si sübstitüe zincirlerinin varlığının yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla POSS ilavesi ile su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir. POSS ara ürünlerinin fiziksel ve mekanik testler sonuçlarına göre; tüm kaplama bileşimlerinin %100 yapışmaya ulaştığını göstermiştir. UV formülasyonlarında POSS bileşiği yüksek oranlarda kullanılması durumunda parlaklık değerinde önemli düşüşler gözlemlenmiştir. Çizilme testi sonuçlarına göre POSS kullanımının bu özellik üzerinde çok az etkisi olduğu belirlenmiştir. Siloksan yapısı, kaplamaların mekanik direncini etkilemiş ve zincir boyu arttıkça siloksan yapı kullanımının olumlu etkisi artmıştır.

Bu tür kaplamalarda çizilme direncini geliştirmek çok önemli olduğu için, sonuçlar POSS tipi ara ürünlerin UV ile kürlenebilen sistemlerde çizilme direncini artıran bir bileşen olarak kullanılmaya uygun olduğunu göstermiştir. Sertlik durumunda ise yalnızca EA reçinesi içeren UV ile kürlenebilen standart formülasyonların sertliğinin, POSS eklenmiş olanlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Literatürde, dış hava koşullarına karşı dayanıklılığı düşük olan kaplama reçineleri için, siloksan bazlı grupların eklenmesinin hemen hemen her zaman kaplamanın hava koşullarına dayanıklılığını arttırdığı sıklıkla belirtilmektedir.

Bu çalışmada da, POSS ara ürünlerinin eklenmesiyle sararma direncinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca zincir uzunluğu arttıkça bu etki daha belirgin hale gelmiştir.

Nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ile fonksiyonlaştırılması yani işlevsellendirilmesi çalışmasında FT-IR spektrumlarına göre olumlu sonuçlandığı tespit edilmiştir. Akrilat monorlerdeki çift bağların Nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 yapılarına bağlandığı görülmüştür. 1630 cm^{-1} civarında yer alan vinil grubunun görülmesi bunu kanıtlamaktadır. Kaplamaların temas açısı test sonuçlarına göre, nano-SiO_2 ve nano-TiO_2'nin formulasyona dahil edilmesi ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığını göstermiştir. Bu bulgu, yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla su iticilik özelliğinin arttığını göstermiştir. Referans parlaklık 97 gloss iken fSiO_2 /TMPTA filmlerinde 94-95 gloss, fTiO_2 /TMPTA filmlerinde 91-92 gloss, fTiO_2+SiO_2/TMPTA filmleride 89-90 arasında ölçülmüştür. Nano-SiO_2 ve nano-TiO_2'nin kullanım yüzdeleri arttığında çok az da olsa parlaklık düşmektedir. Bu düşüşler göz ardı edilebilecek düşüşlerdir ve kaplama açısından problem olmayacaktır.

Çizilme testinde EA'lı filmlere göre işlevselleştirilmiş nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 içere filmlerde 1 N arttığı tespit edilmiştir. Sararma direnci testinde EA'lı filmlere göre işlevselleştirilmiş nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 içeren filmlerde ΔE'nin azaldığı tespit edilmiştir. Burada nano-SiO_2 ve nano-TiO_2 katkıları fotokatalitik bozunma etkilerini geciktirme ve veya engelleme rolünü üstelendiği düşünülmektedir.

Bir diğer modifikasyon sürecinde nano-SiO_2 yüzeyi GMA ile modifiye edilerek yapıya çoklu çift bağlar (C=C) eklenmiştir. FT-IR analizleri ile GMA'nın nano-SiO_2 yüzeyine başarıyla aşılandığı belirlenmiştir. İkinci çalışmada ise nano-SiO_2 yüzeyi VTMS ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon çalışması da FT-IR analizleri ile teyit edilmiştir.

GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2'nin vernik formulasyonlarına dahil edilmesi ile temas açısı değerlerinin standart formülasyona göre arttığı belirlenmiştir. Bu bulgu, yüzeyin hidrofobikliğini arttırdığını, dolayısıyla su iticilik özelliğinin arttığını göstermektedir. GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 ve modifiye edilmemiş SiO_2 'nin fiziksel ve mekanik test sonuçlarına göre; Referans'ın parlaklığı 95 gloss, mGMA/ SiO_2-%1'in 91-92 gloss, mVTMS/ SiO_2-%1'in 89 gloss civarında olduğu görülmüştür. Parlaklıklarda çok önemli bir farklılık olmamakla birlikte yüzde kullanım oranı arttıkça az da olsa düşüş göstermiştir. Çizilme testlerinde ise Referans ve mGMA/ SiO_2-%1 'de 3 N; mGMA/ SiO_2-%2, mVTMS/ SiO_2-%1, mVTMS/ SiO_2-%2 sonuçlarının 4 N olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar GMA modifiye SiO_2 ve VTMS modifiye SiO_2 katkılarının, UV kürlemeli vernik sistemlerinde çizilme direnci arttırıcı katkı olarak kolaylıkla kullanabileceğini işaret etmektedir.

Son grup çalışma olarak da nano kristalin selüloz yapılarının sentezi ve nihai ürün olan vernik filmlerinin mekanik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. VTMS modifiye NCC FT-IR spektrumuna göre; Silanla modifiye edilmiş NCC'ler için karakteristik alken gerilme bandı 1602 cm^{-1} ve 1409 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu piklerin her ikisi de karbon çifte bağının özellikleridir, dolayısıyla vinil grubunun varlığını doğrulamıştır. Modifiye nano kristalin selüloz çalışması fiziksel ve mekanik test sonuçlarına göre; NCC/UV-1'de VTMS modifiye NCC kullanılmıştır. Parlaklık değeri referansta 93 gloss, NCC/UV-2, NCC/UV-3, NCC/UV-4, NCC/UV-7 ile oluşturulan filmlerin parlaklıkları 85-90 gloss arasında değişkenlik göstermekle birlikte çok önemli bir fark yoktur. NCC/UV-1'de ise 68 gloss, NCC/UV-5'te 60 gloss, NCC/UV-8'de 59 gloss'tur. Bu düşük değerler UV ile kürlenebilen epoksi akrilat esaslı vernik sistemlerinde VTMS modifiye NCC kullanımının endsütriyel ölçekte dezavantaj yaratacağını işaret etmektedir. Bununla birlikte NCC/UV-4 formülasyonun standarda göre oldukça benzer özellikler göstermesinin yanında, çizilme direncinde sergilediği daha yüksek performans, NCC yapısının farklı yapılar ile modifikasyonu sonucunda (ör: glisidil metakrilat, epoksi monomerleri ile modifikasyon ve ardından vinil modifikasyonu vb) özellikle monomer formülasyonunda daha homojen bir şekilde dağıtılabilmesi ile tüm mekanik özelliklerde belirgin artışlara neden olabileceğini işaret etmektedir. Bu bağlamda NCC yapılarının farklı modifikasyon reaksiyonları sonrasında UV kürlemeli sistemlerde kullanılabilirliğinin araştırılmasının önemli bir araştırma konusu olacağı düşünülmektedir.

Özet olarak; çalışmalar sonucunda UV ışınları ile kürlenebilen kaplamalarda kullanılmak üzere EA oligomeri ile birlikte DESA bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen DESA bileşikleri, özellikle çizilme direnci, sararma direnci gibi özelliklere olumlu etkilerininin olduğu görülmüştür. DESA eldesinde DES bileşiklerinin seçilmesi ve özgün yöntemler kullanılması çalışmanın en önemli tarafları olmuştur. POSS bileşiklerinin ve ön işlem yapılan SiO_2 ve TiO_2 çalışmaları, ön işlem yapılmayan formulasyonlara göre daha üstün performans göstermiştir. Son olarak da VTMS modifiye NCC'nin kaplamalarda kısıtlı da olsa yüzey özelliklerine olumlu etkilerinin olduğu görülmüştür.

