



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Uv ışın. ile kur. akr. poliü. sen.
karakt. ve uyg. alanları

Yüksek Lisans Tezi

Emel Yıldız

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot R 361
: 101
Alındığı Yer : Fen Bil. Enstitüsü.
Tarih : 23/3/1992
Fatura : -
Fiyatı : 35.000 TL.
Ayniyat No : 48243
Kayıt No :
UDC :
Ek :

+

Y. T. Ü.
KÜTÜPHANE DOK. DAL. BAŞKANLIĞI

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN
AKRİLENMİŞ POLİÜRETANLARIN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULAMA ALANLARI

101

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMEL YILDIZ



ŞUBAT 1991

İÇİNDEKİLER

REVİZE NO

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SYNOPSIS

1. GİRİŞ

II- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN POLİÜRETANLAR

FİLMLEŞİM

II-1 UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

AKRİLLENMİŞ POLİÜRETANLARIN

II-1.1- SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE

UYGULAMA ALANLARI

II-1.1.1- TÜRKİYE KURUMU

2- UV IŞINLARI

II-1.1.2- ULTRAVİYOLE IŞINLARI

II-1.1.3- İNFRARÖK IŞINLARI

II-1.1.4- MİKROPALGALAR VE RÖNTGEN IŞINLARI

II-1.2- POLİÜRETANLARIN FİLMLEŞİMİ

II-1.3- UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

UV IŞINLARI

II-1.3.1- UV IŞINLARI

UV IŞINLARI

JURİ ÜYELERİ

II-1.3.2- UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

II-1.3.3- UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

II-1.3.4- UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

II-1.3.5- UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

II-1.3.6- UV IŞINLARI İLE KURUYABİLEN

FİLMLEŞİMİN AVANTAJLARI

25

İÇİNDEKİLER

SAHİFE NO

İÇİNDEKİLER	
ÖZET	
SYNOPSIS	
I_giriş	1
II- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN POLİMERİK	
FİLMLE	5
II-1 IŞIKLA BAŞLATILAN POLİMERİZASYON	
REAKSİYONLARI	5
II-1.1- RADYASYON VE ELEKTRO MANYETİK	
RADYASYON KAYNAKLARI	5
II-1.1.1- YÜKSEK ENERJİLİ RADYASYON	
X- VE -IŞINLARI	6
II-1.1.2-ULTRAVİYDLE IŞINLARI	7
II-1.1.3- İNFRARED IŞINLARI	9
II-1.1.4- MİKRODALGALAR VE RADYO DALGALARI	11
II-1.2- FOTOKİMYASAL REAKSİYONLAR	12
II-1.3- IŞIK ETKİSİ İLE OLUŞAN POLİMERİZAS-	
YON REAKSİYONLARI	13
II-1.3.1- IŞIK ETKİSİ İLE GERÇEKLEŞTİRİLEN	
POLİKONDENZASYON	13
II-1.3.2- IŞIK ETKİSİ İLE GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ	
AKTİF MERKEZ POLİMERİZASYONU	14
II-1.3.2.1- ANYONİK POLİMERİZASYON	14
II-1.3.2.2- KATYONİK POLİMERİZASYON	15
II-1.3.2.3- RADİKAL POLİMERİZASYON	16
II-2- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU	
FİMLERİN AVANTAJLARI	25

II-3- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİLMLERİN SORUNLARI	28
II-4- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİLMLERİN KULLANIM ALANLARI	30
II-5- UV IŞINLARI İLE KORUYUCU FİLMLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN MADDELER	31
II-5-1- REAKTİF OLİGOMERLER	33
II-5-1-1- EPOKSİ OLİGOMERLER	33
II-5-1-2- TİYO-EN OLİGOMERLER	34
II-5-1-3- DOYMAMIŞ POLYESTER-STİREN OLİGOMERLER	34
II-5-1-4- AKRİLAT OLİGOMERLER	35
II-5-1-4-1- Akrillenmiş Polyesterler	35
II-5-1-4-2- Akrillenmiş Epoksiler	37
II-5-1-4-3- Akrillenmiş Polieterler	38
II-5-1-4-4- Akrillenmiş Akrilikler	39
II-5-1-4-5- Akrillenmiş Poliüretanlar	40
II-5-2- REAKTİF ÇÖZÜCÜLER	41
II-5-3- FOTOBAŞLATICILAR	43
II,6- KORUYUCU FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU	48
II-6-1- IR-SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİ	48
II-6-2- SOXHLET EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ	50
II-6-3- MEKANİK YÖNTEMLER	51
II-6-3-1- FİLM İLE KAPLANMIŞ YÜZEYLERDE YAPILAN DENEYLER	54
II,6-3-1-1- Film Sertliği	54
II-6-3-1-2- Film Esnekliği	55
II-6-3-1-3- Yapışma Deneyi	56
II-6-3-1-4- Camsı Geçiş Sıcaklığı	57

II-6-3-2- SERBEST FİLM ÜZERİNDE YAPILAN	
III-3-3- DENEYLER	60
II-6-3-2-1- Gerilme-Şekil Değiştirme	
(Stress-Strain) Deneyleri	60
II-7- FOTOPOLİMERİZASYON REAKSİYONLARINDA	
KULLANILAN IŞIK KAYNAKLARI	63
II-7-1- ARK LAMBALARI	64
II-7-1-1- Düşük Basıncılı Cıva Ark Lambaları	65
II-7-1-2- Orta Basıncılı Cıva Ark Lambaları	65
II-7-1-3- Yüksek Basıncılı Cıva Ark Lambaları	66
II-7-2- FLAŞ LAMBALARI	67
II-7-3- ELEKTRODSUZ LAMBALAR	68
II-8- AKRİLLENMİŞ POLİÜRETANLAR ÜZERİNE	
BİLGİLER	/669
III- KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, ALETLER	
VE DENEYSEL YÖNTEMLER	82
III-1- KİMYASAL MADDELER	82
III-2- ALETLER	84
III-3- DENEYSEL YÖNTEMLER	86
III-3-1- Akrillenmiş Poliüretanların Sentezi	87
III-3-2- ÖRNEKLERİN FİZİKOKİMYASAL METODLAR	
İLE KARAKTERİZASYONU	88
III-3-2-1- İzosiyanat İçeriğinin Belirlenmesi	88
III-3-2-2- Hidroksil İçeriğinin Belirlenmesi	89
III-3-2-3- IR- Spektroskopisi	90
III-3-3- UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN	
FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	90
III-3-3-1- Serbest Filmlerin Hazırlanması	91
III-3-3-2- Serbest Filmlerin Değişik	
Nemdeki Ortamlarda Şartlandırılması	92
III-3-3-3- Tensilon'da Yapılan Çekme Deneyi	92

III-3-3-4- IR-Spektroskopik Analiz	93
III-3-3-5- Jel Deneyi	94
III-3-3-6- Su Absorpsiyonu Deneyi	94
IV- DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR	95
IV-1- POLİETER PREPOLİMERİ İLE AKRİLLNİMİŞ POLİÜRETAN SENTEZLERİ	95
IV-1-1- TDI/PEG 400/HEMA Sentezi	95
IV-1-2- TDI/ARCOL 1133/HEMA Sentezi	98
IV-2- POLİMERİK FİMLERİN HAZIRLANMASI	100
IV- 3 POLİMERİK FİMLERİN MEKANİK DENEY METODLARI İLE İNCELENMESİ	102
V- ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA	104
V-1- DENEY SONUÇLARI	104
V-2- TARTIŞMA	113
TABLÖLAR	
ŞEKİLLER	
KAYNAKLAR	
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Enerji ve Çevre sorunlarına çözüm bulmak amacı ile kaplama endüstrisinde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yeni kaplama tekniklerinin doğmasına yol açmıştır. Bu tekniklerden biri olan Ultraviyole (UV) ışınları ile sertleştirilen kaplamalar pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk olarak 1960 yıllarında Batı Almanya'da mobilya endüstrisinde kullanılan UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların en önemli uygulama alanları; ahşap, kağıt, metal ve plastik endüstrisi gibi alanlardır.

Uygulamasında çözücü gerektirmediği için maliyeti düşüktür. Ayrıca, çevre kirliliğini ve sağlık sorunlarını azaltmaktadır.

UV ışınları ile sertleşebilen bir kaplama formülasyonunda üç temel bileşen bulunmalıdır: doymamış oligomerler, reaktif çözücüler ve fotobaslatıcılar. Bunların yanında; pigmentler, boyalar, köpük önleyiciler, ileticiler gibi reaktif olmayan kimyasal katkı malzemeleri de kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, polietilen türü prepolimerler olan Polietilen glikol 400 ve Arcol 1133 ile

aromatik diizosiyanat olan Toluen diizosiyanat reaksiyona sokulmuş, ikinci aşamada molekül uçlarındaki izosiyanatlar, hidroksil grupları içeren bir metakrilat olan Hidroksietil metakrilat ile örtülerek oligomerin uçlarına akrilat fonksiyonlu gruplar takılmıştır. Sentezlenen akrillenmiş poliüretan oligomerler IR Spektroskopisi metodu ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, sentezlenen bu viskoz oligomerler çeşitli oranlarda Dietilen glikol diakrilat ve Tiyodietilen glikol diakrilat gibi reaktif çözücüler ile seyreltilmiş, fotobaşlatıcı olarak %2 oranında izobütil benzoin eter kullanıldıktan sonra UV ışınları ile sertleştirilerek çeşitli polimerik filmler hazırlanmıştır.

