

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖRÜNÜR BÖLGEDE YÜKSEK ABSORPLAMA ÖZELLİĞİNE
SAHİP BOYAR MADDE ESASLI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

VUSLAT YÜKSEL KİREÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

GEBZE

2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖRÜNÜR BÖLGEDE YÜKSEK
ABSORPLAMA ÖZELLİĞİNE SAHİP BOYAR
MADDE ESASLI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

VUSLAT YÜKSEL KİREÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF DYE-BASED
MATERIAL WITH HIGH ABSORPTION IN
THE VISIBLE REGION**

VUSLAT YÜKSEL KİREÇ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

GEBZE
2021

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/02/2021 tarih ve 2021/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Vuslat YÜKSEL KİREÇ'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Emel ÖNAL DUMANOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Optik filtreler belirli dalga boyundaki ışığı geçirirken spektrumun diğer aralıklarındaki dalga boyunu absorplayan (soğuran) özelliğe sahip filtrelerdir. Işığın geçtiği aralıklar geniş veya dar olabildiği gibi geçiş noktaları yumuşak veya keskin olabilir. Absorptif ve dikroik filtre olmak üzere iki çeşit optik filtre vardır. Absorptif filtreler organik ve/veya inorganik bileşiklerden elde edilebilmektedir. Bu bileşikler belirli dalga boyundaki ışığı absorplarken diğer kısımları geçirirler. Dikroik filtreler ise ince filmlerle oluşturulan yansıtıcı yüzeylerdir. Dikroik filtreler absorptif filtrelere göre daha karışık prosesli ve maliyetli ürünlerdir. Literatürde absorptif filtreler genellikle tekstil boyaları kullanılarak oluşturulmaktadır. Temel olarak boya ya da pigmentlerin bir matris içinde çözünmesi ya da dağıtılması ile hazırlanırlar. Bu tezin konusu olan “görünür bölgeyi tamamen absorplayan, infrared bölgeyi geçiren” boyalarla yapılan filtre uygulamalarına yönelik çalışmalar çok kısıtlı olup, sistematik bir çalışma bulunmamaktadır. Konu üzerinde yalnızca birkaç firmanın ticari ürünü bulunmaktadır.

Bu çalışma ile amaçlanan; 200-800 nm dalga boyları arasındaki ışığı geçirmeyip, 800 nm dalga boyu üzerinde ise geçirgenliği % 90 üzerinde olan bir optik film kaplamasında kullanılacak yeni nesil boyar madde esaslı malzeme geliştirilmesi ve buna bağlı olarak üretim metotlarının oluşturulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Boyar Madde, Absorptif Filtre, Optik Filtre, Solvent Boya, Tekstil Boyar Maddeleri.

SUMMARY

Optical filters are products with property that lets transmission of certain wavelengths while absorbing other wavelengths of the spectrum. The gaps that the light goes through can be wide or narrow, and also transmission points can be sharp or soft. There are two types of optical filters as absorptive and dichroic filters. Absorptive filters can be obtained from organic and/or inorganic compounds. These compounds absorb light with specific wavelengths while transmit remaining parts. Dichroic filters are reflecting surfaces that are made from thin films. Dichroic filters are much more complex and expensive products comparing to absorptive filters. In literature, absorptive filters are created in general with using textile dyes. Basically, they are prepared with dissolving or dispersing of dyes or pigments in a matrix. Studies on the applications of filters that are produced from dyes that “completely absorb the visible region and transmit infrared region” which are the subject of this study are very limited and there is not a systematic study. Only a few commercial products of some companies on this.

The purpose of this study is the development of a new generation dye-based material that is to be used in optical film coating that does not transmit light between 200-800 nm while it has 90% and higher transmittance for over 800 nm wavelength.

Key Words: Dye, Absorptive Filter, Optic Filter, Solvent Dye, Textile Dyes.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, 3 yıl boyunca sahip olduğu bilgi ve birikimleri ile hep yanımda olan ve beni her defasında daha iyi şeyler yapmaya teşvik eden saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ayşe Gül Gürek'e;

Bu süreçte projemin her anını takip eden ve çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana yardımda bulunarak yol gösteren sevgili hocalarım Prof. Dr. Vefa Ahsen ve Prof. Dr. Devrim Atilla'ya;

Bu projeyi başarabileceğime inanan ve yardımlarını benden esirgemeyen sayın yöneticilerim Dr. Aziz Ulvi Çalışkan, Sema İmrahor İlyas ve Dr. Mehmet Güntekin Kabuli'ye;

Yüksek lisans eğitimimde yardıma ihtiyacım olduğum her an yanımda olan sevgili arkadaşlarım Yasemin Şen, Duygu İşler Öksüz, Fatma Yetim, Muhammet Öztürk ve Bayram Andak'a

Projenin test aşamalarının gerçekleştiği ve çalışmalarım boyunca bana anlayış gösteren YİTAL Test Birimi ve çalışanlarına;

Tez çalışmam sırasında deneysel çalışmalarında ve tüm eğitim sürecim boyunca destekleri ile yanımda olan Gizem Gümüşgöz Çelik, Cansu Küçükpolat, Aysel Günay ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma;

Tüm hayatım boyunca yanımda olan ve eğitim hayatımda benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her daim bana güvenen canım ailem annem, babam ve ablama;

Tanıdığım günden beri hayatımın her anında yanımda olan özellikle de bu çalışma döneminde bana gösterdiği sabırların en büyüğü için sevgili eşim Oğuzhan Kireç'e en içten teşekkürlerimi sunarım

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR BİLGİSİ	2
2.1 Boyar Madde Tarihi	2
2.1.1 Boyar Madde Kimyası ve Temel Prensipler	3
2.1.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	5
2.2 Solvent Boyaların Genel Özellikleri	9
2.2.1 Solvent Boyaların Kimyasal Yapılarına ve Uygulama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	10
2.2.2 Alkol ve Esterler İçerisinde Çözünebilen Boyalar	10
2.2.3 Yağda Çözünen Boyalar	11
2.2.4 Antrakinon Solvent Boyaların Kimyası	13
2.3 Optik Filtreler	15
2.3.1 Boyar Maddelerin Optik Filtrelerde Kullanılması	16
3. GEREÇ VE YÖNTEM	18
3.1. Kullanılan Kimyasallar	18
3.2 Kullanılan Cihazlar	21
3.3 İncelenen İlk Dalga Boyu Seçici Malzeme VOD875S	21
3.3.1 Termal Gravimetrik Analiz	22
3.3.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi	24
3.3.3. Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi (GC- MS) Analizi	25
3.3.4. Toz X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi	26
3.3.6 VOD 835S SEM Görüntüleri	29

3.4 İncelenen İkinci Dalga Boyu Seçici Malzeme SDA 4459	32
3.4.1 SDA 4459 SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumu	33
3.4.3 SDA 4459 UV-Vis Spektrumu	37
3.4.4 SDA 4459 FTIR Spektrumu	38
3.4.5 SDA 4459 Kütle Spektrumu	39
4. DENEYSEL KISIM	40
4.1 SDA 4459 Boyasının İçerdiği Bileşiklerin Ayrılması	40
4.1.1 SDA 4459 Boyasının İnce Tabaka Kromatografi ve Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi ile Ayrıştırılarak İncelenmesi	40
4.1.2 HPLC Analizi	54
4.2 Ticari Olarak Alınan Solvent Boyaların Elektronik Spektroskopiyle İncelenmesi	59
4.3 Boyar Malzemenin Eldesi için Ön Denemeler	70
4.4 Diğer Denemeler	75
4.4.1 Birinci Grup	76
4.4.2 İkinci Grup	77
4.4.3 Üçüncü Grup	78
4.4.4 Dördüncü Grup	82
4.4.5 Beşinci Grup	86
4.4.6 Altıncı Grup	90
4.4.7 Yedinci Grup	92
4.4.8 Sekizinci Grup (Optimum Sonucu Veren Grup)	93
5. BOYA KARIŞIMININ HAZIRLANMASI	96
6. BOYA KARIŞIMININ DETEKTÖRE UYGULANMASI	98
7. SONUÇ VE YORUMLAR	100
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	107

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Å	: Angstrom
CI	: Renk İndeksi
DOKTS	: Dedektör Optik Karakterizasyon Test Sistemi
E	: Molar Absorpsiyon Katsayısı
EDS	: Enerji Dağılım Spektrumu
FTIR	: Fourier Transform Infrared Analizi
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
IR	: Infrared Bölge
K	: Yutma İndisi
MS	: Kütle Spektrometresi
N	: Kırılma İndisi
NIR	: Yakın Infrared
OLED	: Organik Işık Yayıncı Diyot
PIN	: P tipi/Katkısız/N tipi Dedektör
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultra Viole Görünür Bölge
VOD	: Görünür Optik Boya
X-Ray	: Tek kristal X Işını Kristalografisi
XRD	: Toz X ışını Difraksiyonu
λ	: Dalga Boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Solvent Violet 8 (a) ve Solvent Yellow 5 (b) kimyasal yapısı.	10
2.2: Solvent Yellow 16 (a) ve Solvent Red 1 (b) kimyasal yapısı.	12
2.3: Solvent Green 5 (a) ve Solvent Yellow 157 (b) kimyasal yapısı.	13
2.4: Antrakinon kromofor grubu kimyasal yapısı.	14
3.1: TGA ile nem, organik ve inorganik madde oranlarının tayini.	23
3.2: VOD875S malzemesinin termogramı.	24
3.3: Solvent Black 45 isimli azo boyar maddesinin FTIR analizi.	25
3.4: Solvent Black 34 isimli azo boyar maddesinin FTIR analizi.	26
3.5: VOD875S malzemesine ait GC/MS analizi.	26
3.6: VOD875S malzemesinin XRD analizi.	27
3.7: VOD875S malzemesinin XRD analizi.	28
3.8: Kaba büyütmede (100X) malzemenin SEM görüntüsü.	29
3.9: Kaba büyütmede (100X) malzemede tanelerin boyutlandırılması.	30
3.10: 500X malzemedeki tanelerin tespit edilmesi.	30
3.11: 500X malzemedeki tanelerin boyutlandırılması.	31
3.12: 2500X büyütmede malzemedeki küçük tanelerin görünümü.	31
3.13: 2500X büyütmede malzemedeki küçük tanelerin boyutlandırılması.	32
3.14: 250X büyütmede SEM görüntüsü.	33
3.15: SDA 4459 malzemesinin 500X büyütmede SEM görüntüsü.	34
3.16: SDA4459'un 1000X büyütmede homojen olmayan SEM görüntüsü.	34
3.17: 10000X büyütmede malzeme içindeki topaklanmanın görünümü.	35
3.18: 10000X büyütmede organik yapıların yakından görünümü.	35
3.19: EDS analizi yapılan bölgenin SEM görüntüsü.	36
3.20: Odaklanılan bölgenin EDS spektrumu (elementel % olarak).	36
3.21: Odaklanılan bölgenin EDS spektrumu (elementel % olarak).	37
3.22: SDA 4459 UV-Vis spektrumu.	37
3.23: SDA 4459 FTIR spektrumu.	38
3.24: SDA 4459 boyar maddesine ait kütle spektrumu.	39
4.1: SDA 4459 boyar maddesinin çözücüler içindeki UV-Vis spektrumu.	41

4.2: SDA4459 boyar maddesi çözücü sistemleri denemesi.	42
4.3: SDA 4459 5/3:CH ₂ Cl ₂ / Hekzan çözücü karışımında preperatif TLC.	42
4.4: Mavi maddenin UV-Vis spektrumu.	43
4.5: Mavi maddenin FTIR spektrumu.	43
4.6: Mavi maddenin kütle spektrumu.	44
4.7: Mavi maddenin tek kristal XRD sonucu molekül yapısı.	44
4.8: Mavi maddenin (Solvent blue 97) ¹ H-NMR spektrumu.	45
4.9: Solvent Blue 97 maddesinin açık yapısı.	46
4.10: Yapısı belirlenen maddenin SciFinder tarama özeti.	46
4.11: Dipteki kırmızı madde karışımının UV-Vis spektrumu.	47
4.12: Dipte kalan kırmızı maddenin tank içerisinde ayrılması.	47
4.13: Kırmızı renkli fraksiyonun UV-Vis spektrumu.	48
4.14: SDA 4459 boyar madde karışımının kolon kromatografisi ile ayrılması.	49
4.15: Mavi boyanın (Solvent Blue 97) lamel üzerinde optik geçirgenlik ölçümü.	50
4.16: SDA 4459 boyar maddesinin lamel üzerinde optik geçirgenlik ölçümü.	50
4.17: SDA 4459 ve solvent Blue 97 üzerinde optik geçirgenlik karşılaştırması.	51
4.18: Solvent Blue 97 ve Solvent Green 28 maksimum absorpsiyon değerleri.	52
4.19: Solvent Red 149 ve Solvent Red 52 maksimum absorpsiyon değerleri.	53
4.20: Solvent Green 5 ve Tinuvin 234, Tinuvin 1577, Chimassorb maksimum.	53
4.21: 12 Dakikalık zaman aralığında ayrılan maddelerin alıkonma zamanları.	54
4.22: 1,75. Dakikada ayrılan maddenin UV-Vis spektumu (λ max= 250 nm).	55
4.23: 1,99. Dakikada ayrılan maddenin UV-Vis spektrumu (λ max=555nm).	55
4.24: 5,39. Dakikada ayrılan maddenin UV-Vis spektrumu (λ =300 ve 350nm).	56
4.25: 7,90. dakikada ayrılan maddenin UV-Vis (λ = 580 ve 625nm).	56
4.26: 775 nm deki dalga boyunda boyar maddenin UV-Vis spektrumu.	57
4.27: 2.33. Dakikada ayrılan boyar maddenin Uv-Vis spektrumu.	57
4.28: 2.57. Dakikada ayrılan boyar maddenin Uv-Vis spektrumu.	58
4.29: Hplc analizindeki alıkonma zamanları.	58
4.30: Boyar maddelerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.	60
4.31: Ticari boyar madde ve SDA 4459'un UV spektrum karşılaştırmaları.	61
4.32: 1 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları.	62
4.33: 2 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları.	62
4.34: 3 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları.	63

4.35: 4 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları	63
4.36: 5 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları	64
4.37: 6 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları	64
4.38: 7 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları	65
4.39: 8 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları	65
4.40: 9 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları	66
4.41: 1 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	67
4.42: 2 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	68
4.43: 3 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	68
4.44: 4 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	69
4.45: 6 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	69
4.46: 8 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	70
4.47: 1-2-3-4-7-9 Boya karışımı hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	71
4.48: 1,2,3,4,9 Nolu boya karışımına ait UV-Vis spektrumu.	71
4.49: 1,2,3,4,5 Nolu boya karışımına ait UV-Vis spektrumu.	72
4.50: 1-2-5 50 mg 1. Boya karışımı absorbsiyon dalga boyu değişimi.	72
4.51: 1-2-5 50 mg 1. Boya karışımı hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	73
4.52: 1-2-5 50 mg 2. Boya karışımı absorbsiyon dalga boyu değişimi.	73
4.53: 1-2-5 50 mg 2. Boya karışımı hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.	74
4.54: İlk denemelerde en iyi sonucu veren üç grafiğin birlikte incelenmesi.	74
4.55: İlk denemeler sonucu hazırlanan boya karışımının hassasiyet eğrisi	75
4.56: Birinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri	76
4.57: İkinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri	77
4.58: 1-2-5 Nolu boya seti ile 775 nm 15 mg karşılaştırması.	79
4.59: 1-2-5 Nolu boya seti ile 783 nm 10 mg karşılaştırması.	79
4.60: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri	80
4.61: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri	80
4.62: 2 ve 3.Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri karşılaştırılması	81
4.63: Üçüncü deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	82
4.64: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	84
4.65: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	84
4.66: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	85
4.67: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	85

4.68: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	86
4.69: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	88
4.70: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	88
4.71: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	89
4.72: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri.	89
4.73: Altıncı deney grubu 1-2-5 nolu boya içerisinde 775nm (13mg) - 2 damla.	
4.74: Altıncı deney grubu 1-2-5 nolu boya içerisinde 775nm (14mg)-3 damla.	91
4.75: Yedinci deney grubu 1-2-5 nolu boya İçerisine 775nm (16mg).	93
4.76: Optimum sonucu veren karışımının DY2058’de hassasiyet davranışı.	95
4.77: Optimum sonucu veren karışımının DY2120’de hassasiyet davranışı.	95
5.1: Boya karışımının hazırlanması.	96
6.1: Boya karışımının detektöre uygulanması.	98
7.1: Optimum sonuca sahip boya karışımı ve SDA 4459 UV-VIS spektrumu.	100
7.2: SDA 4459 boyar maddesine ait IR spektrumu.	101
7.3: Optimum sonucu veren boyar madde karışımına ait IR spektrumu.	101

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Gruplarının varlığının molekül üzerindeki etkisi.	4
2.2: Kromofor gruplarına göre boyaların sınıflandırılması ve örnekleri.	6
2.3: Boyaların sınıflandırılması.	7
2.4: Bazı süstitüentlerin antrakinin boyaları için absorpsiyon maksimumları.	14
3.1: Kullanılan kimyasalların yapısal ve bazı fiziksel özellikleri.	19
3.2: Boyar maddelerin çözünmesi için kullanılan solventler.	20
3.3: Referans ticari boya ve IR dye.	21
3.4: VOD875S malzemesine yapılan analiz ve sonuçlar.	22
3.5: Toz boyada ICP sonucu elde edilen elementlerin % olarak miktarları.	29
4.1: SDA 4459 boyar maddesi çözücü denemeleri.	40
4.2: Hplc analizine alıkonma sürelerine karşılık dalga boyu.	59
4.3: Solvent boyaların numaralandırılması.	60
4.4: Solvent boyaların molar eksitasyon katsayısı değerleri.	66
4.5: Birinci deney grubuna ait deney parametreleri.	76
4.6: İkinci deney grubuna ait deney parametreleri.	77
4.7: Üçüncü deney grubuna ait deney parametreleri.	78
4.8: Dördüncü deney grubuna ait deney parametreleri.	82
4.9: Beşinci deney grubuna ait deney parametreleri.	86
4.10: Altıncı deney grubuna ait deney parametreleri.	89
4.11: Altıncı deney grubu en iyi hassasiyet sonucu veren karışım miktarları.	91
4.12: Yedinci deney grubu karışım miktarları.	91
4.13: Yedinci deney grubu karışım ve hassasiyet değerleri.	92
4.14: Sekizinci deney grubu karışım miktarları.	92
4.15: Sekizinci deney grubu karışım ve hassasiyet değerleri.	93
5.1: Boya karışımının hazırlanması.	93

1. GİRİŞ

Boyar maddelerin optik özellikleri UV-VIS spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Optik absorptif filtreler, ince film kaplama malzemelerinin kendine özgü ışığı yutma veya geçirme özelliklerini kullanır. Film kalınlığı kontrol edilerek büyük bant genişliklerinde hassas filtreleme elde edilebilir. Filtrelerin optik özellikleri, gelen bir sinyalin her bir frekans bileşeninin büyüklüğünün ve fazının filtre tarafından nasıl değiştirildiğini belirten frekans yanıtlarıyla açıklanmaktadır [1], [2].

Filtreler cam, plastik veya film kaplama olarak uygulanabilir. Cam filtreler yüksek dayanıklılık sunarken, plastik veya film filtreler maliyete duyarlı alternatiflerdir. Günümüzde optik absorptif filtre ile ilgili literatürde az sayıda çalışmaya ulaşılrken absorptif filtreler için kullanılan en temel malzeme boyar maddelerdir. Boyar maddelerin alt sınıfı olan solvent boyar maddeler polimerler içinde çözünebilen toz boyar maddelerdir.

Solvent boyar maddeler polimer bir malzeme olan epoksi ile birleştğinde kurlenme sonrası bir film tabakası oluşturarak kullanılan fotodetektör için optik absorptif filtre oluşmaktadır. Bu noktada istenilen dalga boyu seçiciliğinin sağlanması için boyar madde çeşitliliği de çok önemlidir. Boyar maddelerin kullanım alanları oldukça geniş bir yelpaze oluşturmaktadır. Deri tekstili, ev tekstili, mobilya, oyuncak, kırtasiye, giyim sektörlerinde kullanılır. Akademik olarak ise son zamanlarda boya duyarlı güneş pilleri konusunda çalışmalar yer almaktadır [3], [4]. Absorptif filtreler üzerinde çalışılırken bu alanda ki çalışmalar da oldukça etkili olmuştur.

Bu çalışmanın amacı; ışık geçirgelik özelliği 800 nm dalga boyu üzerinde en az %90 geçirgenlikte olacak silisyum tabanlı fotodetektör üzerine uygulanacak olan filmi, boyar madde teknolojisi kullanarak geliştirmektir. Fotodetektör, gelen optik sinyali elektrik sinyale çeviren aygıttır. Yarı iletken tabanlı bir detektörde yüzeye ulaşan foton fakirleşmiş bölgede elektron-boşluk çifti oluşturur. Gelen foton (watt) ve üreyen akım (A) arasında A/W cinsinden ifade edilen bir “tepkisellik (responsivity)” değeri vardır. Bu değerin kullanılan yarı iletken türüne göre en yüksek olduğu dalga boyu aralıkları vardır. Tezde silisyum tabanlı P-I-N (P tipi/Katkısız/N tipi) detektör üzerine uygulamalar yapılmıştır [5].

2.LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1. Boyar Madde Tarihi

İnsanlar var oldukları ilk çağlardan beri yaşadıkları ortam itibariyle yaşamın içinde doğa ile iç içe bir hayat sürdürmüşlerdir. Sahip oldukları ve yaşadıkları alanda doğanın yeşili, gökyüzünün mavisi arasında olan renkler onlar için önemli bir belirleyici hal almıştır. Buna bağlı olarak kullandıkları eşyaları ve giydikleri giysileri, yaşadıkları ortamı renklendirme ihtiyacı duymuşlardır. Yüzlerce yıl öncesine baktığımızda kilise (ör: Ağaç Altı Kilisesi) ve mağaralarda (ör: Dordogne ve Altamiria) gördüğümüz resimler, renklerin onlar için ne kadar önemli olduğunun ispatıdır.

Metal oksit karışım, killi boyalar ve bitki öz suları ilk kullanılan boyalar arasında olup bunların yaşamsal faaliyetlerini kolaylaştıran çanak çömlek yapımında ve bulundukları ortamı renklendirme amacıyla kullanıldığı düşünülmektedir. Sürülebilir hal alması adına su ile karıştırılıp uygulandığı sanılmaktadır. Mısır mumyalarında rastlanan bu boyalara parlaklık ve sağlamlık vermek adına bitkisel zamk karıştırmışlardır. Uygulanan bu boyanın hava ve nemden koruma adına ise mum tabaka ile kaplamışlardır [6], [7].

1834 yılında Runge tarafından kömür katranından anilin izole edildi ve oksidasyon üzerinde anilin oluşumu gözlemlendi. 1849'da pikrik asit ipek boyası olarak kullanılmıştır. Mauveine olarak adlandırılan ve teknik açıdan en önemli ilk sentetik boya 1856 yılında William Henry Perkin tarafından sentezlenmiştir. Ancak Mauveine yapısı yaklaşık 20 yıl sonra belirlenmiştir. Perkin babası ve kardeşleriyle birlikte boya ve pigment endüstrisinin başlangıcını oluşturacak olan fabrikayı Londra'da kurmuştur ve Mauveine sentezinden sonra fuksin sentezini de gerçekleştirip 1859'da üretimine başlamıştır.

1862'de Peter Griess tarafından diazo bileşiklerini keşfetmiş ve azo kimyasını yani ilk azo boyar maddeleri bulmuştur. Böylece boya sanayisi için en önemli buluşunu ve katkılarından birisini gerçekleştirmiştir. 1865 yılında ise Kekule'nin benzenin yapısını çözümlemesi azo boya sanayisi için çok büyük bir katkı olmuştur.

1863-1867 yılları arasından anilin siyahi, induline ve nigrosin elde edilirken; 1868 yılında ilk antrakinon boyası olan Lieberman tarafından sentetik alizarin 1,2-dibromoantrakinon elde edilmiştir.

1870-1910 boya tarihi için çok verimli bir dönem olarak sayılabilir. Boyaların elde edilmeleri ve uygulamalarıyla birlikte boyar madde endüstrisi kimya sanayisi için bu tarihler arasında önemli dallarından birisi haline gelmiştir. Elde edilen boyar maddeler aşağıda sunulmaktadır.

1870 yılında Kekule tarafından ilk azo boyar madde elde edilmiştir.

İlk kükürt boyası 1873 yılında elde edilmiş ve indigo boyası A. Baeyer tarafından 1876'da sentezlenmiştir.

Kongo kırmızısı boyar maddesi 1884' te, primulin boyar maddesi de A.G Green tarafından elde edilmiştir.

Günümüzde en çok kullanılan boyar maddelerden sülfür siyahı boyar maddesi ise H.R Vidal tarafından 1893-1899 yılları arasından elde edilmiştir.

1901 yılında indantren mavisi R. Bohn tarafından, 1908 yılında ise Friedlaender tarafından purpur boyar maddesi sentezlenmiştir.

1950 yılına kadar azo boyalar, antrakinon boyalar indigo boyalar, trifenilmetan ve ksanten boyalar, ftalosiyenin boyalar olarak birçok boyar madde sınıfı oluşmuş ve bunların altından birçok boyar madde keşfi de gerçekleşmiştir. Bu çalışmalara bağlı olarak 1915'te metal kompleks boyar maddeleri, 1956'da ise reaktif boyar maddeleri üretilmiş ve piyasaya kazandırılmıştır.

Bugün Almanya ve İsviçre'de faaliyette olan büyük kimya fabrikalarının çoğu, 19. yüzyılın ikinci yarısında boya fabrikaları olarak inşa edilmiştir. Boya imalatı, Avrupa'dan tüm dünyaya bu şekilde yayılmıştır [8].

2.1.1. Boyar Madde Kimyası ve Temel Prensipler

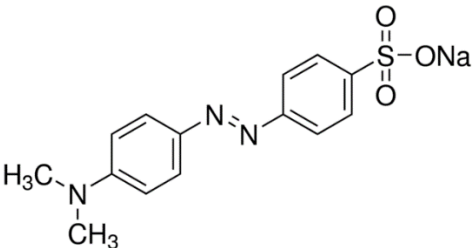
Boyar maddeler ışık absorpsiyonu çok yüksek olan maddelerdir. Boyar maddeler için molar absorpsiyon katsayıları (ϵ) oldukça yüksektir ve görünür ışıklara karşı genelde $18000-20000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ değerinde oldukça yüksek bir ϵ değerine sahiptirler [9].

Bir kimyasal maddenin boyarmadde olarak değerlendirilmesi için:

- Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde (400-700 nm) absorplama/yansıtma özelliği göstermesi
- En az bir adet renk sağlayıcı (kromofor grup) gruba sahip olması
- Konjuge bağ sistemine sahip olması (yapıda çift/tek bağ komşuluğu ve tekrarı)
- Elektronlarda rezonans sergilemesi

Renkli maddelerde renk sağlayıcı grup (kromofor) yanında elde edilen renge katkı sağlayan grup olan oksokrom (karboksilik asit, sülfonik asit, amino, hidroksil vb.) bulunması durumunda renk derinliği ya da farklı renklerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Kromofor gruplarında genellikle $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ elektronik geçişleri gözlenirken her birinin sahip olduğu özellik ise titreşim frekansları ve dalga boyları farklı olmasıdır bu özelliği sayesinde her biri farklı dalga boyundaki ışınları absorbe eder veya yansıtır. Kromofor gruplarının sayısı arttıkça ışık absorpsiyon şiddeti de artar. Tüm kromofor gruplarının hepsi çift bağ içermektedir. Oksokrom grupları ise $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ziyade n elektron geçişine uğrarlar [10], [11]. Oksokrom gruplar renkten sorumlu olmamakla birlikte, mevcudiyetleri bir renklendiricinin rengini değiştirebilir ve çoğunlukla boya çözünürlüğünü etkilemek için kullanılırlar. Kromofor gruplarının varlığının absorpsiyona etkisi Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Gruplarının varlığının molekül üzerindeki etkisi.

Işık Absorpsiyonu Yapan Molekül	ϵ $\text{dm}^3\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Absorpsiyon Yaptığı Dalga Boyu, nm
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3 Bütadien	39810	420
 Metil Oranj	22000	218

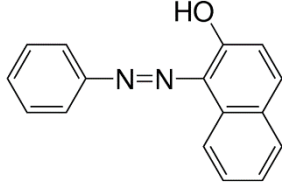
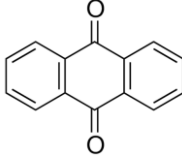
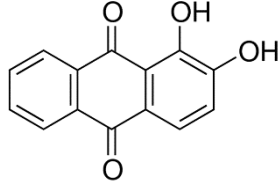
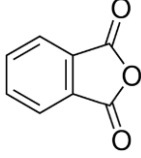
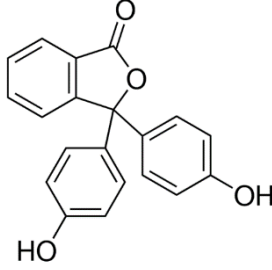
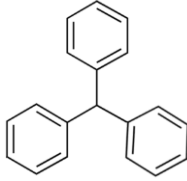
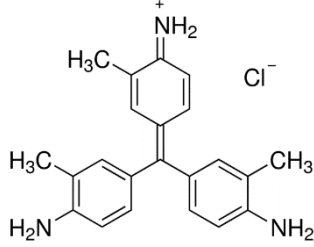
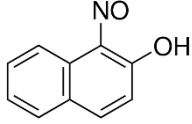
1,3-Butadien molekülünde kromofor grupların sayısı arttıkça absorpsiyon yapılan dalga boyu görünür ışık tarafına doğru yükselirken ϵ değeri de artar. Metil Oranj molekülünde ise farklı bir kromofor varlığı görülmektedir. Bu kromofor azo grubunun neredeyse en kuvvetli kromoforu olduğundan ϵ değerini yüksek bir değere getirmiştir.

2.1.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar bulundukları yüzeyi renklendirmek ve dış etkilere korumak amacıyla bir bağlayıcı ile karıştırılıp kullanılmaktadır. Kolaylıkla uygulanabilme özelliğine sahiptirler ve belirli bir sıcaklık altında bir film gibi kaplanır cismi renkli gösterirler. Boyalar ftalosiyanın gibi organik moleküller içerebileceği gibi, metal oksit, karbon siyahı gibi anorganik molekülleri de içerebilirler [12].

Boyar maddeler ise cisimleri renklendirmede kullanılır fakat organik bileşikler olduğu için uygulanacağı malzeme ile kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek renklendirme işlemini gerçekleştirirler. Uygulandıkları cismin yapısını değiştirdiği için kazıma, silme gibi yöntemlerle cisimler eski halini alamazlar. Boyar madde, bağlanacağı yüzeye kovalent, iyonik veya moleküller arası etkileşimler ile tutunur. Boyar maddeler parlaktır, yoğun renk verme kapasitesine sahip olup kolay dağılma ve işlenme özelliğine sahiptir. Boyar maddeler 360 nm (mor) ile 760 nm (kırmızı) arasında değişen dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Boyar maddelerde ışık absorpsiyonunu sağlayan asıl yapı; konjuge çift bağlara sahip kromofor grubudur. Genelde kullanılan kromoforlar; $-C = C-$, $-C = N-$, $-C = O$, $-N = N-$, $-NO_2$ ve kuinoid halkalarıdır [13], [14]. Kromofor gruplarının bağlandığı molekül ile oluşturduğu boyaların sınıflandırılması Tablo 2.2’de verilmiştir. Boya türlerine göre boyaların sınıflandırması ise Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Kromofor gruplarına göre boyaların sınıflandırılması ve örnekleri.

Sınıf	Kromofor	Örnek
Azo Boyalar	$—N=N—$	 Solvent Yellow 14
Antrakinon Boyalar		 Alizarin
Fitalin Boyalar		 Fenolaftalein
Trifenil Metil Boyalar		 Basic Violet 2
Nitrozo Boyalar	$—N=O$	 1-Nitrozo-2-Naftol

Tablo 2.3: Boyaların sınıflandırılması.

Boya Türü	Özellikleri	Substratlar
Asit	Çözücü içinde negatif yüklü olduğu için liflerde bulunan katyonik NH_3^+ gruplarına bağlanır.	Poliamid, yün, ipek, kağıt, mürekkepler, deri, mürekkep püskürtmeli baskı, kozmetik
Reaktif	NH -, OH - veya SH - gruplarıyla kovalent bağ oluşturur	Pamuk, yün, ipek ve poliamid
Doğrudan	Büyük moleküller Van Der Waals kuvvetleri ile liflere bağlanır.	Selüloz elyaf, pamuk, viskon, kağıt, deri, poliamid
Bazik	Lifin asit gruplarına bağlı katyonik bileşikler	Sentetik elyaf, kağıt, mürekkepler
Küp	İndirgeyici bir madde ile çözünür hale gelir (löko çözünür). İndirgeme maddesi en yaygın Sodyum Ditinoit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$); havaya maruz kaldığında oksitlenir	Selüloz elyaflar, pamuk, viskon, yün
Sülfür	Heterosiklik S içeren halkalara sahip kompleks polimerik aromatikler	Selüloz elyaflar, pamuk, viskon
Metal Kompleks	Bir metal iyonu (genellikle krom, bakır, kobalt veya nikel) ve bir veya iki boya molekülünden (asit veya reaktif) oluşan güçlü kompleksler	İpek, poliamid, yün

Tablo 2.4: Devam

Azoik Bileşenler ve Kompozisyonlar	Birleştirme bileşeni ile lifte oluşan diazotize aromatik amin arasındaki reaksiyonun çözünmeyen ürünleri	Pamuk, suni ipek, selüloz asetat, polyester
Mordan	Bu renklendiriciler, boya ve elyafla birleşen tanik asit, şap, krom şapı ve diğer alüminyum, krom, demir, bakır, kalay ve potasyum tuzları gibi bir kimyasalın eklenmesini gerektirir.	Yün, deri, ipek
Floresan Parlaticılar	Malzemeleri sarımsı tonunda maskeleyenler	Sabunlar ve deterjanlar, tüm lifler, yağlar, boyalar, plastik
Dispers	Liflerin şişmesi yoluyla fibere nüfuz eden nadiren çözünür boyalar	Polyester, poliamid, plastik
Solvent	Substratı çözen iyonik olmayan boyalar	Plastik, benzin, vernik, cila, lekeler, mürekkepler, yağlar, mumlar, yağlar

Boyar maddelerde, elektron delokalizasyonu (rezonans) ne kadar fazla olursa, geçiş enerjisi o kadar düşük ve dalga boyu o kadar yüksek olur. Sentetik boyalarda delokalizasyon (rezonans) genellikle naftalin ve benzen halkaları ile gerçekleştirilir. Kromoforlar genellikle N, S ve O gibi eşleşmemiş elektron çiftleri içeren heteroatomlar içerir. Bu eşleşmemiş elektronlar aril halkalarına bağlanarak, elektron geçişleri ile birlikte emilen radyasyonun dalga boyu görünür aralığa kaymasına neden olur ve böylece bileşik renklendirilir. Renklendirmenin şiddeti, içinde kullanılan diğer gruplar ise oksokrom grubu olarak ifade edilir. Tipik oksokromlar -NH₂, -COOH, -SO₃H ve -OH' tır.

Oksokromlar genellikle boya çözünürlüğünü etkilemek ve elyafın boya afinitesini arttırmak için (doğal veya sentetik) kullanılır [15].

Çok çeşitli ticari renklendiriciler renk, yapı ve uygulama yöntemi açısından 1924'ten beri Society of Dyers and Colourists ve American Association of Textile Chemists and Colorists tarafından düzenlenen Renk İndeksinde (C.I.) sınıflandırılmıştır. Boyanın kimyasal yapısının anlaşılması, beş basamaklı CI numarasının atanmasına yardımcı olur [16]. Mevcut kromofora ve uygulama kategorilerine bağlı olarak yaygın boya sınıfları Tablo 2.2'de, uygulama ve çözünmelerine bağlı olarak sınıflandırma ise Tablo 2.3'de gösterilmiştir. Sınıflandırma kategorisinde boyamada kullanılan solvent boyalar, içinde çözülebilecekleri substratlar, polimerler, vernikler, mumlar vb. bu araştırma ile ilgilidir [16].

2.2. Solvent Boyaların Genel Özellikleri

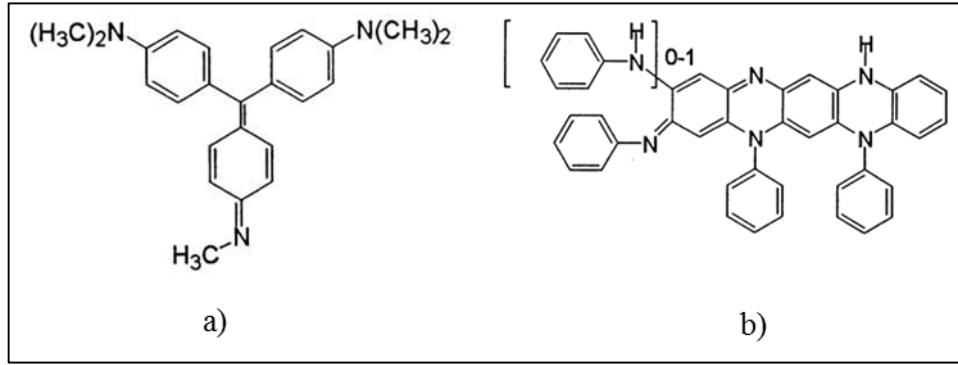
Çok sayıda ve farklı kimyasal grup içeren solvent boyalar, dispers boyalar ve pigmentler ortak olarak suda çözünmezler. Kimyasal olarak dispers boyalar ve bazı solvent boyalar arasında birkaç fark vardır. Örneğin, iyi bilinen Dispers Yellow 3, Solvent Yellow 77 ile aynıdır ve tek fark kullanım alanlarıdır.

Dispers boyalar doğada hidrofobik olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu tür renklendiriciler suda çok az çözünürler ve isimlerini, boyama işlemini gerçekleştirmek için suda tamamen çözünmek yerine dağılmış olmaları gerçeğinden alırlar. Bu boyalar genellikle sentetik elyaf için sulu ortamda dağılmış formda kullanılırlar ve pamuk, selofan renklendirmek için uygun olmayan ve poli (etilen tereftalat) ve selüloz asetat için uygun hale getiren selüloz gibi hidrofilik polimerlere eğilim göstermezler.

Solvent boyalar, uygulama işlemi sırasında kristal veya parçacık yapılarını yitirir ve ortamda renkli olan bir moleküler çözelti oluşturur. Ucuzdurlar, polar olmayan ortamlarda çok iyi çözünürlüğe, mükemmel renk gücüne ve şeffaflığa ve ayrıca yüksek ısı ve ışık kararlılığına sahiptirler. Spesifik bir boya tipine göre sınıflandırılmazlar ve azo, metal kompleksi, dispers, antrakınon, triarilmetan veya ftalosiyanın solvent boyaları arasında bulunabilirler. Bunlar temel olarak suda çözünmez, ancak farklı çözücü türlerinde çözünür. Çözücü boyalar, içinde

çözünebilecekleri substratları örneğin; polimerler, cilalar, mürekkep, mumlar ve yağları boyamak için kullanılırlar [17].

İlk bulunan solvent boyalar yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiş olup Solvent Violet 8 ve Solvent Black 5 olarak bilinmektedir. Solvent Violet 8 (a) ve Solvent Black 5 (b) kimyasal yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Solvent Violet 8 (a) ve Solvent Yellow 5 (b) kimyasal yapısı.

2.2.1. Solvent Boyaların Kimyasal Yapılarına ve Uygulama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Solvent boyaların sınıflandırılmasında farklı çözünme özellikleri esas alınabilir. Alkol ve ester çözünür boyalar arasında veya yağ ve yağda solvent boyalar arasında kesin bir açıklama yoktur.

2.2.2. Alkol ve Esterler İçerisinde Çözünebilen Boyalar

Esas olarak azo boyaları ve mavi bakır ftalosiyanın türevleri, alkoller, glikoller, esterler, glikol eterleri ve ketonlar gibi polar çözücülerde çözünür. Alkollerde ve esterlerde çözünebilen boyalar, metal folyolar, selofan ve kâğıtların baskısı için fleksografik mürekkeplerde metal folyoların ve ahşap gibi diğer malzemelerin şeffaf kaplanması için koruyucu cila olarak kullanılır. Selüloz esterlerin, selüloitlerin ve poli (vinil asetat) renklendirilmesinde de kullanılabilirler. Alkol ve suda çözünür azo boyaları üç gruba ayrılabilir:

- Sülfonik ve karboksilik asit grupları içermeyen azo boyaların 3 değerlikli metaller ile oluşturduğu 1:2 metal kompleksleri (esas olarak mono yapıda).

Bu tip boyalarda krom ve kobalt gibi metaller kullanılırken, nikel, mangan, demir veya alüminyum da az olsa da tercih edilebilir. Bir azo dye ve bir metal tuzundan bir kompleksin oluşumu genellikle alkoller, piridin veya formamid gibi organik çözücüler varlığında mümkündür (Solvent Orange 89).

- Sülfonik asit veya karboksilik asit grupları içeren azo boyaların iç tuz formunda bulunan 1: 1 metal kompleksleri. Bu metal komplekslerine örnek olarak Solvent Yellow 32 gösterilebilir. Diğer 1: 1 metal kompleks azo boya örnekleri de Solvent Orange 56 ve Solvent Yellow 82'dir.
- Asit azo boyaları, 1: 1 metal kompleks asit azo boyalarının veya asit grupları içermeyen 1: 2 metal kompleks azo boyalarının organik bazlarla veya katyonik boyalarla oluşturduğu reaksiyon ürünüdür. Örneğin: C.I. Solvent Red 109, Solvent Yellow 19 ve Solvent Red 49.

2.2.3. Yağda Çözünen Boyalar

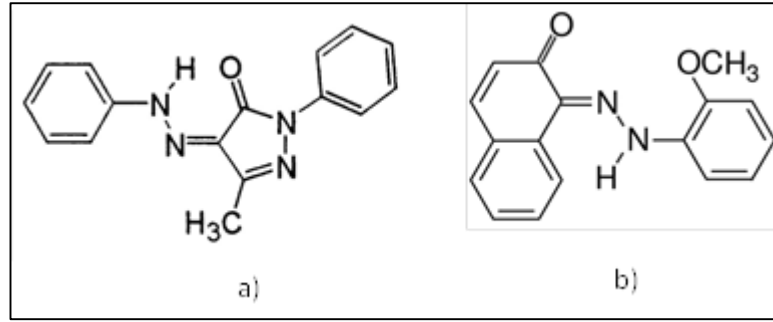
Yağda ve sıvı yağda çözünür boyalar balmumlarında, reçinelerde, verniklerde, hidrokarbonlarda, halojenli hidrokarbonlarda, eterlerde ve alkollerde çözünür, fakat suda çözünmez. Çok çeşitli endüstriyel sektörlerde büyük ölçüde kullanılırlar. Boyanan ürünün tipine bağlı olarak, bu renklendiriciler iki ana uygulama alanına ayrılabilir: mineral yağ ve vaks/parafin ürünleri ve polimerlerin renklendirilmesi için boyalar.