Günümüzde birçok materyalin kaplamaların yüzey performanslarındaki etkileri üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Tez çalışmasında yer alan çalışmalar da bunların içerisinde yer almaktadır. Bu bağlamda tez çalışmasında ortaya konulan ürünler araştırma alanı kapsamında önemli bilgiler ve tecrübeler içermektedir. Yapılan çok sayıda formülasyon, test ve analizlerden elde edilen veriler sonraki çalışmalarda yol gösterici olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kunwong D, Sumanochitraporn N, Kaewpirom S (2011) Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: The influence of reactive monomers. Songklanakarin *J. Sci. Technol*., 33:201–207.

2. Schwalm R (2006) UV Coating: *Basics, Recent Developments and New Application.*

3. Shukla V, Bajpai M, Singh DK, et al (2004) Review of basic chemistry of UV-curing technology. *Pigment Resin Technology* 33:272–279. https://doi.org/10.1108/03699420410560461.

4. Rengasamy S, Mannari V (2013) Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties. *Progress in Organic Coatings,* 76:78–85. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.012.

5. Bajpai M, Shukla V, Kumar A (2002) Film performance and UV curing of epoxy acrylate resins. *Progress in Organic Coatings,* 44:271–278. https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00059-0.

6. Zhang Y, Miao H, Shi W (2011) Photopolymerization behavior and properties of highly branched polyester acrylate containing thioether linkage used for UV curing coatings. *Progress in Organic Coatings,* 71:48–55. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.12.009.

7. Kardar P, Ebrahimi M, Bastani S, Jalili M (2009) Using mixture experimental design to study the effect of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins. *Progress in Organic Coatings,* 64:74–80. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.022.

8. Liu P, Gu A, Liang G, et al (2012) Preparation and properties of novel high performance UV-curable epoxy acrylate/hyperbranched polysiloxane coatings. *Progress in Organic Coatings,*74:142–150. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.026.

9. Senich GA, Florin RE (1984) *Radiation Curing of Coatings.*

10. Çökeliler D (2010) *Polimer Kimyası*. Polim Kimyası 8–9.

11. Ali KMI, Khan MA, Zaman MM, Hossain MA (1994) Reactive diluent effect on properties of UV-cured films. *Journal Applied Polymer Science*, 54:309–315. https://doi.org/10.1002/app.1994.070540305.

12. Coatings O (1984) Organic Coatings, *Science and Technology*, Volume 6.

13. Chattopadhyay DK, Panda SS, Raju KVSN (2005) Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Progress in Organic Coatings*, 54:10–19. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.12.007.

14. Bayramoğlu G, Kahraman MV, Kayaman-Apohan N, Güngör A (2006) Synthesis and characterization of UV-curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxysilane groups. *Progress in Organic Coatings*, 57:50–55. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.06.002.

15. Fuhrmann U (1998) Epoxy resins (EP). *Kunststoffe Plast Eur* 88:44–45.

16. Mohtadizadeh F, Zohuriaan-Mehr MJ, Shirkavand Hadavand B, Dehghan A (2015) Tetra-functional epoxy-acrylate as crosslinker for UV curable resins: Synthesis, spectral, and thermo-mechanical studies. *Progress in Organic Coatings*, 89:231–239. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.002.

17. Hong BT, Shin KS, Kim DS (2005) Ultraviolet-curing behavior of an epoxy acrylate resin system. J*ournal of Applied Polymer Science* 98:1180–1185. https://doi.org/10.1002/app.22130.

18. Gibson G (2017) Epoxy Resins. *Brydson's Plast Mater Eighth Ed.*, 773–797. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X.

19. Jin FL, Li X, Park SJ (2015) Synthesis and application of epoxy resins: *A review. J. Ind. Eng. Chem*. 29:1–11. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026.