%50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılan bu serbest filmlere, tensilonda gerilme-şekil değiştirme deneyleri uygulanarak, kopma mukavemetleri, % uzama ve Young modülü değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca polimerik filmlerin su absorplama özellikleri yapılan deneyler ile saptanmıştır.

Hazırlanan bazı örneklerde UV ışınları ile polimerizasyonun yürüyüşü, IR Spektroskopisi metodu ve Soxhlet ekstraksiyonu sonucu jel içeriğinin belirlenmesi ile incelenmiştir.

Bu çalışmaların sonucunda, hazırlanan polimerik filmlerin mekanik özelliklerinin, reaktif çözücü tipine ve konsantrasyonuna, ortamın bağıl nem oranına göre değiştiği

gözlenmiştir.

Yukarıda belirtilen mekanik deney sonuçlarından, bu çalışmada hazırlanan UV ışınlarına duyarlı bazı örneklerin çeşitli alanlarda kaplama malzemesi olarak kullanılabilceği bulunmuştur.

Energy related and ecological events have significantly influenced research and development activities in the coating industry. The industry reacted to these problems by introducing new coating technologies, such as high solids waterborne, powder and radiation curable coatings.

Despite the relative newness of radiation curable coatings, which was designed for use under ultraviolet (UV) radiation, have made important penetration into various sectors of the coating industry by displacing conventional coating materials. UV curable coatings was first commercialized in West Germany in the 1960's for furniture finishing.

The major markets for UV curable coating in the world are for

- * Wood (fillers, sealers, top coats),
- * Metal (base coats, clear coats, coatings for can, bottle caps, metal furniture),
- * Paper and paperboard (clear, overprint varnishes).

SYNOPSIS

Coating industry is an important segment of the chemical industry and coatings are produced from a wide variety of organic resins, metals and inorganic materials using techniques of increasing technological sophistication.

Energy related and ecological events have significantly influenced research and development activities in the coating industry. The industry reacted to these problems by introducing new coating technologies, such as high solids waterborne, powder and radiation curable coatings.

Despite the relative newness of radiation curable coatings, which was designed for use under ultraviolet (UV) radiation have made important penetration into various sectors of the coating industry by displacing conventional coating materials. UV curable coatings was first commercialized in West Germany in the 1960's for furniture finishing.

The major markets for UV curable coating in the world are for

- * Wood (fillers, sealers, top coats),
- * Metal (base coats, clear coats, coatings for can, bottle caps, metal furniture),
- * Paper and paperboard (clear, overprint varnishes).

- * Flexible and rigid plastics,
- * Miscellaneous (magnet wire, magnetic tape, adhesive, dental applications, optical fiber and others).

vinyl or allyl functionality

The main advantages of UV curing include;

- * Elimination of solvents or thinners for application
- * Great minimisation of the pollution and health hazards,
- * Elimination of the cost of such solvents,
- * Very rapid cure at ambient temperatures, ~ requires very low energy,

- * Ability to coat heat sensitive substrates such as polyethylene, polypropylene without detrimental effects due to heat,
- * Low capital investment,
- * Less plant floor space requirements,
- * Excellent film properties and performance.

Therefore, to overcome above shortcomings For this purpose generally two types of reactive diluents are used, monofunctional and multifunctional. In general, they improve substrate wetting, photoinitiators, nonreactive speciality additives.

Relatively nonvolatile multifunctional monomers are used to influence curing rate, crosslink density and mechanical properties is the reactive oligomer. For this reason, most of the desired coating properties must be built in the oligomer. Therefore, the molecular design of radiation sensitive oligomers has been a major concern in the recent years.

Most of the oligomers contain an acrylate functionality since this type of unsaturation provides the highest response to actinic light compared to methacrylate, vinyl or allyl functionality.

Acrylated urethanes, as a class, combine the well known properties specific to conventional urethane coatings, such as high abrasion resistance, toughness, tear strength and good low temperature properties with the superior optical properties and weatherability of polyacrylates. Irgacure (Irgacure 184), tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA).

Although the unsaturated oligomer is the most important component in determining the ultimate properties of the coatings, it usually can not be used alone. Most of the oligomers have high viscosities, low curing speeds, low crosslink densities, or deficiencies in their performance. Therefore various reactive diluent systems are used to overcome above shortcomings. For this purpose generally two types of reactive diluents are used, monofunctional and multifunctional. In radical polymerizations, the photoinitiator initiates the curing reaction by forming free radicals after absorbing the UV energy. There are two major groups of photoinitiators. Relatively nonvolatile multifunctional monomers, are used to influence curing rate, crosslink density and viscosity. These monomers are types of acrylate and methacrylates. The following multifunctional acrylates are widely used in many formulations: 1,4 butanediol diacrylate (BDODA), tetraethylene glycol diacrylate (TEGDA),

Such as, benzoin ethers (isopropyl benzoin ether, isobutyl benzoin ether, methyl phenyl glyoxylate),

trimethylolpropan triacrylate (TMPTA), 1,6 hexanediol diacrylate (HDODA), thiodiethylene glycol diacrylate (TDGDA), pentaerythritol triacrylate (PETA), glycerol propoxy triacrylate (GPTA).

The principal function of monofunctional monomers is to reduce viscosity, however it is not their only function, they may modify the final properties of the cured film. Some commonly used monofunctional monomers are, phenoxyethyl acrylate (PEA), isobornyl acrylate (IBoA), N-vinyl pyrrolidone (NVP), tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA).

The photoinitiators, as is apparent from their name, start the whole curing reaction, on exposure to UV light. The major classes of photochemical reactions used to prepare polymers are polycondensation and active center polymerizations. The photoinduced active center polymerizations are radical, cationic or anionic.

In radical polymerizations, the photoinitiator initiate the curing reaction by forming free radicals after absorbing the UV energy. There are two major groups of photoinitiator systems.

In the first group UV energy is absorbed by a molecule which undergoes intramolecular photocleavage to form free radicals, absorbing molecule is called as photoinitiator. Such as, benzoin ethers (isopropyl benzoin ether, isobutyl benzoin ether, methyl phenyl glyoxylate),

benzyl ketals (2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone and hydroxyl cyclohexyl phenyl ketone), acetophenone derivatives (diethoxy acetophenone and 1-phenyl-2-hydroxyl-2-methylpropane-1-on), ketoxime esters [1-phenyl-1,2 propane dione-2-(o-ethoxy carbonyl) oxime].

In the second group, the excited molecule transfers its energy to another molecule which, dissociates and produces free radicals. The initial absorber is called a photosensitizer, and the dissociating molecule is called as coinitiator.

Other components which often appear in radiation curable systems are nonreactive speciality chemicals such as pigments, dyes, extender pigments, defoamers, wetting agents, flattening agents, adhesion promoters, slip aids.

Commercial acrylated urethane oligomers are normally prepared by a two step procedure. Polyether or polyester based macroglycols are sequentially tipped by an aromatic diisocyanate such as toluene diisocyanate (TDI), xylylene diisocyanate (XDI), cycloaliphatic isophorone diisocyanate (IPDI) and then by a hydroxyalkyl acrylate such as 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA), etc. Isocyanatoethyl methacrylate (IEM) combines the acrylate and isocyanate functionality into one molecule, thereby eliminating one step in the oligomer synthesis.

At the first stage of our work, two series of

acrylated urethane oligomers have been prepared based on two different polyols namely; polyethylene glycol (PEG 400), polyether poliol (ARCOL 1133), toluene diisocyanate (TDI) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA).

One of the TDI based acrylated urethane oligomers was synthesised by slowly adding two moles of TDI into a nitrogen-purged, dried reaction flask containing one mole of vigorously dried polyol (PEG 400). The other was synthesised by slowly adding one mole of TDI into the reaction flask containing one mole of ARCOL 1133. The temperature was kept at 30 ± 2 °C to avoid thermal polymerization of unsaturated acrylate groups. After TDI addition was completed, about 0.08% (by weight) dibutyltin dilaurat (T-12) was added and eight hours were allowed to complete the reaction. Then HEMA was added into the reaction mixture.

Before UV curing, to ensure stable shelf life, 200 ppm inhibitor was added into the product.

The structures of the synthesised acrylated polyurethanes were characterized by investigation of IR spectra. In IR spectra, the complete disappearance of asymmetric stretching vibration bands at 2275 cm^{-1} which is characteristic for -NCO group and disappearance of hydroxyl bands at 3600 cm^{-1} and finally appearance of stretching vibration band of N-H at 3350 cm^{-1} which is characteristic for urethanes, were all used to monitor the extend of

reaction in prepolymer preparations.