2.2.3.1. Madeni Yağ ve Parafin Ürünlerinin Renklendirilmesi İçin Boyalar

Bu tip ürünleri renklendirmek için ağırlıklı olarak azo ve bazı antrakinin boyalar kullanılmaktadır. Azo boyalar birçok sarı, turuncu renk sağlar ve genellikle suda çözünen bir gruba sahip değildir. Bu boyaların çözünürlüğü çok yüksektir ve bu da kolayca dağılmasını sağlar. Ucuz olmalarına rağmen, genellikle düşük haslık ve ısı kararlılığına sahiptirler (mumlar, ayakkabı cilaları, yer cilaları). Başlıca uygulama alanları madeni yağlı mum ürünlerindeki ürünlerin renklendirilmesidir (ör: mumlar, ayakkabı cilaları, yer cilaları).

Madeni yağ ürünleri, farklı yakıt sınıflarını ayırt etmek için veya akaryakıtlar ile dizelin zorunlu tanımlanması için renklendirilir. Lak endüstrisi (özellikle

alüminyum folyo üzerindeki saydam lakların renklendirilmesi), tedarik endüstrisi (keçeli kalem mürekkepleri) ve kozmetik endüstrisi diğer uygulama alanlarındandır. Son yıllarda, bazı ülkelerdeki mevzuat, ara maddelerin olası toksisitesi ve potansiyel olarak tehlikeli bozunma ürünlerinin azo boyalarının üretimini ve kullanımını kısıtlamıştır [18]-[22]. En tipik olarak kullanılan azo boyaları şunlardır: Solvent Yellow 14, Solvent Red 1, Solvent Black 3, Solvent Yellow 16, Solvent Red 23, Solvent Yellow 18, Solvent Red 26, Solvent Orange. Solvent Yellow 16 (Şekil 2.2 a) ve Solvent Red 1 (Şekil 2.2 b) kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



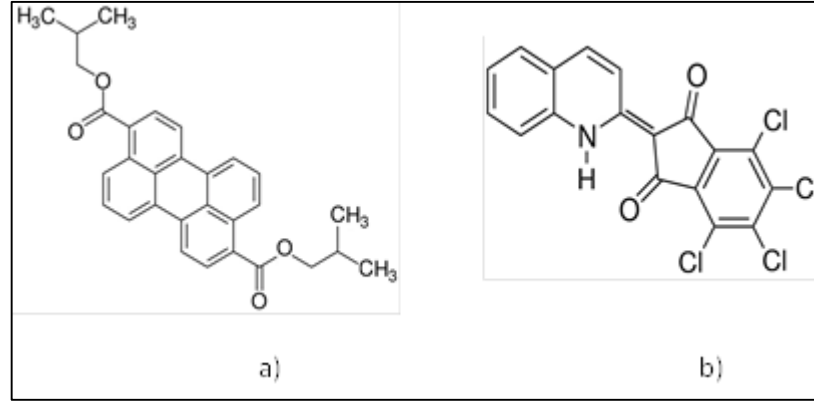
Şekil 2.2: Solvent Yellow 16 (a) ve Solvent Red 1 (b) kimyasal yapısı.

2.2.3.2. Polimerlerin Renklendirilmesi İçin Boyalar

Polimer endüstrisi, kendileriyle elde edilebilen iyi ışık haslığı için yağda ve yağda çözünür boyalar ile çalışır. Çözünürlük derecelerine göre, genellikle hidroksil ve / veya amino grupları içerirler, ancak sülfonik asit ve karboksilik asit grupları içermezler. Antrakinin ve perinin polimer renklendiricileri için iki önemli sınıftır, bunun yanında kinofthalon ve metil boyaları da bu amaç için uygun olabilir. Antrakinin grubu şiddetli mavilikleri polimere kazandırırken, perinin boyaları ise floresan etkili renklendirmeleri polimerler için sağlar.

Perinone sınıfı diğerlerine kıyasla sayıca azdır, ancak çoğu polimerde mükemmel ışık ve ısı stabilitesi gösterir. Plastik endüstrisinde en yaygın kullanılanlar şunlardır: Solvent Turuncu 60, Solvent Kırmızı 135, Solvent Kırmızı 179, Solvent Yeşil 5, Solvent Kırmızı 180, Solvent Turuncu 60. Solvent Green 5, isimlerine rağmen, iyi ışık ve ısı stabilitesine sahip termoplastik malzemelerde parlak bir floresan sarı olarak bulunmuştur. CI’de listelenen bazı solvent yeşil boyalar mineral

yağlarda ve petrol ürünlerinde yeşilimsi floresan sağlarlar. Solvent Green 5 (Şekil 2.3 a) ve Solvent Yellow 157 (Şekil 2.3 b) kimyasal yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Solvent Green 5 (a) ve Solvent Yellow 157 (b) kimyasal yapısı.

Kinaftalon boyaları Solvent Yellow boyaların en önemli grubudur. Solvent Yellow 3 en iyi bilinen boyar madde çeşididir. Metin ve polimetin boyalar başka bir renklendirici ailesidir. Bu boyaların tipik ticari örneği, gölge sarısı rengi sağlayan ve polyester malzemelerde uygulanan Solvent Sarı 133'tür. Metin ve polimetin boyalar, parlaklıklarının yanı sıra iyi ışık kararlılığı ile bilinir.

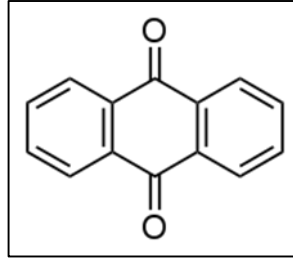
2.2.4. Antrakinin Solvent Boyaların Kimyası

Antrakinin türevi azo boyar maddeler yüksek fotokimyasal kararlılıkları nedeniyle sıvı kristal ekranlarda boya olarak, ayrıca boya endüstrisinde, tıpta ve biyolojik elektron transfer işlemlerinde kullanılmaktadır [23]. Antrakinin boyaları, 9,10-antrakinin grubu olarak zayıf renklidir. Ticari olarak yararlı boyalar üretmek için amino veya hidroksil gibi güçlü elektron veren gruplar eklenir.

Antrakinin sisteminde, iyi bir moleküler hizalama elde etmenin en iyi yolu iskeleti yapısının önerdiği gibi β - pozisyonlarında (2, 3, 6 ve 7) uzatmaktır. Öte yandan, görünür bölgede bir emilim elde etmek için oksokromik grupların bilinmesi gerekir. Bu amaçla α - pozisyonları (1, 4, 5 ve 8) kullanılabilir. Elektron salan grupların maksimum batokromik etkilerini β -pozisyonlarından (2, 3, 6, 7) ziyade α pozisyonlarında (1, 4, 5, 8) gösterdikleri açıktır. Örneğin iki hidroksil grubunun eklenmesi sarı boyalara yol açarken; iki amino grubu kırmızı boyalar verir ve bu ikisi

mavi boyaları da üretir. Böylece, uygun bir donör grubu seçimi ve bağlı oldukları konum ile çok çeşitli renkler elde edilebilir.

Ek olarak, α -pozisyonunda olanları, daha yüksek molar yok olma katsayılarına sahip boyalar verir ve teknik performansı, özellikle karbonil gruplarıyla güçlü intramoleküler hidrojen bağından dolayı ışığa karşı haslığı, minimum sterik engelle artırır. Yardımcı renk grupları ile ilgili olarak, bunların sadece rengi değil, aynı zamanda moleküldeki geçiş anının yönünü de etkileyecekleri düşünülmelidir [24], [25]. Simetrik bir süstitüent için geçiş momenti, antrakinon iskeletinin uzun eksenine paralel (veya dik) olurken, simetrik olmayan bir süstitüent için durum oldukça karmaşık hale gelir. Antrokinon kromofor grubunun kimyasal yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir



Şekil 2.4: Antrakinon kromofor grubu kimyasal yapısı.

Tablo 2.4: Bazı süstitüentlerin antrakinon boyaları için absorpsiyon maksimumları.

Süstitüent	λ (nm)
1-OH	420
2-OH	368
1-NH ₂	475
2-NH ₂	440
1-NHPh	500
1,4-diNH ₂	590
1,4,5,8-tetraNH ₂	610
1,4-diNHPh	620

Hidroksil ve amino gruplarının antrakinon kromofor grubuna eklenmesiyle elektron salınımına ve konuma bağlı olarak batokromik bir kayma göstermiştir.

Elektron verici grupların gücü şu sırayla artar: OH <NH₂ <NHR <HNPh. Donörler olarak oksokromlar (elektron salımı) ve alıcılar olarak karbonil grupları ile tipik donör alıcı sistemleridir. Antrakınon kromofor grubuna bağlanan elektron verici gruplarının değişmesiyle oluşan dalga boyu Tablo 2.4’de verilmiştir.

Antrakınon solvent boyaları genellikle polistirenler, polikarbonatlar, polimetakrilatlar, polyesterlerde uygulanırken çalışma alanlarına yenilerini de eklendiğini söyleyebiliriz. Solvent antrakınon boyalar, kolay çözünürlükleri ve renk çeşitliliği sebebiyle özel bir çalışma alanı olan absorbands filtrelerde tercih edilir [26]-[30].

2.3. Optik Filtreler

Işık elektromanyetik bir dalgadır. Elektrik yükünün periyot sürede aldığı yola ışığın dalga boyu (λ) denir. Işığın tüm dalga boylarını içeren spektruma elektromanyetik spektrum denir. Cisimlerin ışığa karşı, optik özelliklerinin bir fonksiyonu olarak farklı tepkileri vardır. Işık bir cisme çarpınca yansır, geçer ya da absorblanır (soğurulur, yutulur) [31].

Optik filtre, ışığı dalga boyuna göre seçici olarak geçiren bir malzemedir. Bir malzemenin optik özelliği ayırıcı fiziksel özelliklerdendir. Savunma teknolojisi, mikroskop objektifleri, spektroskopi, kimyasal analiz ekipmanları optik filtrelerin kullanım alanlarındandır [32]. Optik filtrelerde istenmeyen dalga boyu aralığı yansıtılır ya da soğurulur. Yansıtma özelliğinin kullanıldığı filtreler dikroik filtrelerdir, kırma indisleri (n) ve kalınlıkları özel seçilen film katmanlarının taşıyıcı üzerine depolanması ile elde edilirler. Işığın yutulması özelliğinin kullanıldığı filtreler ise absorptif filtrelerdir, yutma indisleri (k) özel seçilen katmanın taşıyıcı içerisine uygulanması ile elde edilirler. Bu iki gruptan dikroik filtreler için hassas kalınlık seçimi (angstrom (Å) mertebelerinde), maliyetli ince film depolama cihazları (fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme) ve buna bağlı olarak yüksek vakum ekipmanları gerekir. Bu sebeple kolay üretilebilirlik ve maliyet açısından uygulama alanının izin verdiği ölçüde absorptif filtreler tercih edilir [33], [34]. Absorptif filtrelerin bir diğer avantajı ışığın geliş açısına dikroik filtreler gibi hassas olmamalarıdır. Işığın yansıtılması prensibi ile çalışan dikroik filtrelerde ışığın geliş

açısına göre yansıma oranı değişmektedir, ışığın yutulması prensibi ile çalışan soğurucu filtrelerde yutma oranı geliş açısından bağımsızdır.

Bu tez çalışmasında, silisyum tabanlı PIN detektör üzerine 800-1000 nm dalga boyu arasını geçirmeyen filtre olarak, absorptif filtre tasarımı seçilmiştir. Absorptif filtre seçilmesinin sebepleri;

Bir yarıiletken aygıt olan silisyum fotodetektör (fotodiyot) yüksek sıcaklıklara hassastır, hem katkı difüzyonu dolayısıyla jonksiyon genişlemeleri istenmez hem de farklı termal genleşme katsayıları filmler arası stres oluşturur. Dikroik filtreler için ise çoklu film kalınlıkları ve yüksek film büyütme sıcaklıkları gereklidir.

Bu uygulama için soğurucu filtre maliyet açısından çok daha avantajlıdır.

Absorptif filtrelerde çoğunlukla istenen dalga boylarını geçiren-geçirmeyen boyar maddeler kullanılır [35]-[38].

2.3.1. Boyar Maddelerin Optik Filtrelerde Kullanılması

Filtrenin absorplama miktarı, çoğunlukla cam ya da polimerik matris içerisindeki boyar madde miktarına ve kalınlığa bağlıdır. Bir optik filtre;

- λ dalga boyundaki ışıktan öncesini geçirmeyip spektrumun geri kalanını geçiriyorsa buna uzun geçirimli filtre (long pass filter),
- λ dalga boyundaki ışıktan öncesini geçirip spektrumun geri kalanını geçirmiyorsa buna kısa geçirimli filtre (short pass filter),
- Sadece belirli aralıktaki dalga boyunu geçiriyorsa aralık geçirimli filtre (band pass filter) olarak adlandırılır [38].

Dikroik filtreler bu üç türden herhangi biri gibi çalışabilir, soğurucu filtreler ise sadece uzun geçirimli (long pass) olarak çalışırlar. Bu durumda farklı dalga boylarını bloklayan boyar maddeler beraber kullanılarak kullanım yerine en uygun hale getirilir.

Elektronik devre elemanı olan silisyum fotodetektör için üzerine gelecek filtrenin yalıtkan özellikli olması önemlidir. Teze konu olan uygulama alanı için boyar maddeyi taşıyıcı olarak, termoset bir polimer olan epoksi seçilmiştir. Epoksi içerisinde reçine ve sertleştirici bulunur, viskoz yapıdadır bu da boyar maddenin karışması ve fotodetektör yüzeyine uygulanması için kolaylık sağlar. Yüzeye

uygulama sonrası k rleme sıcaklığına (80-100  C)  ıkarılan film katılaşır, rijit bir hal halır.

Fotodetektör uygulamaları için dalga boyu seçici yapılar üzerine yapılan çalışmalardan örnekler aşağıda verilmiştir.

Yu Yang ve arkadaşları görünür bölgede çalışacak organik fotodiyotlar için üç çeşit cyanine boyar maddesini (NK-3989, NK-1952 ve NK-2203), polimer çözeltisinde (poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly (styrene sulfonate) (PEDOT: PSS, Sigma–Aldrich, %2,8 sulu çözelti))   zm ş ve diyot yüzeyine inkjet şekillendirme yöntemiyle uygulamışlardır [39].

Hui Zang ve arkadaşları NIR (near infrared) boyar maddeler ile organik fotodetekt rlere (OLED) yeni bir fonksiyon eklemiş, görünür bölgede transparan aygıtlar yapmışlardır [39].

R. M. Meixner ve arkadaşları boyar madde ile katkılanmış (dye-doped) poly-3-hexylthiophene (P₃HT) kullanarak dalga boyu seçici fototransistör üzerine çalışmışlardır [40]. Bu çalışmada boyar madde katkılama için; organik moleküller (coumarin 6, oxazine 1, nile red) konjuge organik polimer içerisine karıştırılmıştır. 400-700 nm dalgaboyları arası ışıklandırılan elektronik aygıtlar için boyar madde türüne göre iletkenlik çıkarılmıştır [41].

En-Chen Chen ve arkadaşları çalışma dalga boyu 700-850 nm aralıkları olan yaklaşma sensörü için polyvinylpyrrolidone polymer matis içerisine karıştırılmış infrared dye 1, 1-diethyl-2, 2-dicarbocyanine iodide kullanmışlardır [42].

Bu  alışmalar incelendiğinde organik fotodetektörler içerisine boyar maddeler katıldığı görülmüştür. Bu teze konu olan yarıiletken silisyum ile oluşturulan fotodetektörün, bir polimer matris içerisine boyar madde katarak dalga boyu seçici hale getirme ve bunu detektör üzerine kaplama fikri için ilham verici olmuştur.

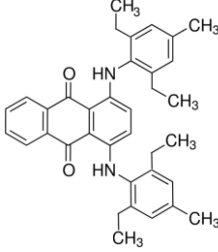
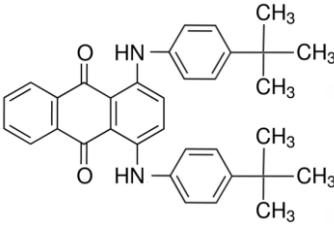
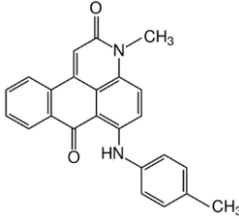
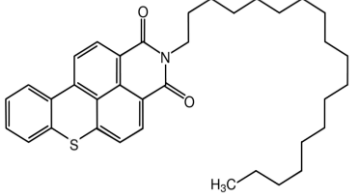
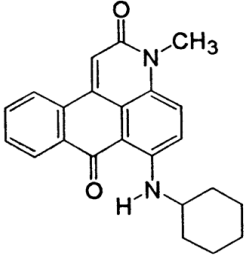
3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu kısımda geliştirilecek ve karışım olarak üretilecek boyar maddenin oluşumunda kullanılan kimyasallar ile referans boyar maddenin içerik analizi yer almaktadır. Karışım boyar maddesini oluştururken ve buna bağlı olarak yeni bir malzeme geliştirirken önceden temin edilen boyalar referans alınarak çalışmalara başlanmıştır. Ayrıca referans maddeyi karakterize ederken kullanılan cihazlar da tanımlanmıştır. Bunlarla beraber referans ve boyar maddelerin yapıları, içerdikleri kimyasal özellikler ve elde edilmesi gereken boyaya dair bilgiler açıklanmaktadır.

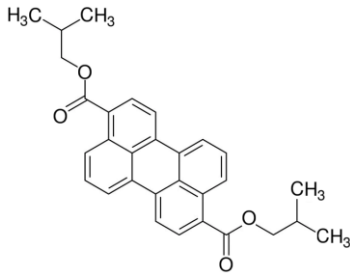
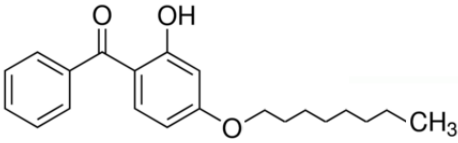
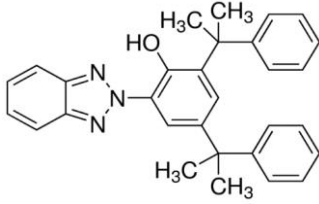
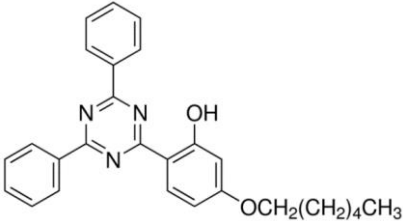
3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma esnasında kullanılan boyar madde kimyasalları ve solvent özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Yeni oluşturulacak olan yüksek absorbans özelliğine sahip boyar madde oluştururken ticari isimleri VOD 875S ve SDA 4459 olan boyar madde karışımları referans alınmıştır. Referans aldığımız VOD 875S, SDA 4459 incelenirken, bu yapıları oluşturan antrakinon boyar maddelerin bilgisi verilmiştir. VOD 875S; QCR Solutions Corp firmasından temin edilirken, SDA 4459 ise H.W Sands Corp. firmasından temin edilmiştir. Antrakinon boyar maddeler Keystone USA, Adam Gates Company ve QCR Solutions Corp firmasından temin edilmiştir. Çalışmalar gerçekleşirken boyar maddeleri çözmek için kullanılan solventler; aseton, kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich’ten temin edilmiştir. Kullanılan solvent, ticari referans ve IR boyalar Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların yapıları ve bazı fiziksel özellikleri.

Kimyasal Adı	Yapısı	Görünüm	Boyar Madde Sınıfı
Solvent Blue 97		Kristal Mavi, Katı	Antrakininon Boyar Madde
Solvent Green 28		Turuncu, Katı	Antrakininon Boyar Madde
Solvent Red 52		Kırmızı, Katı	Antrakininon Boyar Madde
Solvent Yellow 98		Turuncu, Katı	Amino Keton
Solvent Red 149		Kırmızı, Katı	Pirimidin Antrone

Tablo 3.1: Devam

Solvent Green 5		Açık Yeşil Katı	Antrakinon Boyar Madde
Chimmasorb 81		Beyaz, Katı	Okta Benzon
Tinuvin 234		Beyaz, Katı	Benzotriazol
Tinuvin 1577		Beyaz, Katı	Fenol

Tablo 3.2: Boyar maddelerin çözünmesi için kullanılan solventler.

Solvent	Dielektrik Sabiti	Çözünürlük Parametresi (δ)	Özgül Ağırlık (g/ml)	Kaynama Noktası (°C)
Diklorometan	8.93	9.93	1.325	40
Tetrahidrofuran	7.52	9.52	0.889	65
Aseton	20.7	9.77	0.788	56
Kloroform	4.8	9.21	1.489	61

Tablo 3.3: Referans ticari boya ve IR dye.

Toz Kimyasal	Moleküler Yapısı	Görünüm	Maksimum Absorpsiyon (nm)
VOD 875S	Bilinmiyor	Siyah Toz	200-875
SDA 4459	Bilinmiyor	Kırmızı Toz	350-810
IR Dye 9775	Bilinmiyor	Yeşil Toz Kristal	775
IR Dye 7151	Bilinmiyor	Yeşil Toz	757
IR Dye 783 C	Bilinmiyor	Yeşil Toz	783

3.2. Kullanılan Cihazlar

Ticari referans boyaların VOD 875S ve SDA 4459 karakterizasyonu yapılırken VOD 875S için Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Analizi (FTIR), Gaz Kromatografisi (GC), Kütle Spektrometresi (MS), Toz X ışını Difraksiyonu (XRD), İndüktif Eşleşmiş Plazma, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleme teknikleri ve cihazları kullanılmıştır. SDA 4459 için ise SEM görüntüleme, Kütle Spektrometresi, UV/Vis Spektrofotometresi, Tek kristal X Işını Kristalografisi (X-Ray), Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazları kullanılmıştır. Ürünün test aşamasında ise uygulama esnasında dispenser kullanılırken ölçüm aşamasında Detektör Optik Karakterizasyon Test Sistemi (DOKTS cihazı) kullanılmıştır.

3.3. İncelenen İlk Dalga Boyu Seçici Malzeme VOD875S

Optik filtre olarak seçilerek uygulanan malzeme ticari olarak “Visible Opaque Dye” olarak isimlendirilen malzemedir. VOD 875S malzemesinin seçilme sebebi; belirlenen dalga boyunda istenilen hassasiyet değerini sağlamasıdır. Aynı firmadan aynı isimle alınan ve birbirinin aynı olduğu düşünülen bu malzemenin kendi içinde de farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Bütün bu nedenler iyi bir son ürün elde edilmesini engellediğinden dolayı VOD 875S içeriğinin belirlenerek ticari olarak satın temin edilmesi yerine kendi imkânlarımızla üretilmesi düşünülmüştür. Kendi içerisinde kararsızlık gösteren bu boya ile analiz çalışmaları yapılmıştır. Projede

seçilen bu malzemenin analizi ve kendi imkânlarımızla boyar madde karışımının hazırlanması konusunda TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Enstitüsü’nden destek alınmıştır. VOD875S malzemesi ile ilgili yapılan analiz ve sonuçların özeti Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.4: VOD875S malzemesine yapılan analiz ve sonuçlar.

Analizler	Sonuçlar	Metotlar
Nem Miktarı (% Ağırlık)	2.6	TGA
Toplam Organik Madde Ağırlığı (% Ağırlığı)	41.9	TGA
Organik Madde Cinsi	Krom Bazlı Farklı Azor Boyar Maddeler	FTIR/GC-MS
İnorganik Madde Miktarı (% Ağırlık)	55.5	TGA
İnorganik Madde Cinsi	Krom oksit (Cr_2O_3) Titanyum Oksit (TiO_2) Antimon Oksit ($\text{Sb}_{0.667}\text{O}_4$)	XRD
İnorganik Madde Miktarları	Cr 3.44 Sb 0.75 Cu 0.50 Na 0.07 Ca 0.04 B 0.02 Al 0.02 Fe 0.01	ICP

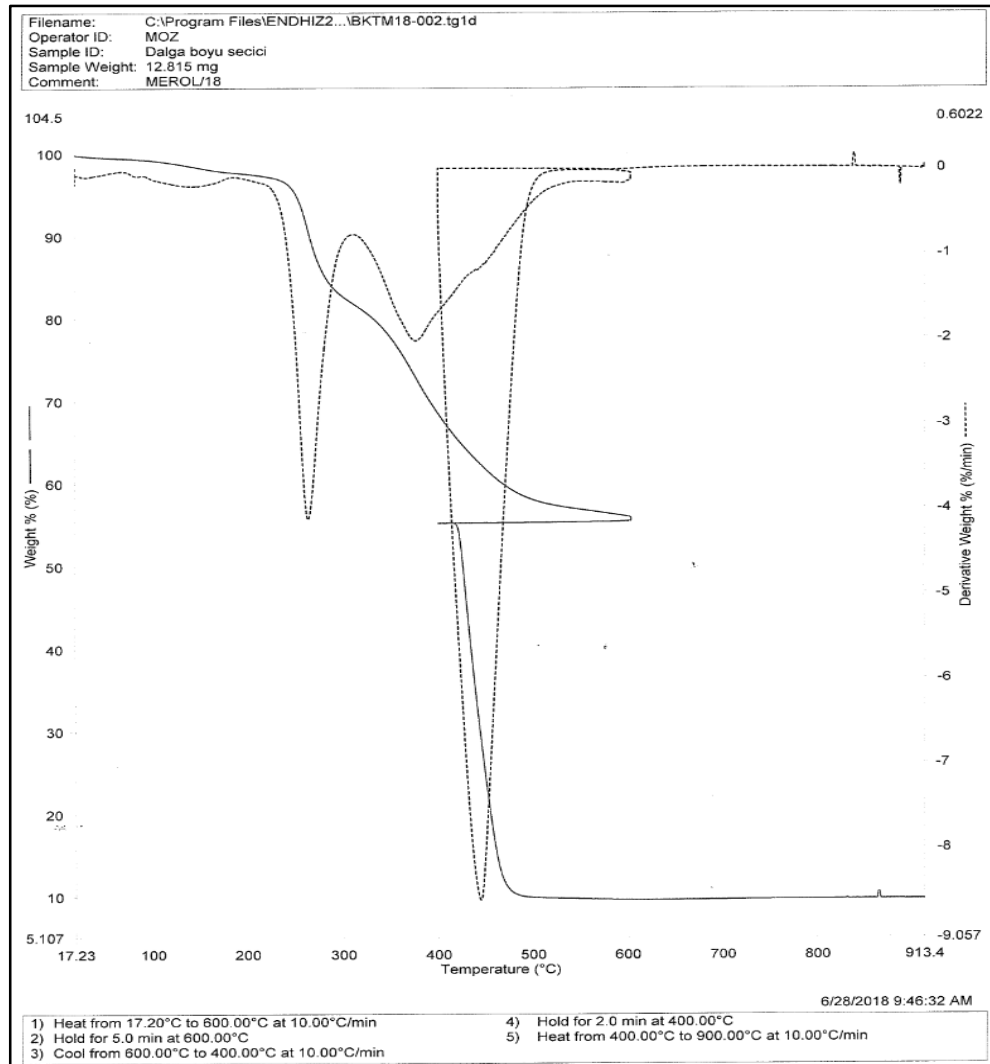
3.3.1. Termal Gravimetrik Analiz

Bu analiz tekniğı ile toz malzemeye sıcaklık uygulanarak malzeme içerisindeki organik-inorganik madde miktarı ve nem oranı tespit edilmiştir. Proses sırası aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

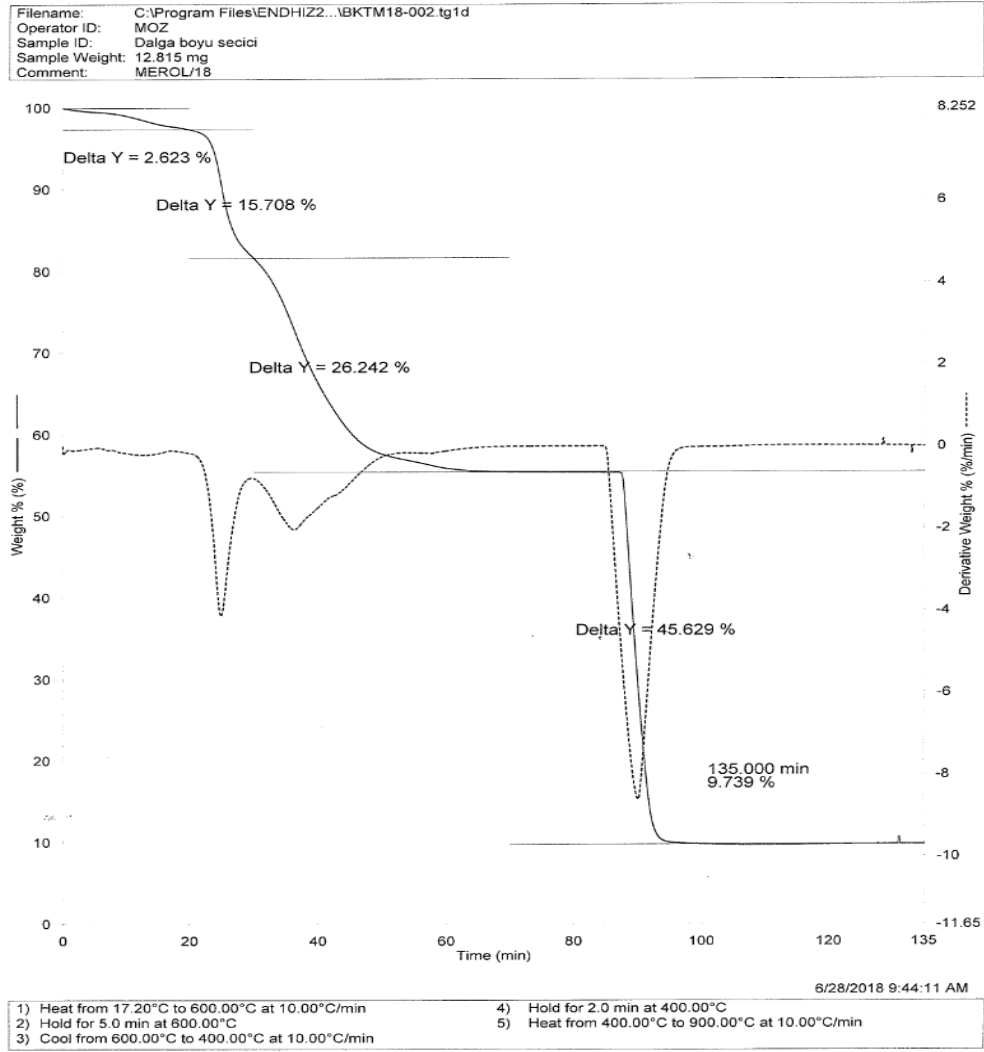
- 17,2°C’den 600°C’ye kadar 10°C/dk hızla ısıtıldı; 600°C’de 5 dakika tutuldu.

- 600°C'den 400°C'ye kadar 10°C/dk hızla soğutuldu; 400°C'de 2 dakika tutuldu.
- 400°C'den 900°C'ye kadar 10°C/dk hızla ısıtıldı.

Nem miktarı ağırlıkça %2,6, toplam organik madde miktarı ağırlıkça %41,9, inorganik madde miktarı ağırlıkça %55,5 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.



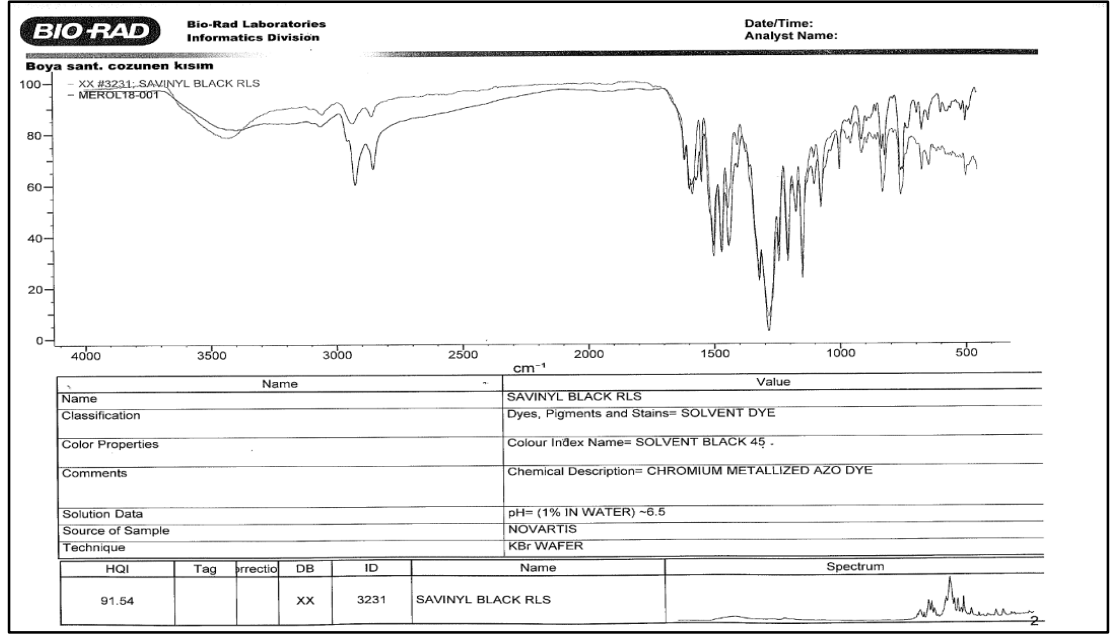
Şekil 3.1: TGA ile nem, organik ve inorganik madde oranlarının tayini.



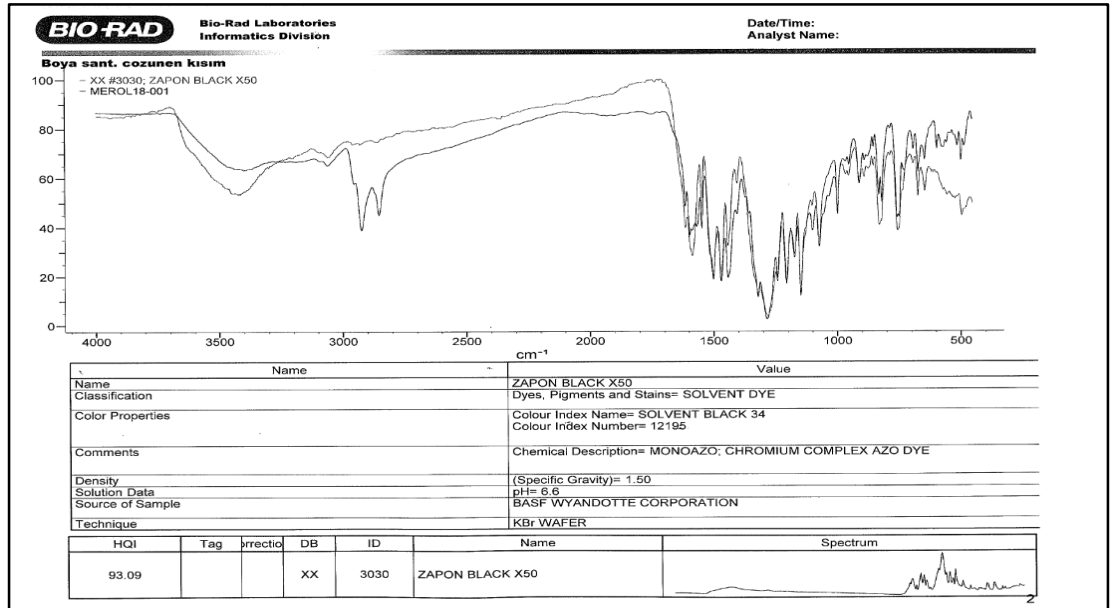
Şekil 3.2: VOD875S malzemesinin TGA termogramı.

3.3.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi

Organik maddelerin yapısı hakkında doğrudan bilgi almak için $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ elektromanyetik görünür spektrum ve mikrodalga spektrum bölgesi arasında analiz gerçekleştirilmiştir. IR ışınları organik moleküllerin titreşimleri tarafından soğurularak yapı tayini yapmaya imkân veren bu analiz uygulanmış ve bir karışım olan ticari boyalara ait spektrumlar (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4) elde edilmiştir.



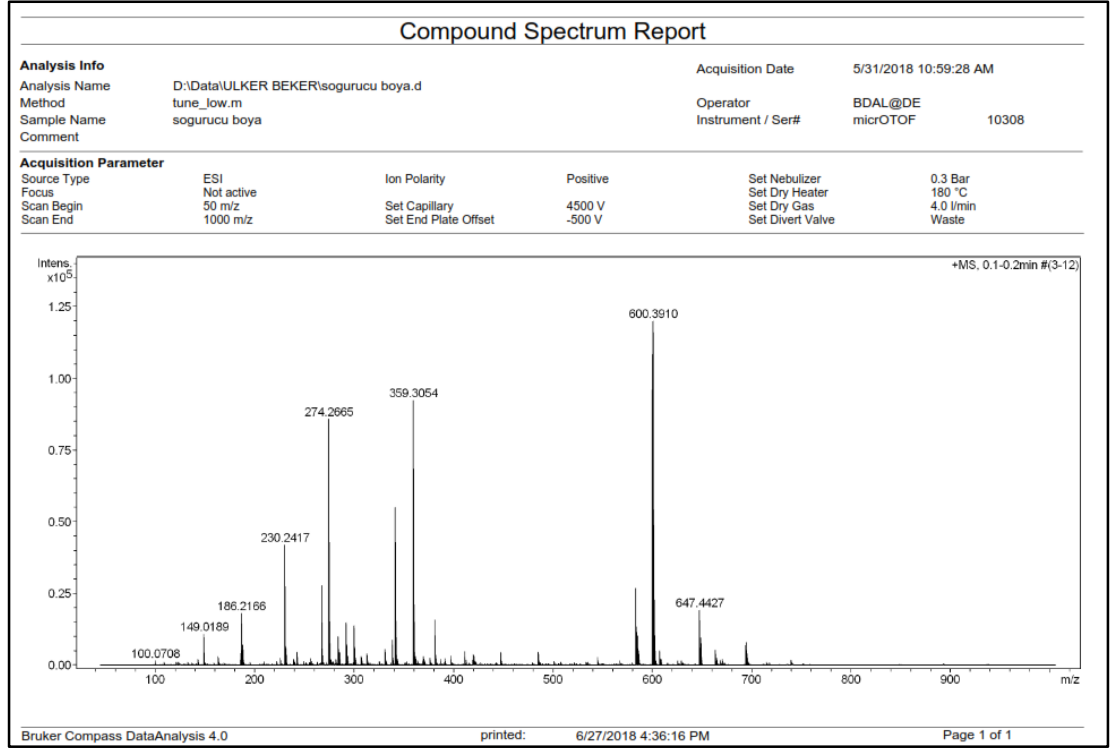
Şekil 3.3: Solvent Black 45 isimli azo boyar maddesinin FTIR analizi.



Şekil 3.4: Solvent Black 34 isimli azo boyar maddesinin FTIR analizi.

3.3.3. Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi (GC- MS) Analizi

FTIR analizine ilave olarak boyanın GC/MS analizleri (Şekil 3.5’de) yardımıyla azo boyar maddelerin neler olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır



Şekil 3.5: VOD875S malzemesine ait GC/MS analizi.

3.3.4. Toz X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Toz X ışını difraksiyonu ile malzemenin kristal özelliklerinden yararlanarak yapısının belirlenmesi hedeflenmiştir. XRD analizine ait sonuçlar Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir.

Quantitative Analysis Results (RIR)

General information

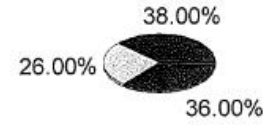
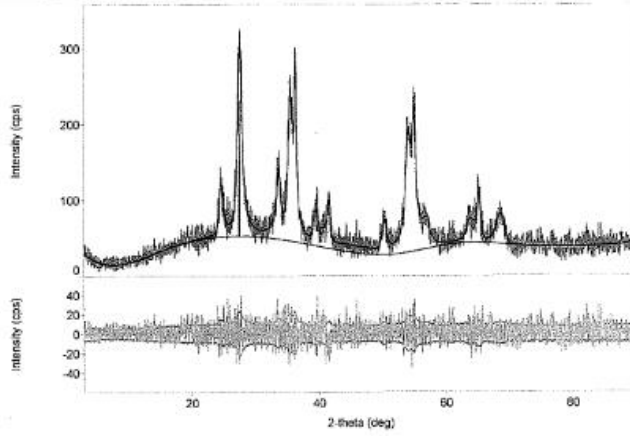
Analysis date 2018/06/28 10:52:28
Sample name YITAL-kul
File name 18X00219.raw
Comment
Measurement date 2018/06/27 15:49:22
Operator

Qualitative analysis results

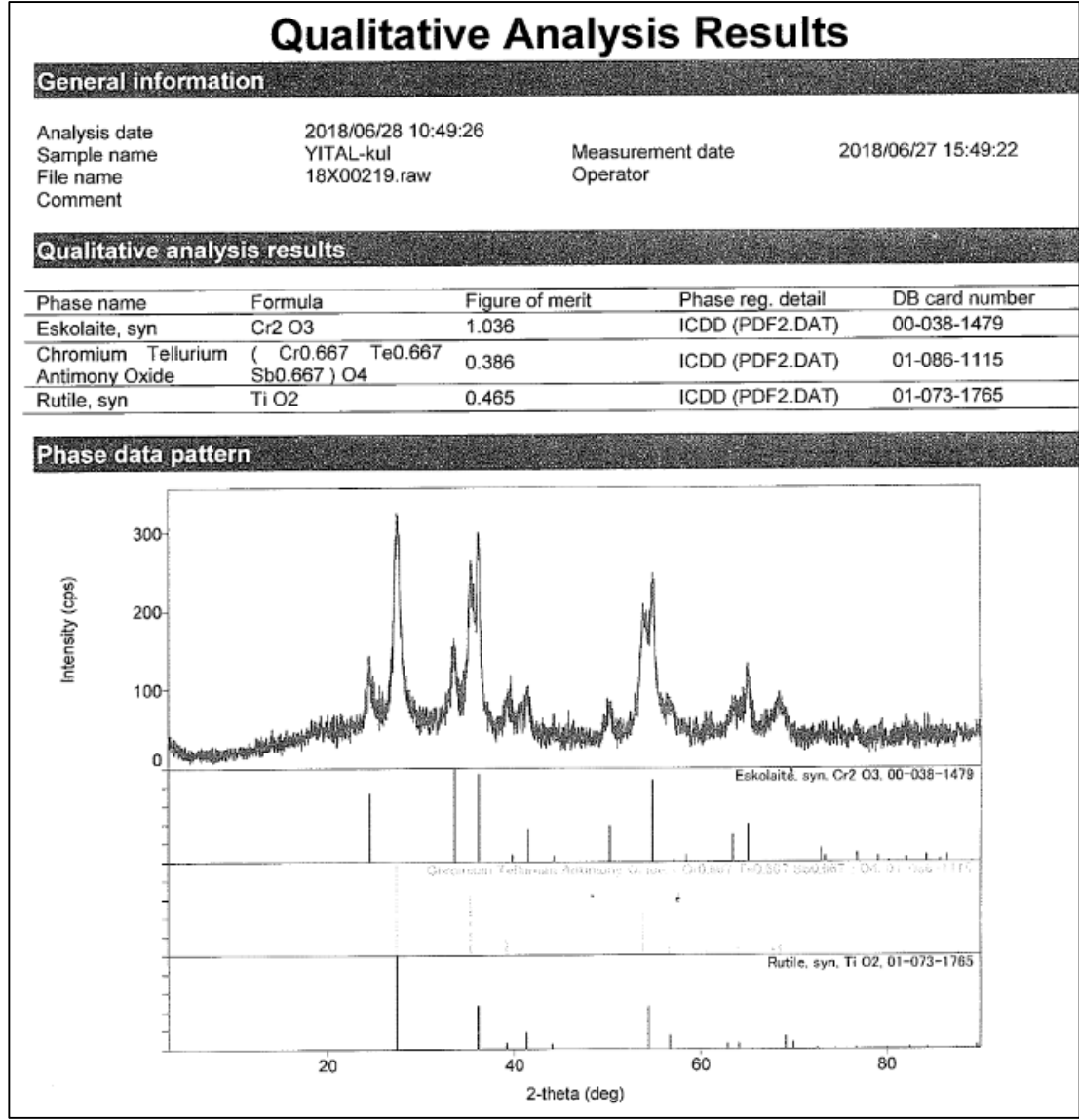
Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Chromium Tellurium Antimony Oxide	(Cr _{0.667} Te _{0.667} Sb _{0.667}) O ₄	0.386	ICDD (PDF2.DAT)	01-086-1115
Rutile, syn	Ti O ₂	0.465	ICDD (PDF2.DAT)	01-073-1765
Chromium Oxide	Cr ₂ O ₃	2.456	ICDD (PDF2.DAT)	01-082-1484

Weight ratio

	Phase name	Content(%)
-	Chromium Tellurium	36(3)
-	Rutile, syn	26(3)
-	Chromium Oxide	38(3)



Şekil 3.6: VOD875S malzemesinin XRD analizi.