20. Ratna D (2003) Modification of epoxy resins for improvement of adhesion: A critical review. *Journal of Adhesion Science Technology,* 17:1655–1668. https://doi.org/10.1163/156856103322396721

21. Plueddemann EP (1991) *Silane Coupling Agents*.

22. Chatgilialoglu C (2004) *Organosilanes in Radical Chemistry.*

23. Morphology TC No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における 健康関連指標に関する共分散構造分析Title.

24. Streitberger H-J, Goldschmidt A (2019) *BASF Handbook Basics of Coating Technology.*

25. Jung K, Bae JY, Park SJ, et al (2011) High performance organic-inorganic hybrid barrier coating for encapsulation of OLEDs. *J. Mater Chem.,* 21:1977–1983. https://doi.org/10.1039/c0jm02008g.

26. Technology P Paint Chelllistry

27. Patel M, Skinner AR, Maxwell RS (2005) Sensitivity of condensation cured polysiloxane rubbers to sealed and open-to air thermal ageing regimes. *Polym. Test,* 24:663–668. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.013.

28. Rahimi A, Shokrolahi P (2001) Application of inorganic polymeric materials. I. Polysiloxanes. *Int. J. Inorg. Materials,* 3:843–847. https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00162-3.

29. Sangermano M, Perrot A, Gigot A, et al (2016) Hydrophobic Scratch Resistant UV-Cured Epoxy Coating. *Macromoleculer Material Eng.,* 301:93–98. https://doi.org/10.1002/mame.201500238.

30. Chhatre SS, Guardado JO, Moore BM, et al (2010) Fluoroalkylated silicon-containing surfaces-estimation of solid-surface energy. A*CS Appl Mater Interfaces*, 2:3544–3554. https://doi.org/10.1021/am100729j.

31. Wang Y, Liu F, Xue X (2017) Preparation and properties of UV-cured epoxy acrylate/glycidyl-POSS coatings. *J. Coatings Technol. Res.*, 14:665–672. https://doi.org/10.1007/s11998-016-9886-1.

32. Lin HM, Wu SY, Chang FC, Yen YC (2011) Photo-polymerization of photocurable resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate. *Mater Chem Phys* 131:393–399. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.09.061.

33. Kowalczyk A, Kowalczyk K, Gziut K (2019) Synthesis of Monoacryloxypropyl-POSS-based hybrid epoxyacrylate copolymers and their application in thermally curable structural self-adhesive tapes. *Polymers (Basel)* 11:. https://doi.org/10.3390/polym11122058.

34. Cayton RH, Murray PG, Nelson D (2010) Nanoparticle additives for enhanced scratch resistance in UV-cured coatings. *PCI-Paint Coatings* Ind 26.

35. Kaboorani A, Auclair N, Riedl B, Landry V (2017) Mechanical properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposite coating for wood furniture. *Progress in Organic Coatings*, 104:91–96. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.031.

36. Işin D, Kayaman-Apohan N, Güngör A (2009) Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 65:477–483. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.04.007.

37. Ge H, Zhang J, Yuan Y, et al (2017) Preparation of organic–inorganic hybrid silica nanoparticles with contact antibacterial properties and their application in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 106:20–26. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.012.

38. Palanisamy A, Rao BS (2007) Photo-DSC and dynamic mechanical studies on UV curable compositions containing diacrylate of ricinoleic acid amide derived from castor oil. *Progress in Organic Coatings*, 60:161–169. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.06.002.

39. Cho JD, Kim YB, Ju HT, Hong JW (2005) The effects of silica nanoparticles on the photocuring behaviors of UV-curable polyester acrylate-based coating systems. *Macromol Res*, 13:362–365. https://doi.org/10.1007/BF03218467.

40. Marmara C, Anab MYA, Organ D, et al (2011) Uv ışınlariyla sertleşebilen hidrofob ik ve oleofobik kaplamalarin geliştirilmesi ve karakterizasyonu.