At the second stage of our work, the effects of reactive diluents type, concentrations and relative humidity on the physical properties of the UV cured acrylated polyurethane films were investigated.

When radiation curable coatings were first introduced to industry, cured film properties were generally characterized in terms of surface film dryness, solvent resistance and tape adhesion. As the use of radiation curable coating has broadened over the years, more extensive test procedures have been required to determine cured film performance. For this purpose 16 different formulations were prepared and systematically investigated.

In these formulations, acrylated polyurethane oligomer content was kept as high as 63-98% (by weight) and photoinitiator concentration was kept 2% (by weight), and the reactive diluent content was varied between 7.5-30% (by weight).

Homogeneously mixed liquid samples were poured into teflon coated molds to obtain free films for tensile tests.

These samples were irradiated for 75 seconds from one side, using a 300 W Osram Ultravitalux lamp as the UV source.

The gel fraction of the cured free film samples were determined by Soxhlet extraction using acetone and gel

contents were found above 95% in all samples.

Infrared spectra of thin polymer films cast on KBr plates were taken before and after UV irradiation. The rate of polymerization was followed by noting the rate of disappearance of the "olefinic" 810 cm^{-1} peaks in the infrared spectra, and calculating absorbance from the peak height by the baseline technique.

Polymeric films were conditioned by 50%, 75%, 95% relative humidity and stress-strain measurements were obtained at room temperature by using table and floor models Instron tensile testing machines.

The water absorption characteristics of cured polymeric films were obtained.

In this work, it has been shown that mechanical properties of all the polymeric films prepared were depend on the concentration and type of reactive diluent used and relative humidity of media.

Stress-strain and Young modulus values of the polymeric films showed that these films were suitable as coating materials.

UV-ışınlarına duyarlı kaplama maddelerinin hazırlanmasında kullanılan en önemli bileşenler olarak; reaktif oligomerler, reaktif seyreltici ve fotobaslatıcılar

I-GİRİŞ

Değişik amaçlar için kullanılan materyalin, çeşitli dış etkenlerden korunması veya dekoratif nedenler ile yüzeylerinin ince polimerik film ile kaplanması uzun zamandan beri geliştirilmiş teknolojik bir konudur. 1960 yıllarında, ultraviyole ışınları ile sertleştirilen (UV Curable) kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. Reaktif oligomer sistemlerinde, polimerizasyonu başlatmak için Ultraviyole (UV) veya Elektron Demeti (EB) ışınlarının etkin olduğu bilinmektedir.

Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri kısaca şöyle sıralanabilir.

-Bu tür koruyucu filmlerin oda sıcaklığında hızla kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu,

-Çözücü içermediği için hava kirliliğine neden olmaması,

-Isıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylık,

-Elde edilen ürünlerdeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği.

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

Bu bileşenlerden en önemlileri, kaplama malzemesinin mekanik özelliklerini belirleyen reaktif oligomerlerdir. Bu nedenle, kaplamada bulunması gereken belirgin özellikleri yapısında bulunduran, UV ve EB ışınlarına duyarlı olan oligomerlerin molekül yapısının tasarlanıp belirtilmesi, bu alanda yapılan çalışmalarda en önemli araştırma konusunu oluşturmaktadır.

Endüstride, UV-ışınları ile sertleştirilen yüzey kaplama materyalinde kullanılan oligomerler; doymamış poliestere/stiren, tiol-dien ve epoksi türleri olmak üzere başlıca dört grupta toplanmaktadır. Son yıllarda, üstün kaplama niteliklerinin gerekli olduğu uygulamalar için, filmlerin hazırlanmasında, akrillenmiş ürethanların kullanıldığı görülmektedir [22].

Bu tür oligomerler ile hazırlanan koruyucu polimerik filmlerin, aşınmaya karşı üstün direnç gösterdikleri, sağlam bir yapıya sahip oldukları, yırtılmaya karşı dayanıklı oldukları ve poliürethanların düşük sıcaklıklardaki elverişli davranış özelliklerini

yapısında bulundurdıkları bilinmektedir [21]. Ayrıca, poliakrilatların sağladığı üstün optik özellikler ve çeşitli hava koşullarında gösterdikleri direnç gibi yararlı nitelikler de akrillenmiş üreteranlardan yapılan koruyucu filmlerin karakteristik niteliğini vurgular [21, 37].

Genellikle, akrilat fonksiyonel grupları ile örtülmüş poliüreteran oligomerler, vinil monomerleri (reaktif çözücüler) ile birlikte kullanılmaktadır. Bu çözücüler, oligomerin vizkozitesini uygulama alanının gerektirdiği değere düşürürler. Ayrıca, hazırlanan filmin yapısında kaldıkları için, filmin fiziksel özelliklerini oligomerlerden sonra etkileyen diğer bir bileşen olarak önem kazanırlar. Bu nedenle, kaplayıcı olarak kullanılacak, UV-ışınlarına duyarlı materyalden hazırlanan polimerik filmlerin özellikleri, oligomer ve reaktif çözücü türlerine, ayrıca bunların oranlarına önemli ölçüde bağlı bulunmaktadır. Akrillenmiş poliüreteran oligomerlerin hazırlanmasında kullanılan çeşitli yöntemler Bölüm II'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bu çalışmada önce, farklı yapıdaki polieter türü polioller, bir aromatik diizosiyanat olan Toluen diizosiyanat ve Hidroksietyl Metakrilat kullanılarak değişik kimyasal yapılarda akrillenmiş poliüreteran oligomerler hazırlandı. Bu ara maddeler, IR-spektroskopisi yöntemi ile karakterize edildi. Çalışmanın ikinci aşamasında, bu vizkoz oligomerler çeşitli oranlarda

Hazırlanan bazı UV ışınlarına duyarlı örneklerde UV ışınları ile polimerizasyonun ilerleyişi, IR-Spektroskopisi metodu ve Soxhlet ekstraksiyonu deneyi sonucu jel içeriğinin belirlenmesi ile incelendi.

II- UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN POLİMERİK FİLMLER

II.1- IŞIKLA BAŞLATILAN POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

II.1.1- RADYASYON VE ELEKTROMANYETİK RADYASYON KAYNAKLARI

Radyant enerji, dalga hareketi ile enerji aktarımı olarak tanımlanır. Elektromanyetik veya radyant enerji dağılımı; çok kısa dalga boylu δ -ışınları ile uzun dalga boylu radyo dalgaları arasında geniş bir spektrum kapsar. δ -ışınları, x-ışınları, mor ötesi (ultraviolet), görünür (visible), kızıl ötesi (infrared), mikro dalgalar (microwaves) ve radyo dalgaları (radio waves)'nin elektromanyetik spektrum içindeki dağılımı Tablo -1 de gösterilmiştir [1,2].

Radyasyon etkisi ile oluşan bir reaksiyonun hızı ve mekanizması; uygulanan radyasyonun yoğunluğuna, enerji alıcının absorpsiyonuna ve quantum verimine bağlıdır. Bir maddenin içindeki radyasyon etkimesi, radyant enerji ile soğurucu (absorber) arasında gerçekleşen etkileşimin tipine ve radyasyon enerjisine bağlıdır [3,4].

Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir. Kuantum teorisine göre; yayınlanan bir ışık fotonunun radyasyon enerjisi ile dalga boyu arasında;

$$E=h\nu=hc/\lambda=hcv \quad \text{[III.1]}$$

bağıntıları bulunur [5]. Burada;
 h =Planck sabitini
 ν =Işığın frekansını
 λ =Işığın dalgaboyunu
 c =Işık hızını
 v =Dalga sayısını gösterir.

II.1.1.1. YÜKSEK ENERJİLİ RADYASYON

X- VE δ - IŞINLARI

Polimerlerin, genel anlamda kaplama malzemelerin çapraz bağ (crosslinking) reaksiyonlarını oluşturan radyasyon etkisi ile kuruma (radiation curing) olayı, elektromanyetik radyasyonun tüm spektrumları ile gerçekleşir. Bu radyasyon enerjileri; bir radyoaktif çekirdekcikten yayılan α , β ve δ -ışınlarını içeren iyonize radyasyon, x-ışınları, yüksek enerjili elektronlar, mor ötesi (ultraviolet), görünür (visible), kızıl ötesi (infrared), mikro dalgalar (micro waves) ve radyo dalgaları (radio-frequency)'nı içeren iyonize olmayan radyasyon enerjilerinden oluşmaktadır. Elektromanyetik spektrumun enerji büyüklüğü değerleri Tablo-1 de gösterilmiştir.