Şekil 3.7: VOD875S malzemesinin XRD analizi.

3.3.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

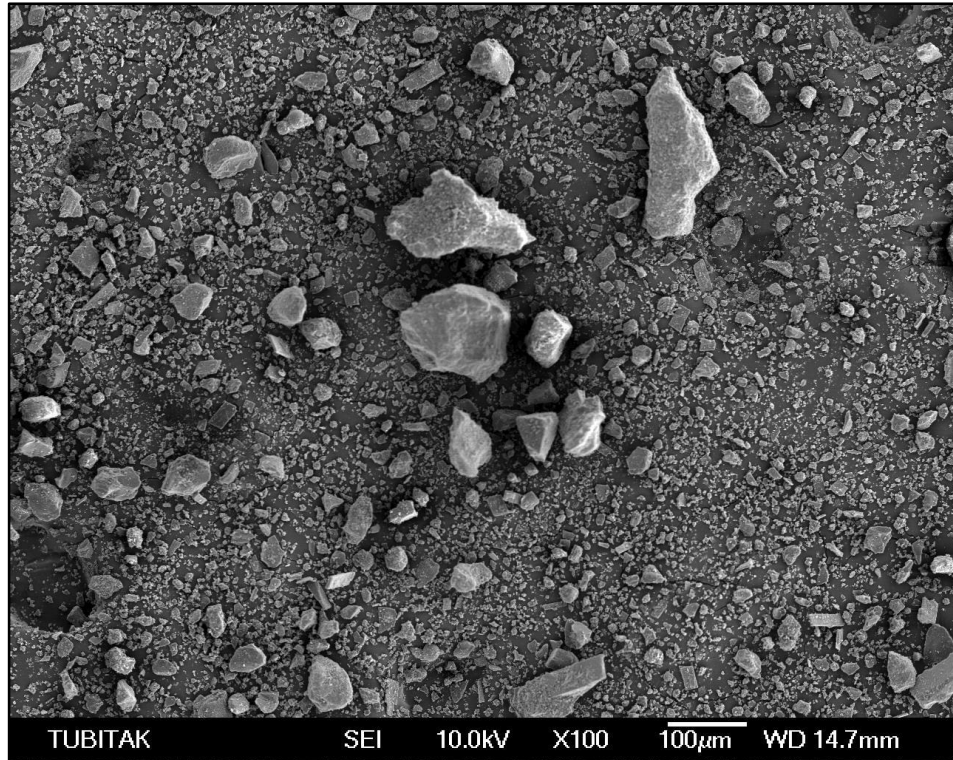
İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi katı ve sıvı örneklerdeki elementlerin kalitatif ve kantitatif tayini için kullanılmaktadır. Tablo 3.6’de incelenen toz kimyasalın içerdiği elementler gösterilmektedir.

Tablo 3.5: Toz boyada ICP sonucu elde edilen elementlerin % olarak miktarları.

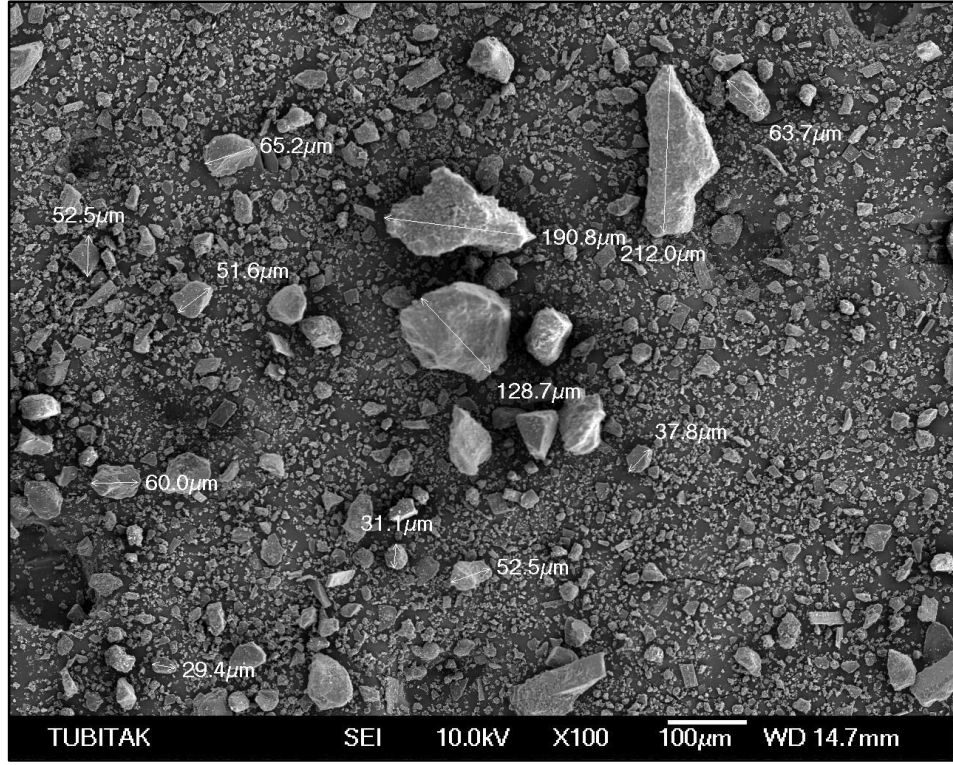
ELEMENT	MİKTAR (%)
Cr	3,442
Sb	0,754
Cu	0,504
Na	0,074
Ca	0,039
B	0,026
Al	0,026
Fe	0,016
Mg	0,01

3.3.6. VOD 835S SEM Görüntüleri

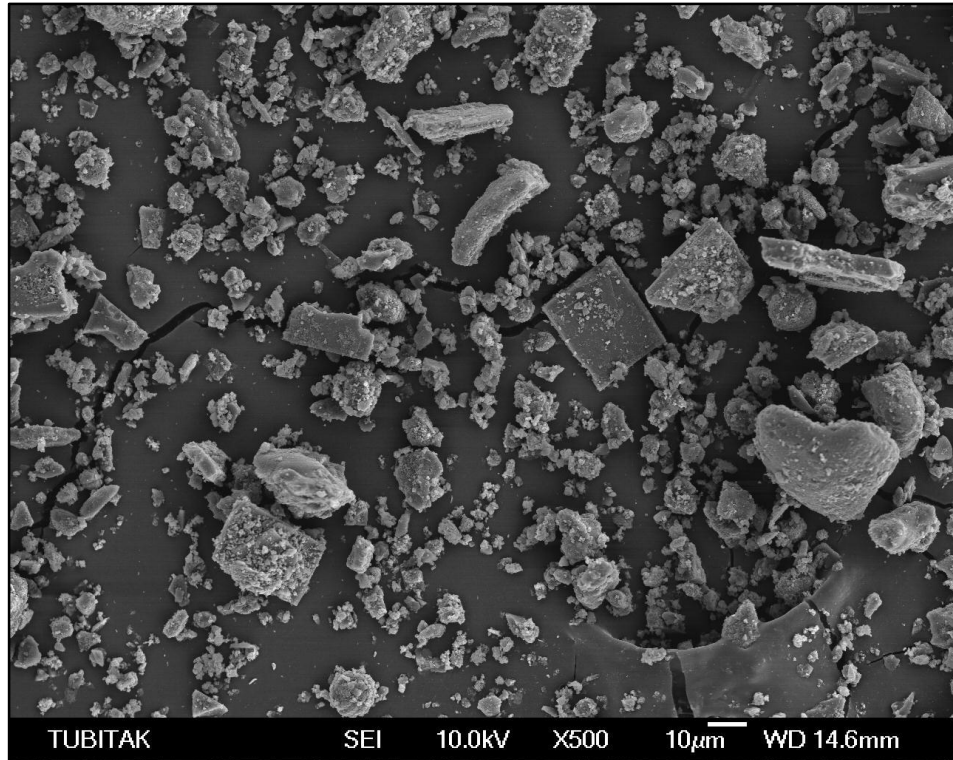
SEM (Scanning Electron Microscope) ile numunu yüzeyi taranarak 100x, 500x, 2500x ve 30000x de görüntüsü alınmış olup aynı zamanda boyutlandırma da yapılmıştır. SEM'e ait görüntüler Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de verilmiştir.



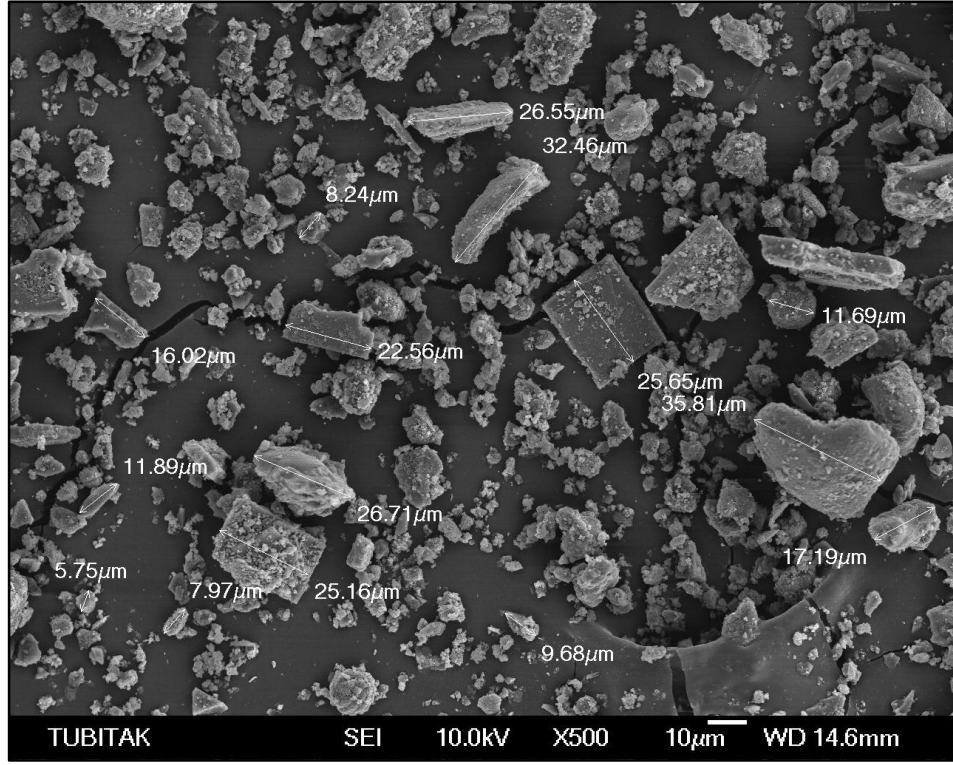
Şekil 3.8: Kaba büyütmede (100X) malzemenin SEM görüntüsü.



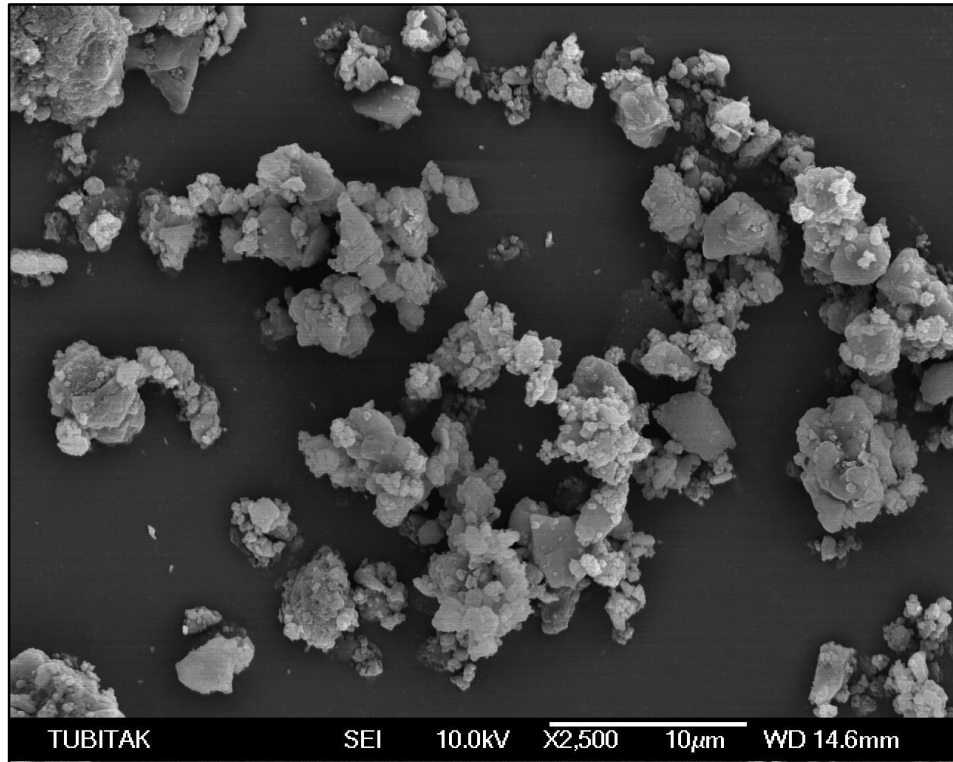
Şekil 3.9: Kaba büyütmede (100X) malzemede tanelerin boyutlandırılması.



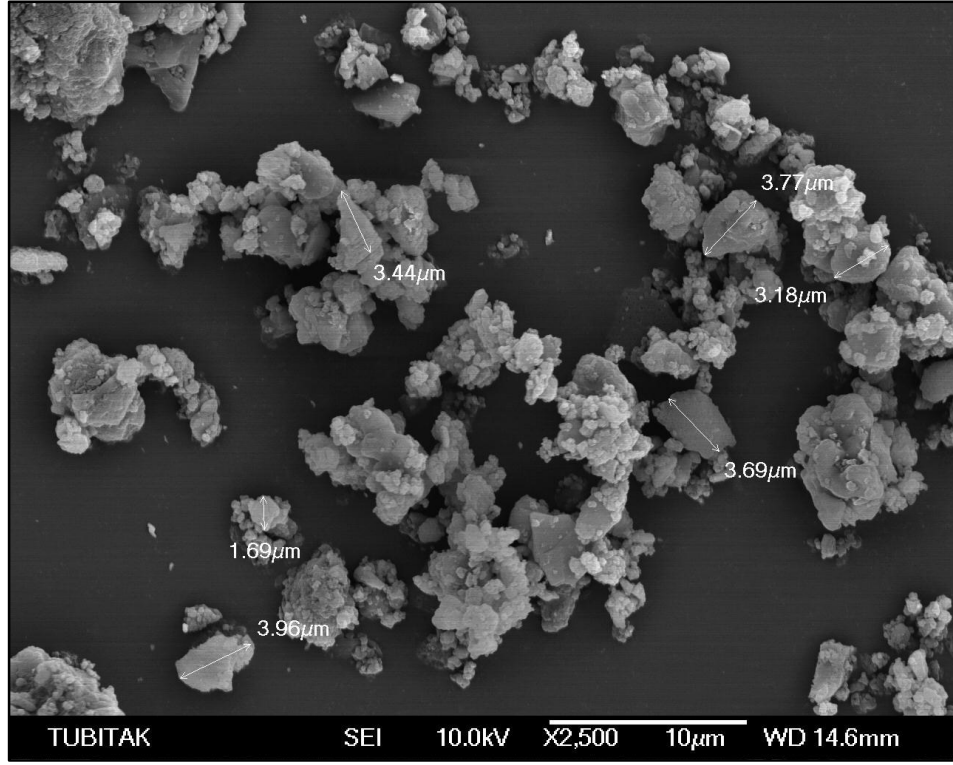
Şekil 3.10: 500X malzemedeki tanelerin tespit edilmesi.



Şekil 3.11: 500X malzemedeki tanelerin boyutlandırılması.



Şekil 3.12: 2500X büyütmede malzemedeki küçük tanelerin görünümü.



Şekil 3.13: 2500X büyütmede malzemedeki küçük tanelerin boyutlandırılması.

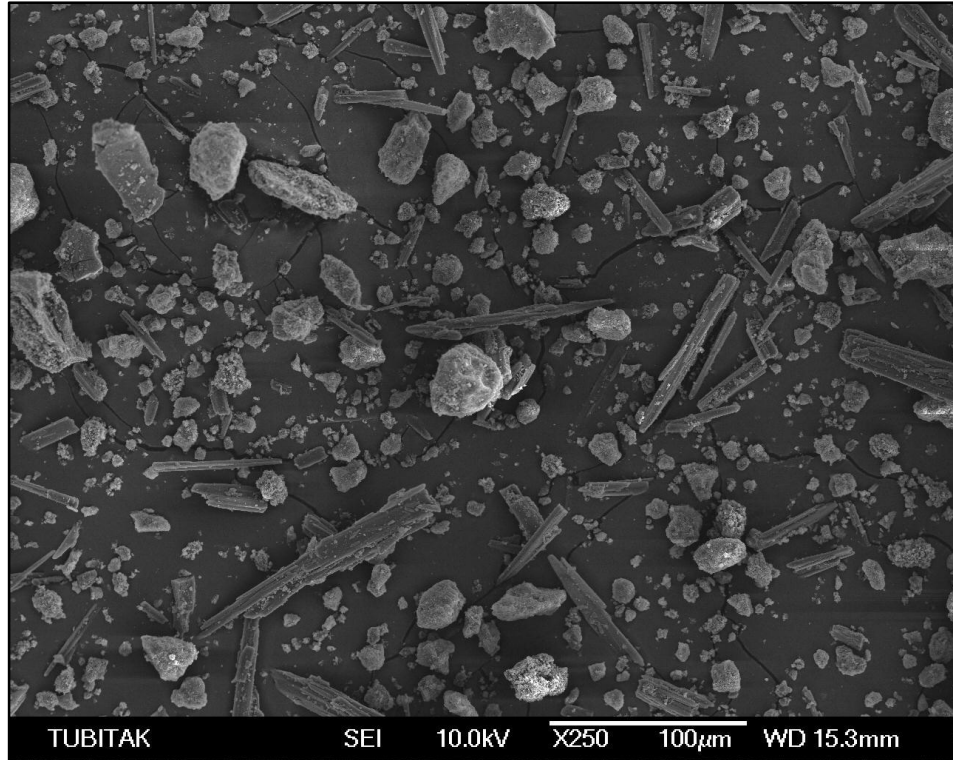
Yapılan analiz ve çalışmalar sonucundan VOD875S yapısı tam olarak çözümlenememiştir. Karışım bir boyar madde olması elde edilen sonuçlar arasındadır. Bu çalışmalar gerçekleştirilirken tedarik edilen SDA 4459 boyar maddesi test ölçümlerinde istenilen aralıklarda çalışması durumunda deneysel çalışmalara SDA 4459 boyası ile devam edilmiştir.

3.4. İncelenen İkinci Dalga Boyu Seçici Malzeme SDA 4459

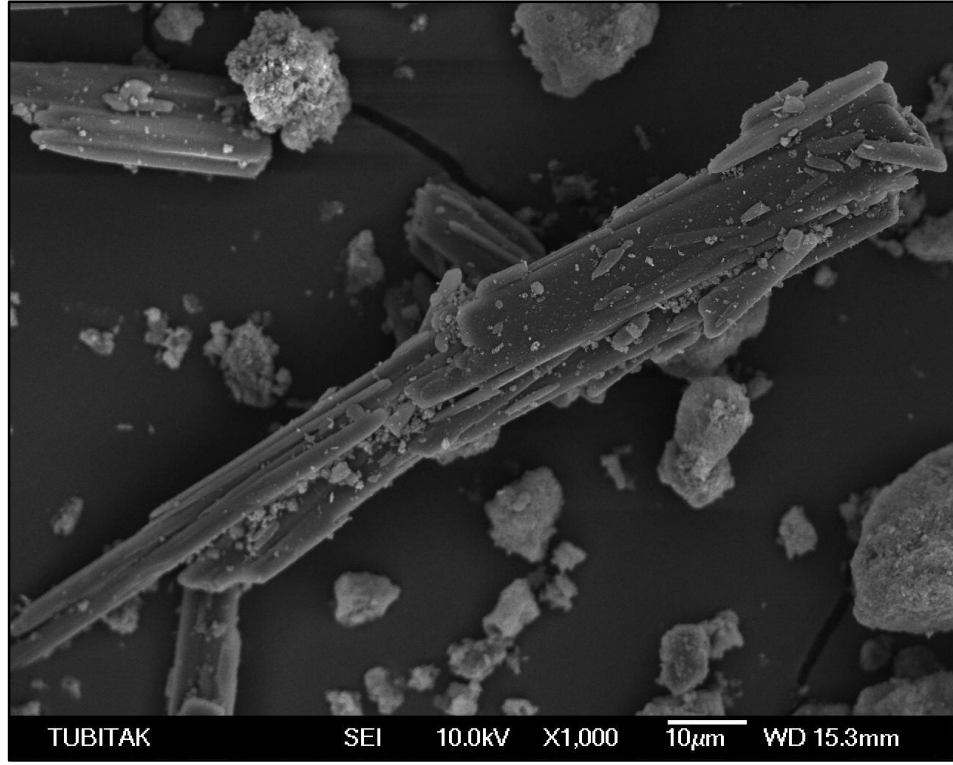
SDA 4459 yine visible opaque dye sınıfından olup VOD 875S'e alternatif olarak tercih edilmiştir. Üretim şartlarında sonuçları daha iyi olarak değerlendirilen SDA4459, VOD875S yerine referans alınarak incelemeler ve gerekli analizler yapılarak bu boyanın aynı içeriğinde bir boyar madde oluşturulması hedeflenmiştir. Bunun için ise öncelikli olarak SEM görüntüleri ve buna bağlı olan EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ölçümleri, Kütle, FTIR ve UV-Vis Spektrumları alınmıştır.

3.4.1. SDA 4459 SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumu

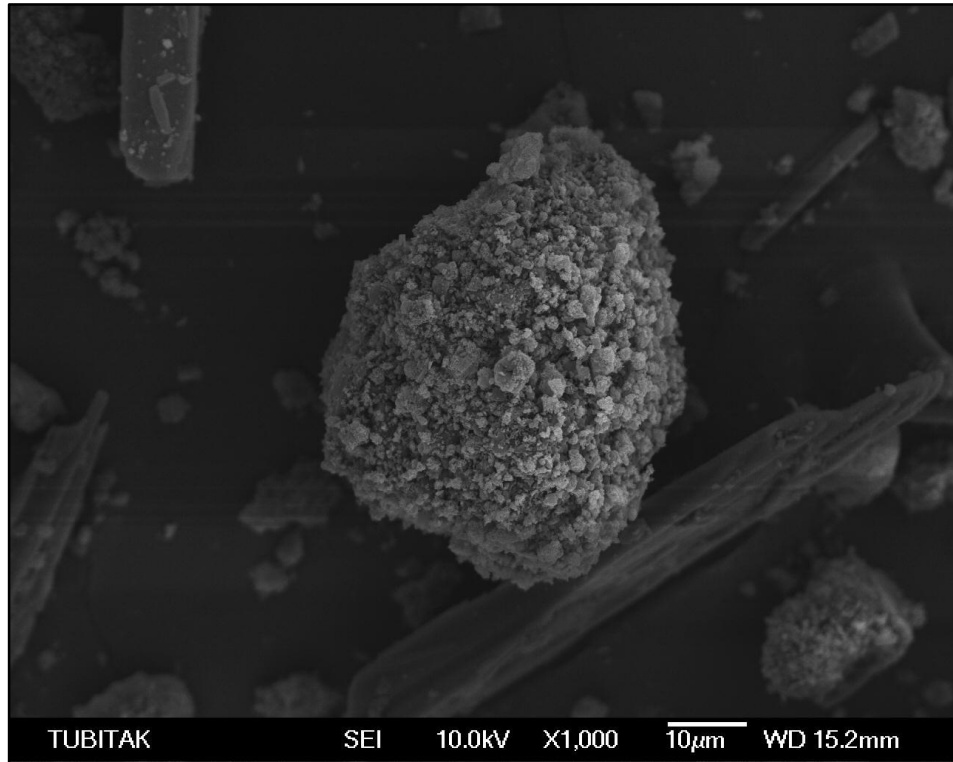
SEM (Scanning Electron Microscope) ile numunu yüzeyi taranarak 100x 500x, 1000x ve 10000x de görüntüsü alınmış olup aynı zamanda boyutlandırma da yapılmıştır (Şekil 3.14, Şekil3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.17, Şekil 3.18, Şekil 3.19). Ayrıca EDS (Energy Dispersive Spectra) analizleri de alınmıştır. (Şekil 3.20 ve 3.21)



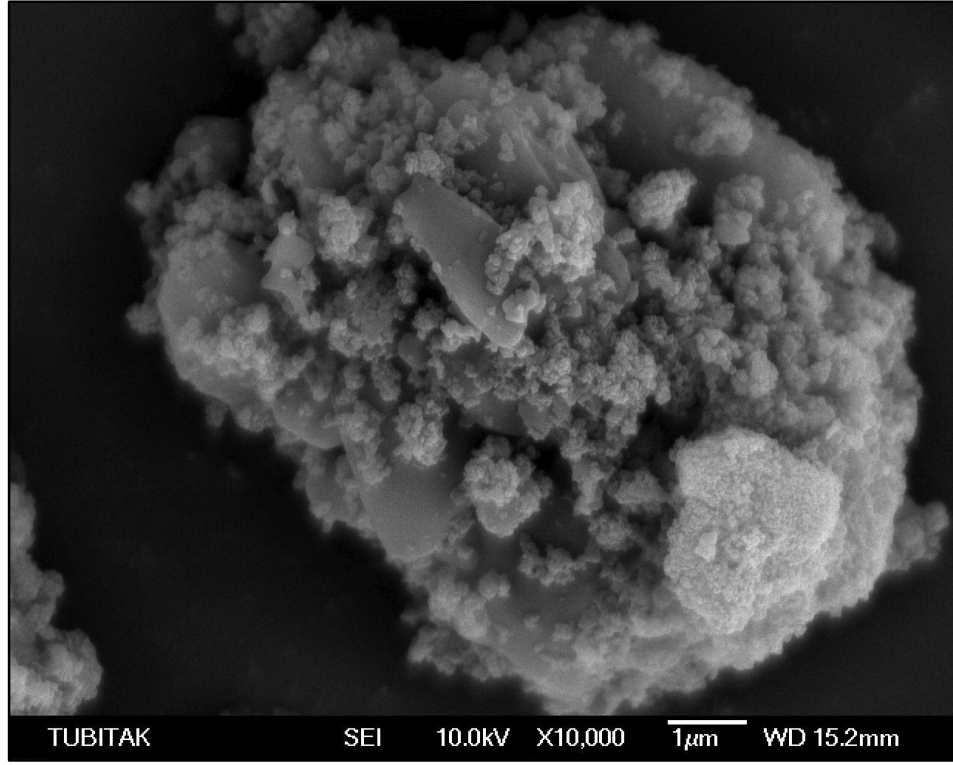
Şekil 3.14: 250X büyütmede SEM görüntüsü.



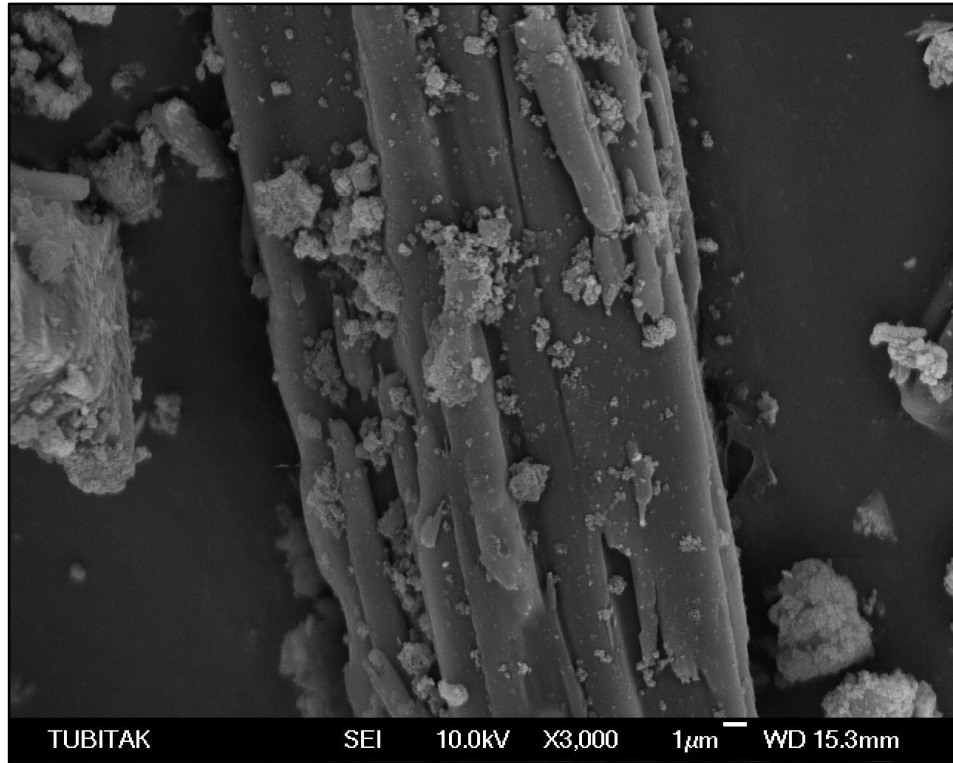
Şekil 3.15: SDA 4459 malzemesinin 500X büyütmede SEM görüntüsü.



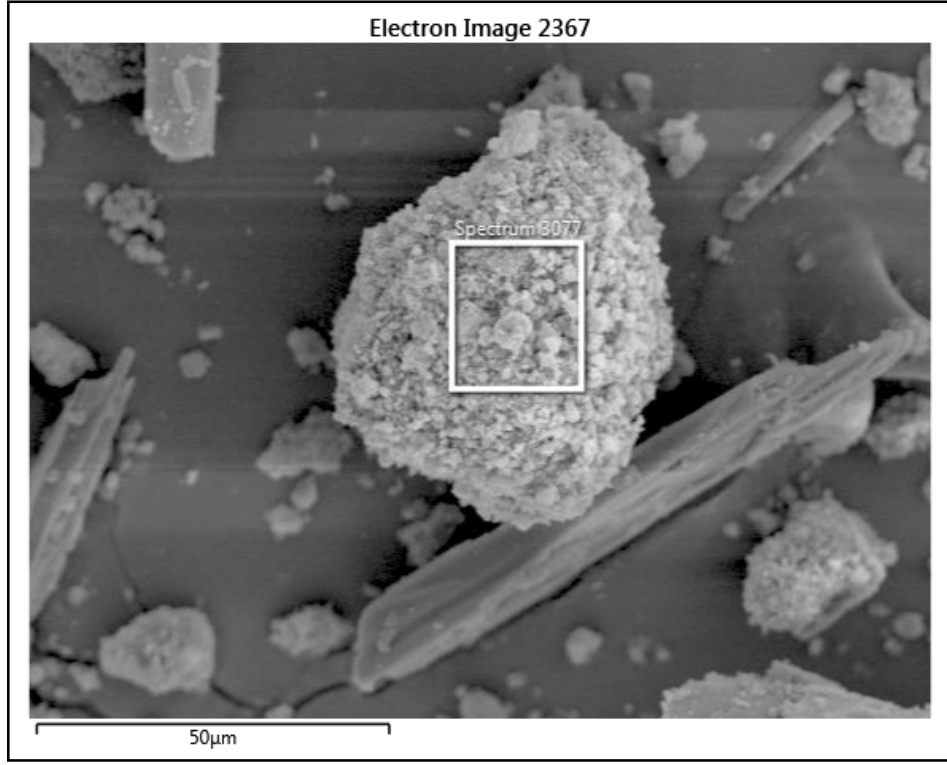
Şekil 3.16: SDA4459'un 1000X büyütmede homojen olmayan SEM görüntüsü.



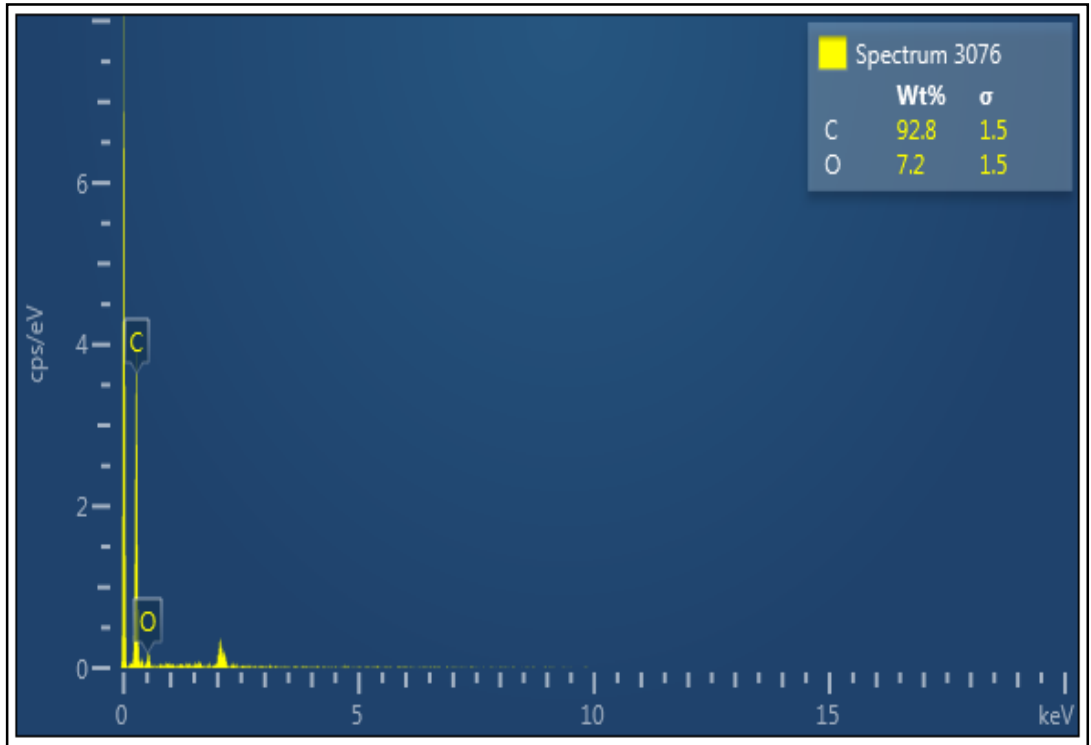
Şekil 3.17: 10000X büyütmede malzeme içindeki topaklanmanın görünümü.



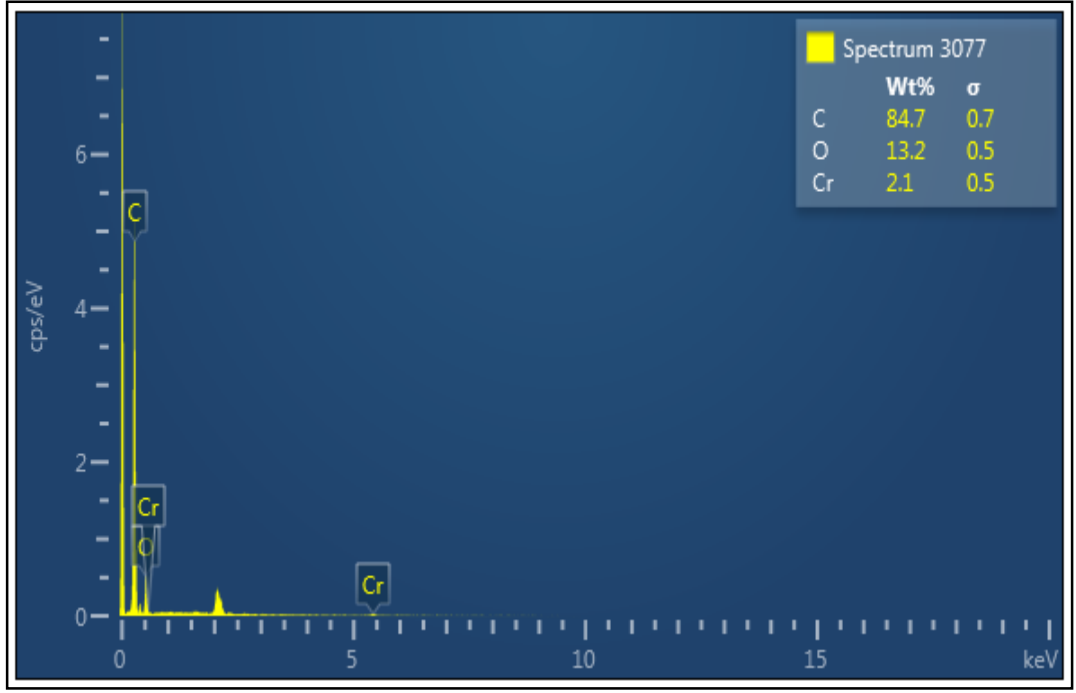
Şekil 3.18: 10000X büyütmede organik yapıların yakından görünümü.



Şekil 3.19: EDS analizi yapılan bölgenin SEM görüntüsü.



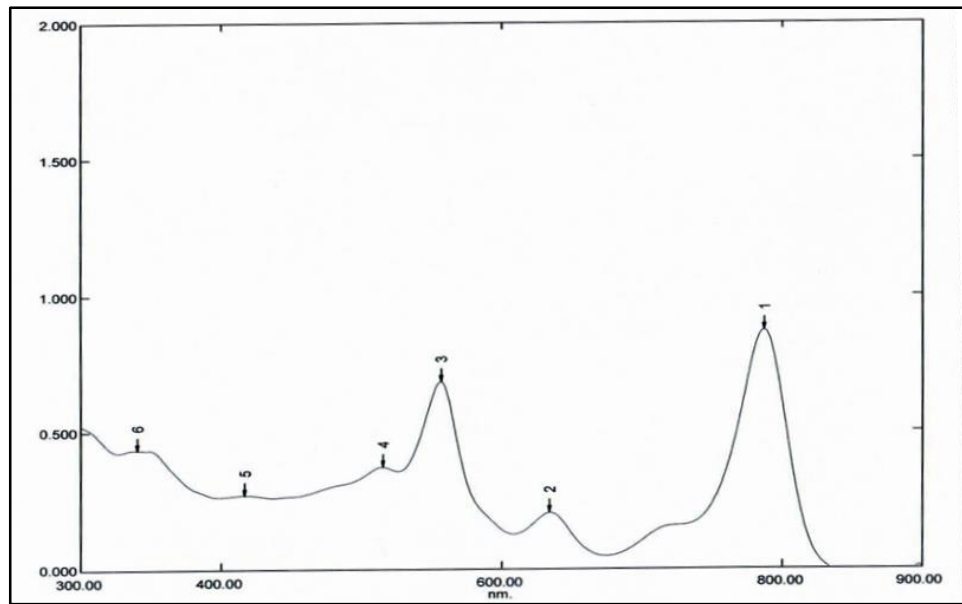
Şekil 3.20: Odaklanılan bölgenin EDS spektrumu (elementel % olarak).



Şekil 3.21: Odaklanılan bölgenin EDS spektrumu (elementel % olarak).

3.4.3. SDA 4459 UV-Vis Spektrumu

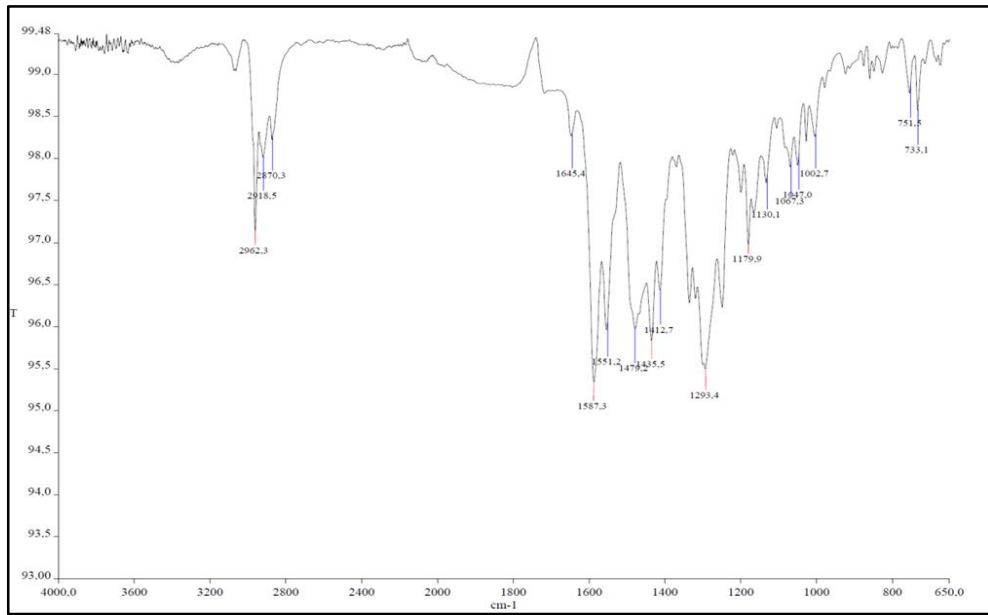
SDA 4459 un UV-Vis spektrumu ile geliştirilecek olan malzemenin hangi dalga boylarında pik verdiğini ve maksimum absorpsiyon değerleri hakkında bilgi edinilmesi hedeflenmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22: SDA 4459 UV-Vis spektrumu.