41. Prządka D, Marcinkowska A, Andrzejewska E (2016) POSS-modified UV-curable coatings with improved scratch hardness and hydrophobicity. *Progress in Organic Coatings*, 100:165–172. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.011.

42. Wang Y, Liu F, Xue X (2015) Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS. *Progress in Organic Coatings*, 78:404–410. https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.07.003.

43. Lin YH, Liao KH, Huang CK, et al (2010) Superhydrophobic films of UV-curable fluorinated epoxy acrylate resins. *Polym Int* 59:1205–1211. https://doi.org/10.1002/pi.2848.

44. Marmara C, Zeytuncu B, Anab MYA, et al (2010) Fen Bilimleri Enstitüsü, UV Işınlarıyla sertleşebilen bor / flor / ilisyum içeren hibrit kaplamalar.

45. Ahmad S, Gupta AP, Sharmin E, et al (2005) Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints. *Progress in Organic Coatings*, 54:248–255. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.013.

46. Ren Q, Zou H, Liang M (2014) The preparation and properties study of methoxy functionalized silicone-modified epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131:1–7. https://doi.org/10.1002/app.40212.

47. Calvez I, Szczepanski CR, Landry V (2021) Preparation and characterization of low gloss UV-curable coatings based on silica surface modification using an acrylate monomer. *Progress in Organic Coatings*, 158:. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106369.

48. Liu F, Liu A, Tao W, Yang Y (2020) Preparation of UV curable organic/inorganic hybrid coatings-a review. *Progress in Organic Coatings*, 145:105685. https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2020.105685.

49. Wang L, Li R, Wang C, et al (2019) Surface grafting modification of titanium dioxide by silane coupler KH570 and its influences on the application of blue light curing ink. *Dye Pigment* 163:232–237. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.048.

50. Sabzi M, Mirabedini SM, Zohuriaan-Mehr J, Atai M (2009) Surface modification of TiO2 nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Progress in Organic Coatings*, 65:222–228. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.006.

51. Wang Y, Liu F, Xue X (2013) Synthesis and characterization of UV-cured epoxy acrylate/POSS nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, 76:863–869. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.007.

52. Wang Y, Liu F, Xue X (2015) Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS. *Progress in Organic Coatings*, 78:404–410. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.07.003.

53. Vázquez-Velázquez AR, Velasco-Soto MA, Pérez-García SA, Licea-Jiménez L (2018) Functionalization effect on polymer nanocomposite coatings based on TiO_2–SiO_2 nanoparticles with superhydrophilic properties. *Nanomaterials* 8:. https://doi.org/10.3390/nano8060369.

54. Zaman M, Xiao H, Chibante F, Ni Y (2012) Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose. *Carbohydr Polym.*, 89:163–170. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.066.

55. Long DA (2004) Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and chartsGeorge Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. *J Raman Spectrosc* 35:905–905. https://doi.org/10.1002/jrs.1238.

56. Montané X, Dinu R, Mija A (2019) Synthesis of Resins Using Epoxies and Humins as Building Blocks: A Mechanistic Study Based on In-Situ FT-IR and NMR Spectroscopies. *Molecules* 24:4110. https://doi.org/10.3390/molecules24224110.

57. Brandolini AJ, Hills DD (2000) *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives.* CRC Press, Boca Raton.

58. Friedrich K, Schlarb AK, Wang Q, Pei X (2013) Chapter 4 – The influence of nanoparticle fillers on the friction and wear behavior of polymer matrices. *In: Tribology of Polymeric Nanocomposites*. pp 91–118.

59. Ahmad S, Ashraf SM, Sharmin E, et al (2006) Synthesis, formulation, and characterization of siloxane-modified epoxy-based anticorrosive paints. *J. Appl. Polym. Sci.,* 100:4981–4991. https://doi.org/10.1002/app.23295.

60. Karlović I, Novaković D, Novotny E (2010) The influence of surface topography of UV coated and printed cardboard on the print gloss. *J. Graph. Eng. Des.*, 1:23–31. https://doi.org/10.24867/jged-2010-1-023/.