X-ışınları, çok hızlı hareket eden elektronların bir atom çekirdeğinin elektrik alanında yavaşlaması (deacceleration) sonucu oluşurlar ve kısa dalga (short

δ -ışınları, polimer kimyasında geniş bir uygulama

alanına sahiptir. Ticari polimer-kaplama uygulamalarında en yaygın kullanılan bu iyonize radyasyon kaynağı Kobalt-59'un bir nükleer reaktörde aktivasyonu sonucu üretilen bir radyoizotop olan Kobalt-60'dır. Bu radyoizotop, kuantum enerjisi yaklaşık 1.2 MeV olan δ -ışınları üretir. Bu radyasyon türü oldukça yüksek penetrasyon gücüne sahiptir [6]. Bu nedenle, graft ve blok kopolimerlerin hazırlanmasında, beton(concrete)-polimer ve odun(wood)-polimer kompozitlerinin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Ancak, δ -ışınları yüksek enerjili olmaları nedeni ile olmaları nedeni ile zararlı olabilirler. Bundan dolayı, çevresi kalın ve pahalı koruyucu kılıflarla korunmalıdır [4].

II.1.1.2. ULTRAVİYOLE IŞINLARI

Ultraviyole radyasyon (UVR) üç ana bileşene ayrılır.

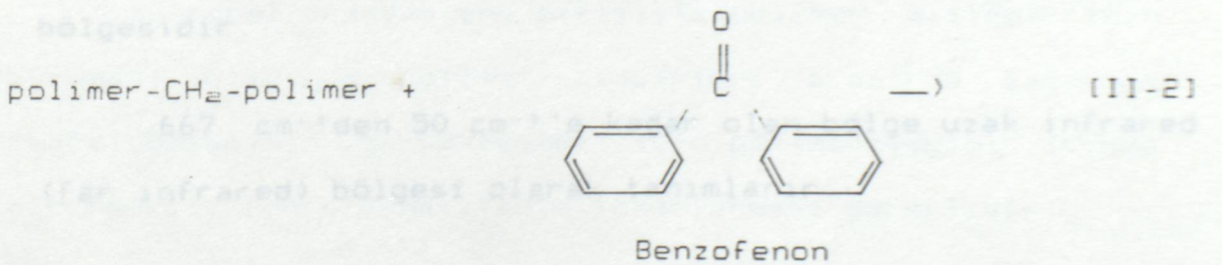
UV-A Bölgesi: Dalga boyu 400nm den 320 nm'e kadar olan bölgedir ve uzun dalga (long wave) UVR, yakın UVR olarak tanımlanır.

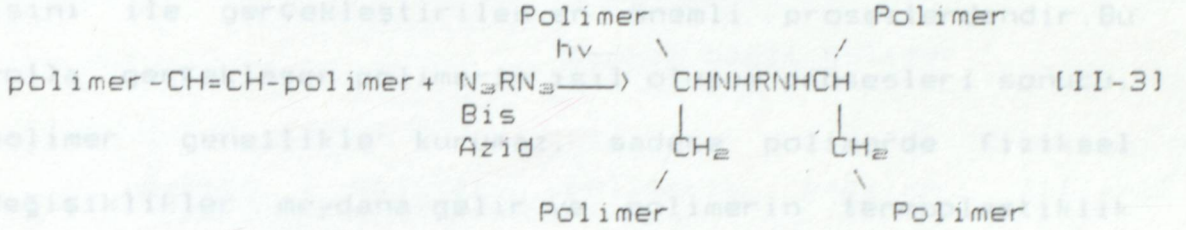
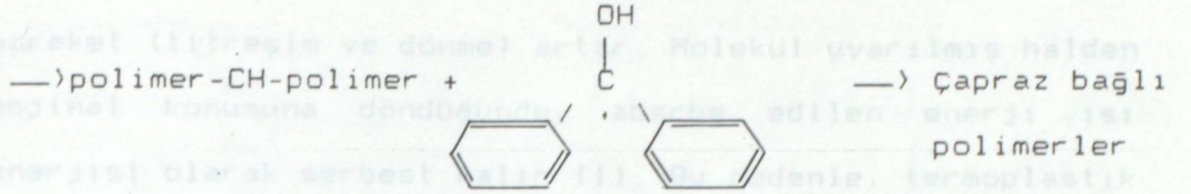
UV-B Bölgesi: Dalga boyu 320 nm den 280 nm'e kadar olan bölgedir ve orta UVR olarak tanımlanır.

UV-C Bölgesi: Dalga boyu 280 nm den 200 nm'e kadar olan bölgedir ve kısa dalga (short wave) UVR, uzak UVR olarak tanımlanır.

200 nm'nin altında dalga boyları vakum UVR olarak tanımlanır. Tablo-2 [7]

Işığın ultraviyole veya görünür bölge dalga boylarının direkt absorplanması sonucu, polimerde zincir bölünmesi ve çapraz bağlanma (crosslinking) oluşur. Polimerik maddelerin kurumasi veya çapraz bağlanması, polimer matrisine karışan veya polimer zincirine kimyasal yolla bağlanan özel, ışığa hassas moleküllerin kullanılması ile gerçekleşir [6]. Bu ışığa duyarlı özel moleküller, ultraviyole veya görünür ışık enerjilerini absorplar ve çok kısa bir zaman içinde, fotokimyasal reaksiyonlara uğrayan uyarılmış konumları oluşturur. Uyarılmış bir molekül, absorpladığı fazla enerjiyi bir foton yayarak dışarı verebilir veya reaksiyona girerek temel hale geri döner. Ultraviyole ışını bağları koparmak için yeterli enerjiye sahip olduğundan uyarılmış molekül, reaktif parçacıklar oluşturmak üzere dissosiye olabilir. Bu durumda, absorplayan molekül fotobaşlatıcı olarak isimlendirilir. Diğer bir olasılık, sözkonusu enerjinin dissosiye olabilen bir diğer moleküle transferidir. Bu durumda, başlangıçtaki absorplayıcı bir fotohassaslaştırıcı (photosensitizer)'dır [4].





Polimerlerin ultraviyole ve görünür ışık enerjileri ile kuruma reaksiyonları yaygın olarak, ışıkla görüntüleme (photoimaging) ve fotorezist (photoresist) teknolojilerinde kullanılmaktadır [6].

II.1.1.3. INFRARED IŞINLARI

Elektromanyetik spektrumdaki konumu itibariyle infrared radyasyonu üç ana bölgeye ayrılır.

12500 cm^{-1} den 4000 cm^{-1} 'e kadar olan bölge yakın infrared (near infrared) bölgesi olarak tanımlanır.

4000 cm^{-1} den 667 cm^{-1} 'e kadar olan bölge orta infrared bölgesidir.

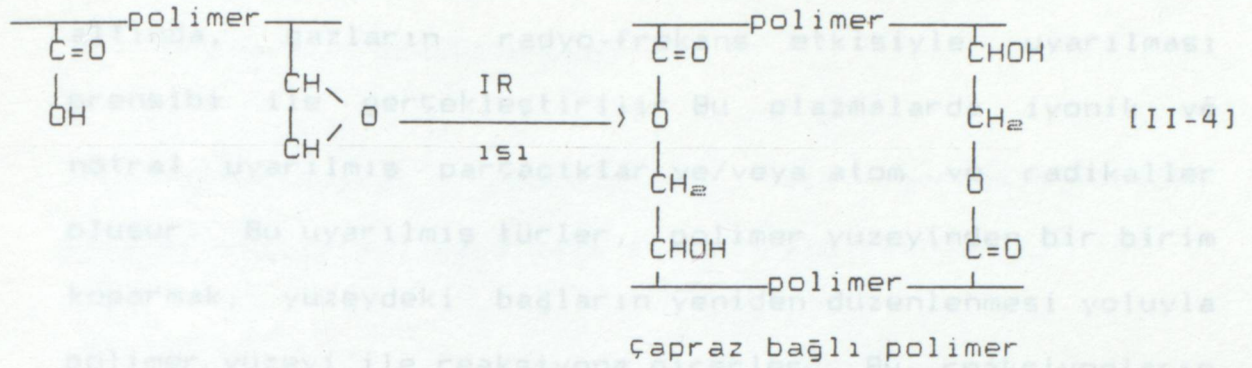
667 cm^{-1} den 50 cm^{-1} 'e kadar olan bölge uzak infrared (far infrared) bölgesi olarak tanımlanır.

Bir molekül infrared ışığına maruz kaldığında yayılım

radyasyon enerjisinin absorbe edilmesi ile moleküler hareket (titreşim ve dönme) artar. Molekül uyarılmış halden orjinal konumuna döndüğünde, absorbe edilen enerji ısı enerjisi olarak serbest kalır [1]. Bu nedenle, termoplastik özelliğe sahip polimerik malzemelerin ısı işleme, infrared ışını ile gerçekleştirilen en önemli proseslerdendir. Bu yolla gerçekleşen polimerin ısı oluşum prosesleri sonucu, polimer genellikle kurumaz, sadece polimerde fiziksel değişiklikler meydana gelir ve polimerin termoplastiklik özelliği ortaya çıkar.