3.4.4. SDA 4459 FTIR Spektrumu

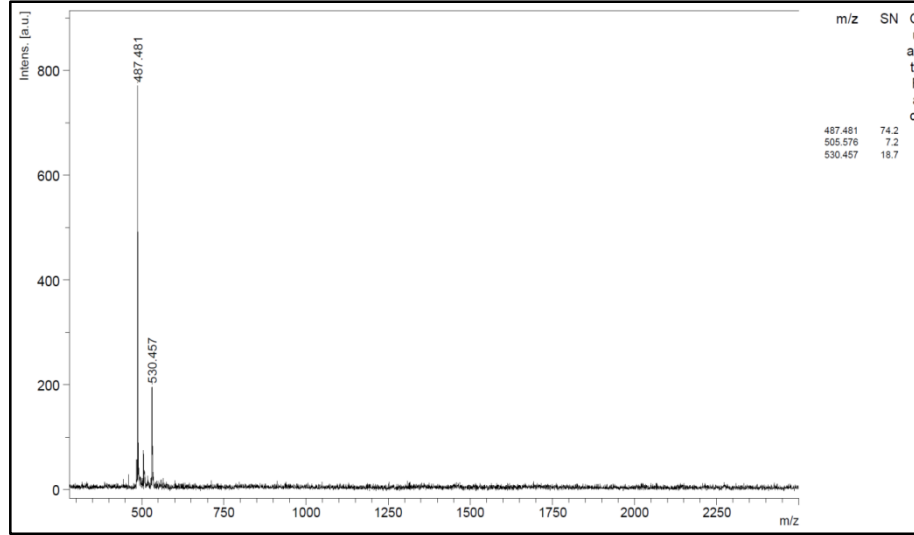
IR Spektrumu ile boya içerisinde yer alan organik bileşiklere ait fonksiyonel gruplara bağlı olarak yapı hakkında genel bir bilgi alınması hedeflenmiştir. Fakat boyanın ince tabaka kromatografisi (TLC) yapıldığında boyar maddenin bir karışım olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle ve IR spektrumundan yapı ile ilgili tam ve net değerlendirilmesi yapılamamıştır. SDA 4459'a iat FTIR spektrumu Şekil 3.23'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23: SDA 4459 FTIR spektrumu.

3.4.5. SDA 4459 Kütle Spektrumu

SDA 4459 boyar maddesine ait MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu Şekil 3.24’de yer almaktadır.



Şekil 3.24: SDA 4459 boyar maddesine ait kütle spektrumu.

4. DENEYSEL KISIM

Tezin ana amacı doğrultusunda en etkin sonucu veren SDA 4459 boyasının yapısının ve içerdiği organik yapıların ne olduğunu belirlemek için çeşitli deneysel aşamalar uygulanmıştır. Öncelikle kromatografik yöntemlerle SDA 4459 boyasının içerdiği organik maddelerin ayrılması ve elde edilen maddelerin karakterizasyonu, satılan ticari yeni boyar maddelerin uygun oranlarda karışımlarını hazırlayıp, uygulama için en uygun şartları sağlayacak uygun bir boyar malzemenin eldesi üzerine çalışılmıştır. Kullanımda olan SD4459 boya karışımı içindeki maddeleri belirlemek üzere kromatografik yöntemlere ek olarak HPLC tekniğide kullanılarak içeriği belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1. SDA 4459 Boyasının İçerdiği Bileşiklerin Ayrılması

Bu kısımda boyanın ayrıştırılması için ilk olarak kromatografik ayırma yöntemleri tercih edilmiştir. İnce Tabaka kromatografisi, Preparatif Tabaka Kromatografisi ve Kolon Kromatografisi gibi ayırma teknikleri kullanarak boya karışımı içerisindeki bileşenlerin ayrılmasına çalışılmıştır.

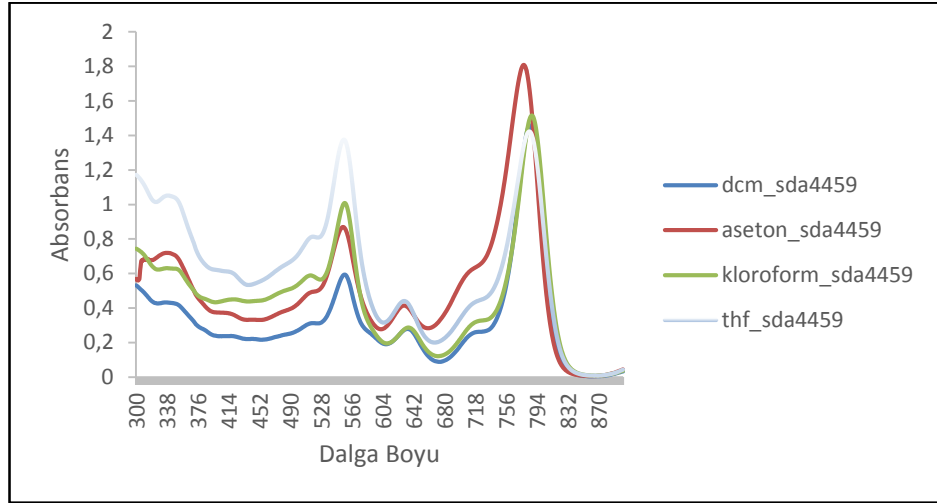
4.1.1. SDA 4459 Boyasının İnce Tabaka Kromatografi ve Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi ile Ayrıştırılarak İncelenmesi

Üzerinde çalışmış olduğumuz optik film uygulanmasında, öncelikli olarak üzerinde çalışılan boya için ayırma işleminde kullanılacak çözücü seçimleri yapılmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: SDA 4459 boyar maddesi çözücü denemeleri.

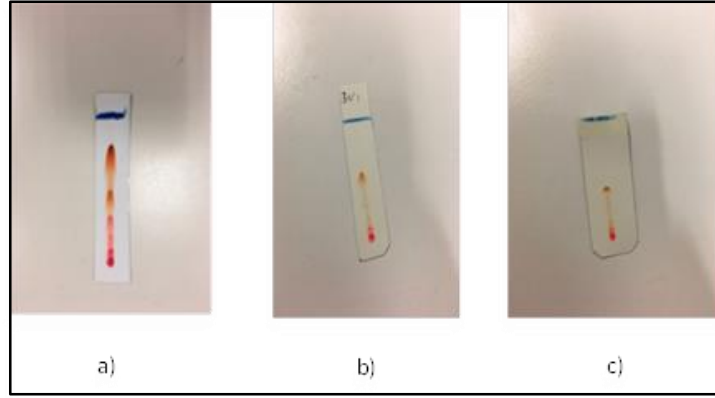
Kullanılan çözücüler	ASETON	KLOROFORM	DİKLOROMETAN	THF (TETRAHİDROFURAN)
SDA 4459 BOYAR MADDE	+	+	+	+

Tüm çözücülerde boyanın UV-Vis spektrumları aşağıdaki gibi alınmıştır (Şekil 4.1)



Şekil 4.1: SDA 4459 boyar maddesinin çözücüler içindeki UV-Vis spektrumu.

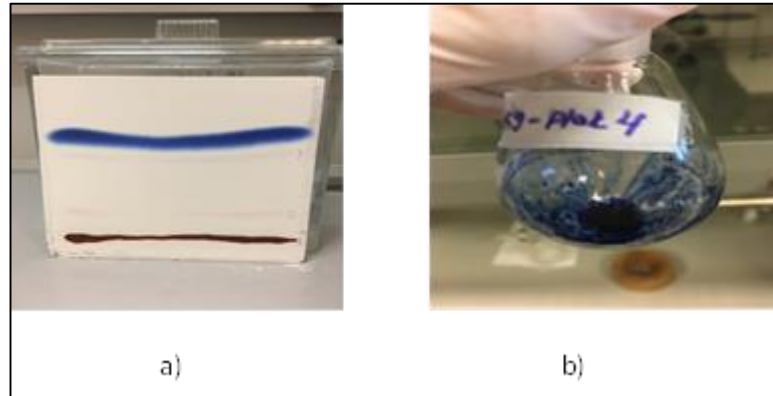
Çözücü denemelerinden sonra absorbands değerleri dikkate alınarak boyar maddenin çözücü olarak DCM kullanılarak saflaştırma işlemlerinin uygulanmasına karar verilmiştir. İlk olarak ince tabaka kromatografisi ile karışım boya içindeki maddelerin ayrılabilceği çözücü karışımlarının belirlenmesine çalışılmıştır. İnce tabak kromatografisi, preparatif ince tabaka kromatografisi (silica gel) ile daha fazla miktardaki maddelerin saf olarak elde edilmesi için hareketli faz seçimi ve maddelerin ayrılma hızları hakkında bize fikir vermiştir. İlk olarak preparatif ince tabaka kromatografisinde 5/3:CH₂Cl₂/ *n*-hekzan çözücü karışımı ile kullanılarak önde yürüyen mavi renkli madde ayrılmış, daha sonra çözücü polaritesi (30/1:CH₂Cl₂: ETOH, 50/1: CH₂Cl₂: ETOH) arttırılarak karışımın fraksiyonlandırma ile ayrılmasına çalışılmıştır.



Şekil 4.2: SDA4459 boyar maddesi çözücü sistemleri denemesi, a) 5/3 CH₂Cl₂: Hekzan, b) 30/1: CH₂Cl₂: EtOH, c) 50/1: CH₂Cl₂: EtOH.

4.1.1.1. Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi ile Ayırma

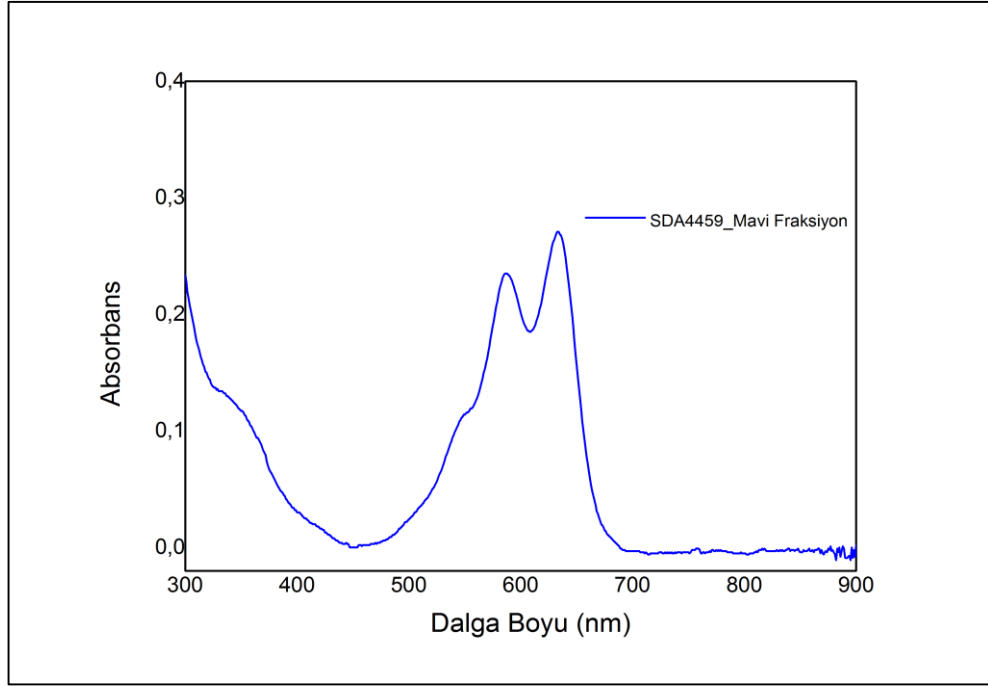
Preparatif ince tabaka kromatografisi ile madde iki ana fraksiyona ayrılmıştır. Şekil 4.2 de görüldüğü gibi 5/3:CH₂Cl₂/ Hekzan çözücü sisteminde kırmızı madde yürümeden dipte kalırken, boyar madde karışımı içindeki ana bileşik olan yer mavi maddenin solvent polaritesine göre ayrıldığı görülmektedir.



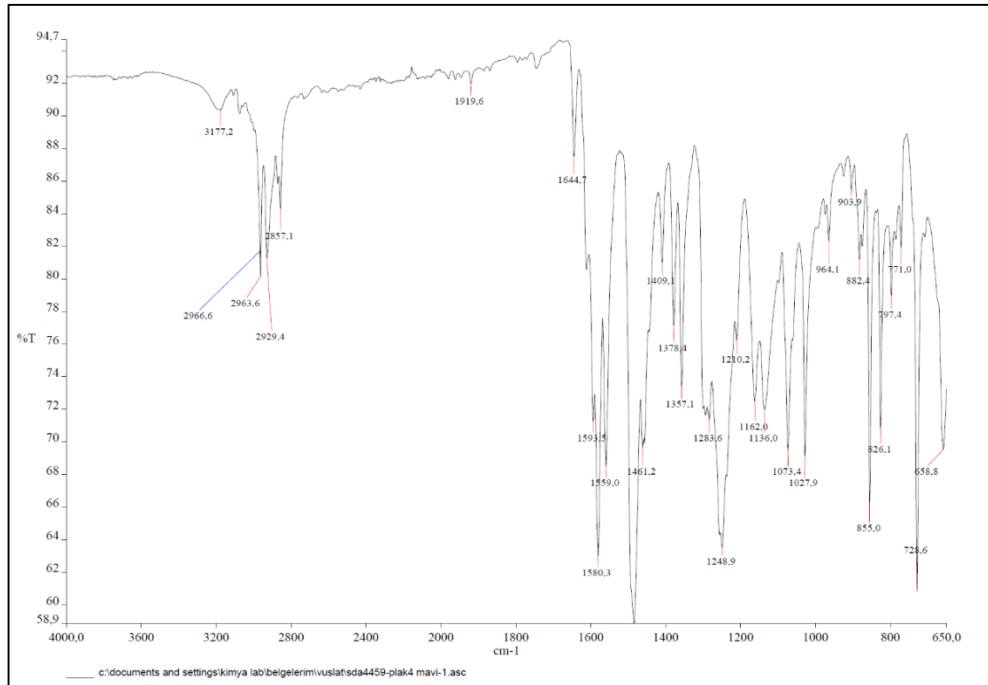
Şekil 4.3: SDA 4459 5/3:CH₂Cl₂/ Hekzan çözücü karışımında preparatif TLC.

Şekil 4.3’de görülen mavi renkli boyar madde preparatif ince tabakası yöntemiyle ayrılarak, saf olarak edilmiştir. Silikadan çözücü ile alınan mavi madde, çözücüsü uzaklaştırılarak katı formada kristalleşmesi sağlanmıştır. Kristalize mavi maddenin açık yapısı UV-Vis Spektrofotometresi (Şekil 4.4), Infrared Spektrofotometresi (Şekil 4.5), Kütle Spektrofotometresi (Şekil 4.6), Tek kristal

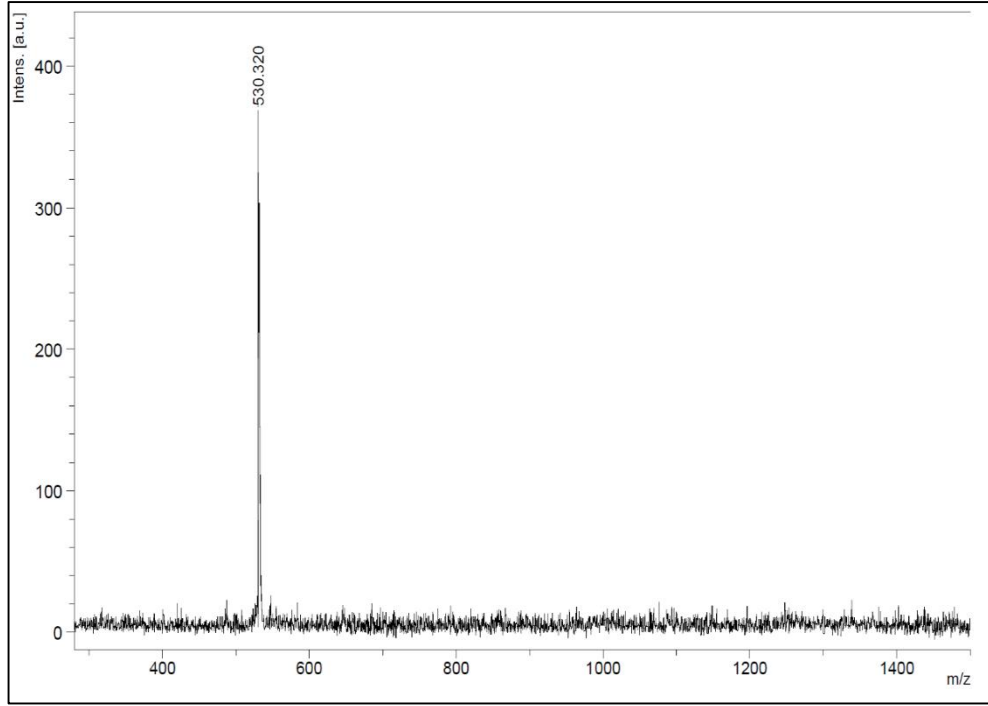
XRD (X- Işını Kırınım Yöntemi) (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.



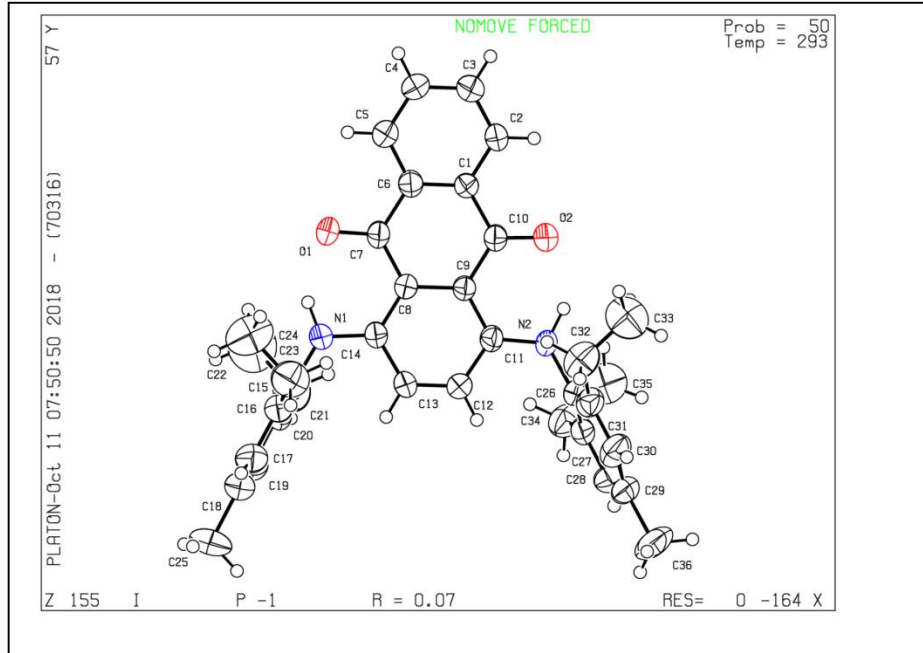
Şekil 4.4: Mavi maddenin UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.5: Mavi maddenin FTIR spektrumu.



Şekil 4.6: Mavi maddenin kütle spektrumu.



Şekil 4.7: Mavi maddenin tek kristal XRD sonucu molekül yapısı.

Datablock: I

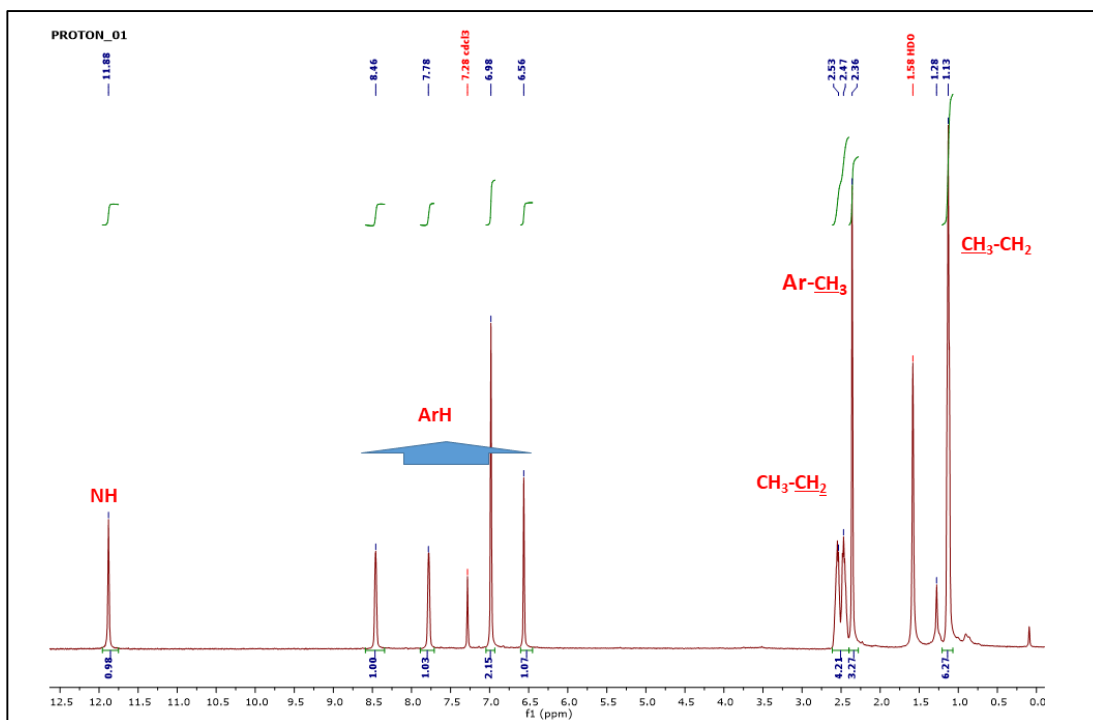
Bond precision: C-C = 0.0053 Å

Wavelength=0.71073

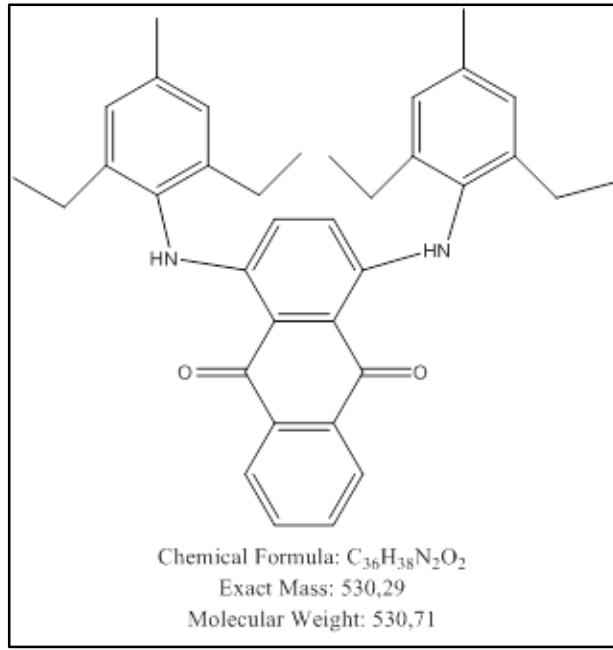
Cell: a=8.085(5) b=13.700(7) c=14.360(7)
 alpha=74.38(3) beta=84.72(3) gamma=88.19(3)
 Temperature: 293 K

	Calculated	Reported
Volume	1525.3(15)	1525.3(15)
Space group	P -1	P -1
Hall group	: -P 1	-P 1
Moiety formula	C36 H38 N2 O2	C36 H38 N2 O2
Sum formula	C36 H38 N2 O2	C36 H38 N2 O2
Mr	530.68	530.68
Dx, g cm-3	1.156	1.155
Z	2	2
Mu (mm-1)	0.071	0.071
F000	568.0	568.0
F000'	568.22	
h,k,lmax	9,16,17	9,16,17
Nref	5385	5342
Tmin,Tmax	0.983,0.994	0.820,0.990
Tmin'	0.969	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.820 Tmax=0.990
 AbsCorr = MULTI-SCAN



Şekil 4.8: Mavi maddenin (Solvent blue 97)¹H-NMR spektrumu.

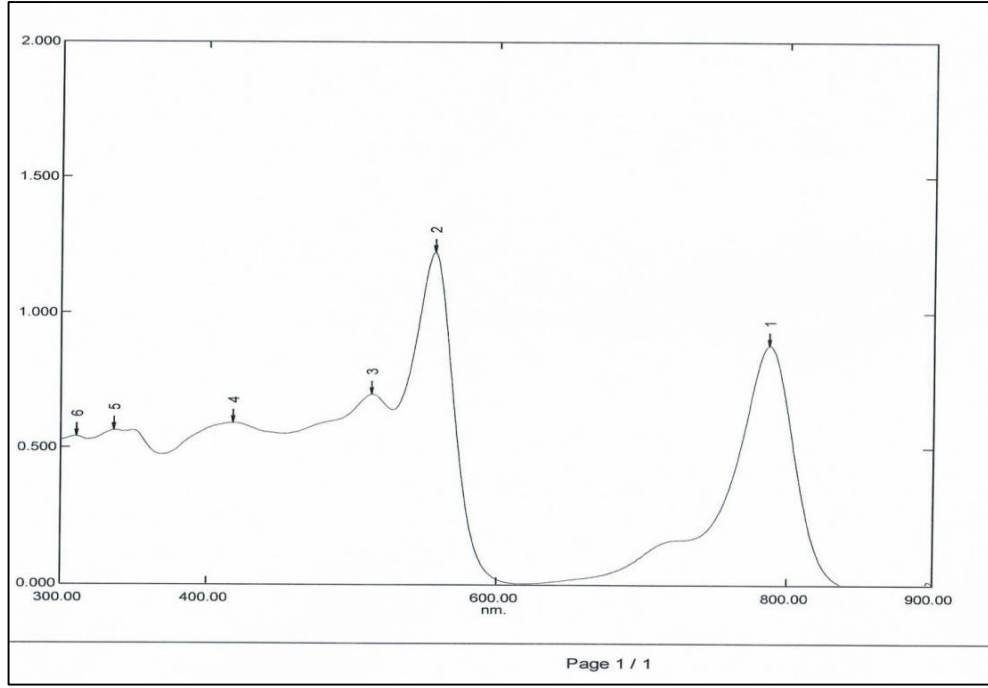


Şekil 4.9: Solvent Blue 97 maddesinin açık yapısı.

Karakterizasyonu yapılan mavi maddenin SciFinder literatür taraması sonucu Solvent Blue 97 boyar maddesine ait olduğu tespit edilmiştir. Bu ticari boyanın dünya çapında 22 firmada satışı gerçekleştirilmektedir.

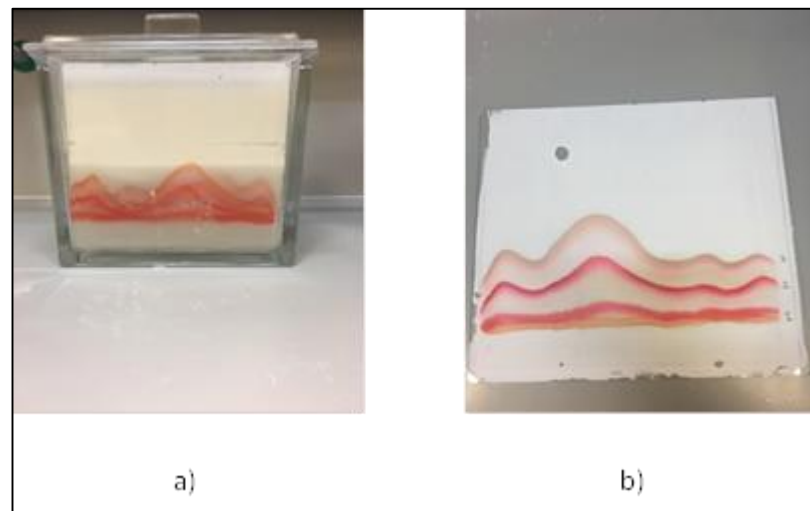
SciFinder®		Page 1
1. A Chemtek Product List Country: United States CAS Registry Number: 32724-62-2 Chemical Name: C.I.Solvent Blue 97 Purity Category: 95-98% Quantity Category: Grams Stock Status: Intermittently available Ships Within: 2 weeks Copyright © 2018 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.		
2. ABCLab Product List Country: China CAS Registry Number: 32724-62-2 Chemical Name: 9,10-Anthracenedione, 1,4-bis[(2,6-diethyl-4-methylphenyl)amino]- Purity Category: 95-98% Quantity: 5 g Quantity: 25 g Quantity: 100 g Quantity Category: Grams Stock Status: Synthesis on demand Copyright © 2018 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.		
3. ABCLab Product List Country: China CAS Registry Number: 32724-62-2 Chemical Name: 9,10-Anthracenedione, 1,4-bis[(2,6-diethyl-4-methylphenyl)amino]- Purity Category: 95-98% Quantity: 1000 g Quantity Category: Kilograms or greater Stock Status: Synthesis on demand Copyright © 2018 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.		

Şekil 4.10: Yapısı belirlenen maddenin SciFinder tarama özeti.



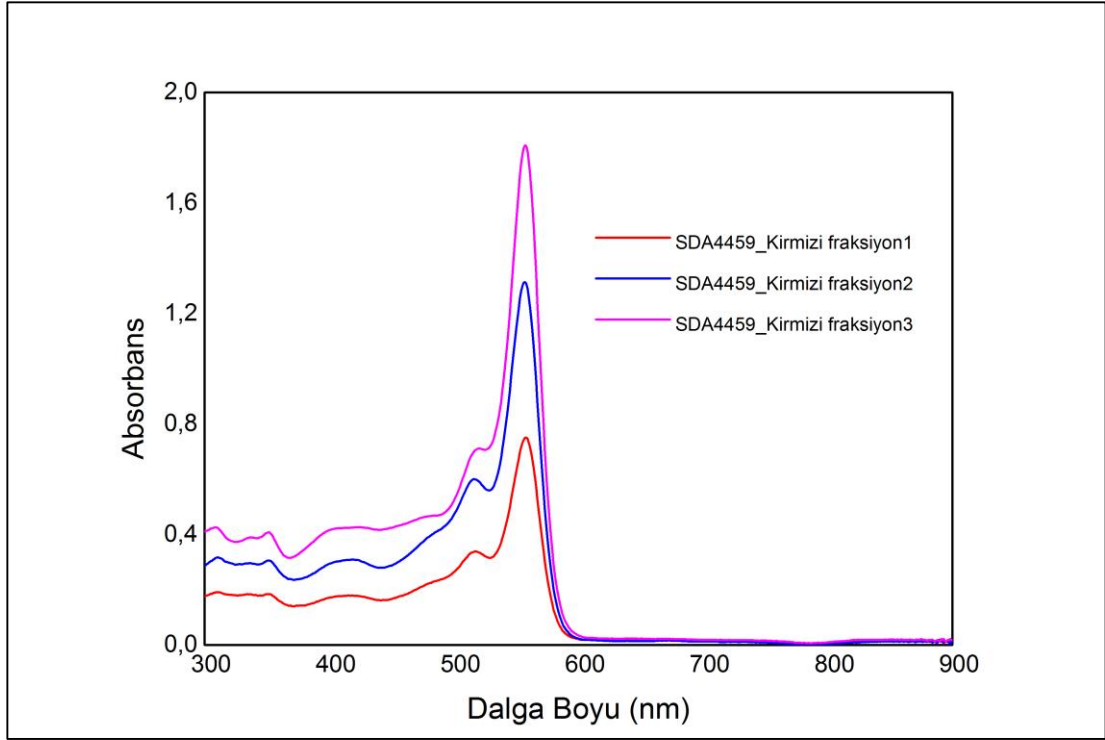
Şekil 4.11: Dipte ki kırmızı madde karışımının UV-Vis spektrumu.

Plaktan izole edilen kırmızı maddenin kendi içerisinde bir karışım olduğu düşünülerek tekrar ayırtırmak için preparatif ince tabaka kromatografisi yapılmıştır. Bunun öncesinde dipte kalan kırmızı maddeye ait UV-Vis Spektrumu alınıp (Şekil 4.10) daha sonra solventin polaritesi arttırılarak 30/1: CH_2Cl_2 : EtOH çözücü sisteminde kırmızı madde görselde ki gibi yürütülerek ayrılmaya çalışılmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.12: Dipte kalan kırmızı maddenin tank içerisinde ayrılması.

Kırmızı renkli madde içerisindeki bileşenlerin yapı olarak ayrı mı olduğu düşünüldüğü için ayrı ayrı süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Silikadan ayrılan üç farklı fraksiyonun UV-Vis ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.12). Ölçümü alınan bu üç maddenin birbirinin izomeri olacak kadar aynı olduğu öngörülmüştür.

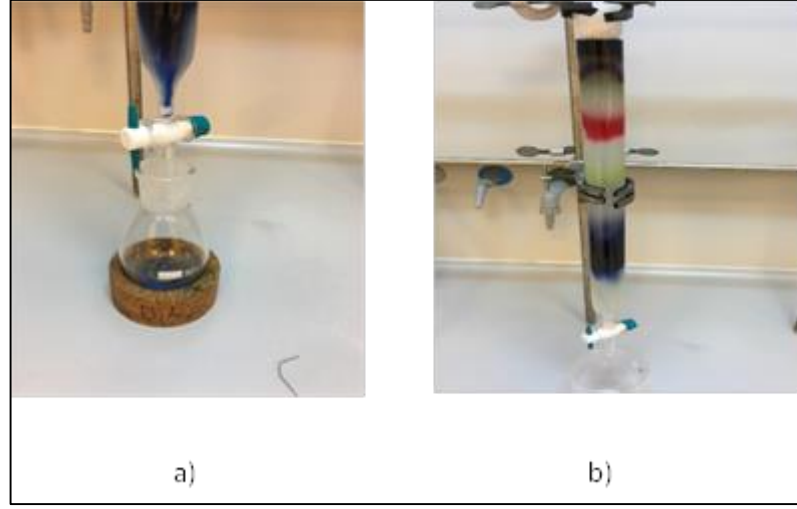


Şekil 4.13: Kırmızı renkli fraksiyonun UV-Vis spektrumu.

4.1.1.2. Kolon Kromatografisi ile Ayırma

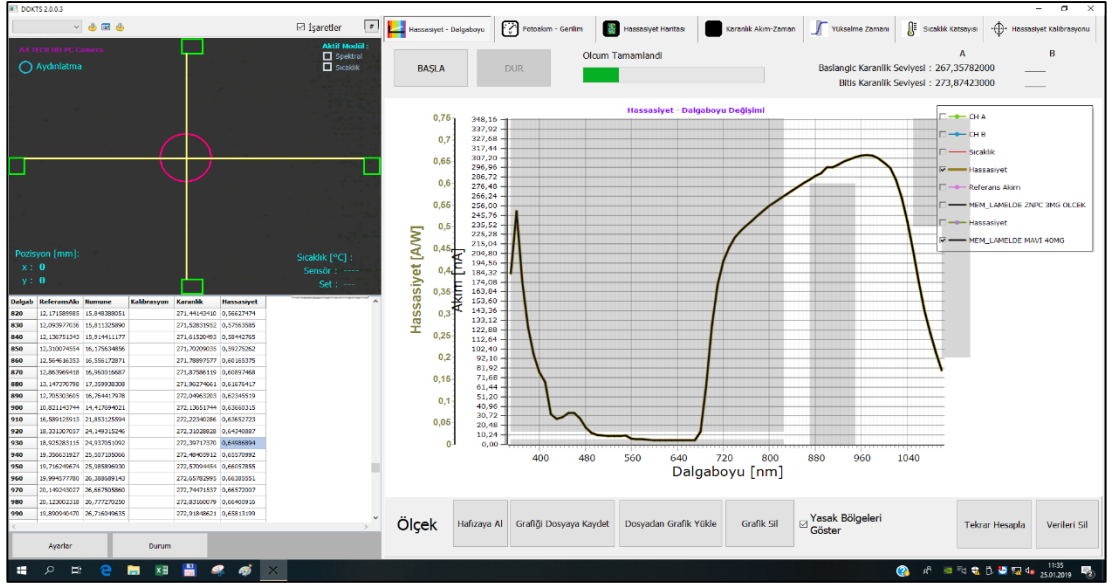
Kolon kromatografisi de bir saflaştırma yöntemi olup, SDA 4459 boyar madde karışımı içinde mavi madde olan Solvent Blue 97 ye göre daha az miktarda olan kırmızı renkli maddeyi saflaştırmak için bu ayırma yöntemi kullanılmıştır. Silica gel kolonda, çözücü sistemi olarak 5/3 CH₂Cl₂: Hekzan kullanılarak en önden mavi renkli Solvent Blue 97 ayrılmış (Şekil 4.13 A), daha sonra solvent polaritesi artırılarak (EtOH) kırmızı renkli diğer maddelerin ayrılmasına çalışılmıştır. SDA 4459 boyar maddesi içerisinde yer alan diğer boyar maddelerin çeşitlilik arz etmekte olduğu kolondaki renk farklılıklarından da anlaşılmaktadır (Şekil 4.13 B). Kolon kromatografisi ile mavi boyar madde (Solvent Blue 97) haricindeki diğer boyaların

saf bir şekilde ayrılması sağlanamamıştır. Bunun üzerine HPLC metodu ile saflaştırma çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.

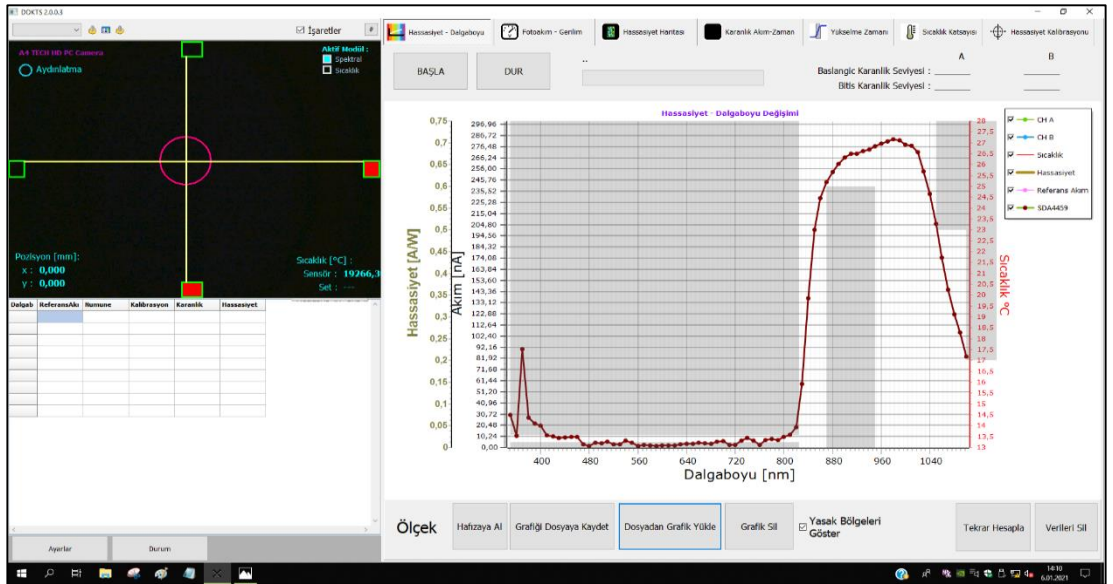


Şekil 4.14: SDA 4459 boyar madde karışımının kolon kromatografisi ile ayrılması.

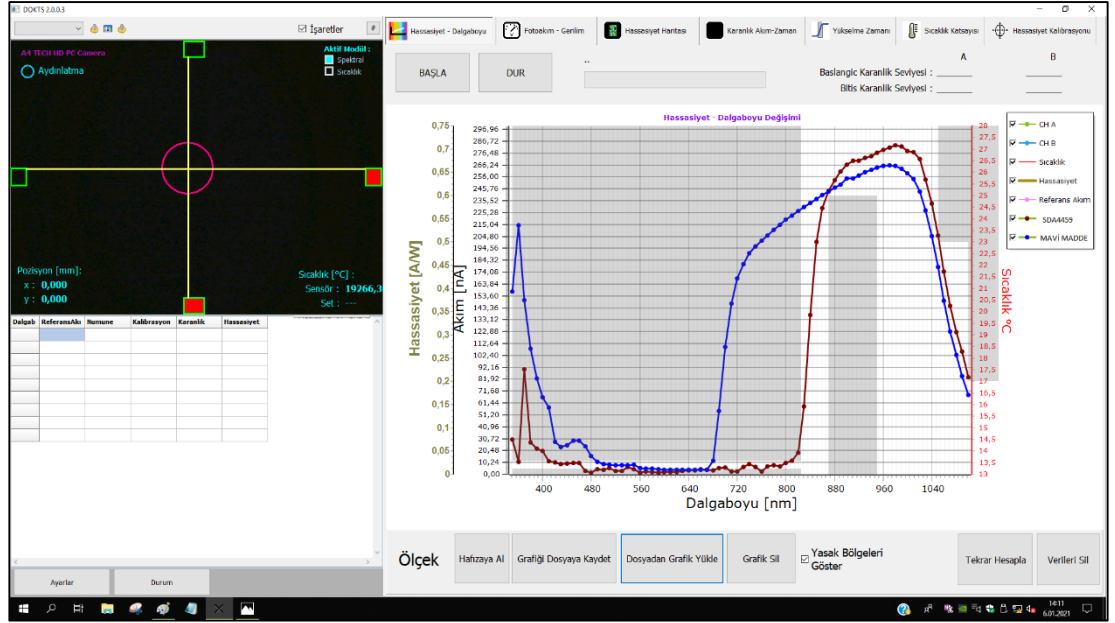
Daha önceki kısımlarda belirtilen ayırıştırma metodu ile ayırıştırılan mavi boya polimerik bir malzeme olan Epoksi ile karıştırılmış lamel üzerine uygulanmış ve kurutulduktan sonra optik hassasiyetinin belirlenmesi için ölçümler gerçekleştirilmiştir. Mavi boyar maddenin (Solvent Blue 97) dalga boyuna bağlı olarak hassasiyet eğrisindeki değişimi Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda SDA 4459 boyar maddesinin verdiği (Şekil 4.15) optik geçirgenliğe sahip olabilecek bir boyar madde karışımı olabilecek bir malzemenin geliştirilmesi hedeflenmektedir.



Şekil 4.15: Mavi boyanın (Solvent Blue 97) lamel üzerinde optik geçirgenlik ölçümü.



Şekil 4.16: SDA 4459 boyar maddesinin lamel üzerinde optik geçirgenlik ölçümü.



Şekil 4.17: SDA 4459 ve solvent Blue 97 üzerinde optik geçirgenlik karşılaştırması.