61. Lee S, Gavande V, Chun JH, et al (2020) Synthesis and properties of UV-curable polyurethane acrylates with reactive silicones. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* 706:86–93. https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1743442.

62. Chruściel JJ, Leśniak E (2015) Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Prog. Polym. Sci.,* 14:67–121. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.08.001..

63. Wang X, Chai Y, Liu J (2013) Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkylsilane. *Holzforschung* 67:667–672. https://doi.org/10.1515/hf-2012-0153.

64. Ping T, Zhou Y, He Y, et al (2016) Preparation and characterization of yellowing resistance and low volume shrinkage of fluorinated polysiloxane urethane acrylate. *Progress in Organic Coatings,* 97:74–81. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.023.

65. Boumaza M, Khan R, Zahrani S (2016) An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating. *Thin Solid Films* 620:160–164. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.035.

66. Feifel SC, Lisdat F (2011) Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. *J. Nanobiotechnology,* 9:59. https://doi.org/10.1186/1477-3155-9-59.

67. Perichaud AA, Iskakov RM, Kurbatov A, et al (2012) Auto-Reparation of Polyimide Film Coatings for Aerospace Applications Challenges & Perspectives. *High Perform Polym - Polyimides Based - From Chem to Appl*. https://doi.org/10.5772/46005.

68. Sun ZG, Wang SJ, Qiao XJ, et al (2018) Synthesis and microwave absorbing properties of SiC nanowires. *Appl. Phys. A Mater Sci. Process,* 124:0. https://doi.org/10.1007/s00339-018-2202-4.

69. Al-Amin M, Chandra Dey S, Rashid TU, et al (2016) Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. *Int J Latest Res. Eng. Technol.,* (IJLRET 2:14–21.

70. Rizal U, Das S, Kumar D, et al (2016) Synthesis and characterization of TiO2 nanostructure thin films grown by thermal CVD. *AIP Conf Proc.,* .1724:2–4. https://doi.org/10.1063/1.4945235.

71. Xie L, Liang X, Huang H, et al (2019) Preparation and properties of long chain branched high-density polyethylene based on nano-SiO 2 grafted glycidyl methacrylate. *RSC Adv* 9:1123–1133. https://doi.org/10.1039/c8ra08061e.

72. Effati E, Pourabbas B (2012) One-pot synthesis of sub-50nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles. *Powder Technol*., 219:276–283. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.062.