Yakın infrared bölgesi, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine yakın olduğu için yüksek enerjiye, ayrıca orta ve uzak infrared radyasyonundan daha yüksek penetrasyon gücüne sahiptir. Aynı zamanda, yakın infrared bölgesi yansıtıcı özellik içerir ve etkisinin arttırılabilmesi için odaklanabilir. Bu bölgede çalışılan proseslerde en önemli sorun, bölgenin renk seçici özelliğinden kaynaklanmaktadır. Koyu renkli yüzeyler, açık renkli yüzeylere oranla daha fazla ısı enerjisi absorplarlar. Orta infrared bölgesi yüzey rengine hassas değildir. Fakat buna karşın, yansıtıcı özelliğini kontrol etmek güçtür.

Infrared radyasyonu etkisiyle polimer sistemlerinin kuruması olayında, polimer zincirleri arasında bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesi için polimer yapısı içinde bir reaktif fonksiyonalitenin tasarlanması gereklidir.



Ayrıca, belirli polimerik yapılar infrared radyasyonuna maruz kaldığında kuruma reaksiyonlarını etkileyen diğer yardımcı reaktif polimerlerle veya çok fonksiyonel gruplu reaktif oligomerler ile bağ yapabilirler. Bu yardımcı reaktif polimerler ve çapraz bağlı oligomerler kondenzasyon veya katılma reaksiyonlarına uğrarlar [6].

II.1.1.4. MİKRODALGALAR VE RADYO DALGALARI

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda düşük enerjili ve uzun dalga boylu bir radyasyon türüdür. Mikrodalga radyasyonu, ancak polar gruba sahip organik moleküller tarafından kuvvetle absorplanırlar. Absorplanan bu radyasyon enerjisi daha sonra ısı enerjisine dönüşür. Mikrodalga radyasyon enerjisinin polimerizasyon alanındaki uygulamaları arasında elastomer ve poliüretanların kuruma reaksiyonları sayılabilir [4,6].

Polimer yüzeyleri, mikrodalga veya radyo-frekans enerjili glow discharge teknikleri ile kolaylıkla

işlenebilir. Düşük sıcaklıktaki gaz plazmalar, vakum altında, gazların radyo-frekans etkisiyle uyarılması prensibi ile gerçekleştirilir. Bu plazmalarda iyonik ve nötral uyarılmış parçacıklar ve/veya atom ve radikaller oluşur. Bu uyarılmış türler, polimer yüzeyinden bir birim koparmak, yüzeydeki bağların yeniden düzenlenmesi yoluyla polimer yüzeyi ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonların mekanizmaları henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bu tür gaz fazı reaksiyonları sonucu çok ince, çapraz bağlı polimerik filmler elde edilmektedir [4].

II.1.2. FOTOKİMYASAL REAKSİYONLAR

Fotokimyasal reaksiyonlar, genelde gaz veya sıvı fazda yapılmaktadır. Bir kimyasal reaksiyonun oluşabilmesi için, molekülün yeterli enerjiye sahip foton absorplayarak uyarılmış olması gerekmektedir. Grotthus-Draper kuralına göre; absorplanan her bir foton, bir molekülü uyarır.

Fotokimyasal reaksiyonlar iki aşamada oluşur.

1- Primer fotokimyasal reaksiyonlar, absorplanan ışık enerjisinin neden olduğu elektronik düzeyin uyarılması ile gerçekleşmektedir.

2- Sekonder reaksiyonlar, primer fotokimyasal reaksiyonda oluşan iyonların, radikallerin ve moleküllerin verdiği reaksiyonlardır [5].

II.1.3- IŞIK ETKİSİ İLE OLUŞAN POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Fotokimyasal reaksiyonlar ile gerçekleştirilen polimer sentezleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılır [8].

IŞIK ETKİSİ İLE BAŞLATILAN POLİMERİZASYON

- 1-Işık etkisi ile gerçekleştirilen polikondenzasyon
- 2-Işık etkisi ile gerçekleştirilen aktif merkez polimerizasyonu

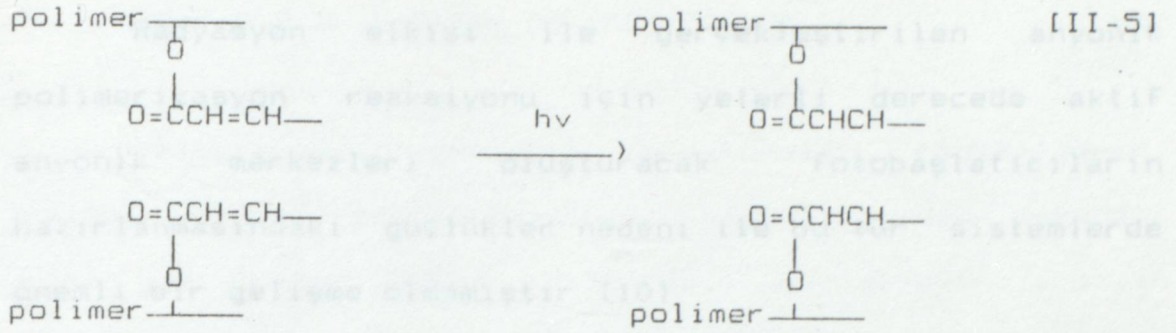
2.1-Anyonik polimerizasyon

2.2-Katyonik polimerizasyon

2.3-Radikal polimerizasyon

II.1.3.1- IŞIK ETKİSİ İLE GERÇEKLEŞTİRİLEN POLİKONDENZASYON

Işık etkisi ile başlatılan polikondenzasyon reaksiyonlarına örnek olarak tarçın asidi esterlerinin ve aril ketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları verilebilir. Bunun en önemli uygulama alanı fotorezist teknolojisi olup, elektronik endüstrisinde entegre ve baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılır [8]. Buradaki kimyasal reaksiyon;



Işığa hassas tarçın
asidi ester i içeren
polimer

Çapraz bağı polimer

denklemleri ile gösterilebilir [6].

II.1.3.2- IŞIK ETKİSİ İLE GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ AKTIF MERKEZ POLİMERİZASYONU

II.1.3.2.1- ANYONİK POLİMERİZASYON

Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında temel prensip, elektronun bir monomer molekülüne bağlanarak, diğer elektron-transfer sistemlerinde olduğu gibi anyonik zincir düzenini başlatan bir karbanyon oluşturmaktır. Radyasyon etkisi ile başlatılan anyonik polimerizasyonda zincir uzamasının, eğer pozitif yük kararlı hale getirilirse mümkün olabildiği bulunmuştur. Bu nedenle, bu tür anyonik polimerizasyon reaksiyonları amin veya amid içeren bir ortamda gerçekleştirilir. Pozitif yük, kuarterner amonyum tipi bir iyon olarak kararlı hale getirilir [9].

Radyasyon etkisi ile gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon reaksiyonu için yeterli derecede aktif anyonik merkezleri oluşturacak fotobaşlatıcıların hazırlanmasındaki güçlükler nedeni ile bu tür sistemlerde önemli bir gelişme olmamıştır [10].

Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarına örnek olarak, akrilonitril ve metakrilatin dimetil formamid veya izopropil amin içindeki çözeltisinin -78°C da radyasyona maruz bırakılması verilebilir. Reaksiyon, radyasyon etkisi ile oluşturulan katyonik polimerizasyon reaksiyonlarına oranla çok daha yavaş ilerler [9].

II.1.3.2.2- KATYONİK POLİMERİZASYON

Olefinlerin katyonik dimerizasyonu ve sıvı monomerlerin katyonik polimerizasyonu, belirli koşullar altında radyasyon etkisi ile gerçekleştirilebilir. Katyonik polimerizasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda hızlanmış, yeni katyonik başlatıcıların geliştirilmesi ile uygulamada büyük önem kazanmıştır.

Endüstride kullanılan katyonik başlatıcılar "Onyum" esaslı tuzlardır. Diaril onyum ve triaril sülfonyum tuzları en çok kullanılan başlatıcılardır. Diazonyum tuzları başlangıçta çok kullanılmış ise de, kararsız olmaları ve koruyucu kaplamalarda film kalınlığını sınırlamaları nedeni ile fazla kullanılmamaktadır [10].

II.1.3.2.3- RADİKAL POLİMERİZASYON

Fotokimyasal yöntemle oluşturulan radikallerin, radikal zincir polimerizasyonunu başlattığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Son yıllarda, bu alanda yapılan çalışmalar hızla önem kazanmış, UV ışınları ile koruyucu polimerik film hazırlama teknolojisinin (UV Curing) gelişmesine neden olmuştur. UV ışınları ile hazırlanan kaplamalarda kuruma olayı, fotobaşlatıcıların oluşturduğu radikallerin başlattığı vinil katılma polimerizasyonudur [8].

Işık etkisi ile başlatılan radikal polimerizasyon reaksiyonları üç aşamada gerçekleşmektedir.

a) Aktif moleküllerin çoğalması

Işık absorpsiyonu ve sistem arası geçiş ile gerçekleşir.

Işık etkisi ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir.

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-VIS spektrofotometresi ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I , tüpten geçen ışığın şiddeti I_0 gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı;

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [III-6]$$

bağıntısı ile verilir.

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer kanunu ile verilmektedir.