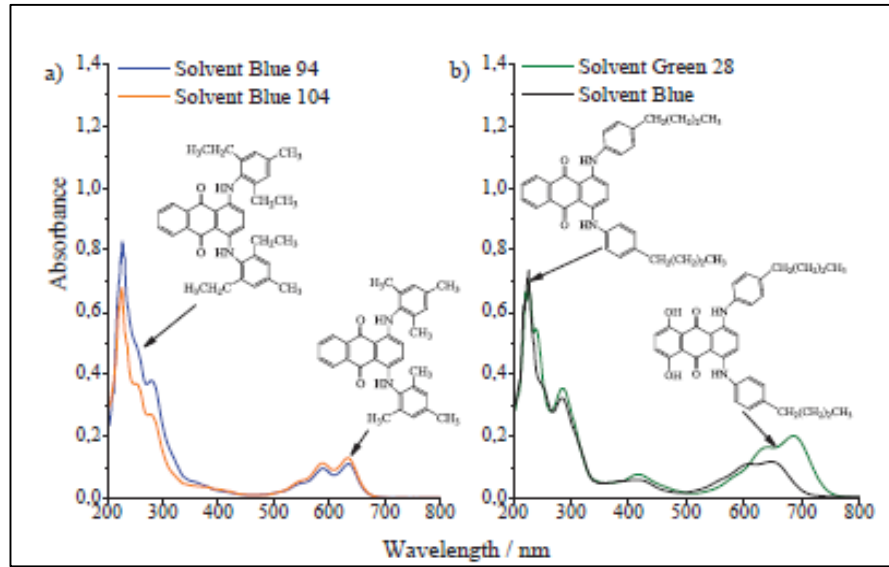
Sonuç olarak Solvent Blue 97 boyar maddesine 660nm-830nm arasında farklı dalga boyuna sahip boyaların katkılandırma denemelerinin yapılmasına karar verilmiştir. Mavi boyar madde söz konusu dalga boyu aralığını geçirgenliği baskılayamamaktadır. Hedeflenen SDA4459 ve mavi maddenin optik geçirgenliği karşılaştırılması ise Şekil 4.16’da verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda özetle aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

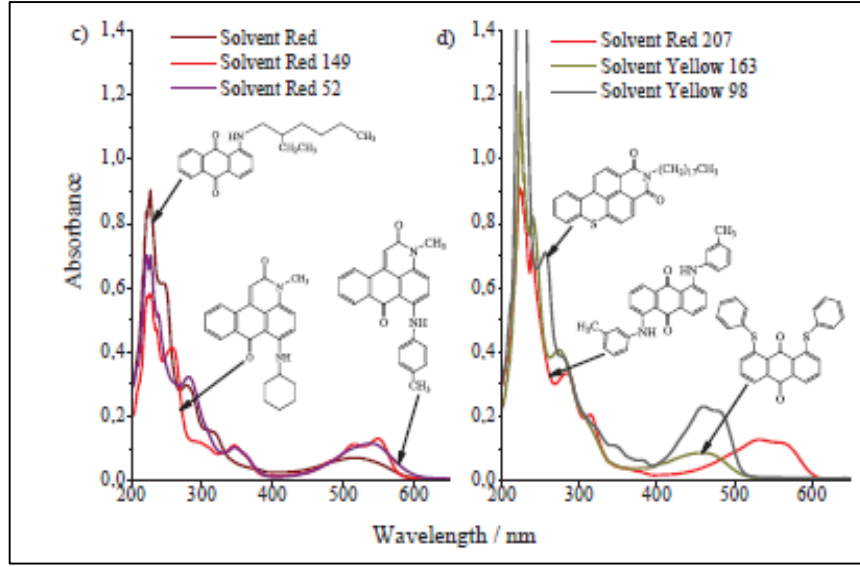
- Yapılan kimyasal analizlerde ve molekül yapısı karşılaştırması sonucunda ayrıştırılan mavi maddenin ticari isminin Solvent Blue 97 boyar maddesi olduğu tespit edilmiştir.
- Bu boyar maddenin dalga boyuna bağlı absorpsiyon eğrisine ulaşılmıştır. Absorbans eğrisinden yaklaşık olarak baskıladığı aralık tespit edilmiştir
- Benzer ticari boyar maddelerin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları ve UV-Vis spektrumları literatürden elde edilen verilerle de desteklenmiş ve Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19’da siparişi verilen boyaların maksimum absorpsiyon değerleri elde edilmiştir [17].

Bu verilere bağılı olarak ticari olarak satılan ve tek bir madde içeren farklı dalga boylarını baskılayabilecek diğery boyar maddeler aşığıdaki belirtildiğı şekilde belirlenmiştir;

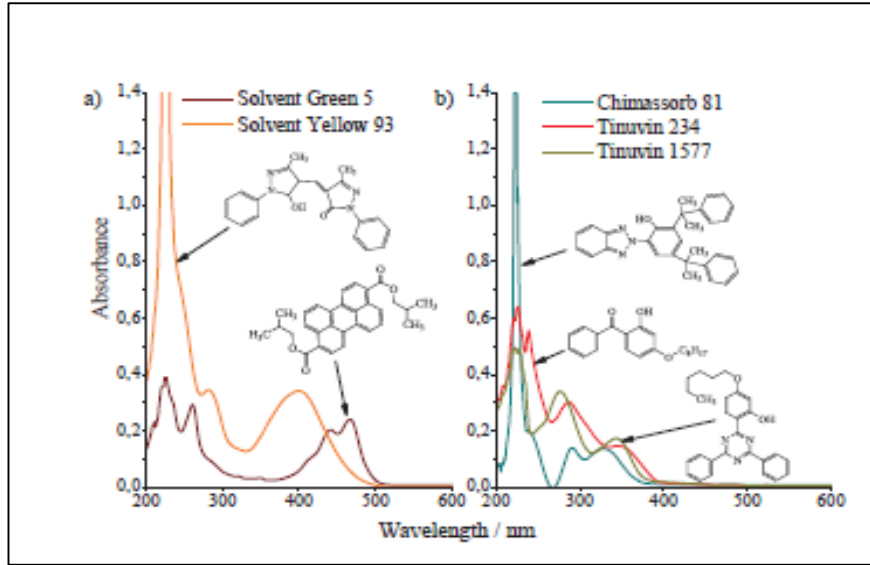
- Solvent Green 28
- Solvent Red 149
- Solvent Red 52
- Solvent Yellow 98
- Solvent Green 5
- Tinuvin 234
- Chimassorb 81
- Tinuvin 15



Şekil 4.18: Solvent Blue 97 ve Solvent Green 28 maksimum absorpsiyon değeryleri, (kloroform içeryisinde).



Şekil 4.19: Solvent Red 149 ve Solvent Red 52 maksimum absorpsiyon değerleri, (kloroform içerisinde).



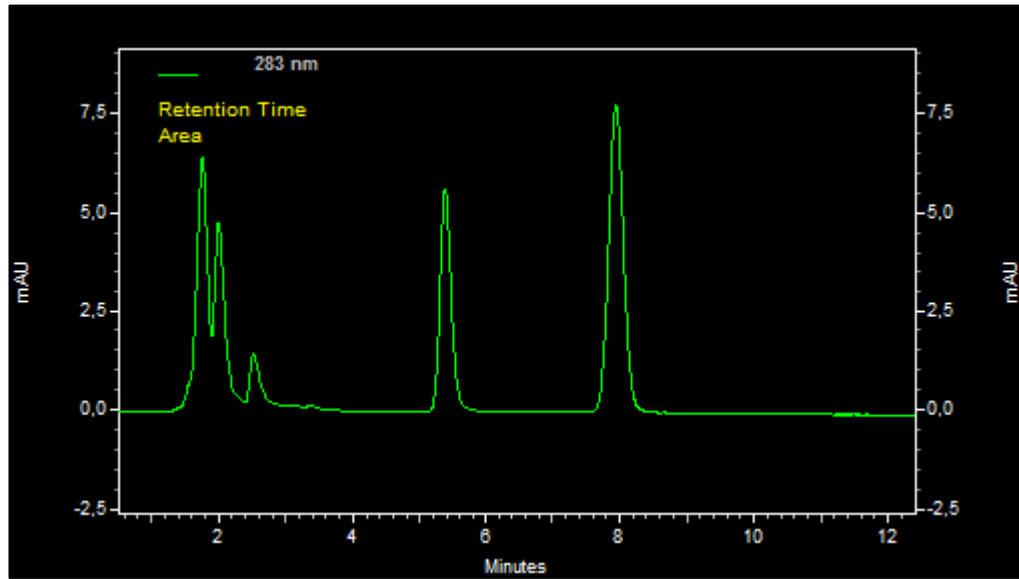
Şekil 4.20: Solvent Green 5 ve Tinuvin 234, Tinuvin 1577, Chimassorb maksimum absorpsiyon değerleri, (kloroform içerisinde).

- Bu boyar maddelerden satın alınarak, bunlardan değişik oranlarda karışımları hazırlanarak, temel olarak dört ayrı bölgede istenen hassasiyet değerini verebilecek değişik boyar maddeleri içeren bir malzemenin elde edilmesi planlanmıştır.

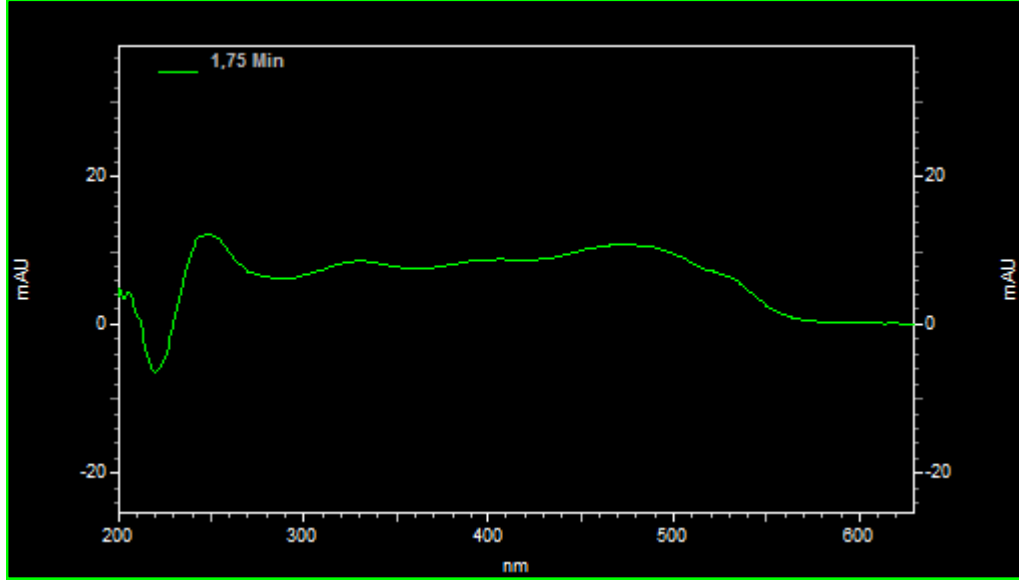
- Literatür bilgilerinden Tinuvin 234, Tinuvin 1577, Chimasorb 81 UV-Absorber olarak temin edilmiştir. Chimasorb daha çok PVC kaplamalarında tercih edilirken, Tinuvin 234 ve Tinuvin 1577 polimer ve reçine kaplamalarda daha yüksek bir uyum gösterdiği belirlenmiştir [20]. Denemeler gerçekleştirilirken literatür bilgisi göz önünde bulundurulmuştur.

4.1.2. HPLC Analizi

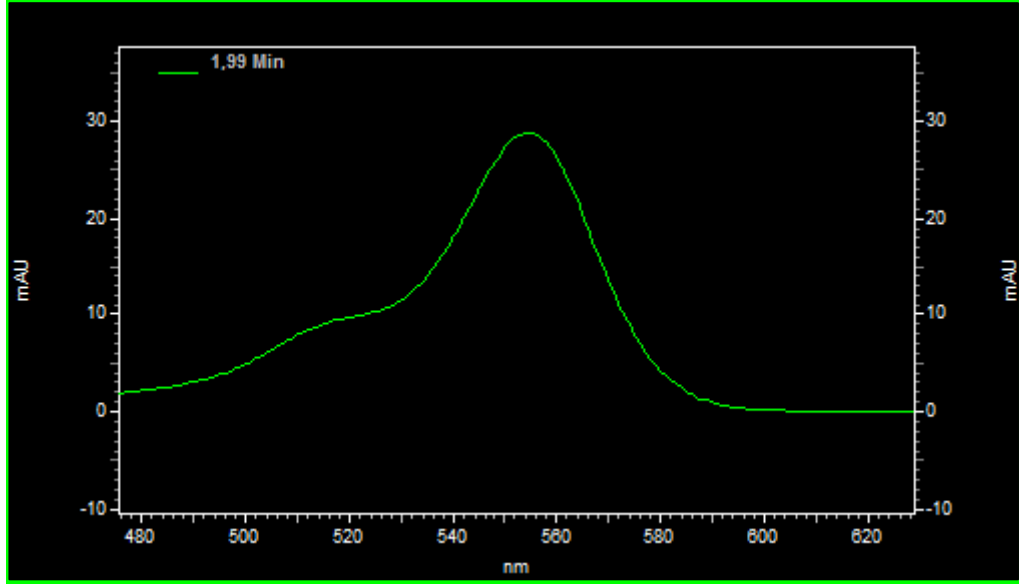
Kullanımda olan SD4459 boya karışımı içindeki maddeleri belirlemek üzere TÜBİTAK UME’de UV-Vis detektöre sahip HPLC cihazı ile detaylı bir çalışması gerçekleştirilmiştir. Ayrılan boyar maddelerin dalga boyuna göre alıkonma zamanları (ing. Retention time) tespit edilmiştir (Şekil 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28).



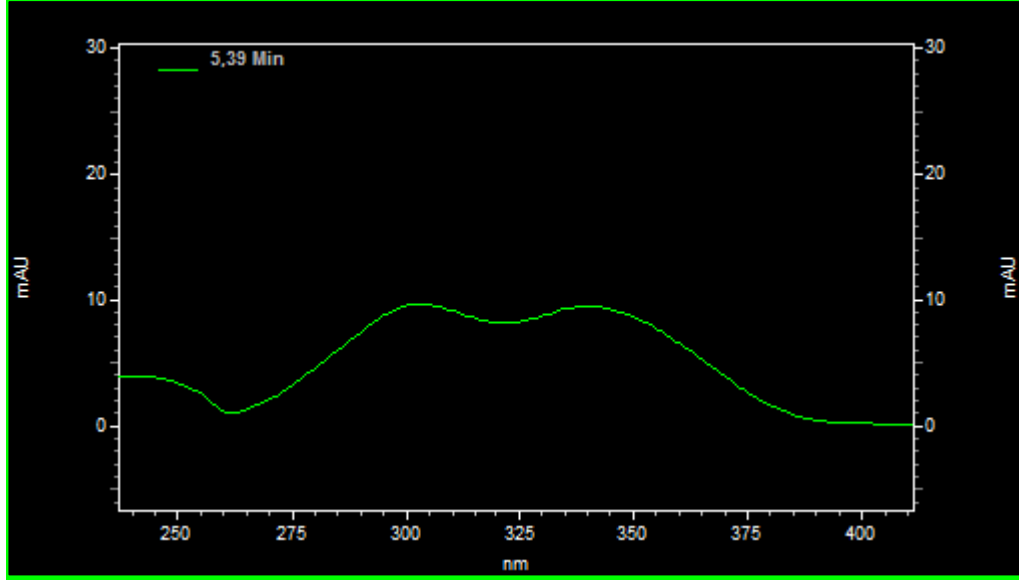
Şekil 4.21: 12 Dakikalık zaman aralığında ayrılan maddelerin alıkonma zamanları.



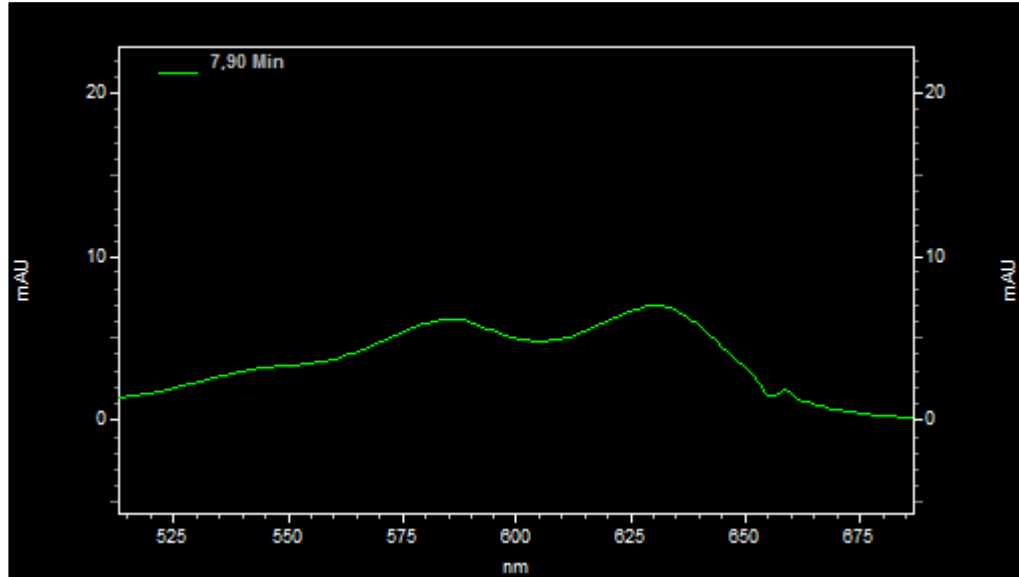
Şekil 4.22: 1,75. Dakikada ayrılan maddenin UV-Vis spektumu ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$).



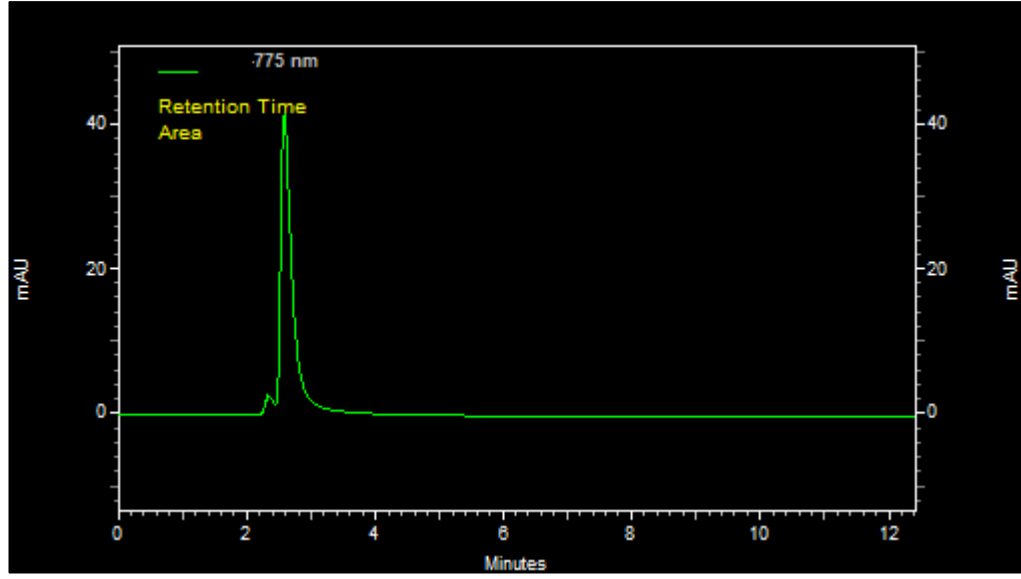
Şekil 4.23: 1,99. Dakikada ayrılan maddenin UV-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ nm}$).



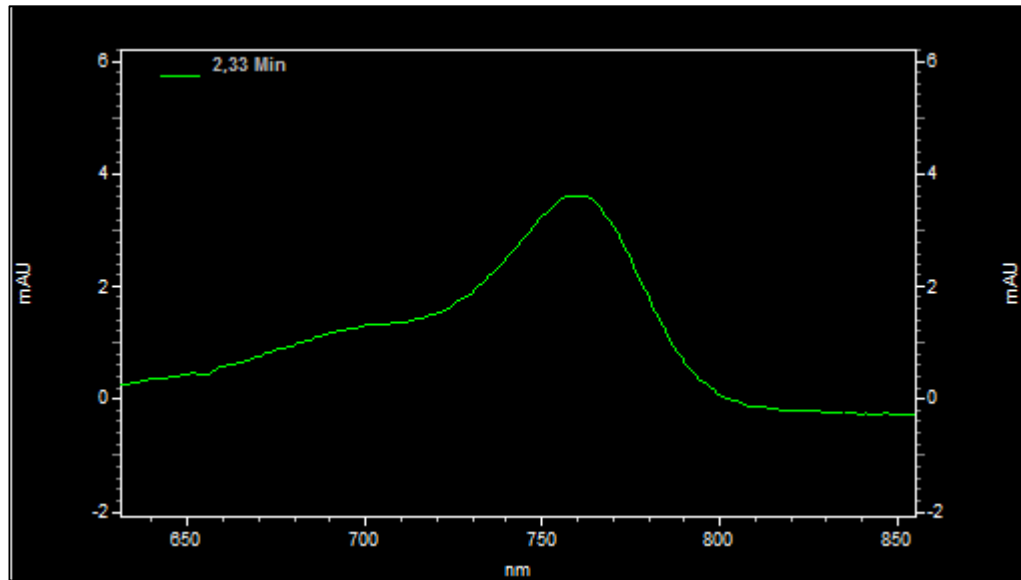
Şekil 4.24: 5,39. Dakikada ayrılan maddenin UV-Vis spektrumu ($\lambda = 300$ ve 350nm).



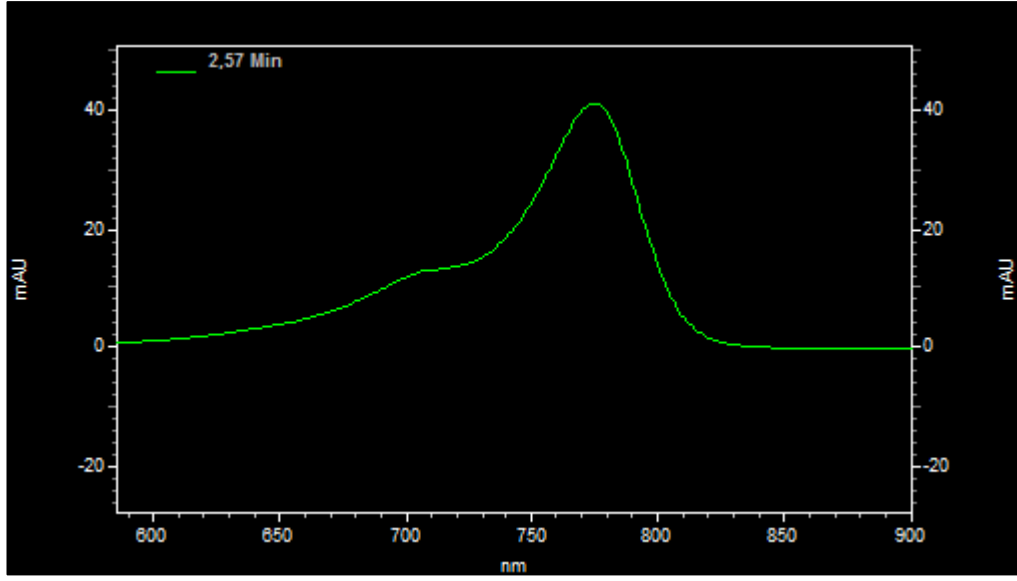
Şekil 4.25: 7,90. dakikada ayrılan maddenin UV-Vis ($\lambda = 580$ ve 625nm).



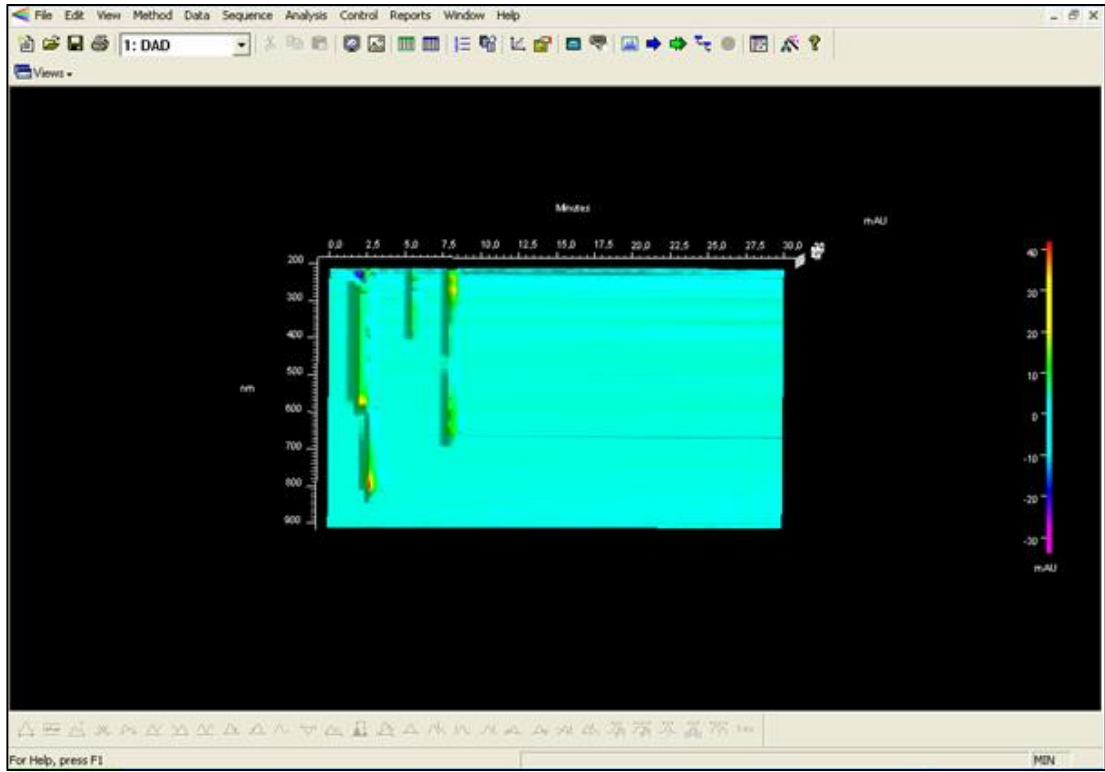
Şekil 4.26: 775 nm deki dalga boyunda boyar maddenin UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.27: 2,3. Dakikada ayrılan boyar maddenin Uv-Vis spektrumu (λ max $\sim$ 760nm).



Şekil 4.28: 2,57. Dakikada ayrılan boyar maddenin Uv-Vis spektrumu ($\lambda_{\text{max}}=775\text{nm}$).



Şekil 4.29: Hplc analizindeki alıkonma zamanları

Tablo 4.2: Hplc analizine alıkonma sürelerine karşılık dalga boyu.

HPLC Pik No	Alıkonma Süresi (dak)	Dalgaboyu (nm)	Tahmini Solvent Boyar madde Türü
1	1,75	250	Tinuvin 234/1577
2	1,99	555	Solvent Red
3	2,33	760	-
4	2,57	775	-
5	5,39	300-350	Chimasorb 81
6	7,90	580-625	Solvent Blue 97

Yapılan ilk denemeler ve HPLC analizi sonucuna göre maksimum dalga boyları 757, 775 ve 783 nm dalga boyuna sahip boyar maddelerin alınmasına karar verilmiştir (Tablo 4.2). Ticari boyalara bakıldığında 760 ve 775 nm maksimum dalga boyunda boyar madde solvent dye grubu içerisinde olmadığı görülmektedir. İncelenen hassasiyet dalga boyu eğrisinden maksimum dalga boyu değeri 780 nm civarında olan uygun bir boyar maddenin seçiminin yapılmasının uygun olacağı görülmüştür. Buna göre ticari boyar maddeler içerisinde 783 nm de maksimum dalga boyun sahip olan Solvent green 28 kullanımının uygun olacağı belirlenmiştir.

4.2. Ticari Olarak Alınan Solvent Boyaların Elektronik Spektroskopiyile İncelenmesi

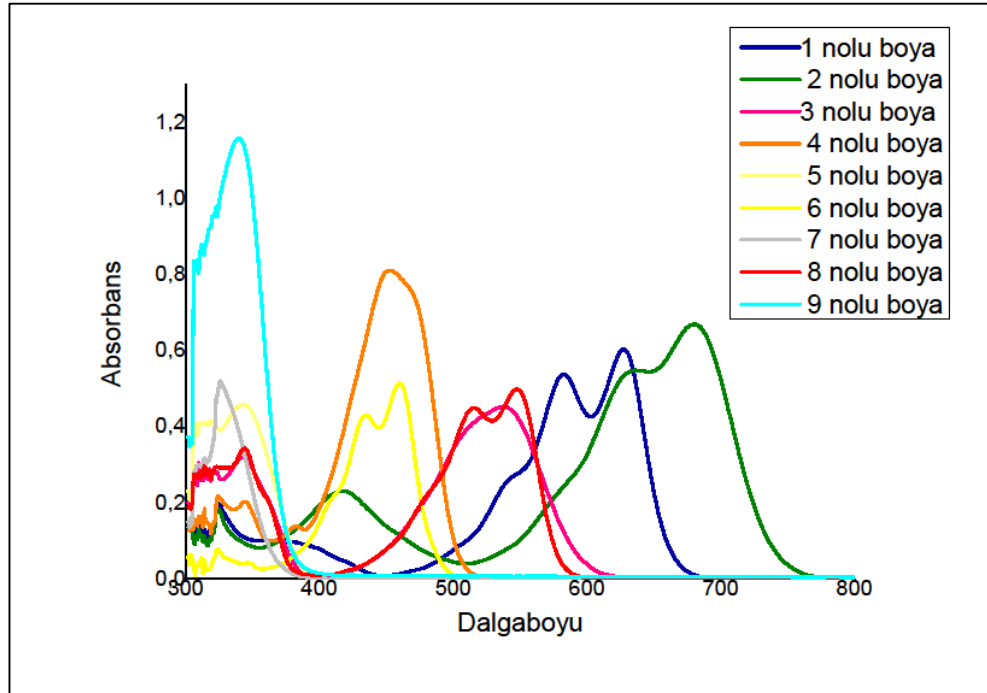
Bu bölümde literatür araştırması sonucu elde edilen boyaların UV-Vis spektrumları ve dalga boyu hassasiyet cevapları incelenerek, uygun boya karışımları hazırlanarak geliştirilmesi istenen malzemeye yönelik denemeler yapılmıştır

Tüm solvent dye ve UV-absorber olarak kullanılan ticari boyalar ile ilgili tanımlamalar Tablo 4.3’de yer almaktadır. DCM içerisinde çözülmüş boyaların UV-Vis spektrumları alınmış (Şekil 4.29) ve ticari referans boya olan SDA4459 ile karşılaştırmaları yapılmıştır (Şekil 4.30).

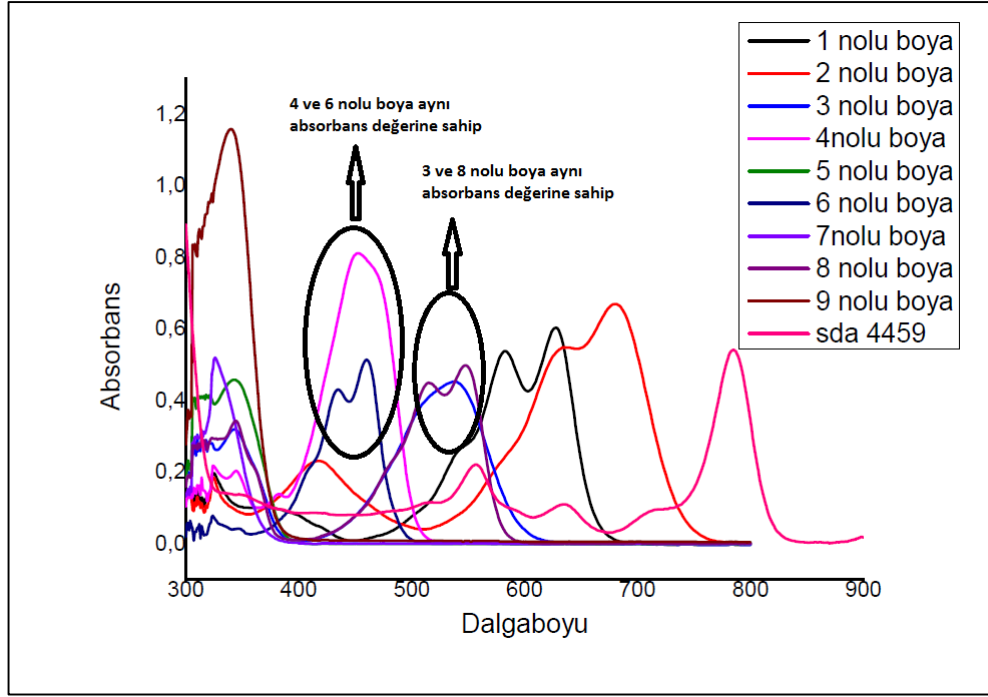
Bunun neticesinde yüksek ölçekte SDA 4459 bileşenlerine ulaşılmış olup buna bağlı deneme setleri oluşturulmuştur.

Tablo 4.3: Solvent boyaların numaralandırılması.

Ticari Boya Adı	Tanımlama
Solvent Blue 97	1 Nolu Boya
Solvent Green 28	2 Nolu Boya
Solvent Red 52	3 Nolu Boya
Solvent Yellow 98	4 Nolu Boya
Solvent Tinuvin 1577	5 Nolu Boya
Solvent Green 5	6 Nolu Boya
Tinuvin 234	7 Nolu Boya
Solvent Red 149	8 Nolu Boya
Chimasorb 81	9 Nolu Boya

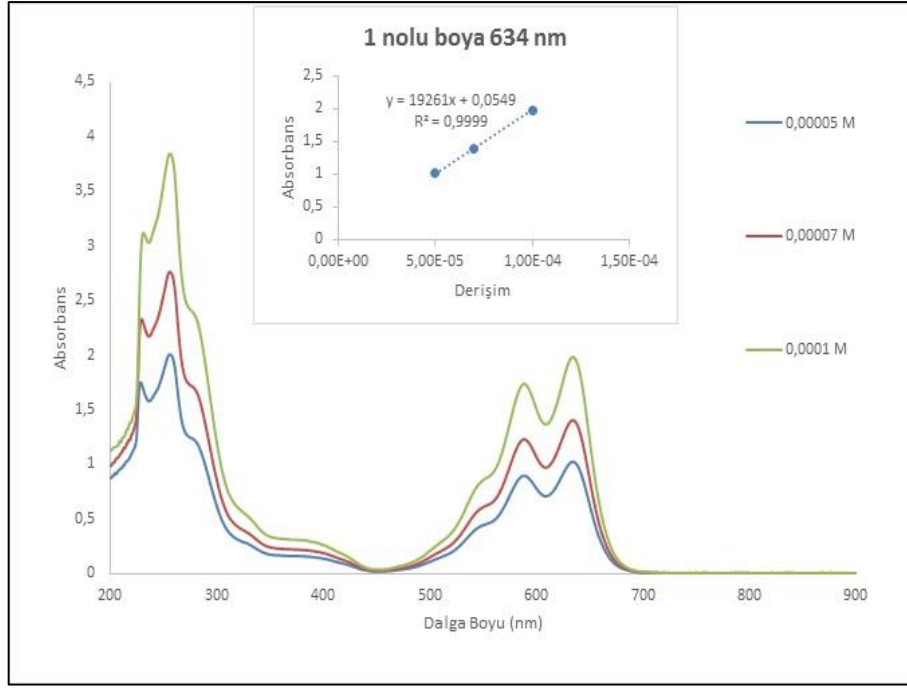


Şekil 4.30: Boyar maddelerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması (Not: grafik çizgi renklerinin boyar madde renkleri ile ilişkisi yoktur, Çözücü: DCM, yaklaşık olarak 0,001 M hazırlanmıştır.).

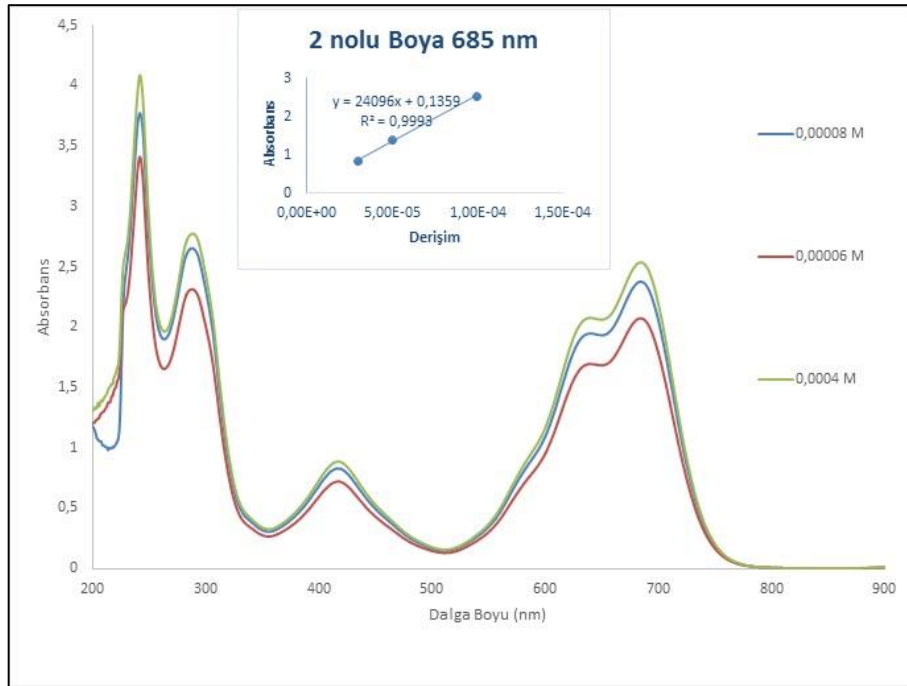


Şekil 4.31: Ticari boyar madde ve SDA 4459'un UV spektrum karşılaştırmaları, (Not: grafik çizgi renklerinin boyar madde renkleri ile ilişkisi yoktur. Çözücü: DCM).

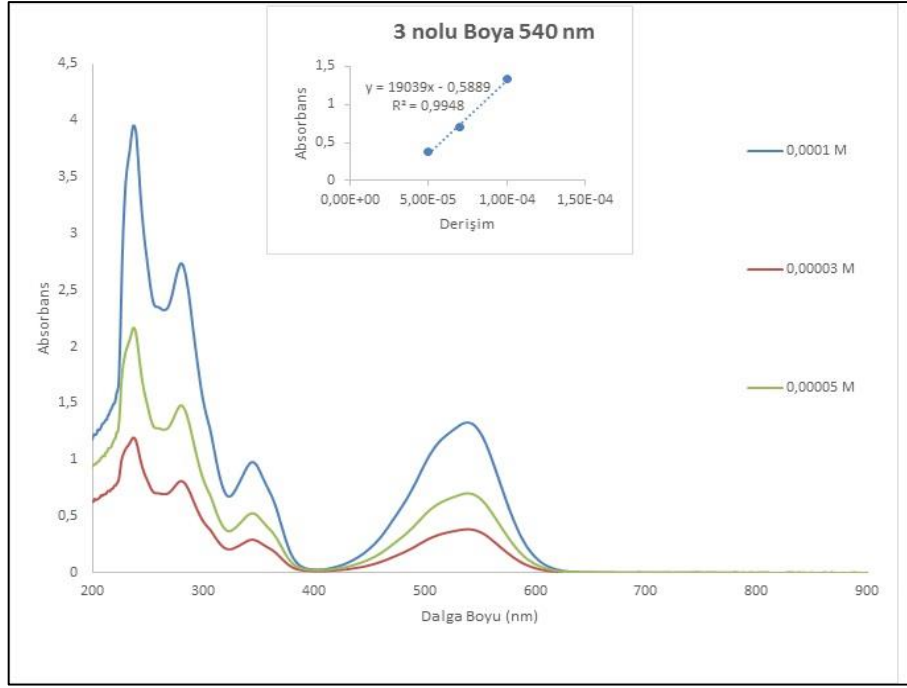
Her bir boya için farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumlarından (Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39). Maksimum dalga boyları için molar eksitasyon katsayısı değerleri hesaplanarak Tablo 4.4. birlikte verilmiştir. Elde edilen UV-Vis spektrum sonuçlarından yararlanarak, uygun boya karışımını oluşturmak için her bir maddenin miktarı yani konsantrasyonu saptanmaya çalışılmıştır



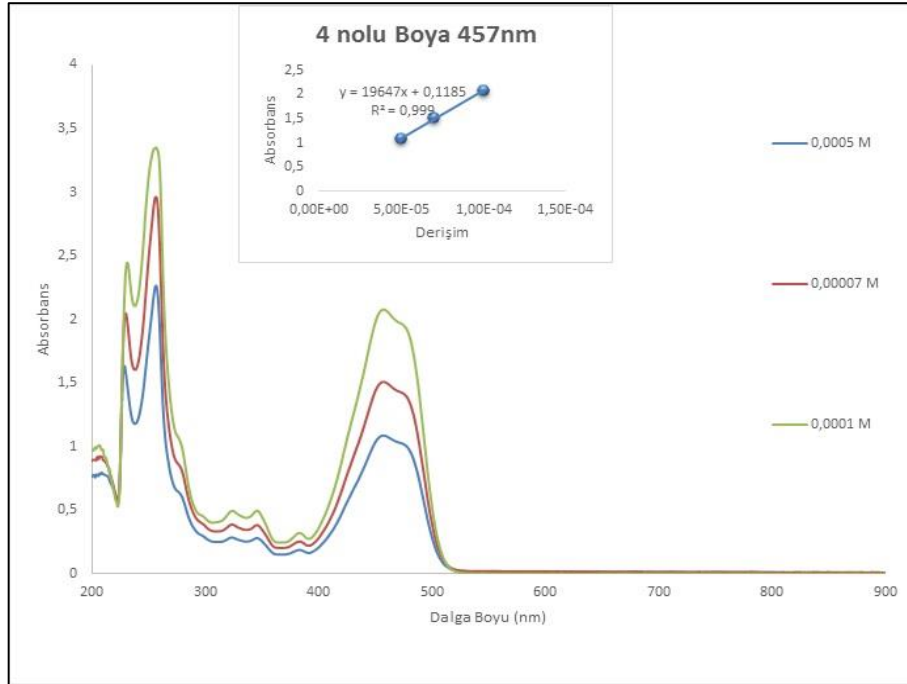
Şekil 4.32: 1 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiği).



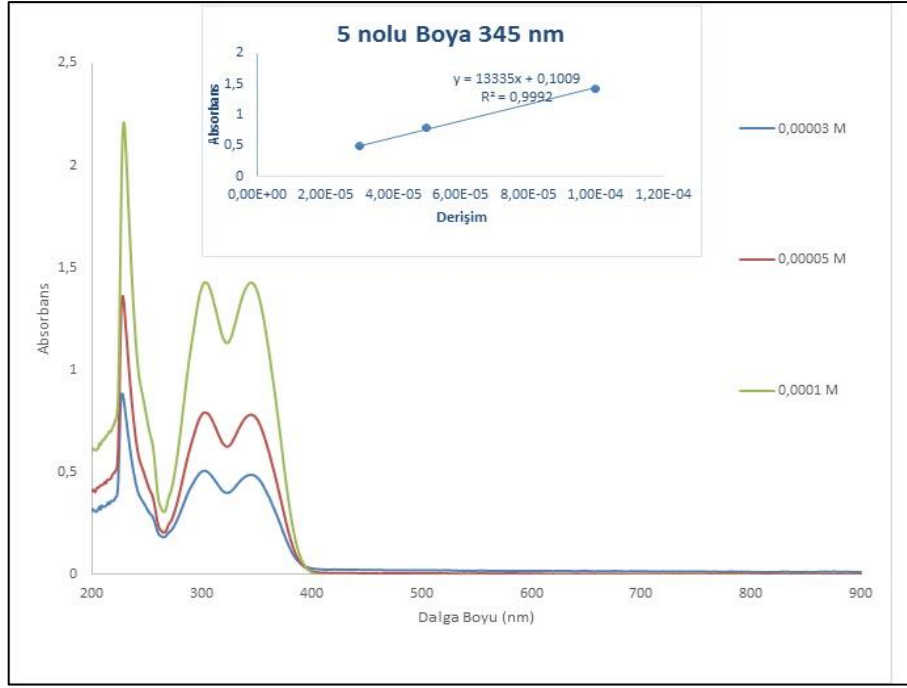
Şekil 4.33: 2 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiği).