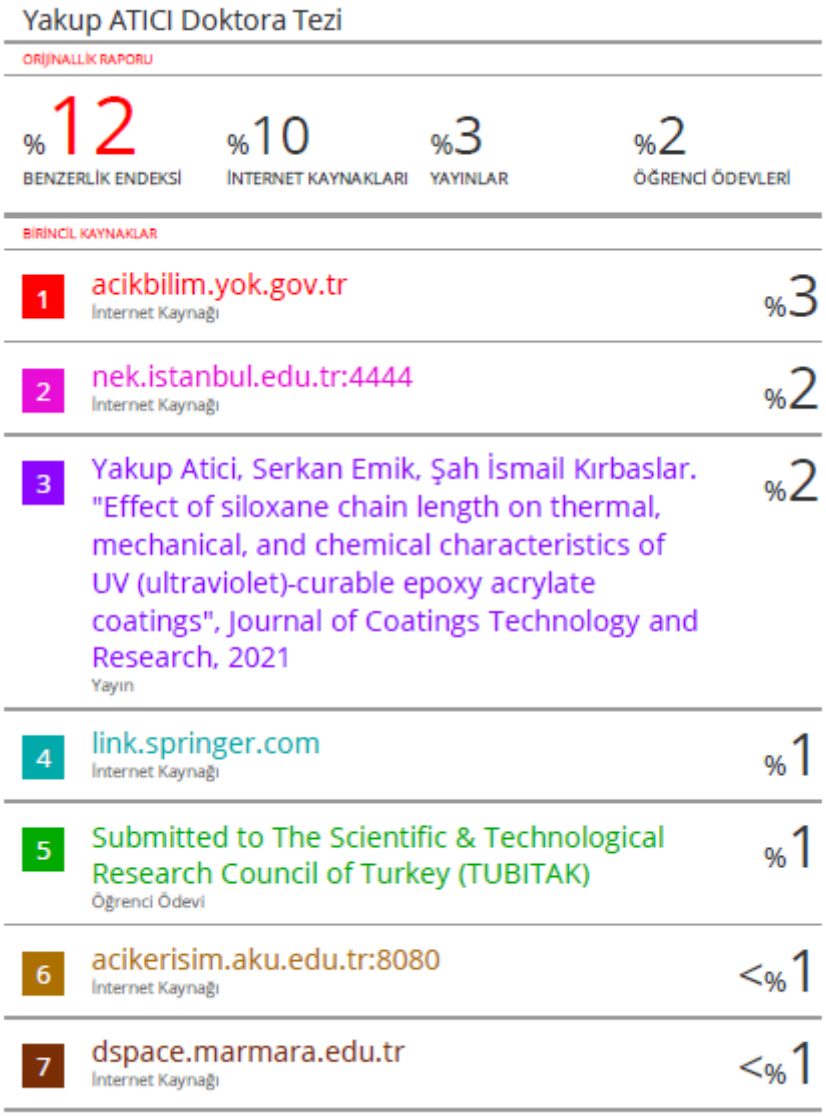
73. Al-Oweini R, El-Rassy H (2009) Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)4 and R″Si(OR′)3 precursors. *J Mol Struct*., 919:140–145. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.08.025.

74. Liu Y, Liu S, Liu Z, et al (2021) Enhanced mechanical and biodegradable properties of PBAT/lignin composites via silane grafting and reactive extrusion. *Compos Part B Eng* 220:108980. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108980.

75. Fernández LG, Cravero F, Sánchez MP, et al (2015) Synthesis and Characterization of Vinyltrimethoxysilane-Grafted Non-Swelling Clay. *Procedia Mater Sci.*, 8:414–423. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.092.

76. Lule ZC, Oh H, Kim J (2020) Enhanced directional thermal conductivity of polylactic acid/polybutylene adipate terephthalate ternary composite filled with oriented and surface treated boron nitride. *Polym Test* 86:106495. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106495.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI



Yakup ATICI Doktora Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%12	%10	%3	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%3
2	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	%2
3	Yakup Atici, Serkan Emik, Şah İsmail Kırbaslar. "Effect of siloxane chain length on thermal, mechanical, and chemical characteristics of UV (ultraviolet)-curable epoxy acrylate coatings", Journal of Coatings Technology and Research, 2021 Yayın	%2
4	link.springer.com İnternet Kaynağı	%1
5	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
6	acikerisim.aku.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<%1
7	dspace.marmara.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Yakup ATICI
(İmza)

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Yakup ATICI
(İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Tarihi	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Uşak Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013
Yüksek Lisans	
Üniversite	Uşak Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya

Makale ve Bildiriler
Y. Atici, S. Emik, S.I. Kırbaslar, Effect of siloxane chain length on thermal, mechanical and chemical characteristics of UV (ultraviolet)-curable epoxy acrylate coatings, J. Coat. Technol. Res., 2022.19 (2) 439–451. Y.Atici, I.Bulduk, Optimization the Ultrasonic Assisted Extraction of Chlorogenic Acid from the Artichoke (Cynara Scolymus) Leaf with Response Surface Methodology and Total Phenolic Contents" for Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 2020, 48 (2), 147-157. Y.Atici, I.Bulduk, Dişbudak Ağacı (Fraxinus Excelsior) Yapraklarından Klorojenik Asitin Ultrasonik Destekli Ekstraksiyonunun Yüzey Yanıt Metadolojisi ile Optimizasyonu ve Toplam Fenolik İçerikleri, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8 (2020) 33-47.