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon \cdot l \cdot C \quad [III-7]$$

Burada;

ϵ =Molar absorpsiyon katsayısını,

l =Işık etkisine bırakılan ortamın kalınlığını,

C =Konsantrasyonu gösterir.

Lambert-Beer kanununda; molar absorpsiyon katsayısı, kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı; kullanılan tüpün kalınlığından, konsantrasyondan ve ışık şiddetinden bağımsızdır [5,10].

Molar absorpsiyon katsayısı, belirli dalga boyunda gelen ışığın, absorplanma olasılığının ölçüsüdür. Ancak, polimerik filmin UV ışıkları ile hazırlanmasında ayrıca iki faktöre dikkat edilmesi gerekir. Gerçekte absorplanan foton sayısı, dolayısıyla uyarılmış fotobaşlatıcıların sayısı, değerine ve düşen ışığın şiddetine bağlıdır. değeri büyük ise, belli bir dalga boyundaki ışığın film içine girmesi güçleşir. Kalın filmlerin hazırlanmasında, filmin iç kısımlarında polimerizasyonun tam olmaması nedeni ile

fiziksel özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği bilinmektedir [10].

Ultraviyole ve görünür bölgede radyasyon enerjisinin kimyasal maddeler tarafından absorplanabilmesi, maddelerin molekül yapılarına bağlıdır. Radyasyon enerjisinin, organik bileşikler tarafından seçimli absorpsiyonu, molekülün elektronik yapısına, içindeki elektron enerji düzeylerindeki süreksizliklere bağlıdır. Tamamen doymuş organik bileşikler, ultraviyole görünür ışıktaki herhangi bir seçimli absorpsiyon göstermemelerine karşın, kısa dalga boylarında (2000 Å , vakum ultraviyole bölgesi) absorpsiyon gösterirler. Çifte bağlı bileşikler, radyasyon enerjisini uzak ultraviyole bölgesinde daha kuvvetle absorplarlar. Absorpsiyon spektrumu görünür bölgeye kadar yayılan çifte bağlı sistemler, kromofor olarak tanımlanır [5,10].

Kullanılan birçok fotobaşlatıcılar, yapılarında karbonil (C=O) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi içeren uyarılmış aktif durum sonucunda oluşmaktadır.

Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil -1 de şematik olarak verilmiştir [5,10].

Basitleştirilmiş Jablonsky diyagramında görüldüğü gibi; benzofenon, benzoin eter, 2,2- dimetoksi-2- fenil asetofenon (DMPA) ve dietoksiasetofenon (DEAP) gibi fotobaşlatıcılar, UV ışınlarını absorplayarak alt enerji düzeyindeki (S_0) singlet durumundan, uyarılmış (S_1) singlet durumuna geçerler. Uyarılmış (S_1) singlet durumunun 10^{-9} - 10^{-7} saniye gibi çok kısa ömürlü olmasından dolayı reaksiyon verme olasılığı azdır. Spin tekleşmesi ile daha az enerji düzeyine sahip triplet (T_1) durumuna dönüşür. Daha uzun ömürlü ($>10^{-9}$ sn) triplet (T_1) durumunda reaksiyon verme olasılığı ve radikallerin oluşması artmaktadır. Bu şekilde farklı spin sistemleri arasındaki geçişe "sistem arası geçiş" denir [8,10].

Bir fotokimyasal reaksiyonda reaksiyona giren veya reaksiyon sonucu oluşan molekül sayısı ile birim zamanda absorbe edilen foton sayısı arasındaki oran, kuantum verimi (Φ) olarak tanımlanır.

$$\Phi = \frac{\text{Proseste reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad [\text{III-8}]$$

Kuantum verimi değerinin bilinmesi, bir fotokimyasal reaksiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için çok önemlidir.

$\Phi=1$ konumu: Her absorbe edilen kuantum bir fotokimyasal reaksiyon üretir.

Φ<1 konumu: Fotokimyasal reaksiyonun yanı sıra diğer kimyasal reaksiyonlar da oluşur.

Φ>1 konumu: Bir zincir reaksiyonu gerçekleşir.

Tersinir olmayan fotokimyasal reaksiyonlar ve iki molekül arasında katılmanın olmadığı durumda gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi ilerler [5].

Basamaklar	Reaksiyon	Dönüşüm
Uyarılma	$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$	I_a
Fluoresans ışık yayınlanması	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu'$	$k_f [S_1]$
İç dönüşme	$S_1 \longrightarrow S_0 + 1s_1$	$k_{ic} [S_1]$
Sistem arası dönüşme	$S_1 \longrightarrow T_1 + 1s_1$	$k_{isc(s)} [S_1]$
Fosforesans ışık yayınlanması	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu''$	$k_p [T_1]$
Sistem arası dönüşme	$T_1 \longrightarrow S_0 + 1s_1$	$k_{isc(s)} [T_1]$

Elektronik olarak uyarılan bir molekülün, radyasyon yayınlanması ile enerjisini kaybetmesi olayı luminesans (luminescence) olarak tanımlanır. Radyasyonun iki çeşit yayılma şekli vardır.

a) En düşük uyarılmış singlet durumundan (S_1) alt enerji düzeyindeki singlet durumuna (S_0) kadar olan yayınlanması işlemine fluoresans (fluorecence) ışık yayınlanması denir.

b) En düşük triplet konumundan (T_1) alt enerji düzeyindeki singlet durumuna (S_0) kadar olan yayınlanması işlemine fosforesans (phosphorescence) ışık yayınlanması denir.

Kararlı hal koşullarında singlet ve triplet durumunun konsantrasyonu aşağıdaki bağıntılar ile bulunabilir [5].

a) Floresans yayınlanma

$$I_a = (k_f + k_{ic} + k_{isc}(s)) [S_1] \quad (II-9a)$$

b) Fosforesans yayınlanma

$$k_{isc}(s) [S_1] = (k_p + k_{isc}(T)) [T_1] \quad (II-9b)$$

Bu denklemlere bağlı olarak, uyarılmış singlet konumu [S_1] ve triplet konumu [T_1]'nin konsantrasyonları;

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_f + k_{ic} + k_{isc}(s)} \quad (II-10)$$

$$[T_1] = \frac{k_{isc}(s) [S_1]}{k_p + k_{isc}(T)} \quad (II-11)$$

denklemleri ile bulunur.

II-11 bağıntısının II-10 bağıntısı ile düzenlenmesi sonucu;

$$[T_1] = \frac{I_a \cdot k_{isc}(s)}{(k_p + k_{isc}(T)) (k_f + k_{ic} + k_{isc}(s))} \quad (II-12)$$

bağıntısı elde edilir.

Burada;

S_0 = Alt enerji düzeyindeki singlet konsantrasyonunu,

S_1 = Uyarılmış singlet konsantrasyonunu,

T_1 = Uyarılmış triplet konsantrasyonunu,

k_F = Floresans reaksiyon hız sabitini,

k_P = Fosforesans reaksiyon hız sabitini,

k_{IC} = İÇ-dönüşme reaksiyon hız sabitini,

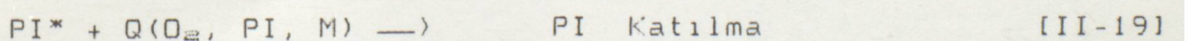
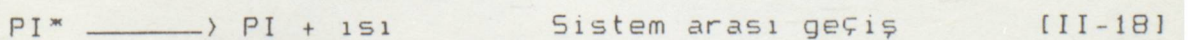
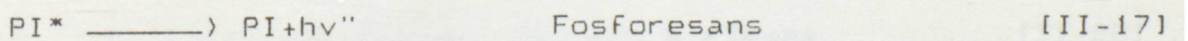
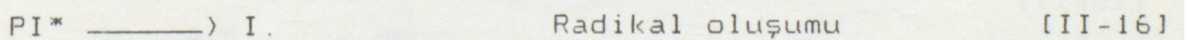
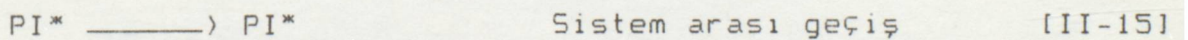
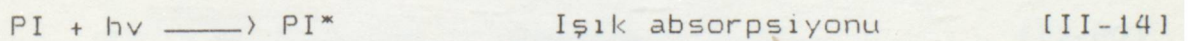
k_{ISC} = Sistem arası dönüşme reaksiyon hız sabitini gösterir.

Sonuç olarak, UV ışınları ile başlatılan polimerizasyonda fotobaşlatıcıların etkinliği, sistemler arasındaki geçiş verimliliği ile belirlenir [5].

$$\Phi_{ISC(S)} = \frac{k_{ISC(S)}}{k_{ISC(S)} + k_F + k_{IC}} \quad [II-13]$$

b) Radikallerin oluşumu

Başlatıcı radikaller, düşük enerjili ve daha uzun ömürlü triplet (T_1) durumunda, molekül içi parçalanma (intramolecular photocleavage) veya moleküller arasında H-taşıyıcıdan H koparma (intermolecular H-abstraction) mekanizmaları ile aşağıda gösterildiği gibi oluşmaktadır [5,8,10].