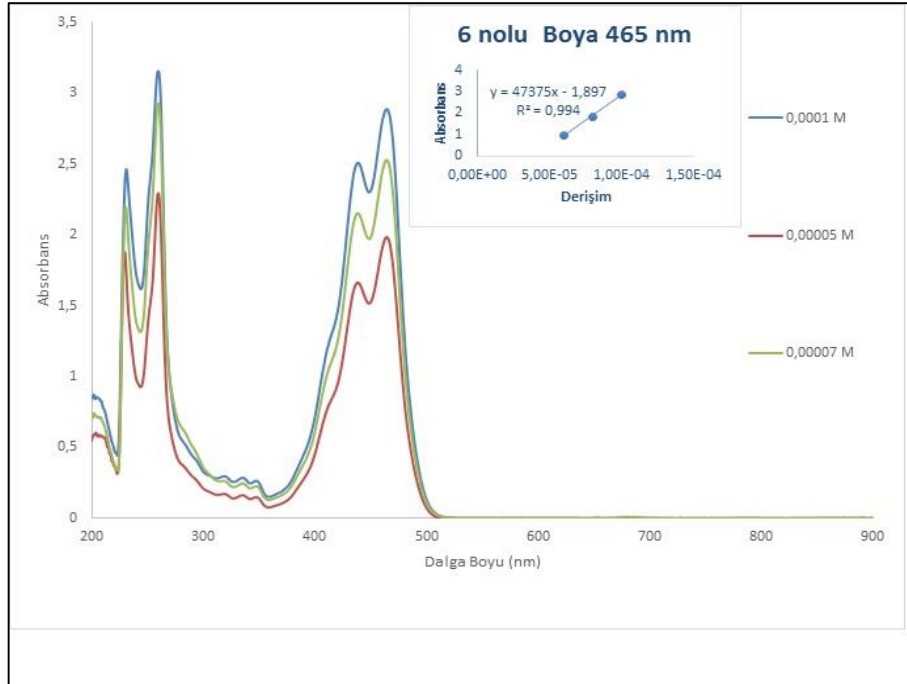
Şekil 4.34: 3 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiği).



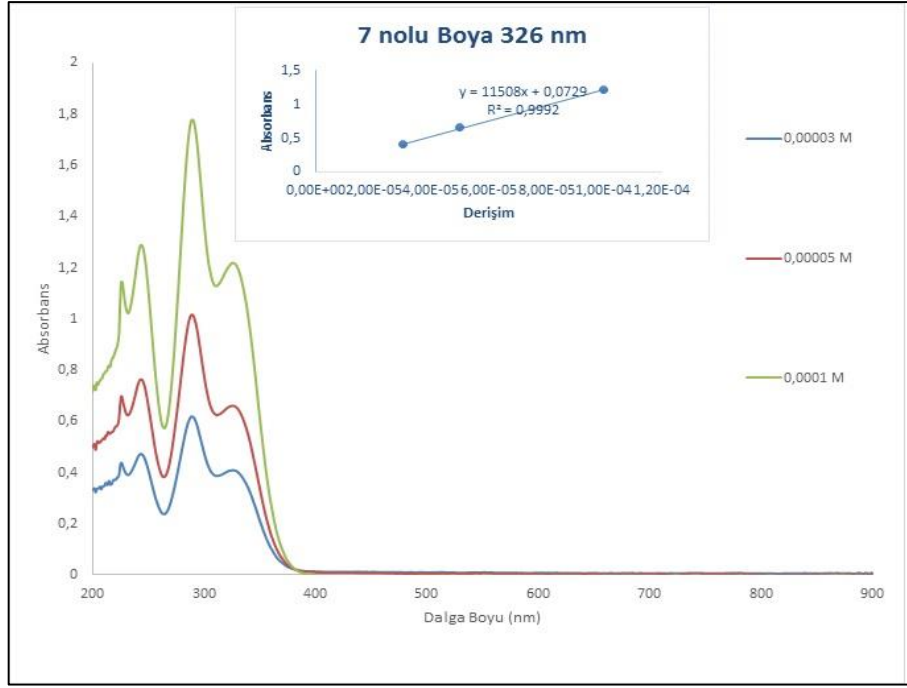
Şekil 4.35: 4 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiği).



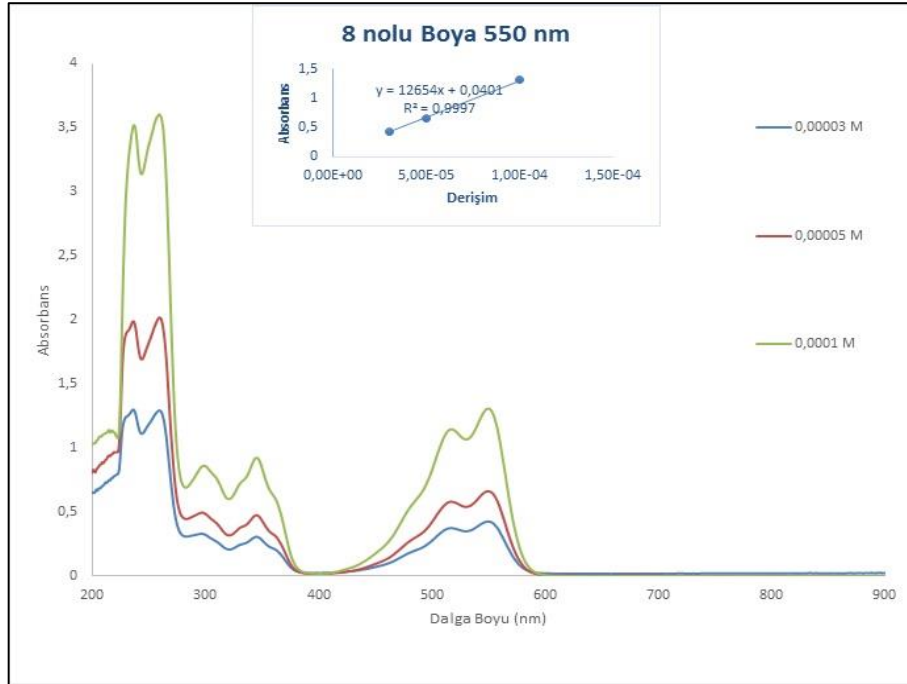
Şekil 4.36: 5 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiğı).



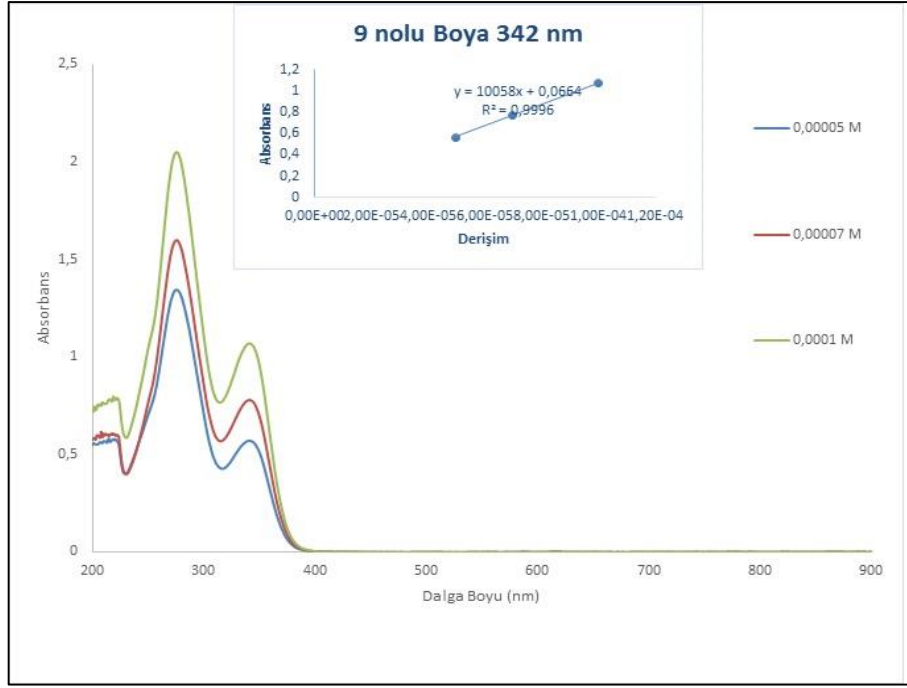
Şekil 4.37: 6 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiğı).



Şekil 4.38: 7 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiği).



Şekil 4.39: 8 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiği).



Şekil 4.40: 9 Nolu boyanın farklı derişimdeki UV-VIS absorpsiyon spektrumları, (Ek: konsatrasyona karşı absorpsiyon grafiğı).

Eğime bağı eksitasyon değeri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

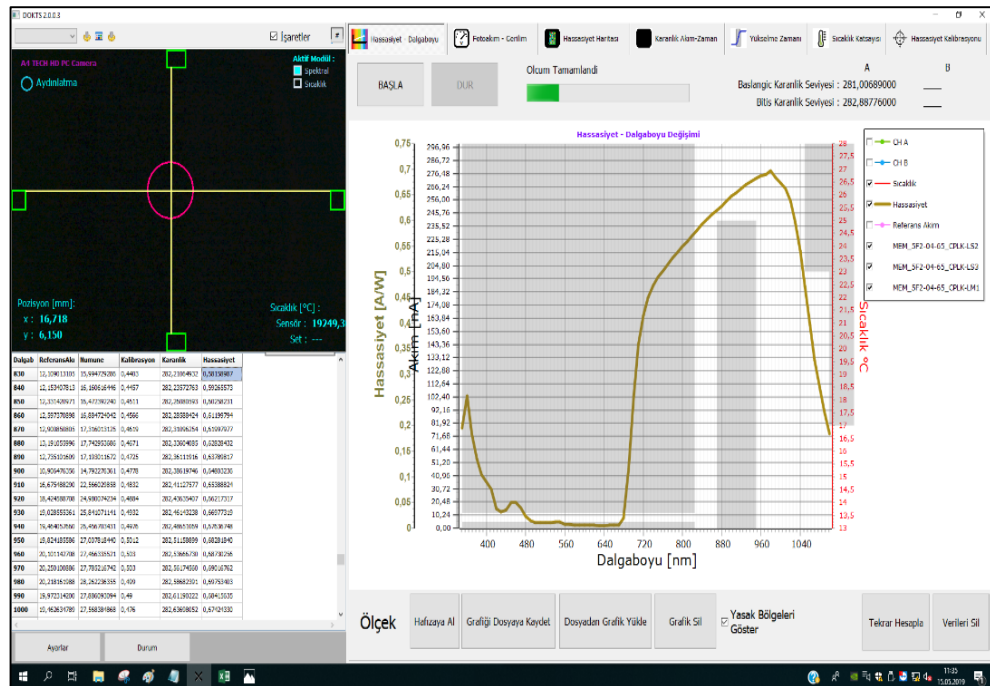
Tablo 4.4: Solvent boyaların molar eksitasyon katsayısı değeri.

Boyalar	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
1	634	4,285
	588	4,228
2	685	4,382
	640	4,296
	418	3,929
3	540	4,280
	345	4,141
4	457	4,293
5	345	4,125
	303	4,117
	248	4,269

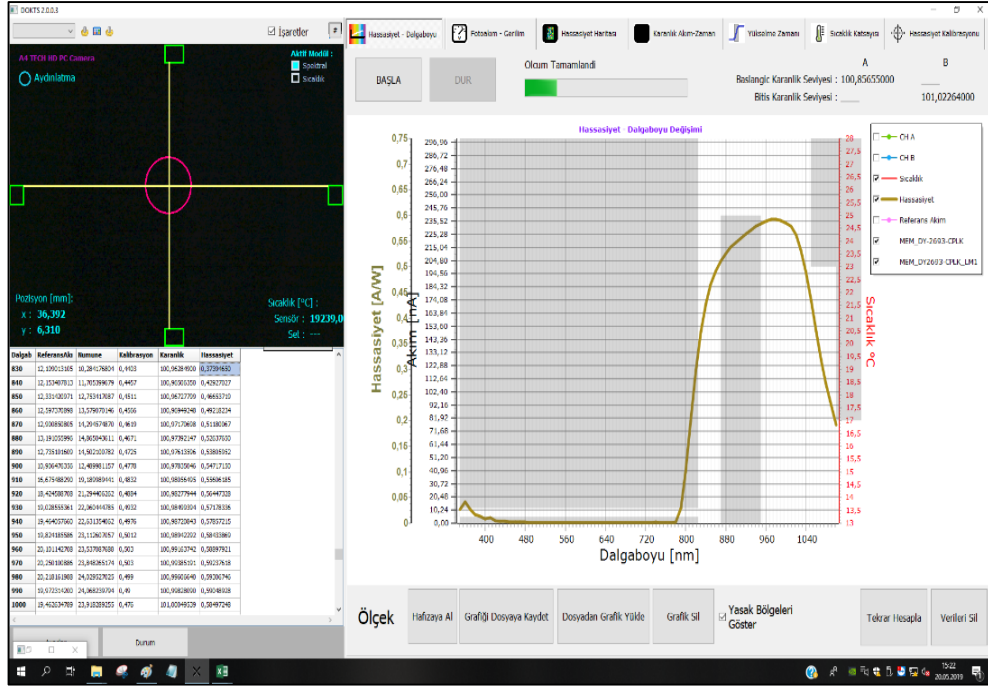
Tablo 4.4: Devam

6	465	4,675
	439	4,623
7	326	4,061
	289	4,213
	244	4,059
	226	3,995
8	550	4,102
	516	4,045
9	342	4,002
	279	4,194

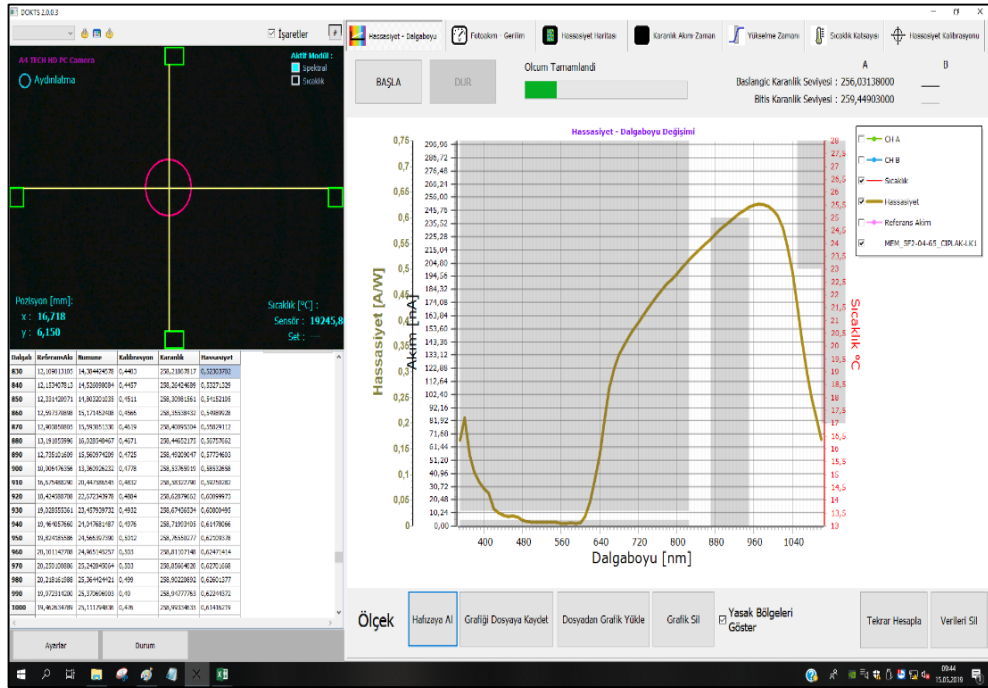
Boyar maddelerin her biri cam lamel üzerine uygulanarak dalga boyu cevapları elde edilmiştir. DOKTS cihazı ile yapılan ölçümlerle her bir boyar maddeye ait dalga boyu cevapları aşağıdaki verilen grafiklerle belirlenmiştir. (Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45).



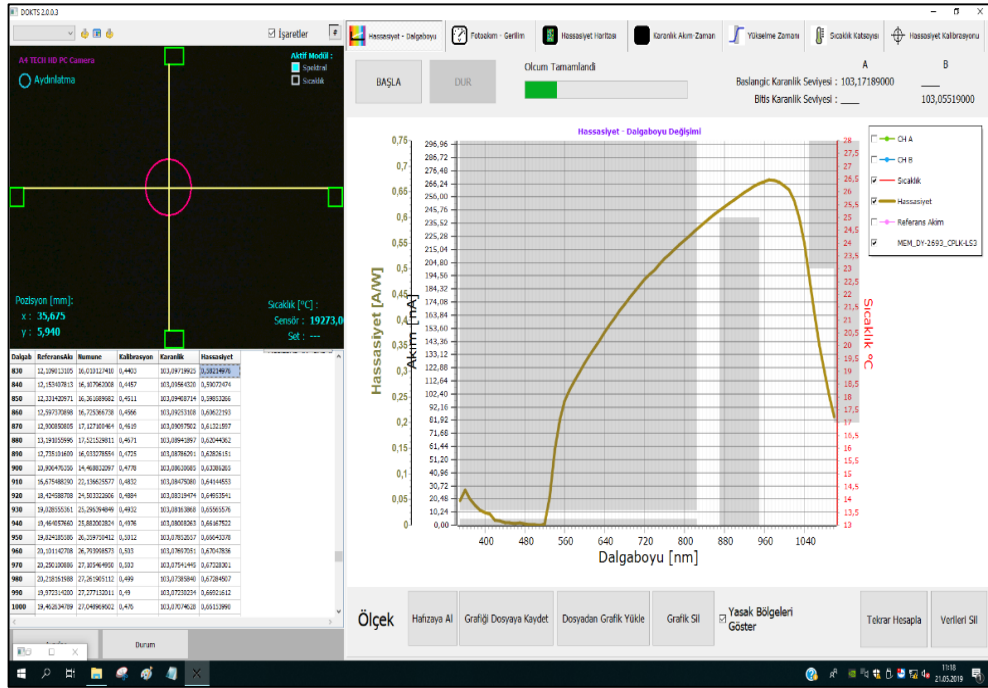
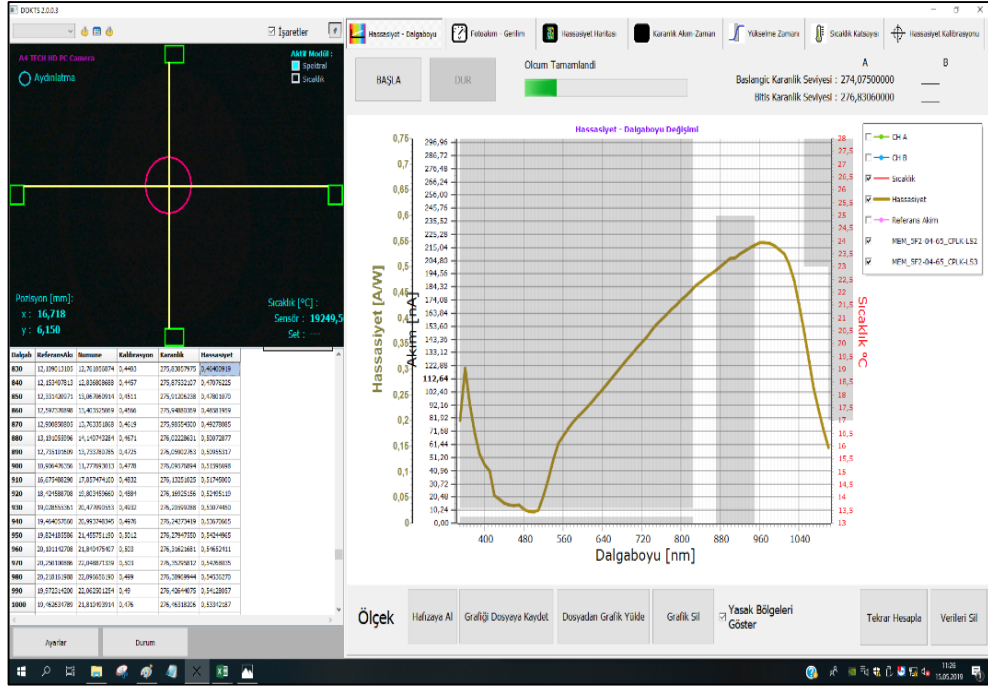
Şekil 4.41: 1 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.

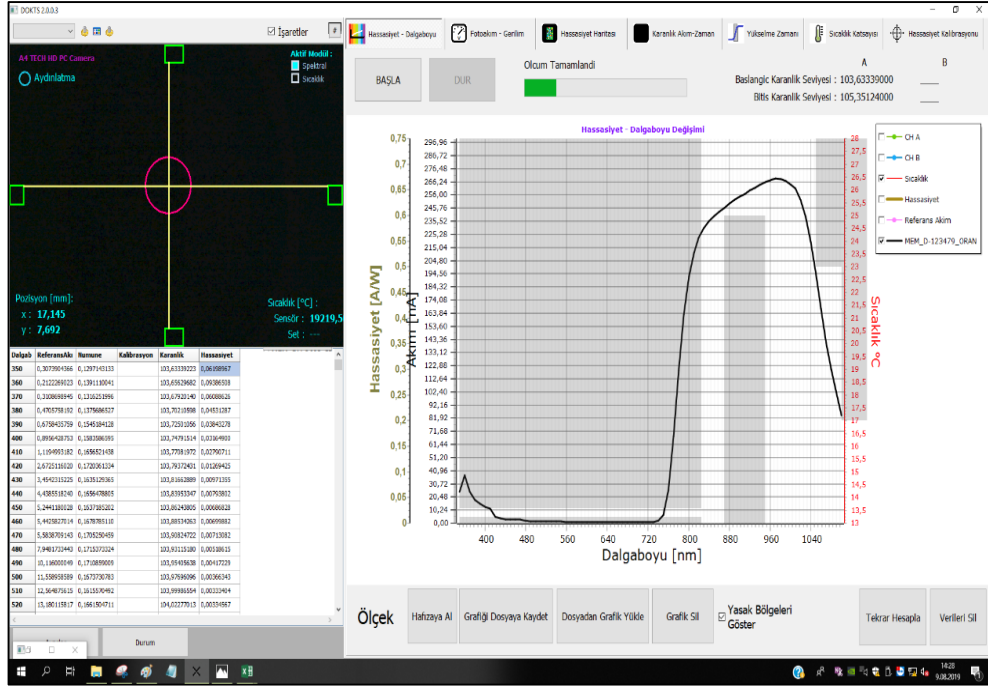


Şekil 4.42: 2 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.

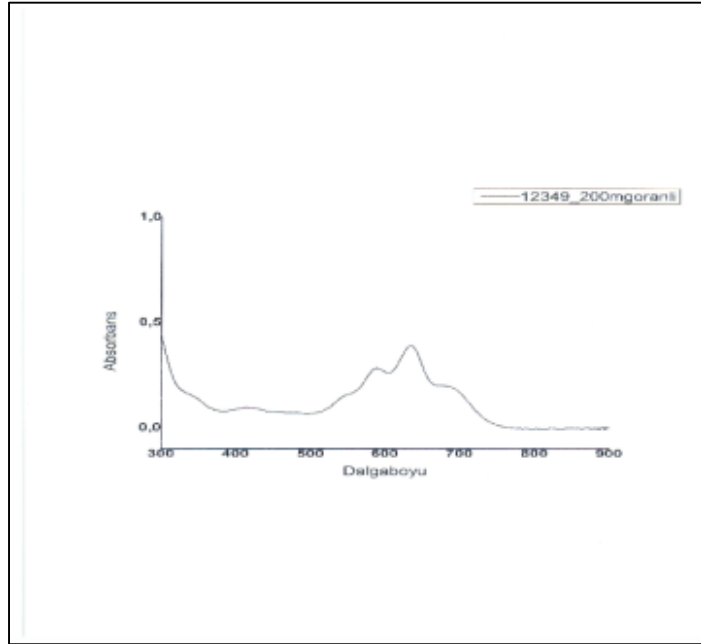


Şekil 4.43: 3 Nolu ticari boya hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.

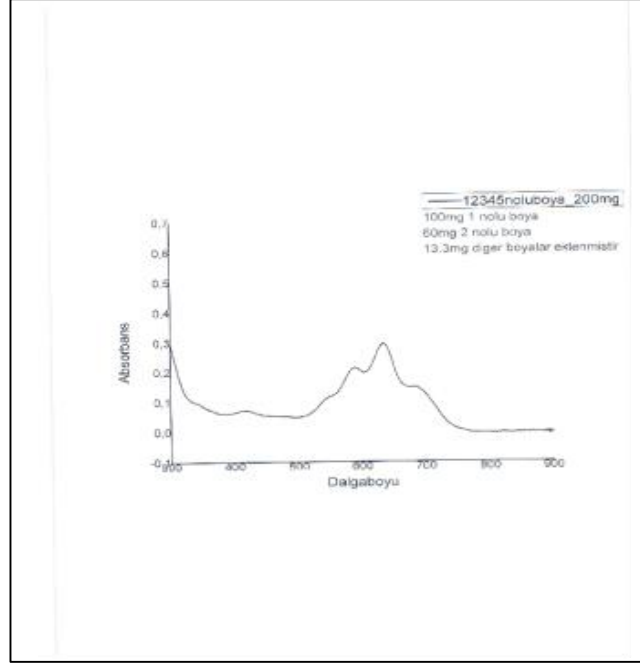




Şekil 4.47: 1-2-3-4-7-9 Boya karışımı hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.

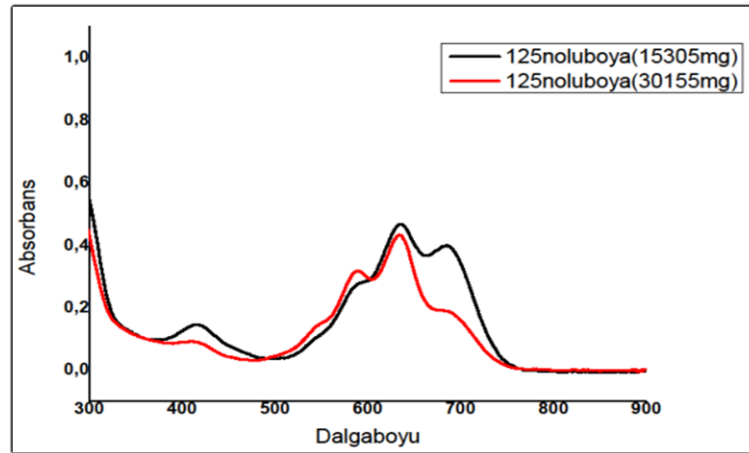


Şekil 4.48: 1,2,3,4,9 Nolu boya karışımına ait UV-Vis spektrumu.

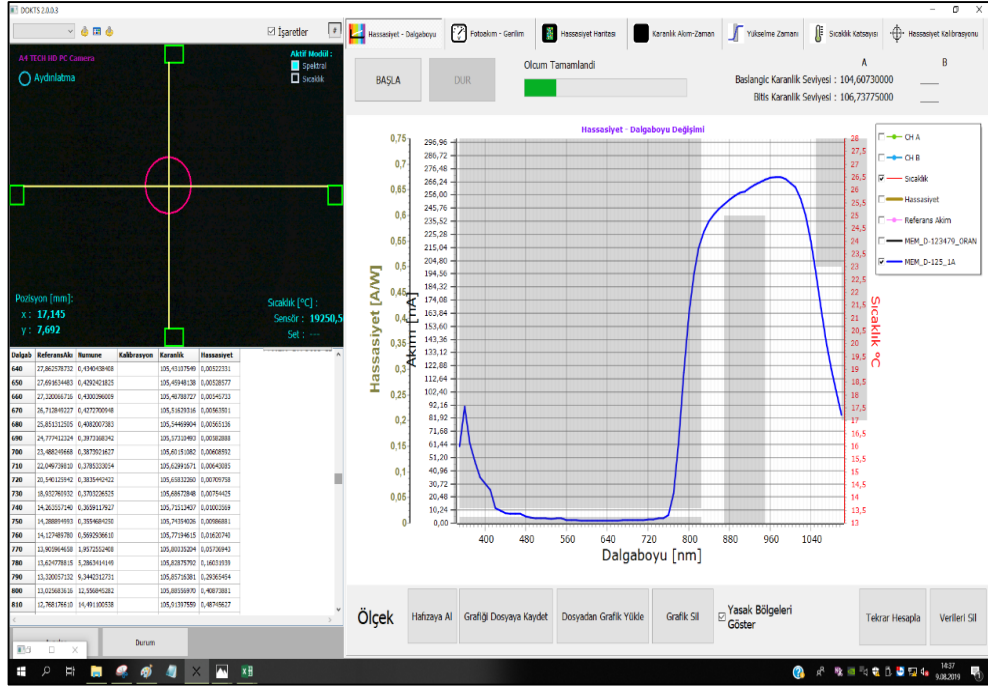


Şekil 4.49: 1,2,3,4,5 Nolu boya karışımına ait UV-Vis spektrumu.

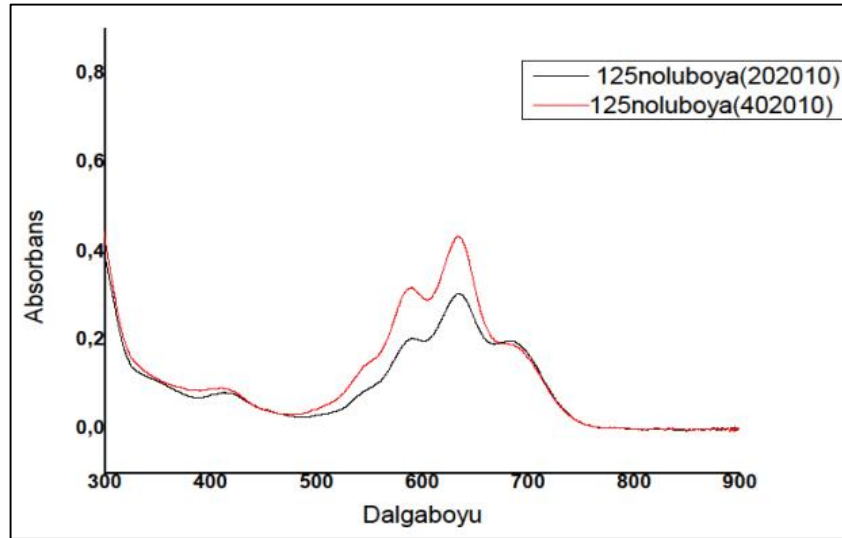
- 1-2-5 boya karışımı sırasıyla 15-30-05 mg, 30-15-05 mg (Şekil 4.49, Şekil 4.50), 20-20-10 mg ve 40-20-10 mg karıştırılarak çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.51, Şekil 4.52).
- 1-2-5 boya karışım sonuçlarının DOKTS ölçümleri karşılaştırmaları Şekil 4.53'te verilmiştir.



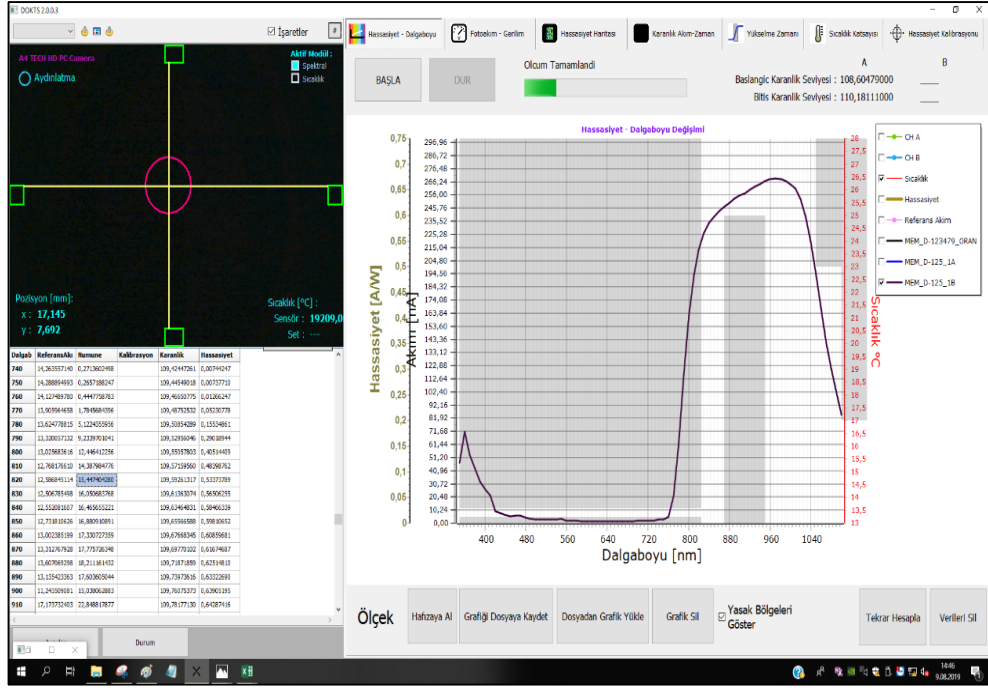
Şekil 4.50: 1-2-5 50 mg 1. Boya karışımı absorbsiyon dalga boyu değişimi.



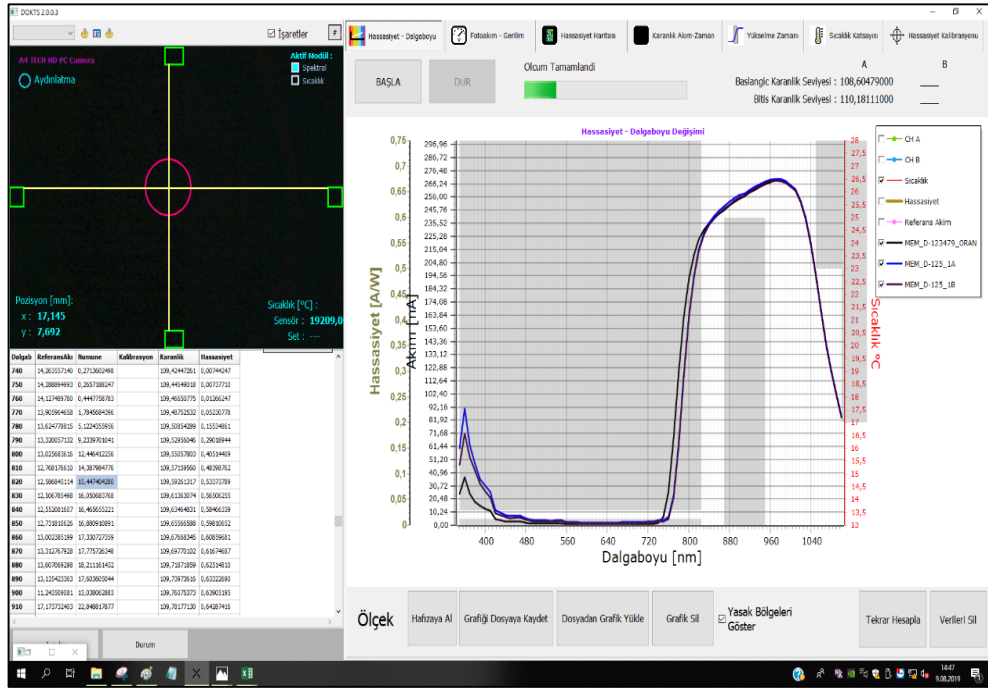
Şekil 4.51: 1-2-5 50 mg 1. Boya karışımı hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.



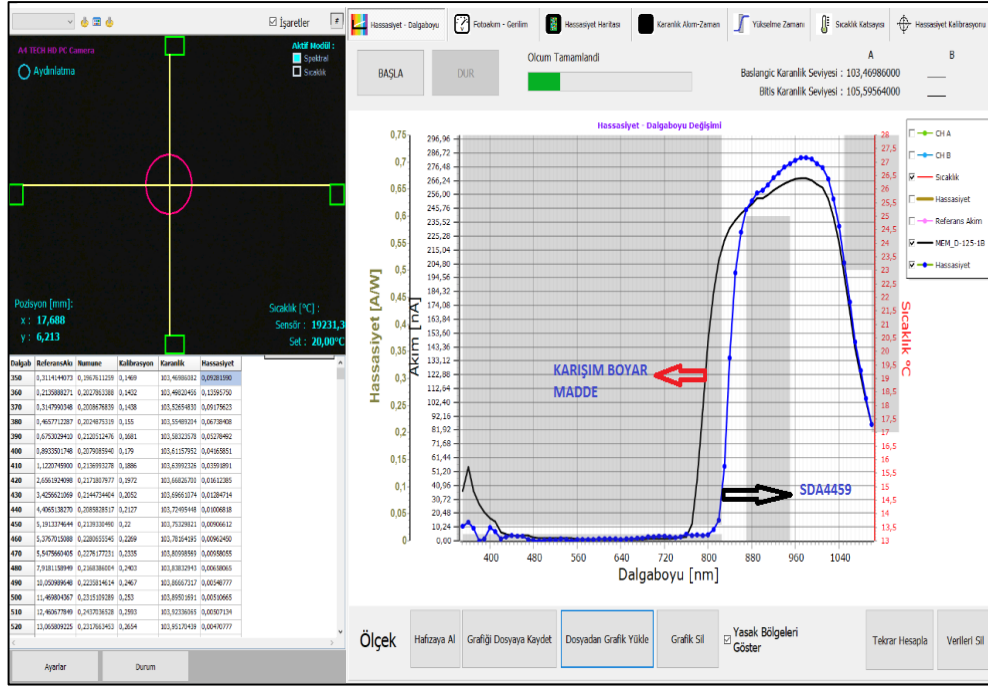
Şekil 4.52: 1-2-5 50 mg 2. Boya karışımı absorpsiyon dalga boyu değişimi.



Şekil 4.53: 1-2-5 50 mg 2. Boja karışımı hassasiyetinin dalga boyu ile değişimi.



Şekil 4.54: İlk denemelerde en iyi sonucu veren üç grafiğin birlikte incelenmesi.



Şekil 4.55: İlk denemeler sonucu hazırlanan boya karışımının hassasiyet eğrisi (siyah) ile SDA4459 boyasının hassasiyet eğrisinin (mavi) karşılaştırılması.

Şekil 4.54’te gösterildiği gibi karışım boyar maddenin olması gereken mavi çizgiden uzakta olduğu görülmektedir. Bu siyah eğriyi mavinin bulunduğu kısma ötelemek için daha yüksek dalga boylu boyalar ile çalışmak gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu analizleri destekleyen HPLC çalışmaları ile sipariş verilmesi gereken yeni boya seti belirlenmiştir.

4.4. Diğer Denemeler

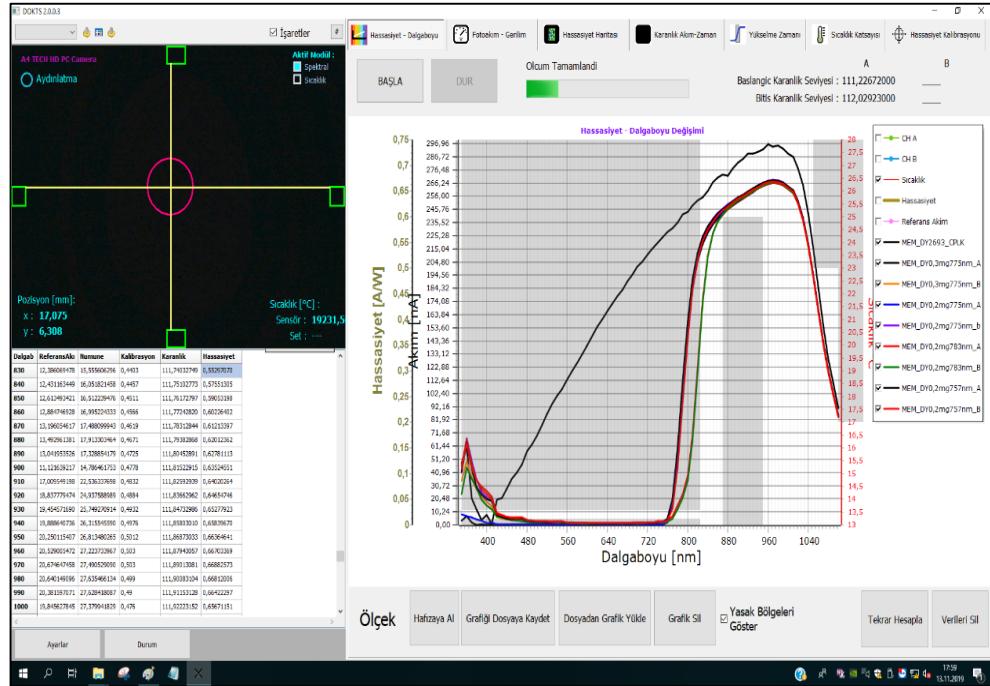
İlk denemeler ve HPLC analizi sonrasında siparişi verilen boyalar ile yeni deney grupları oluşturularak çalışmalara devam edilmiştir. Boya karışımları iki adet epoksi ile birlikte (Epoksi Part A ve Part B) ürünler üzerine uygulanmıştır. Çalışmalar boyunca Mavi boya (Solvent blue 97), yeşil boya (solvent green 28), beyaz boya (Chrimmasorb 81) içeren solvent stok boya oluşturulup içerisine belli oranlarda IR Dye katılarak optimum sonuca ulaşılması hedeflenmiştir. Her bir deney grubunda değişen Solvent stok Boya ve IR Dye miktarları tablolar halinde verilmiştir. Uygulanan her bir deney grubundan sonra alınan DOKTS ölçümleri alınarak referans SDA4459’a en yakın sonucu veren karışımlar belirlenmeye çalışılmıştır.

4.4.1. Birinci Grup

Aşağıdaki Tablo 4.5'te uygulanan karışım parametreleri ve boya türleri verilmiştir. Her bir deney seti için elde edilen hassasiyet grafikleri bir araya getirilerek en iyi deney seti belirlenmiştir. Birinci deney grubuna ait DOKST ölçümü Şekil 4.55'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Birinci deney grubuna ait deney parametreleri.

Boya Türü	Boya Miktarı (g)	Epoksi Part B (g)	Epoksi Part A (g)
775 nm Boya 0,3 mg	0.0260	0.4390	1.1498
775 nm Boya 0,2 mg	0.0222	0.4177	1.1568
757 nm Boya	0.0244	0.4697	1.1676
783 nm Boya	0.0266	0.4480	1.1871
NOT: Tüm Karışımlar 15 mg Mavi boya (Solvent blue 97) 30 mg yeşil boya (Solvent green 28) 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır.			



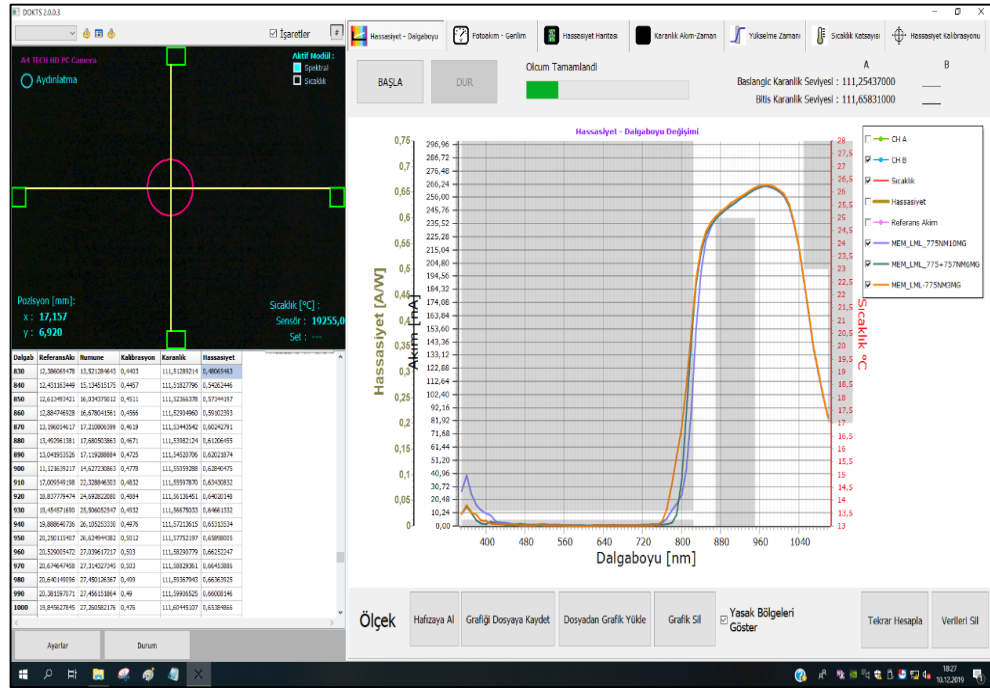
Şekil 4.56: Birinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 783 nm boyanın uygulandığı deney setinin en iyi sonucu verdiği görülmüştür).

4.4.2. İkinci Grup

İkinci grup hazırlanırken içine karıştırılacak olan boya miktarını arttırmaya yönelik denemeler yapılmıştır. İkinci deney grubuna ait parametreler Tablo 4.6'da gösterilmiş olup ve sonucu ise Şekil 4.56'da DOKTS ölçümü ile verilmiştir.

Tablo 4.6: İkinci deney grubuna ait deney parametreleri.

Boya Türü	Boya Miktarı (gr)	Epoksi Part B (gr)	Epoksi Part A (gr)
775 nm Boya 3 mg	0.0224	0.4013	1.1134
775 nm Boya 10 mg	0.0286	0.4548	1.1564
757+775 nm Boya 6 mg	0.0231	0.4418	1.1974
NOT: Tüm Karışımlar 15 mg Mavi boya (Solvent blue 97) 30 mg yeşil boya (solvent green 28) 5mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır.			



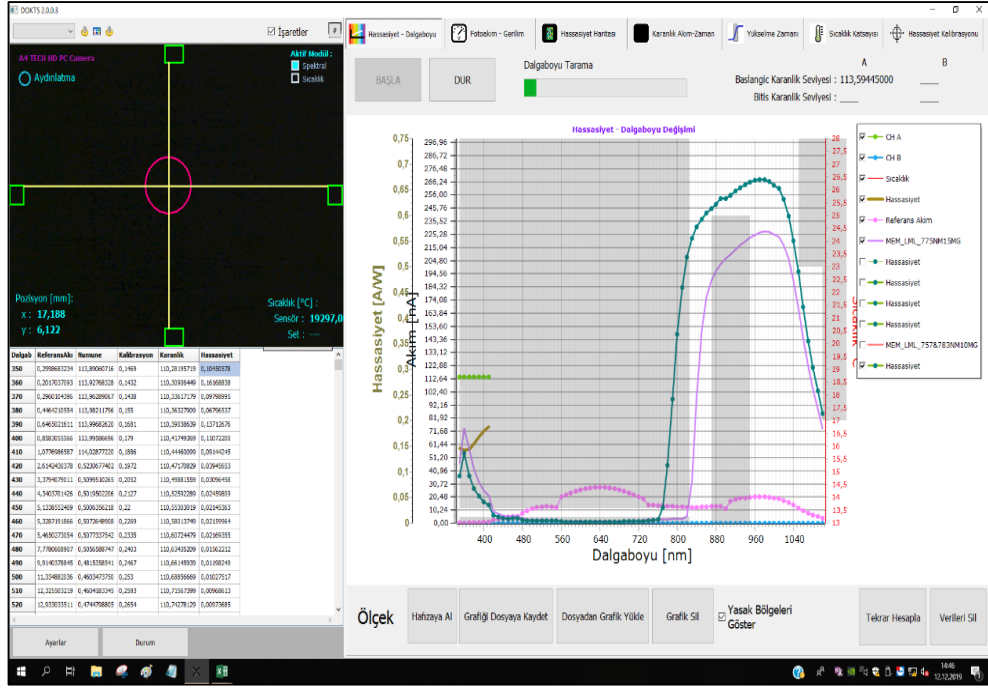
Şekil 4.57: İkinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 775nm boyanın uygulandığı deney setinin en iyi sonucu verdiği görülmüştür).

4.4.3. Üçüncü Grup

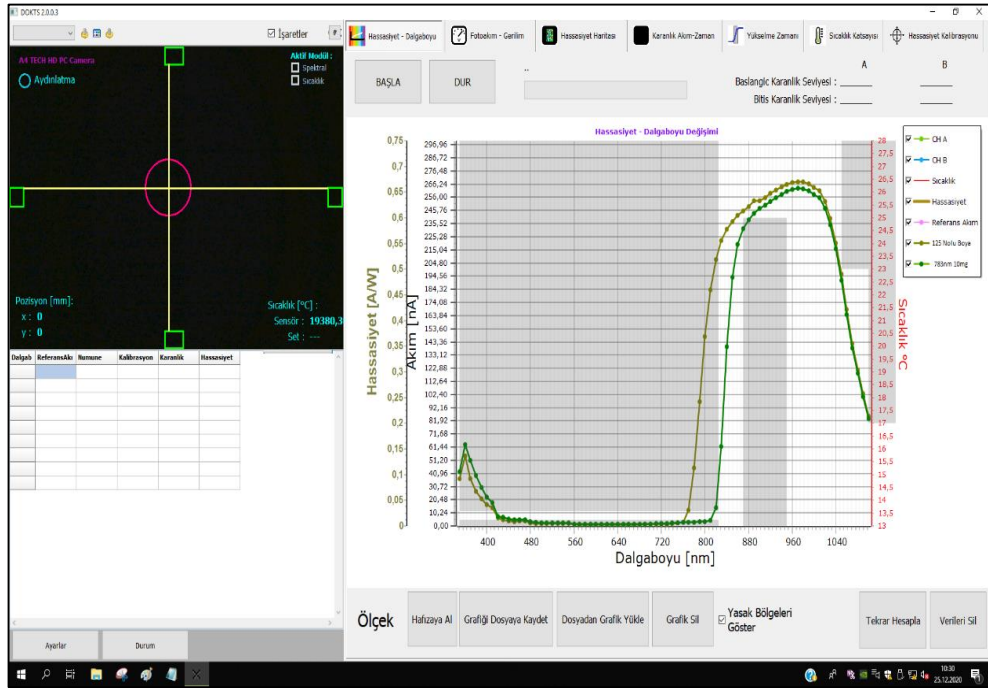
- i) 1-2-5 nolu karışıma ilave edilen 783nm 10mg boya SDA4459 değerine çok yaklaşmış olup açılma noktasında 0.18 ile değeri sağlayıp, orta duvarda 0,58 değerine ulaşmıştır. Bu değer olması gereken 0,60 değerine çok yakındır.
- ii) 775nm ile yapılan çalışmalar incelendiğinde 1-2-5 nolu karışımın içinde 1 nolu boya 15mg ve 775nm 15mg aynı miktarlara sahip olup açılma noktasında istediğimiz değeri yakalamamıza rağmen orta duvarda (860nm) beklediğimiz değerin çok altında kalmıştır. Miktar olarak değişiklikler yapılarak sonuca etkisi değerlendirilebilir. Üçüncü deney grubuna ait parametreler Tablo 4.7’de verilmiş olup sonucu ise Şekil 4.57, Şekil4.58, Şekil 4.59, Şekil 4.60’da DOKTS ölçümü ile verilmiştir.
- iii) 1-2-5 nolu boya içerisine karıştırılan 775 nm 10 ve 15 mg boyalar karşılaştırılmış olup istenilen değer elde edilememiştir (Şekil 4.61).

Tablo 4.7: Üçüncü deney grubuna ait deney parametreleri.

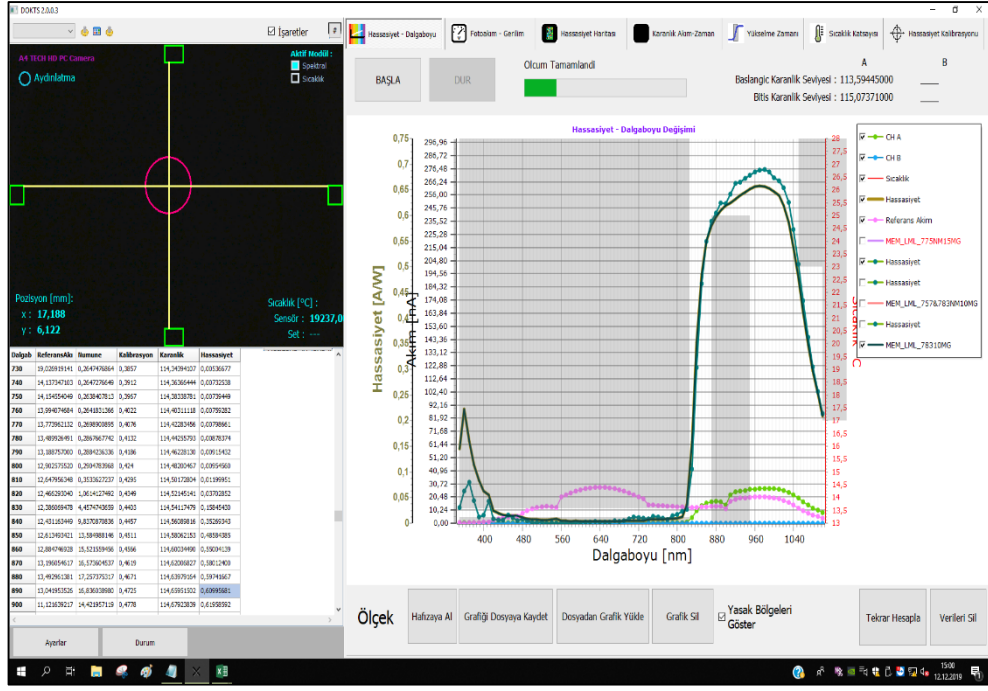
Boya Türü	SonBoya Karışım Miktarı (gr)	Epoksi Part B (gr)	Epoksi Part A (gr)
775 nm Boya 15 mg	0.0234	0.4460	1.1545
783 nm Boya 10 mg	0.0237	0.4482	1.2044
NOT: Tüm Karışımlar 15 mg Mavi boya (Solvent blue 97) 30 mg yeşil boya (solvent green 28) 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır.			
Bu karışımı tercih etme nedenimiz Uv ve Dokts cihazının çalışmış olduğumuz boyaya karşı yakın sonuçlar vermesidir.			



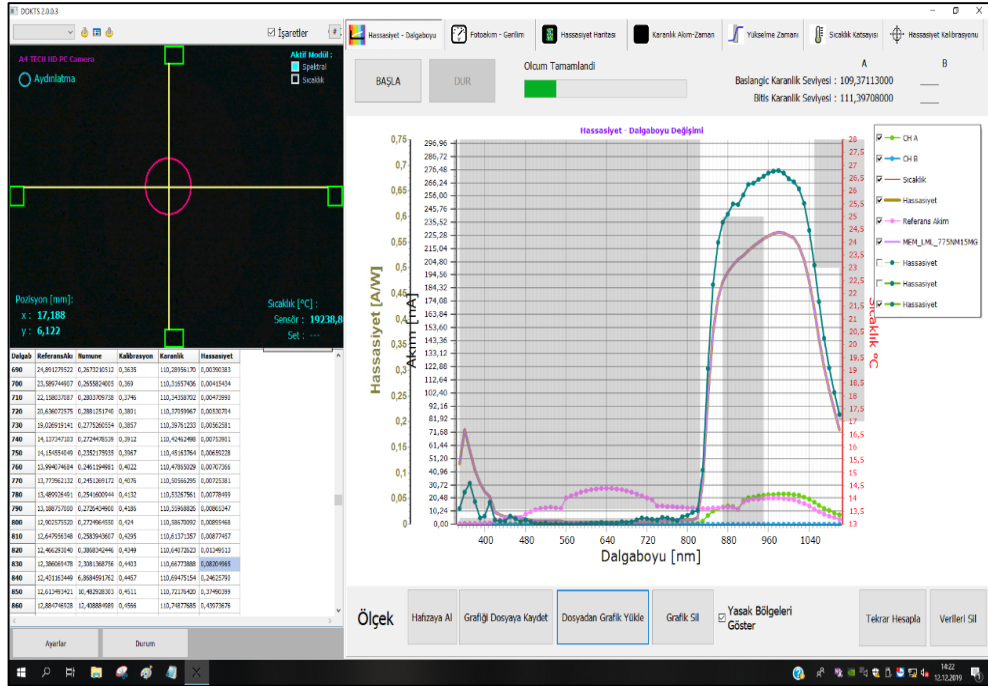
Şekil 4.58: 1-2-5 Nolu boya seti ile 775 nm 15 mg karşılaştırması.



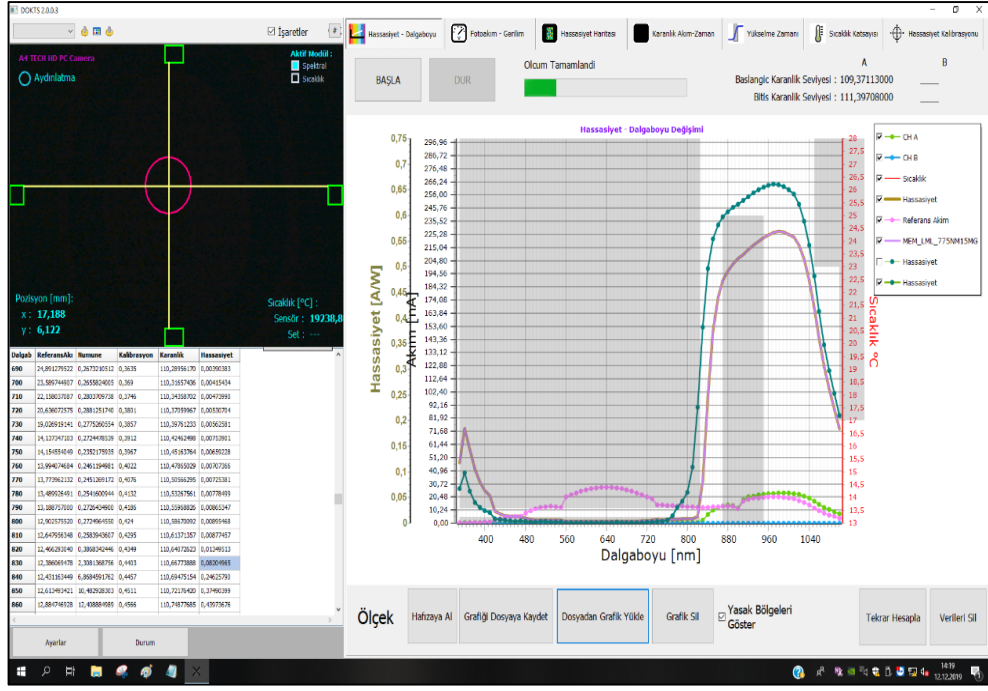
Şekil 4.59: 1-2-5 Nolu boya seti ile 783 nm 10 mg karşılaştırması.



Şekil 4.60: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 783nm boyanın uygulandığı deney setinin en iyi sonucu verdiği görülmüştür).

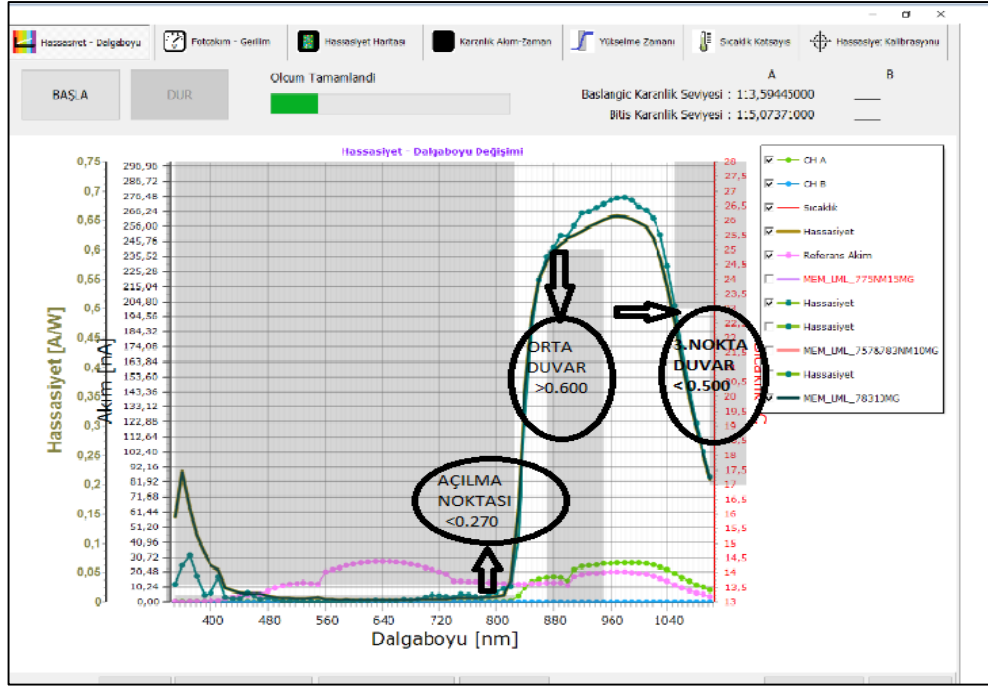


Şekil 4.61: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 775 nm boyar maddenin orta duvarda istenilen değere yaklaşamamıştır).



Şekil 4.62: 2 ve 3.Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri karşılaştırılması, (Not:775 nm 10 ve 15 mg kullanılarak hazırlanan karışımın orta duvarda istenilen değere yaklaşamamıştır).

Hazırlanan karışım boyanın hedeflenen değerlere en yakın olduğu grafik Şekil 4.62’de verilmiştir. Burada açılma noktası, orta duvar noktası ve 3.duvar noktası değerleri de verilmiştir.



Şekil 4.63: Üçüncü deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: Referans alınan SDA 4459 boyasına ait dalga boyu hassasiyet değerleri ve 783 nm ile karşılaştırılması).

4.4.4. Dördüncü Grup

Bu çalışmada 783 nm boyar maddenin miktarını arttırma ve başka firmadan temin ettiğimiz 775 nm dalga boyuna ait boyar maddenin sonuçları incelenmiştir. Dördüncü gruba ait deney parametreleri Tablo 4.8’de verilmiş olup yapılan denemelerin DOKTS sonuçları ise Şekil 4.63, Şekil 4.64, Şekil 4.65, Şekil 4.66, Şekil 4.67’de verilmiştir.

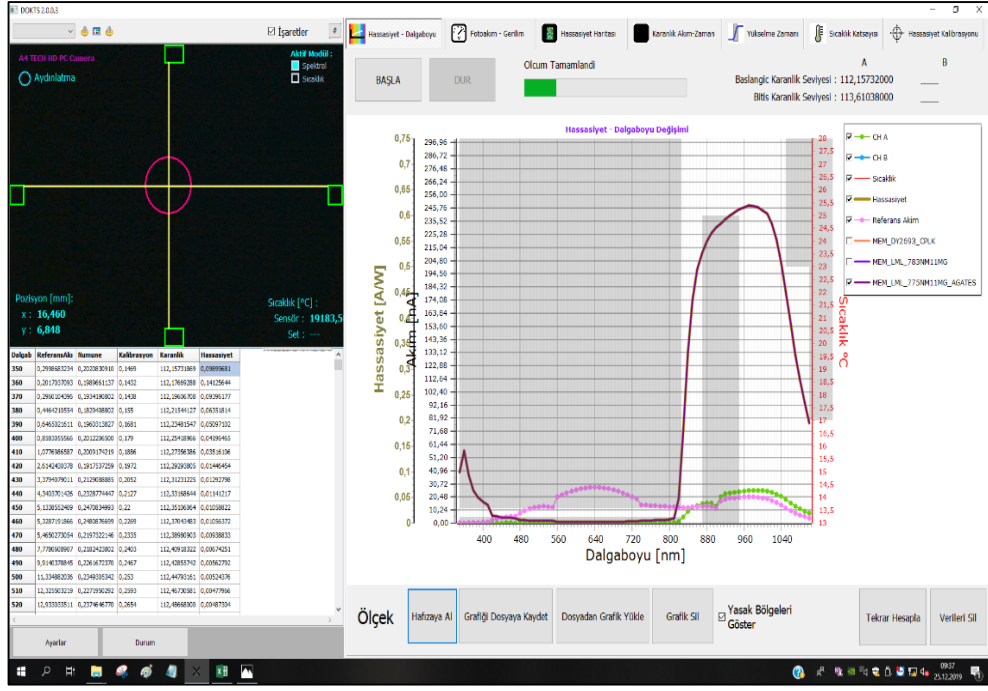
Tablo 4.8: Dördüncü deney grubuna ait deney parametreleri.

Boya Türü	Boya Miktarı (gr)	Epoksi Part B (gr)	Epoksi Part A (gr)
775 nm IR Dye 11 mg (Adam Gates Boya)	0.0300	0.4646	
783 nm Boya 11 mg	0.0253	0.4488	1.2512
783 nm Boya 13 mg	0.0248	0.4612	1.2373

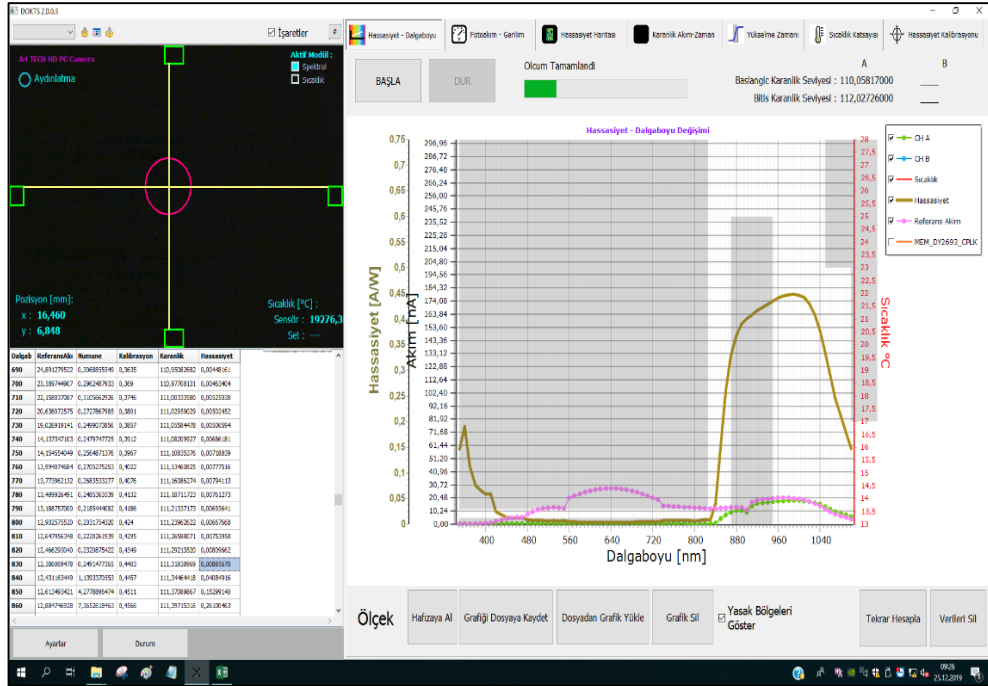
Tablo 4.8: Devam

NOT: Tüm Karışımlar 15 mg Mavi boya (Solvent blue 97) 30 mg yeşil boya (solvent green 28) 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır.			
Bu karışımı tercih etme nedenimiz UV ve DOKTS cihazının çalışmış olduğumuz boyaya karşı yakın sonuçlar vermesidir. ***783 nm 13 mg boya karışımında kıvamlı ve zor sürülebilir bir hal almıştır.			
Boya Türü	Boya Miktarı (gr)	Epoksi Part B (gr)	Epoksi Part A (gr)
783 nm Boya 20 mg	0,0236	0,4243	0,6256
775 nm Boya 12 mg	0.0763	1.0835	2.6234
NOT: Tüm Karışımlar 15 mg Mavi boya (Solvent blue 97) 30 mg yeşil boya (solvent green 28) 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır.			
***2. Kalemde 1,2,5 nolu boyaların miktarı iki katına çıkartılmış olduğundan 30mg:60mg:10mg 783nm boya da içerisinde iki katı olarak eklenecektir (20mg)			
*** 3. Kalemde ki boya temiz oda koşullarında hazırlanmış olup tüm boyalar kuru bir şekilde tartılıp sadece Epoksi B’de çözülüp Epoksi A ile karıştırılıp uygulanmıştır. Toplam karışım miktarı dikkate alınarak ilave edilen epoksilerin miktarları da artmıştır.			
18mg: 1 Nolu Boya (Solvent Blue 97) Miktarın artışının etkisi incelenecektir.			
30,4 mg: 2 Nolu Boya (Solvent Green 28)			
5mg: 5 Nolu Boya (Chrimmasorb 81)			
12,3 mg: 775 nm Boya (Adam Gates Boya)			

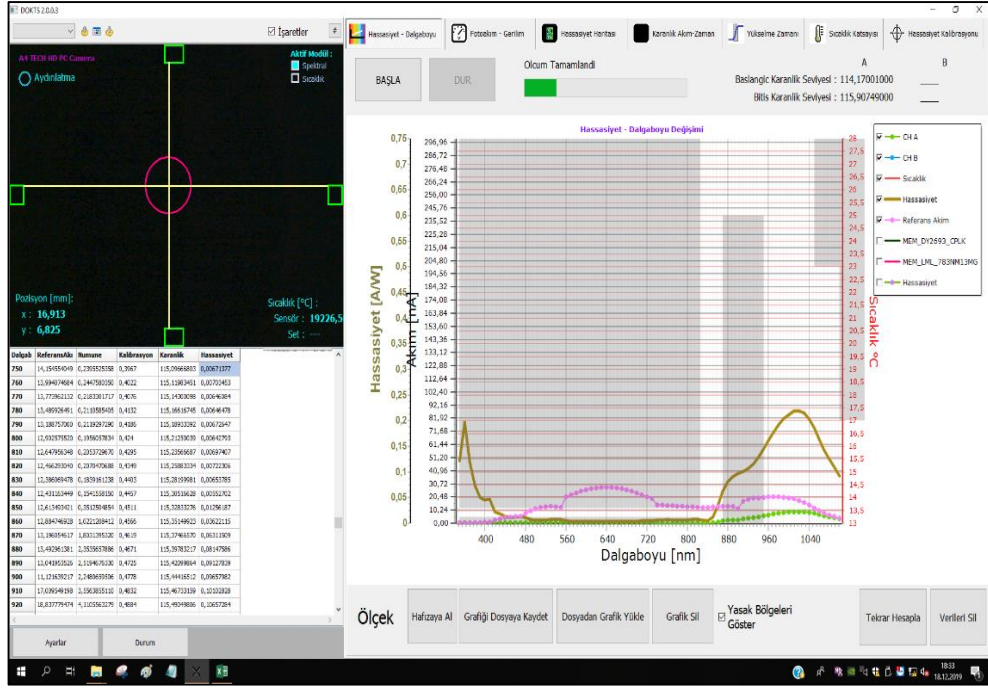
Bu deney grubu ile yapılan çalışmalarda istenilen değerler sağlanmadığı gibi daha önceki denemelerdeki yaklaştığımız sonuçlardan tamamen farklı sonuçlar elde edilmiştir.



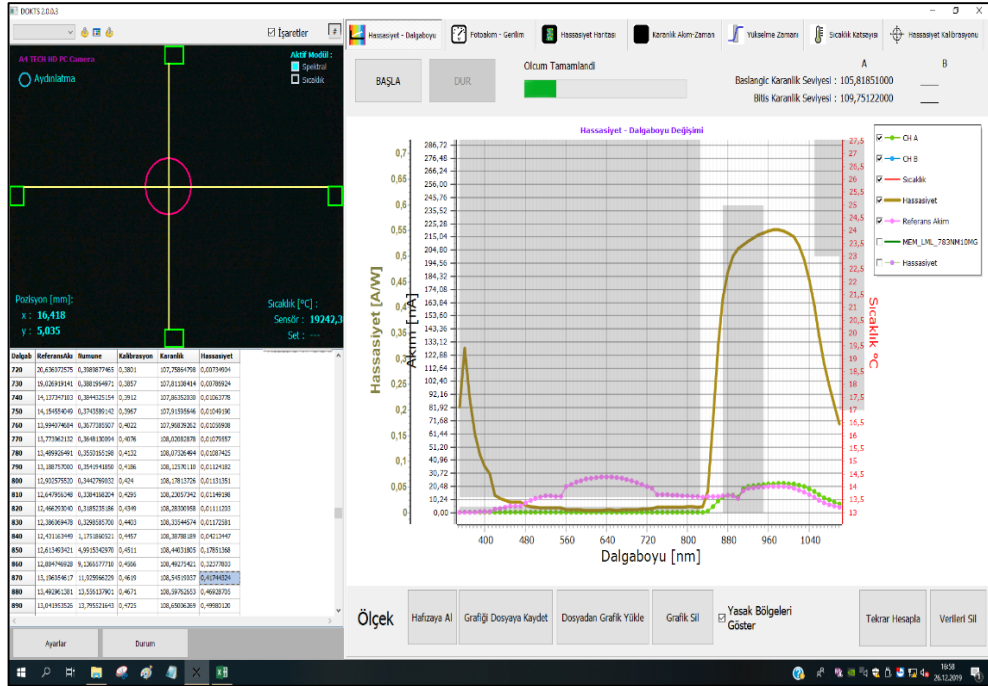
Şekil 4.64: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 775 nm Adam Gates firmasına ait boya).



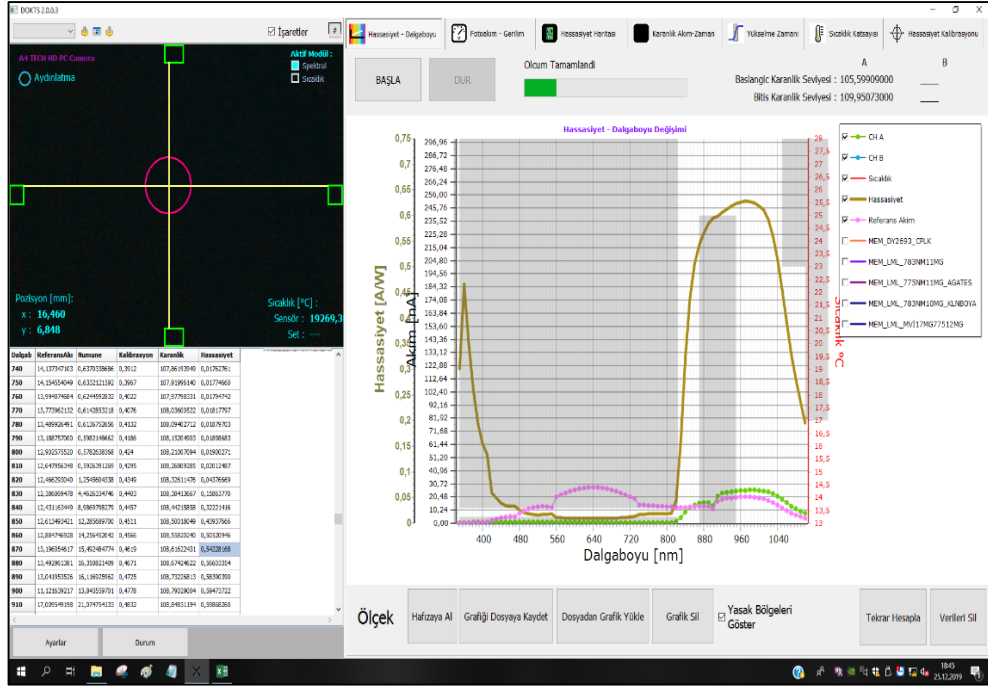
Şekil 4.65: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 783 nm 11mg sonucu).



Şekil 4.66: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 783 nm 13mg sonucu).



Şekil 4.67: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Oranca Artan 125 Nolu Karışıma Eklenen 783nm).



Şekil 4.68: Deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Mavi Boyar maddeyi arttırdığımızda özellikle farkedilebilir ilerleme olmadı).

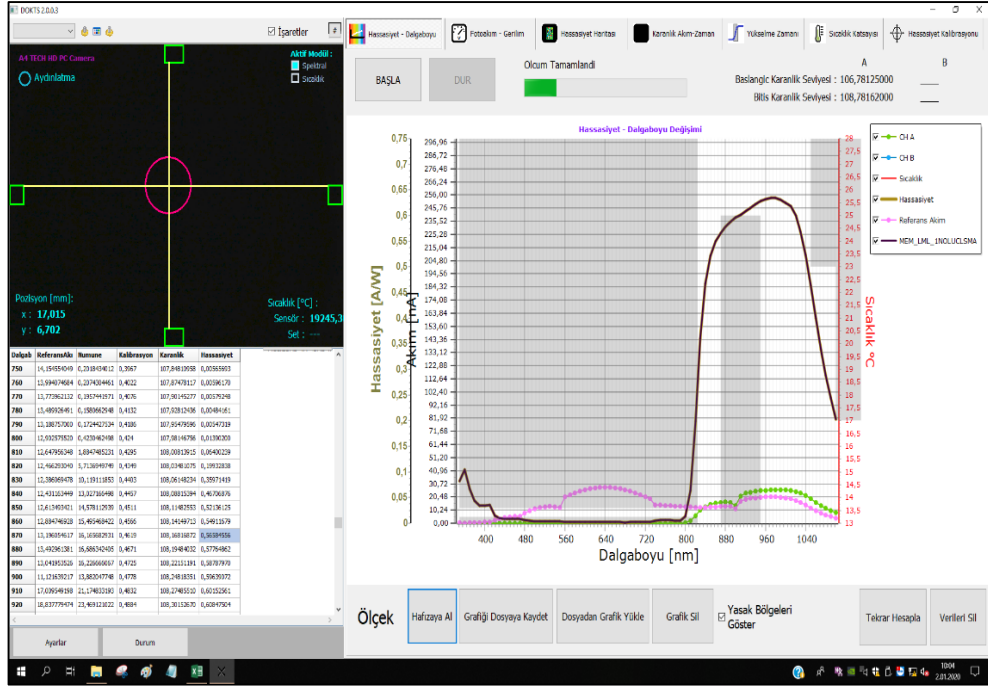
4.4.5. Beşinci Grup

Kontrollü boya sabit karışımı toplam miktarı sabit kalıp içerisinde ki oranları arttırıldığında eklenecek olan boyalar ile oluşturduğu hassasiyet dalga boyu incelenmiştir. Beşinci gruba ait deneye parametreleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

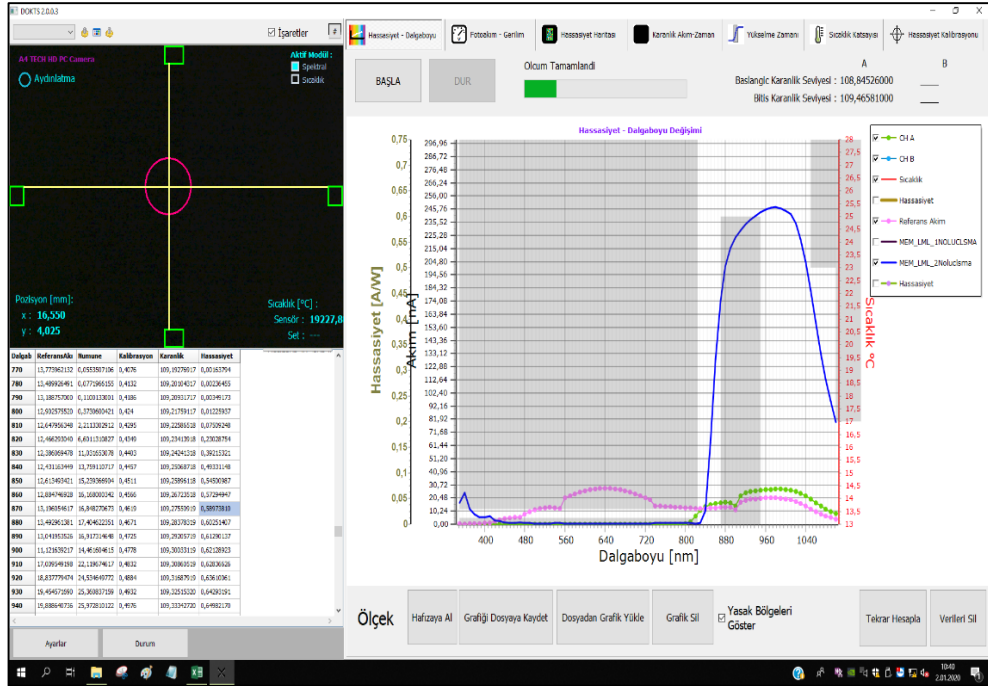
Aşağıda verilen deney parametrelerinin sonuçları ve DOKTS ölçümleri Şekil 4.68, Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71’de verilmektedir.

Tablo 4.9: Beşinci deney grubuna ait deney parametreleri.

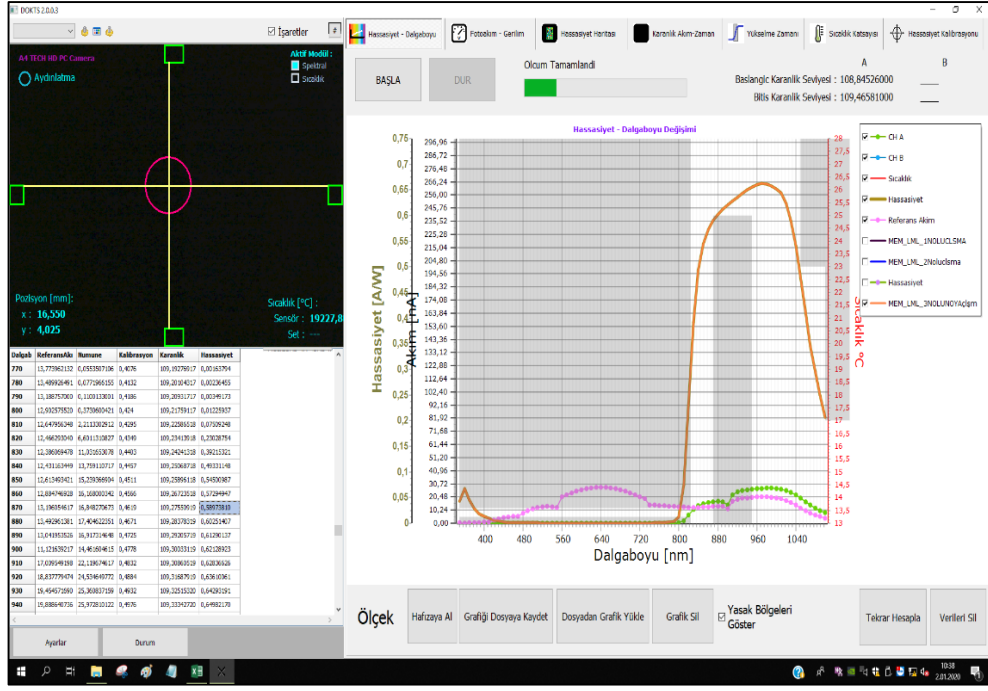
Boya Türü	Boya Miktarı (gr)	Epoksi Part B (gr)	Epoksi Part A (gr)
775+757 nm IR Dye 5mg+5mg (A. Gates Boya) 1 nolu çalışma	0.0259	0.4361	1,1929
783nm IR Dye 10 mg 2 nolu çalışma	0.0226	0.4141	1.1516
775nm IR Dye 12 mg 3 nolu çalışma	0.0223	0.4156	1.1975
783nm IR Dye 10 mg 4 nolu çalışma	0,0259	0,4361	1,1510
NOT: 1 ve 4 nolu (çalışma) 15 mg Mavi boya (Solvent blue 97), 30 mg yeşil boya (solvent green 28), 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır. NOT: 2 ve 3 nolu (çalışma) 30 mg Mavi boya (Solvent blue 97), 15 mg yeşil boya (solvent green 28), 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır. *** Kontrollü boya sabit karışımımız sonuçlara bağlı olarak değişkenlik göstermiştir.			



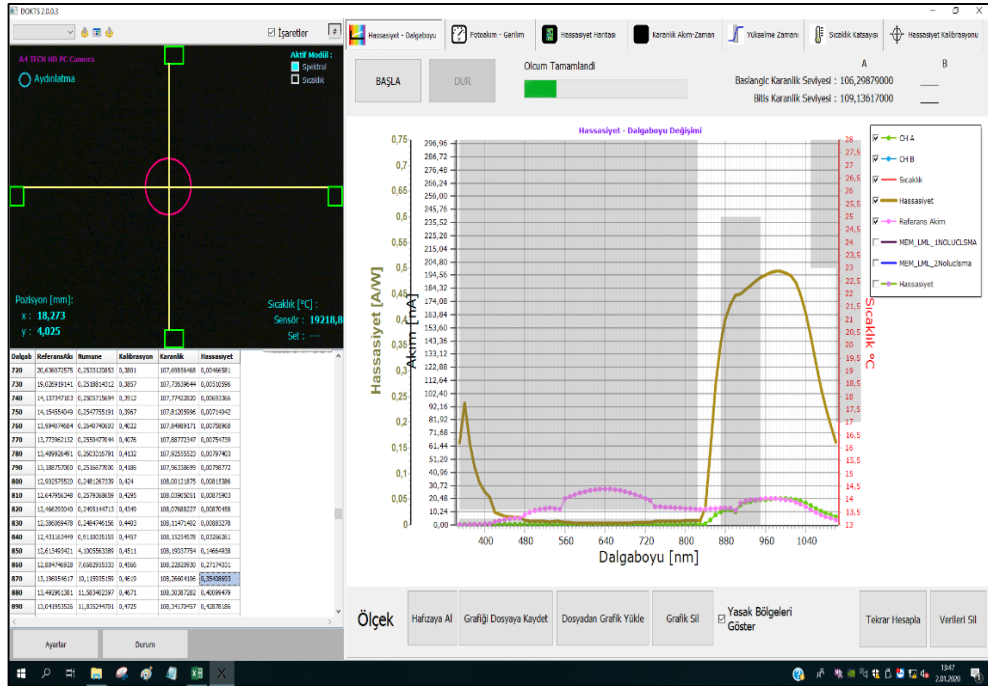
Şekil 4.69: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 1-2-5 nolu boya grubuna 775+ 757nm 10mg boyanın uygulandığı 1 nolu çalışma).



Şekil 4.70: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 1-2-5 nolu boya grubuna (30:15:5) 783 nm 10mg boyanın uygulandığı 2 nolu çalışma).



Şekil 4.71: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 1-2-5 nolu boya grubuna 775nm 12mg boyanın uygulandığı deney setinin en iyi sonucu verdiği görülmüştür).



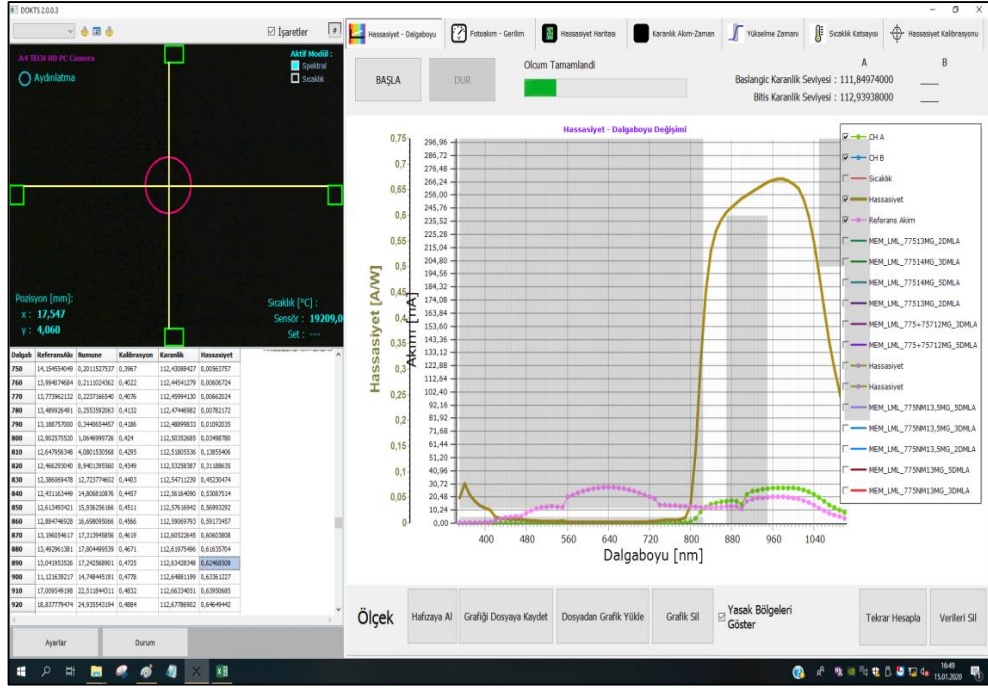
Şekil 4.72: Beşinci deney grubundan elde edilen hassasiyet grafikleri, (Not: 1-2-5 nolu boya grubuna (30:15:5) 775 nm 10mg boyanın uygulandığı 2 nolu çalışma).

4.4.6. Altıncı Grup

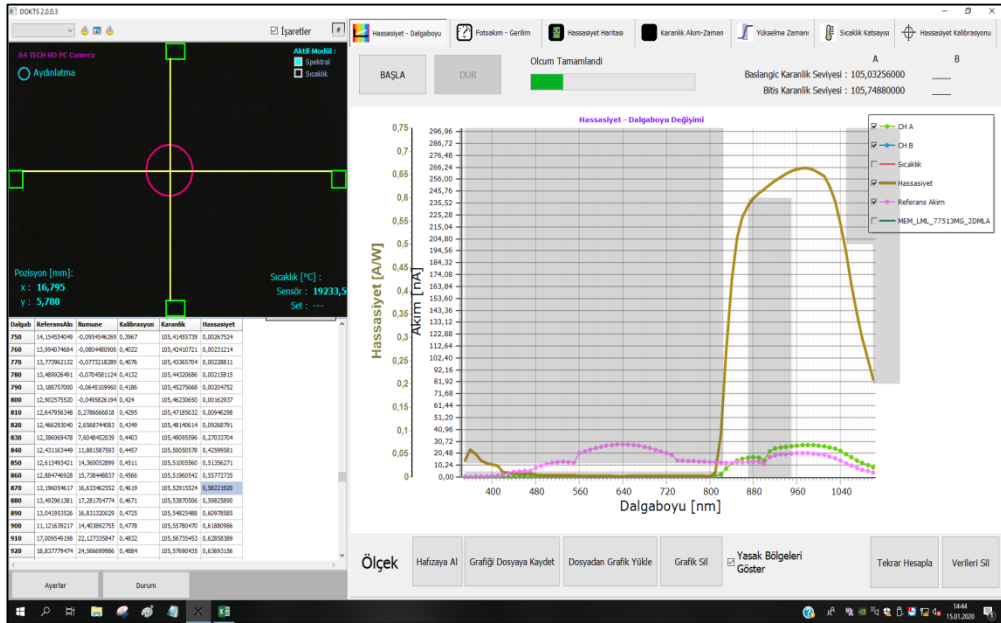
Yapılan tüm denemeler sonucunda her karışımda hedeflenen değerlere yaklaşıldığı görülmüştür (Şekil 4.72, Şekil 4.73). Buna bağlı olarak karışımların oranlarına dikkat ederken farklı bir filtre parametresi olan film kalınlığı üzerine denemeler yapılmıştır. Beşinci grupta yer alan boya karışımları ile referans maddeye en yakın sonucu elde edilmek için film kalınlık denemeleri yapılmıştır. Altıncı deney grubuna ait parametreler Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Altıncı deney grubuna ait deney parametreleri.

Boya Türü	Boya Miktarı (gr)	Epoksi Part B (gr)	Epoksi Part A (gr)
775+757 nm Boya 6mg+6mg	0,0225	0,4145	1,1930
775 nm Boya 13 mg	0,0223	0,4192	1,1451
775 nm Boya 13,5 mg	0,0224	0,4313	1,1485
775 nm Boya 14 mg	0,0229	0,4242	1,1367
NOT: Tüm çalışmalar 30 mg Mavi boya (Solvent blue 97) 15 mg Yeşil boya (Solvent green 28) 5 mg Beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılmıştır. *** 775nm Adam Gates Boyadan kullanılmıştır. *** Kontrollü boya sabit karışımımız sonuçlara bağlı değişkenlik göstermiştir.			



Şekil 4.73: Altıncı deney grubu 1-2-5 nolu boya içerisinde 775nm (13mg)- 2 damla.



Şekil 4.74: Altıncı deney grubu 1-2-5 nolu boya içerisinde 775nm (14mg)-3 damla.

Tablo 4.11: Altıncı deney grubu en iyi hassasiyet sonucu veren karışım miktarları.

BOYA	830 nm <0,270	870 nm >0,60
775nm 14mg 2 damla	0,3438	0,5984
775nm 14mg 3 damla	0,2703	0,5822
775nm 14mg 5 damla	0,1474	0,5690
775nm 13mg 2 damla	0,4523	0,6060
775nm 13mg 3 damla	0,2971	0,5904
775nm 13mg 5 damla	0,1919	0,5737

DOKTS ölçümlerinde hassasiyet değerleri 830nm dalga boyunda 0,270 A/W'tan küçük, 870nm dalga boyunda ise 0,60 A/W'tan büyük olması istenmektedir. Tablo 4.11'de görüldüğü gibi birinde alt sınır diğesinde ise üst sınır elde edilmiştir.

4.4.7. Yedinci Grup

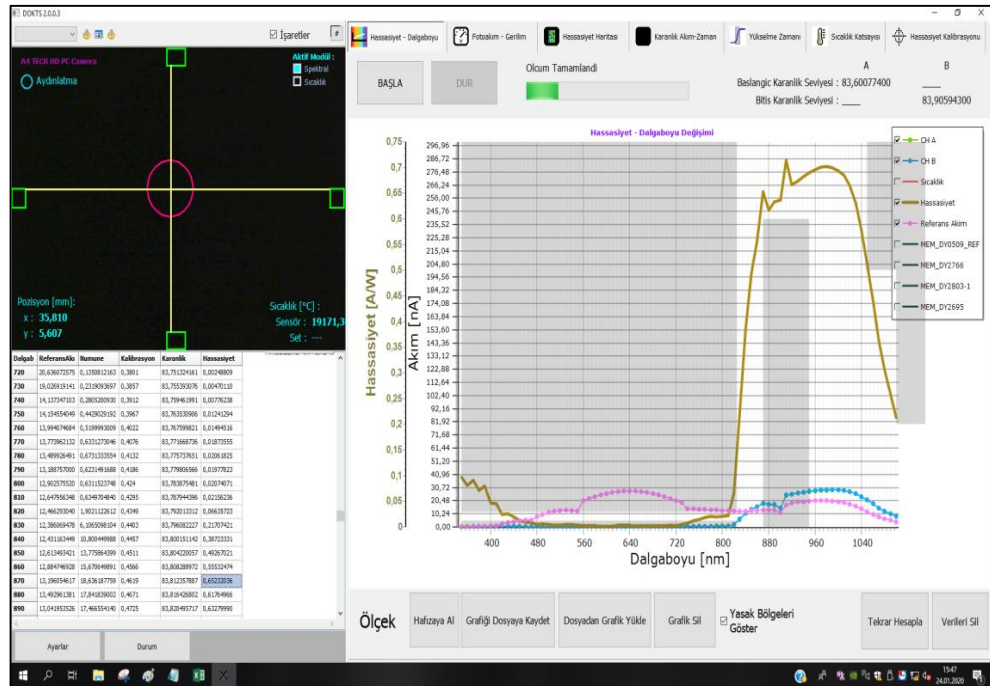
Kalınlık denemelerinde hedeflenen değerlerden en az birinin sağlanmış olması sebebiyle hem kontrollü boya içerisine katacağımız (775 nm) boya oranını arttırmaya hem de kalınlık denemeleri dispenser cihazı yardımı ile dozajlı damlatma yöntemi ile film kalınlığını belirlemek üzere denemeler yapılmıştır. Yedinci deney grubuna ait parametreler ve hassasiyet değerleri Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.12: Yedinci deney grubu karışım miktarları.

BOYA TÜRÜ	BOYA MİKTARI (gr)	PART B (gr)	PART A (gr)	DOZAJ
775 nm 5 mg	0,0276	0,4200	1,1743	0,1*4
775 nm 16 mg	0,0270	0,4191	1,1593	0,1*2 0,05*2

Tablo 4.13: Yedinci deney grubu karışım ve hassasiyet değerleri.

DEDEKTÖR	KULLANILAN BOYA	DOZAJ	830NM<0,27	870 NM >0,60
DY2803	775 nm boya 15 mg	0,1*4	0,2041	0,5764
DY2766	775 nm boya 15 mg	0,2*4	0,2416	0,5798
DY2695	775 nm boya 16 mg	0,1*2 0,05*2	0,2966	0,6060
DY2171	775 nm boya 16 mg	0,1*2 0,05*1	0,2170	0,6523



Şekil 4.75: Yedinci deney grubu 1-2-5 nolu boya İçerisine 775nm (16mg).

Yedinci Deney Grubu 1-2-5 nolu Boya İçerisine 775nm (16mg) optimum hassasiyet sonucunu vermiştir (Şekil 4.74).

4.4.8. Sekizinci Grup (Optimum Sonucu Veren Grup)

Sekizinci deney grubuna ait deney parametreleri ve buna bağlı hassasiyet değerleri Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'te verilmiştir.

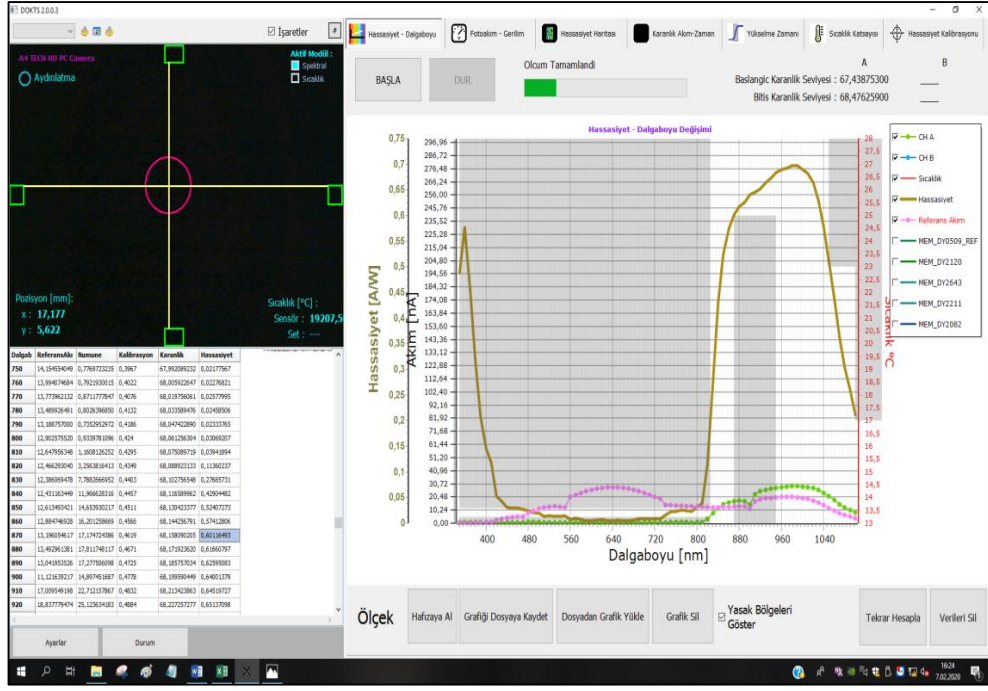
Tablo 4.14: Sekizinci deney grubu karışım miktarları.

BOYA TÜRÜ	BOYA MİKTARI (gr)	PART B (gr)	PART A (gr)
775 nm 16 mg	0,0273	0,4333	1,1324
775 nm 17 mg	0,0275	0,4238	1,1399

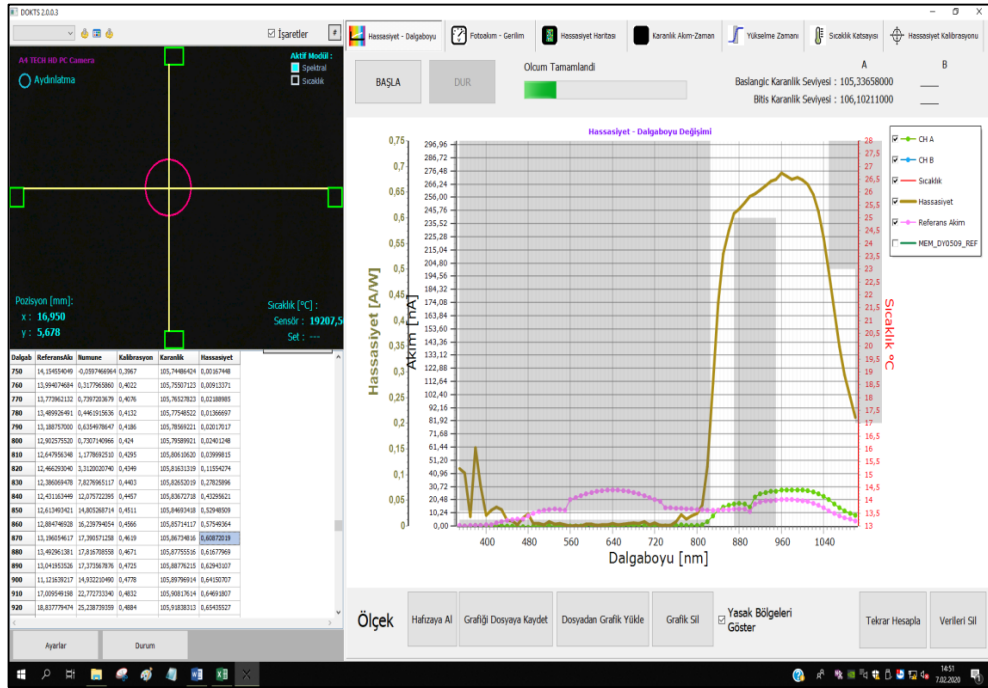
Tablo 4.15: Sekizinci deney grubu karışım ve hassasiyet değerleri.

DEDEKTÖR	KULLANILAN BOYA	DOZAJ	830 NM<0,27	870 NM >0,60
DY2213	775 nm boya 16 mg	0,05*2 0,030*2 0,010*1	0,3214	0,5962
DY2643	775 nm boya 16 mg	0,05*2, 0,030*2 0,010*2	0,2707	0,5929
DY2120	775 nm boya 16 mg	0,05*2, 0,030*2 0,010*3	0,2782	0,6087
DY1935	775 nm boya 17 mg	0,03*2 0,05*1	0,2824	0,5799
DY2058	775 nm boya 17 mg	0,03*2 0,05*1 0,03*1	0,2768	0,6011
DY2082	775 nm boya 17 mg	0,03*2 0,05*1	0,3025	0,5999

Detektörlere uygulanan ve buna bağlı olarak en iyi sonucu veren boya karışım grubu DOKTS ölçümleri Şekil 4.75 ve Şekil 4.76’da verilmiştir.



Şekil 4.76: Optimum sonucu veren karışımının DY2058’de hassasiyet davranışı.

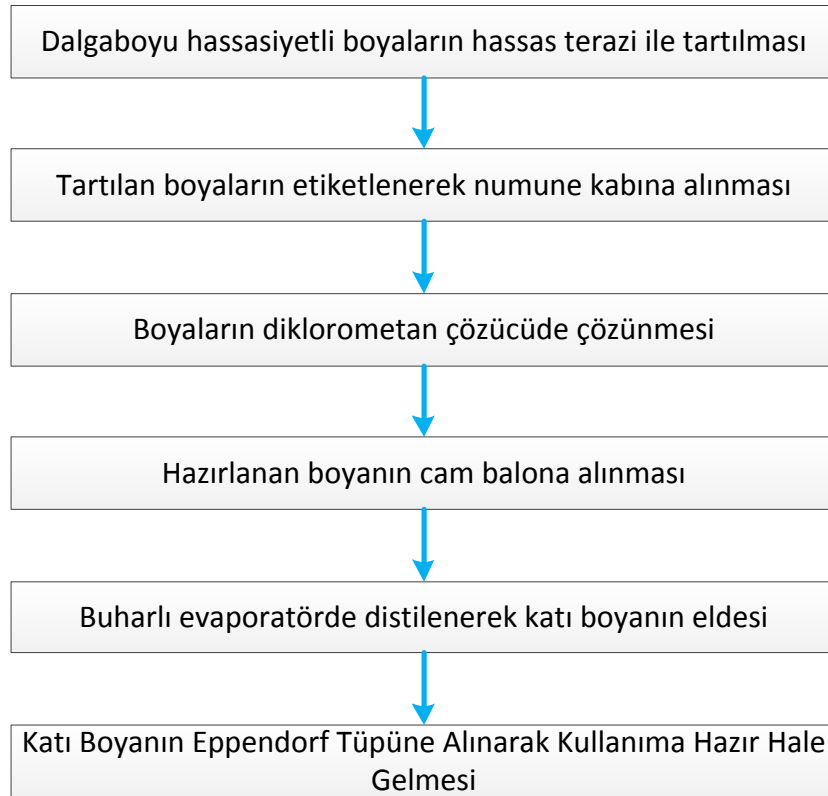


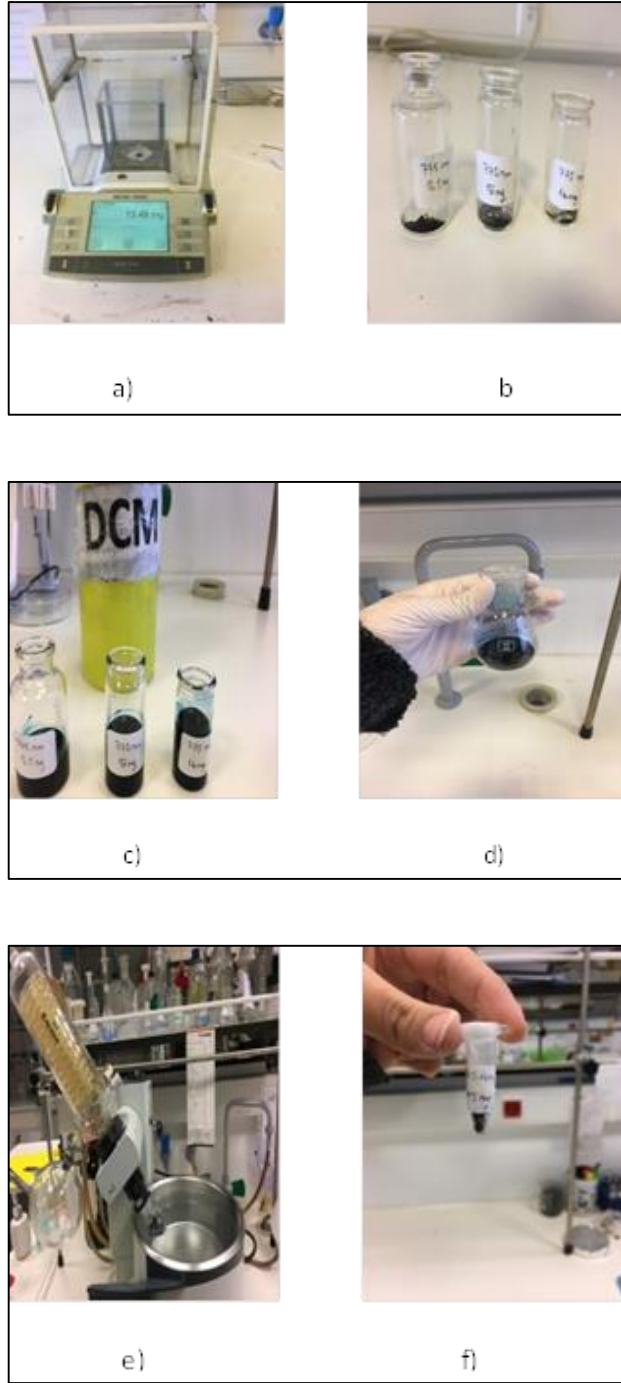
Şekil 4.77: Optimum sonucu veren karışımının DY2120’de hassasiyet davranışı.

5. BOYA KARIŞIMININ HAZIRLANMASI

Boya karışımı daha önce yapılan dalga boyu hassasiyet denemelerine göre belirlenen boyalara göre belirlenen oranlarda hassas terazide tartılarak elde edilir. Karışımı yapılacak her boya etiketlenerek numune kaplarına alınır. Bu boya karışımı homojen bir hale getirmek için diklorometanda çözülür. Tamamen çözünen boyalar cam balono alınarak buharlı evaporatörde 50-60°C'de içerisinde çözücü distillenerek katı halde homojen bir boya karışımı elde edilir. Balon dibinde kalan bu katı boya kazıma yöntemi ile cam balondan alınarak eppendorf tüpüne alınır ve kullanıma hazır hale gelir. Karışımın hazırlama adımları Tablo 5.1'de ve görseli de Şekil 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Boya karışımının hazırlanması.



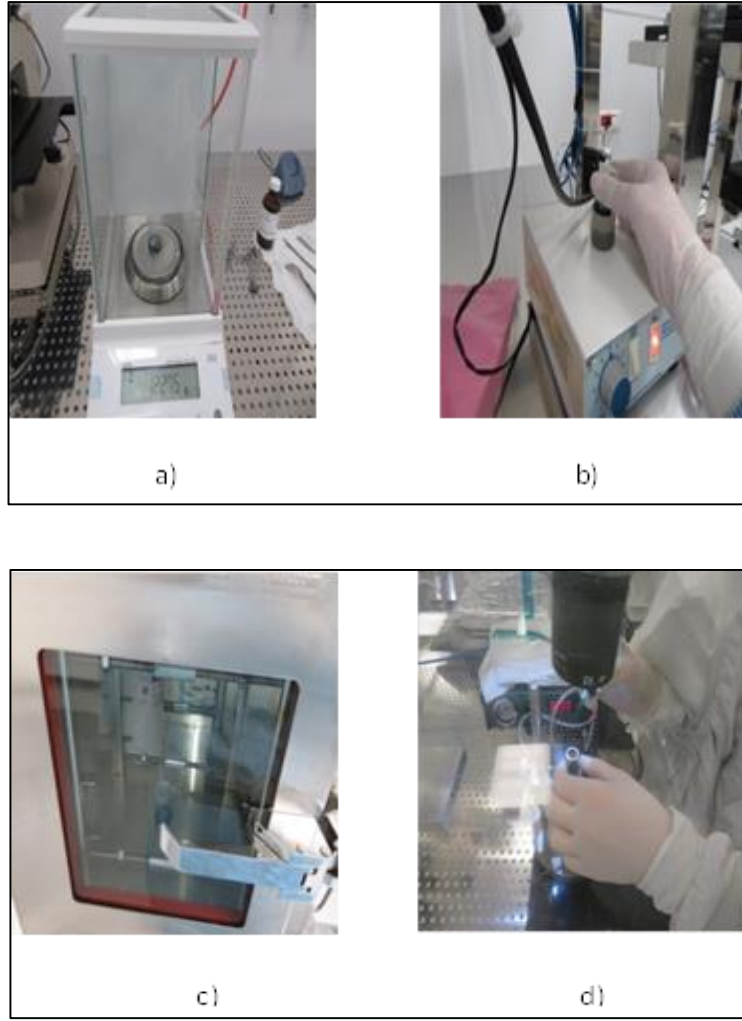


Şekil 5.1: Boya karışımının hazırlanması. Dalga boyu hassasiyetli boyanın hassas terazide tartılması (a), Tartılan boyaların etiketlenerek numune kabına alınması (b), Tartılan boyaların etiketlenerek numune kabına alınması (c), Hazırlanan boyanın cam balona alınması (d), Buharlı evaporatörde solventin (Diklorometanın) distilenerek katı boyanın eldesi (e), Katı boyanın eppendorf tüpüne alınarak kullanıma hazır hale gelmesi (f).

6. BOYA KARIŞIMININ DETEKTÖRE UYGULANMASI

Labaratuvar şartlarından elde edilen karışım boyanın üretim prosesi ile aynı olacak şekilde optik film haline getirilmiştir. Bunun için öncelikli olarak karışım boyayı çözecek ve kıvamlaştırarak polimerleştirilecek Epoksi Part A ve Epoksi Part B kimyasalı kullanılmaktadır. Karışım 5 ml beherlerde içerisinde balık kullanılarak hazırlanmaktadır. Hazırladığımız karışım boya daha sıvı olan Epoksi Part B içinde hafif bir çözünme sağlarken daha kıvamlı olan Epoksi Part A ile de birleşerek vortex ile katıştırılarak sıvı forma daha yakın bir karışım haline gelmiştir.

80°C lik fırında üzeri parafilm ile kaplanıp ufak bir delik açılarak malzemeden nem uzaklaştırılıp daha sonra fırın içerisindeyken tekrar bir para film ile kaplanıp, bir ısıtıcı yardımı ile 80°C de 10 dakika ısıtılıp ve karıştırılıp hemen dedektör üzerinde uygulanmaya başlanmaktadır. Dedektör üzerinde uygulnana bu karışım yine 80°C de iki saat kürleştirerek kalın bir filme haline gelip optik geçirgenlik ölçümü için hazır duruma gelmektedir.



Şekil 6.1: Boya karışımının detektöre uygulanması (a), Hazırlanan boyanın vortekste karıştırılması (b), Hazırlanan son boya ve epoksi karışımının azotlu fırında sıcaklık (~60-70°C) ve vakum altında içerisinde nemin uzaklaştırılması (c), Dispenser ile boyanın detektör üzerinde uygulanması (d).

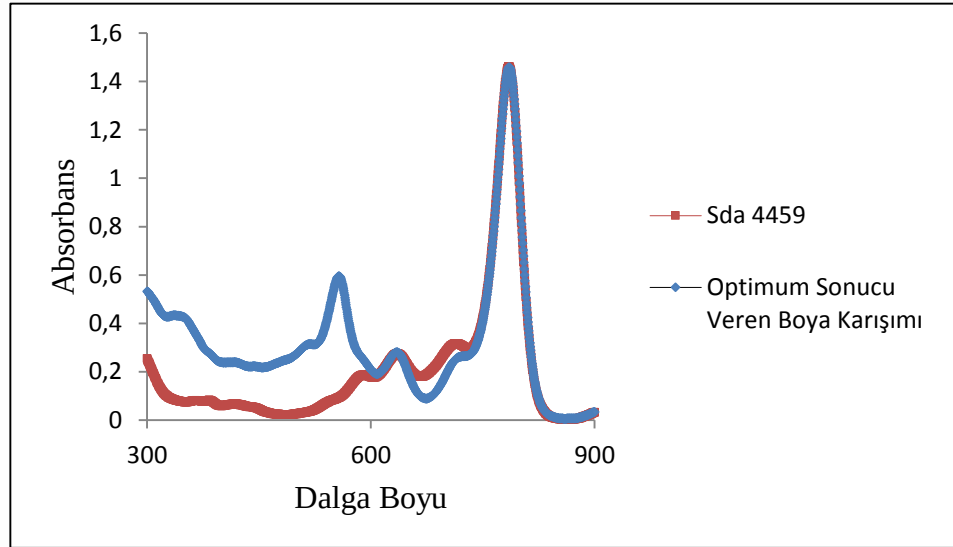
7. SONUÇ VE YORUMLAR

Boyarmaddeler oldukça geniş bir çalışma yelpazesi olarak tekstil, plastik, hijyen gibi alanlarda daha çok karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışma ile ülke ihtiyaçları doğrultusunda boyarmaddeler ile farklı malzemeler üretilebilmesi hedeflenmiştir. İncelenen maddeler arasında Antrakinon boyarmaddeleri ile renk çeşitliliği açısından sahip olduğu kromofor ve oksokrom grubu ile aslında birbirine yakın fakat karakterize edildiğinde birbirinden ne kadar farklı olan maddeleri tanıdık.

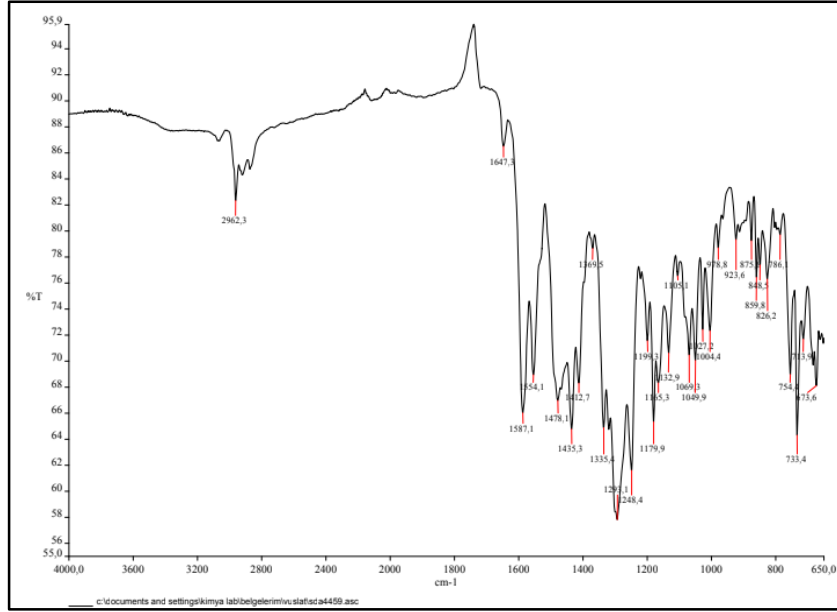
Boyarmadde esaslı geliştirilmesi istenen malzeme olan absorptif filtre, yurt dışı tedariki sonucu farklı formülasyonları nedeniyle tekrarlanabilir ve aynı sonuçların elde edilememesinden dolayı, bu malzemeye alternatif olabilecek ve istenen özelliklere sahip bir boyarmadde karışımının hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak öncelikle ticari olarak temin edilen VOD875S ve SDA 4459 absorptif filtre malzemelerinin analizleri yapılmıştır. Test ölçümleri sonucu en iyi özellikteki referans boya ticari olarak SDA 4459 tercih edilmiştir. SDA 4459 boyası 200-800 nm dalga boyu aralığında ışığı geçirmeyip 800 nm dalga boyu üzerinde en az %90 geçirecek absorptif filtrenin eldesini sağlamaktadır. Bu boyanın ticari olarak tam içeriği tanımlanmamış olup, birçok boyarmadde içeren bir karışımdır. Bu tez çalışmasının amacı, bu ürüne eşdeğer özellikte olabilecek bir boya malzemesinin, yapıları bilinen boyarmaddeleri kullanarak, bunların uygun oranlardaki karışımlarını oluşturup uygulama açısından en optimum boya malzemesinin elde etmektir. Böylece savunma sektöründe kullanılan absorptif filtre tümüyle yerli imkânlar dâhilinde geliştirilmiş olacaktır.

Tez çalışmasında öncelikli olarak SDA 4459 boyasının karakterizasyonu yapılarak içerdiği her bir boyanın neler olabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle çeşitli kromatografik ayırma teknikleri (Preparatif TLC, Kolon kromatografisi, HPLC vs.) uygulanarak karışım içindeki maddeler ayrılması yönünden çalışmalar yapılmıştır. Saf olarak elde edilen maddeleri yapısal tayinleri için ise; Kütle Spektrometresi, UV/Vis Spektrofotometresi, Tek kristal X Işını Kristalografisi (X-Ray), Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazları kullanılmıştır. Kromatografik yöntemlerle karışım boya içerisinde solvent boyaların yapıları çözümlenmiştir. Elde edilen ilk boya absorptif filtrenin yaklaşık %50 sini oluşturan Solvent Blue 97'dir. Fakat karışımın diğer kısmını oluşturan boyarmaddelerin saf olarak ayrılması sağlanamamıştır. Bu çalışmayı takiben gerekli

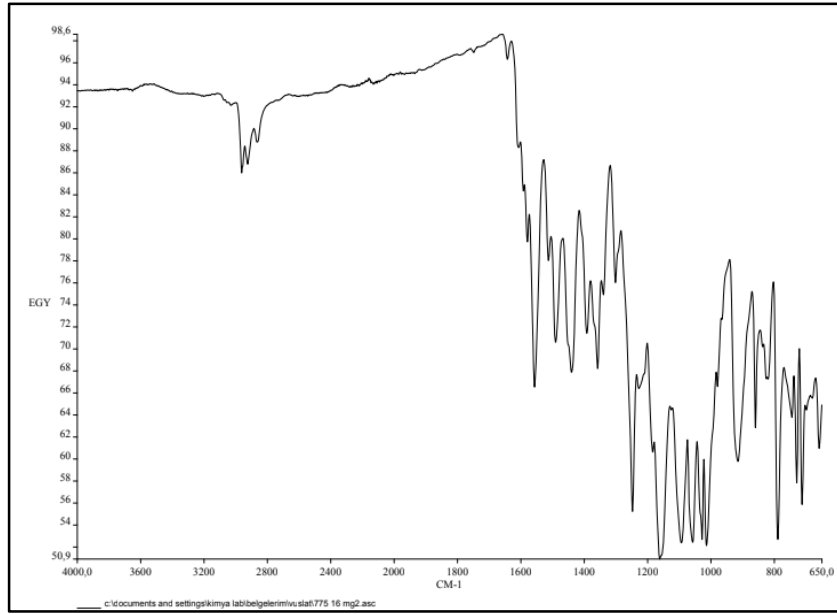
literatür incelemeleri sonucu yaklaşık 750 nm ye kadar absorbe edecek solvent boyaların da tedarik edilmesine karar verilmiştir. Söz konusu tedarik edilen solvent boyalar ile farklı oranlarda karışımlar elde edilmiştir. Bu karışımlar test ölçümleri sonucu bize kontrolü deney grupları oluşturmamızı sağlamıştır. 750 nm’ni üzerinde absorpsiyona sahip boyaların neler olabileceğinin belirlenmesi için SDA 4459 ticari boyasının HPLC analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda maksimum dalga boyuna sahip olan boyanın 775 nm’de bir absorpsiyona sahip olduğu belirlenmiştir. Bu analiz sonucu eksik olduğu bölge bu boyanın kullanılmasıyla giderilmiş olup yapılan uygun karışımlar neticesinde istenilen absorptif filtre için kullanılan SD 4459’a muadil olabilecek bir boya malzemenin hazırlanması sağlanmıştır.



Şekil 7.1: Optimum sonuca sahip boya karışımı ve SDA 4459 UV-Vis spektrumu.



Şekil 7.2: SDA 4459 boyar maddesine ait IR spektrumu.



Şekil 7.3: Optimum sonucu veren boyar madde karışımına ait IR spektrumu.

Sonuç olarak 16 mg 775 nm dalga boyu hassasiyetli boya; 15 mg mavi boya (Solvent Blue 97), 30 mg yeşil boya (Solvent Green 28), 5 mg beyaz boya (Chrimmasorb 81) içine karıştırılarak en optimum boya madde karışımı hazırlanmıştır. Bu karışımdan alınan 0,0273 gramlık boya, 1,1324 gram Epoksi Part A, 0,4333 gram Epoksi Part B karışımı ile muamale edildiğine en iyi hassasiyete sahip sonuç elde edilmiştir. Hassasiyet eğrisi incelendiğinde (Şekil. 36), 830 nm

dalga boyunda istenen hassasiyet 0,27 A/W değerinin altında; 870 nm dalgaboyunda ise 0,60 A/W değerinin üstünde olduğu görölmektedir.

Söz konusu karışım sırasıyla 0,2782 A/W ve 0,6087 A/W değerleri ile teknik isterleri sağlamaktadır.

Boya karışımının daha da iyileştirilmesi ve stabilitesinin sağlanması için çalışmalara devam edilmesi gerekmektedir. İlerde satınalma ile ilgili herhangi bir sorun olmaması için boya tedarikçilerinin çeşitlendirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Madsen C. K., Zhao J. H., (1999), “Optical filter design and analysis”, 365-367, New York, Wiley.
- [2] Web 1, (2020), <https://www.edmundoptics.eu/c/bandpass-filters/617>, (Erişim Tarihi: 15/12/2020).
- [3] Kafle B. P., Pokhrel B. R., Gyawali R., Kafle A., Shrestha T. M., Shrestha R., Adhikari R. M., (2014), “Absorbance Nat. Synth. Dye. Prospect Appl. As sensitizers Dye sensitized Sol. Cell”, Pelagia Research Library, 5(1), 8-12.
- [4] Selim Y., Mohamed A., (2017), “Role of dyestuff in improving dye-sensitized solar cell performance”, Renewable Energy and Sustainable Development, 3(1), 79-82.
- [5] Hui R., (2019), “Introduction to fiber-optic communications”, Academic Press.
- [6] Steingruber E., (2000), “Indigo and indigo colorants”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [7] Yemiş F., Yenil N., (2018), “Metilen Mavisi ve Alizarin’in Lüminesans Spektrometresi ile Asitlik Sabitlerinin Tayini ve Bazı Metal Duyarlılıklarının İncelenmesi”, Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 6(2) , 317-330.
- [8] Freeman H. S., Sokolowska J., (1999), “Developments in dyestuff chemistry”, Review of Progress in Coloration and Related Topics, 29(1), 8-22.
- [9] Başer İ., (1990), “Boyarmadde kimyası”, Marmara Üniversitesi.
- [10] Zollinger H., (2003), “Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments”, John Wiley & Sons.
- [11] Burgess R., (2011), “Harvesting color: How to find plants and make natural dyes”, Artisan Books.
- [12] Booth G., Zollinger H., McLaren K., Sharples W. G., Westwell A., (2000), “Dyes, general survey”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [13] Mayanja K., (2019), “Fungal hücre kompozisyonuyla dispers yellow 4G boyar maddesinin biyolojik gideriminin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.
- [14] Kocaer F. O., Alkan U., (2002), “Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 47-55.

- [15] Reichardt C., (1994), "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators", *Chemical reviews*, 94(8), 2319-2358.
- [16] Shahid M., Wertz J., Degano I., Aceto M., Khan M. I., Quye A., (2019), "Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles: A review", *Analytica chimica acta*, 1083, 58-87.
- [17] Marzec A., Boruszcak Z., Rogowski J., Zaborski M., (2017)., "Effects of solar irradiation on the properties of ethylene-norbornene composites containing solvent dyes", *Polymer Testing*, 62, 392-401.
- [18] He Y., Gao J. F., Feng F. Q., Liu C., Peng Y. Z., Wang S. Y., (2012), "The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron", *Chemical Engineering Journal*, 179, 8-18.
- [19] Marzec A., (2014), "The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites", *Doktora Tezi*, Claude Bernard Lyon Üniversitesi.
- [20] Marzec A., Lipinska M., Zaborski M., Sokolowska J., (2010), "Pigment-modified silicas as fillers of elastomers", *Przemysl Chemiczny*, 89(11), 1475-1478.
- [21] Marzec A., Zaborski M., (2012), "Pigment and dye modified fillers as elastomeric additives", *Advanced Elastomers–Technology, Properties and Applications*.
- [22] Gürses A., Açıkıldız M., Güneş K., Gürses M. S., (2016), "Classification of dye and pigments", *Dyes and pigments*, Springer Champ, 31-45.
- [23] Akyürek C., (2001), "Anadolu'da bulunan *Rubia tinctorum* L.'lardaki antrakinon türevi boyarmaddelerin HPLC ile kantitatif olarak araştırılması", *Doktora Tezi* Selçuk Üniversitesi.
- [24] Liu R. S., Asato A. E., (2003), "Tuning the color and excited state properties of the azulenic chromophore: NIR absorbing pigments and materials", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(3), 179-194.
- [25] Kuenemann M. A., Szymczyk M., Chen Y., Sultana N., Hinks D., Freeman H. S., Vinuesa N. R., (2017), "Weaver's historic accessible collection of synthetic dyes: a cheminformatics analysis", *Chemical science*, 8(6), 4334-4339.
- [26] Yavari I., Alborzi A. R., Mohtat B., (2006), "Synthesis of highly functionalized 9, 10-anthraquinones", *Dyes and pigment*, 68(2-3), 85-88.
- [27] Sekar N., (2000), "Developments in anthraquinone dyes-an update", *Colourage*, 47(7), 48-50.
- [28] Zakerhamidi M. S., Ghanadzadeh A., Moghadam M., (2011), "Intramolecular

and intermolecular hydrogen-bonding effects on the dipole moments and photophysical properties of some anthraquinone dyes”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(1), 74-81.

- [29] Heppke G., Knippenberg B., Möller A., Scherowsky G., (1983), “Colored and Black Liquid Crystalline Mixtures with New Anthraquinone Dyes”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 94(1-2), 191-204.
- [30] Pedrotti F. L., Pedrotti L. M., Pedrotti L. S., (2017), “Introduction to optics”. Cambridge University Press.
- [31] Web 2, (2021), <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center /application-notes/optics/optical-filters>, (Erişim Tarihi: 15/01/2021).
- [32] Lepper Jr J. M., Diab M. K., (1999), “Optical filter for spectroscopic measurement and method of producing the optical filter”, U.S. Patent No. 5,940,182.
- [33] Trost D., Baumeister P., Fischer D., (1994), “Dichroic optical filter”, U.S. Patent No. 5,341,238. Washington”, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [34] Web 3, (2021), <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=555>, (Erişim Tarihi: 15/01/2021).
- [35] Kato S., Jimbo Y., (2015), "Near-infrared absorptive dye-containing curable composition, ink composition and method of producing near-infrared absorptive filter”, U.S. Patent No. 9,150,670.
- [36] Jack A. E., John P. D., Gerard S. J., (1950), “Color Filter”, U.S. Patent No. 2,534,846.
- [37] Matsuoka M., (2013), “Infrared absorbing dyes”, Springer Science & Business Media.
- [38] Web 4, (2021), <http://www.cyto.purdue.edu>, (Erişim Tarihi: 17/01/2021).
- [39] Yang Y., Omi S., Goto R., Yahiro M., Era M., Watanabe H., Oki Y., (2011), “Wavelength sensitive photodiodes in the visible based on J-type aggregated films patterned by inkjet method”, *Organic Electronics*, 12(3), 405-410.
- [40] Zhang H., Jenatsch S., De Jonghe J., Nüesch F., Steim R., Véron A. C., Hany R., (2015), “Transparent organic photodetector using a near-infrared absorbing cyanine dye”, *Scientific reports*, 5, 9439.
- [41] Meixner R. M., Göbel H., Yildirim F. A., Bauhofer W., Krautschneider W., (2006), “Wavelength-selective organic field-effect phototransistors based on dye-doped poly-3-hexylthiophene”, *Applied physics letters*, 89(9), 092110.
- [42] Jones M. R., Stuppi A. N., Johnson R. J., Sampica J. D., Warren Jr L. F., Ryang H. S., (2006), “Dye-Based Filter” U.S. Patent No. 7,081,991.

ÖZGEÇMİŞ

Vuslat YÜKSEL KİREÇ, 1992 yılında İstanbul’da doğmuş, ilk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamlamıştır. 2015 yılında Ege Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olmuştur. 2017 yılında Tübitak Yarı İletken Araştırma Laboratuvarında Proje Danışmanı olarak işe başlamış olup, 2018 yılında ise Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.