(PI=fotobaşlatıcı, O₂=oksijen, M=monomer)

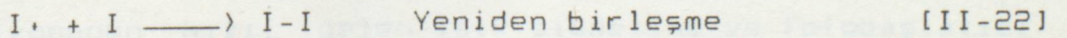
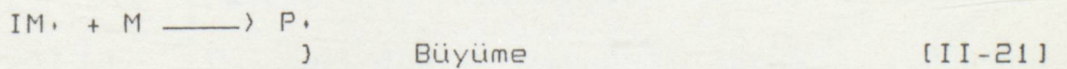
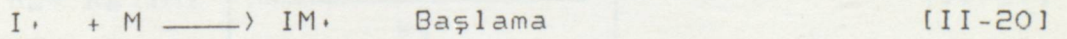
Uyarılmış triplet (T₁) durumunda fotobaşlatıcılardan radikallerin oluşma hızı aşağıdaki faktörlere bağlıdır

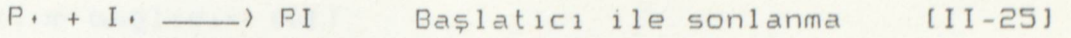
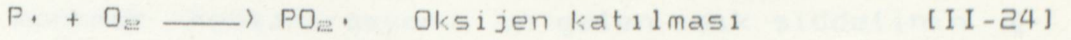
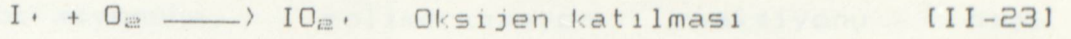
- 1- Fosforesans k_p [T₁] dönüşümü,
- 2- Sistem arası geçiş k_{isc}(T) [T₁] dönüşümü,
- 3- Oksijen, fotobaşlatıcı ve monomer ile olan katılma hızları.

Katılma reaksiyonu, triplet durumunun daha uzun ömürlü olması ile ilgilidir. Oksijen ile olan katılma reaksiyonunun etkinliği, atmosferik şartlarda UV ışınları ile koruyucu film hazırlanırken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktördür [10].

c) Başlama ve büyüme

UV ışınları ile başlatılmış polimerizasyon reaksiyonları II-16 bağıntısına göre fotobaşlatıcılardan oluşan radikaller ortamda bulunan monomer ile katılma reaksiyonu verir. Bu işleme, başlama (initiation) denir. Oluşan bu monomer radikallerine ortamdaki diğer monomerlerin katılması ile polimerizasyon ilerler (propagation).





(I= başlatıcı, M= monomer, P= polimer)

UV ışınları ile başlatılmış bir polimerizasyon reaksiyonunun etkili olarak yürüyebilmesi için başlama hız sabitinin, radikallerin yeniden birleşme (recombination) ve oksijen ile peroksit oluşturma hız sabitlerinden çok büyük olması gerekmektedir.

Ayrıca, büyüme reaksiyonunun hızı, polimerik radikalın oksijen ile verdiği katılma ve başlatıcı radikalleri ile olan sonlanma reaksiyon hızlarından çok daha büyük olmalıdır [8,10].

Kinstle ve arkadaşları tarafından fotokimyasal olarak başlatılmış polimerizasyon reaksiyonunun mekanizması, kinetiği araştırılmış ve başlama, büyüme hızları aşağıdaki bağıntılar ile verilmiştir [11].

$$R_i = 2\Phi I_0 [PI] \quad \text{[II-26]}$$

$$R_p = k_p [M] \left[\frac{\Phi I_0 (1 - e^{-[PI]b})}{k_t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{[II-27]}$$

Formüllerden de anlaşılacağı gibi; başlama reaksiyonunun hızı, gelen ışık şiddetine ve fotobaşlatıcı

konsantrasyonuna, polimerizasyon reaksiyonu hızı ise, monomer konsantrasyonu ve gelen ışık şiddetinin $\frac{1}{2}$ kuvvetine bağlıdır [11].

Formülde;

R_i = Başlama hızını,

k_p = Büyüme hızını,

k_t = Sonlanma hızını,

I_0 = Gelen ışık şiddetini,

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısını,

$[PI]$ = Fotobaşlatıcı konsantrasyonunu,

Φ = Kuantum verimini,

$[M]$ = Monomer konsantrasyonunu gösterir.

II.2- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİMLERİN AVANTAJLARI

Son yıllarda, petrole dayalı enerji krizi ve maliyetindeki sürekli artışlar, çevre koruma örgütlerinin çözücü içeren klasik kaplama sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliğini önlemek amacı ile uygulamaya koydukları bir dizi önlemler, yeni teknolojilerin gelişmesindeki önemli faktörlerdir.

Son yirmi yıl içinde, yeni bir teknoloji olan UV ışınları ile koruyucu film hazırlanması önemli gelişmeler göstermiştir. Bu teknoloji, günümüzde klasik koruyucu kaplamaların kullanıldığı çeşitli endüstri alanlarında yaygın olarak uygulanmaktadır.

UV ışınları ile koruyucu film hazırlama teknolojisinin başlıca avantajları şunlardır.

1- UV ışınları ile hazırlanan koruyucu polimerik filmlerin kuruması olayı bir zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boylarına ulaşırlar. Sonuç olarak, üretim çok hızlı ve yüksek kapasitededir [11,61].

2- Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturmalar uygun çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı etkisiyle uzaklaştırılması ile yürütülmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde, oluşturulacak film 170 - 180 °C gibi sıcaklıklarda 20-30 dakika fırında tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla, dayanıklı filmler elde edilmektedir. Bu işlemler için çok miktarda ısı enerjisine gereksinim vardır [12]. Gerçekte, harcanan enerjinin büyük bir kısmı çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçaları ve kurutma tünelineki hava kitlesini ısıtmakta kullanılmaktadır. ABD'de Westinghouse araştırma laboratuvarlarında, doğal gazla ısıtılan kurutma fırınlarında harcanan enerjinin, ancak %1 lik kısmının polimerik filmde çapraz bağ oluşturmakta kullanıldığı yapılan çalışmalarda saptanmıştır [12].

UV ışınlarının kullanıldığı kaplama sistemlerinde ise, UV ışık enerjisi yalnız yüzey üzerindeki filmin polimerizasyonunda kullanılmaktadır.

3- UV ışınları ile kuruyan kaplama sistemlerinde kullanılan çözücüler %100 reaktiftir. Kaplama yüzeyindeki film UV ışınları ile sertleştirildiğinde, kullanılan reaktif çözücülerin %93-98 'i yüzeydeki filmin içinde kalır. Isıl yolla sertleştirilen kaplamalarda ise, fırında kuruma olayı sırasında, kullanılan çözücünün %75 'i buharlaşır. Bu kayıp, çevre kirliliği açısından dikkat edilmesi gereken oranların çok üstündedir [60,61].

4- Serbest çözücü içermediği için, bu teknolojinin neden olduğu çevre kirliliği en alt düzeydedir.

5- Uygulama sırasında, aşığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması amacı ile ek tesislerin kurulmasına gerek yoktur.

6- Elde edilen filmlerin çapraz bağ yoğunlukları yüksek olduğu için ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılıkları fazladır.

7- Vinil katılma polimerizasyonunda serbest radikallerin elde edilmesi ile reaksiyon oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu nedenle, UV ışını ile kuruma olayında, reaksiyonun başlaması için ısı gerekmez [4,10,17].

8- Düşük kaliteli kağıt, polietilen ve polipropilen gibi birçok polimerik malzemeler ısıya karşı aşırı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmaktadır. Klasik kaplama sistemlerinde, bu tür ısıya duyarlı

yüzeylerin baskı veya kaplanmaları, düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızı ile yapılmaktadır.

UV ışınları ile çalışılan sistemlerde ise yüksek kapasitede ve kalitede üretim yapmak mümkün olmaktadır.

9- UV ışınları kullanılan sistemlerin yatırım harcamaları klasik sistemlere göre çok düşüktür.

10- Isıl işlem ile gerçekleştirilen klasik kaplama sistemlerinde, kuruma olayı sırasında kullanılan çözücünün büyük kısmı buharlaştığı için kaplanan yüzey düzgün olmamaktadır [4,18].

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda ise, kullanılan çözücü buharlaşmadığı için kaplanan yüzey pürüzsüz ve parlaktır.

11- Diğer kaplama sistemlerine göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı daha kolaydır. Ayrıca, boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında önemli tasarruf sağlamaktadır [4,18,60].

II.3- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİMLERİN SORUNLARI

Diğer endüstrilerde olduğu gibi, UV ışınları ile kuruma teknolojisinde de birtakım sorunlar mevcuttur.

1- UV ışınları ile kuruyan kaplama sistemlerinde

kullanılan akrilat monomerleri zehirli maddelerdir. Ticari kaplama uygulamaları sırasında ortamdaki reaksiyona girmemiş çözücü konsantrasyonu limit değerin altında olmasına karşın, akrilat kokusu belirgindir. Metal üzerine UV ışınları ile gerçekleştirilen bir kaplama uygulamasında, kaplama malzemesi UV ışınlarına maruz bırakıldıktan sonra, reaktif çözücü kaybının yaklaşık %1 olduğu saptanmıştır [4].

2- Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorplaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları ile hazırlanmasında güçlüklerle neden olmaktadır. Bu tip filmlerin hazırlanmasında, filmlerin yüzeyinin kurumaya karşılık, uygulanan UV ışınlarının yüzeyden derine inememesi nedeni ile iç kısımlarda yeterli kuruma olmamaktadır [10].

3- UV ışınları ile kuruyan kaplamalarda, eğer yüzeye uygulanan reaktif oligomerin vizkozitesi yeterince düşük ise yüzeye uygulanması sırasında herhangi bir sorun yoktur. Fakat düşük viskoziteli oligomerlerin molekül ağırlıkları azdır. Bu da, oluşan koruyucu filmlerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca, uygulama alanına göre reçinede istenilen viskoziteyi sağlamak için kullanılan reaktif çözücülerin fazla kullanılması da elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini istenmeyen yönde etkileyebilmektedir [4].

4- Bazı koşullarda, havadaki oksijenin

polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilmektedir [10].

II.4- UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİMLERİN KULLANIM ALANLARI

UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların endüstride oldukça geniş uygulama alanları mevcuttur. Bu teknolojinin böylesine geniş uygulama alanına sahip oluşu, kullanılan reaktif oligomerlerin sentezlerinde yeni bulgular ve işleme yöntemlerindeki gelişmelerden kaynaklanmaktadır.

En önemli uygulama alanları aşağıda verilmiştir.

1- UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların uygulandığı ilk endüstri alanı, ahşap mobilya alanı olup 1960 yılında Almanya'da uygulanmaya başlanmıştır [3,8,14,15].

2- Cam, plastik, seramik ve metal yapıştırma işlemlerinde reaktif çözücü veya su içeren yapıştırıcılara göre çok daha etkili sonuç vermektedir [3,14,15].

3- Tıp ve dişçilik alanlarındaki koruyucu kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır [3,14,15].

4- Polivinil klorür ve vinil-asbest yer karolarının kaplanması uygulanmaktadır [3,14,15].

5- Kağıt, karton, metal ve plastik malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacı ile baskı üstü laka

(overprint varnish) olarak kullanılmaktadır [3,12,14,15].

6- Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında, mikroelektronik endüstrisinde fotorezist olarak kullanılmaktadır [3,14,15].

7- Litografik veya elek baskı (screen printing) yöntemleri ile karton, kağıt, metal kutu, plastik malzemeler üstüne yapılan baskı işlemlerinde UV ışınları ile kuruyabilen mürekkepler kullanılmaktadır [3,14,15].

8- Optik elyafların sağlamlık, geçirgenlik, korozyona karşı dayanıklılık, yüzey düzgünlüğü gibi özellikleri, UV ışınları ile kaplama uygulamaları sonucu arttırılmaktadır [3,8,14,15].

9- Japonya ve ABD'de manyetik teyp ve disklerin üretiminde UV ışınları ile kuruma teknolojisi kullanılmaktadır [3,14,15].

10- Metal kaplamalarda ve otomotiv endüstrisinde koruyucu kaplama olarak bu teknolojiye yararlanılmaktadır [3,8,14,15].

II.5- UV IŞINLARI İLE KORUYUCU FİMLERİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN MADDELER

UV ışınları ile hazırlanan koruyucu filmlerde üç tip madde bulunmaktadır.

1- Reaktif oligomerler

2- Reaktif çözücüler (monomerler)

3- Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile kuruyabilen sistemlerde, yukarıdaki temel maddelerin dışında, uygulama amacına göre çok çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar; reaktif olmayan, pigmentler, yapışmayı arttırıcılar, köpük önleyiciler, yumuşatıcılar, akışkanlığı ayarlayıcılar, boyalar, kaydırıcılar, reçineler gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir [12,13,16].

Primer pigmentler, organik ve inorganik renk vericilerdir. Ticari uygulamalarda; titanyum dioksit, ftalosiyanın mavisi ve karbon siyahı kullanılmaktadır.

Talk, silikat ve kalsiyum karbonat gibi sekonder pigmentler dolgu maddesi olarak kaplama formülasyonuna girmektedir.

Silikon içeren köpük önleyiciler, kaplamanın yüzey gerilimini arttırarak uygulama sırasında havanın olumsuz etkisini giderirler.

Düzgün bir yüzey elde etmek için, yukarıda belirtilen sekonder pigmentler, teflon gibi polimerik maddeler kullanılmaktadır.

Pigment dispersantlar ve silikon yağları yüzey nemliliğini etkileyen maddelerdir.

Metalik yüzeylere yapışmayı arttırıcı maddeler olarak

alkoller, ayrıca polivinil asetat, polivinil klorür, poliüretan, alkid veya polyester gibi reaktif olmayan polimerik maddeler de kullanılmaktadır [12,13].

II.5.1- REAKTİF OLİGOMERLER

UV ışınları ile hazırlanan filmlerin fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli maddelerdir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, sentezleri ve karakterizasyon yöntemleri spesifik uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde gerçekleştirilmektedir.

Endüstride kullanılan reaktif oligomerler dört grupta sınıflandırılmaktadır [8,11,13]. Bunlar;

- 1- Epoksi oligomerler
- 2- Tiyo-en oligomerler
- 3- Doymamış polyester-stiren oligomerler
- 4- Akrilat oligomerlerdir.

II.5.1.1- EPOKSI OLİGOMERLER

Epoksi esaslı oligomerler, metal yüzeyine iyi yapışabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı olmaları nedeni ile metal yüzeylerin dekorasyon amacı ile kaplanmasında kullanılmaktadır. Epoksitler, UV ışınları etkisi ile Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik fotobaşlatıcılardan, halka açılması reaksiyonu ile

polimerize olmaktadır [10].

Polimerizasyon reaksiyonu sırasında, UV ışınları etkisi ile Lewis asidi oluşturan başlatıcılar; aromatik diazoniyum tuzları veya aromatik onyum tuzlarıdır [17].

II.5.1.2- TIYO-EN OLİGOMERLER

1960 yılı sonlarında W. R. Grace firması araştırma laboratuvarlarında, tiyollerin serbest radikaller ile reaksiyona girerek tiyil radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çifte bağlara katılabildikleri bulunmuştur.

Tiyo-en oligomerler, önceleri baskı plakalarının (printing plates) hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmıştır. Bu arada, polivinil klorür yer karolarının hazırlanmasında ve elektronik endüstrisinde kullanımı da önem kazanmıştır [10].

II.5.1.3- DOYMAMIŞ POLYESTER-STİREN OLİGOMERLER

Doymamış polyesterlerin, alkil benzoin eter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont laboratuvarlarında gerçekleştirilen bir araştırma ile saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmaya başlanmıştır [8].

Endüstriyel uygulamalarda iki tip doymamış polyester kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi, havanın oksijeninden etkilenen polyesterler olup (air inhibited); itakonik, maleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış gurupları içermektedirler.

Diğer grup polyesterler ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen (non-air inhibited), allil fonksiyonel gurupları ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlar, trimetilol propan diallil eter (TMPDAE), trimetilol propan triallil eter (TMPTAE), di-allil ftalat (DAP)'ın kullanılması ile hazırlanmaktadır [10].

II.5.1.4- AKRİLAT OLİGOMERLER

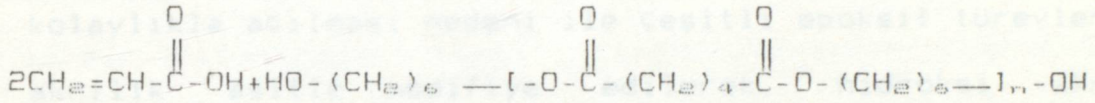
Akrilatların, elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı oluşları nedeni ile, akrilat fonksiyonel guruplarını içeren oligomer sentezleri önem kazanmıştır.

Akrilat gurupları çeşitli yöntemler ile polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre; akrillenmiş polyesterler, akrillenmiş epoksiler, akrillenmiş polieterler, akrillenmiş akrilikler ve akrillenmiş poliüretanlar olmak üzere beş sınıfa ayrılmaktadır [10,13].

II.5.1.4.1- Akrillenmiş Polyesterler

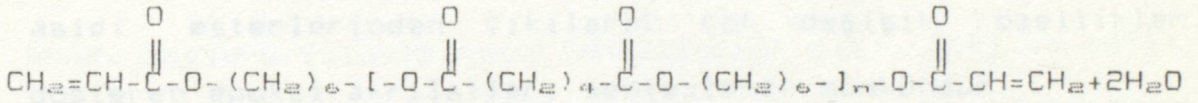
Akrillenmiş polyesterler, düşük viskoziteleri ve hava koşullarına gösterdikleri üstün dayanıklılık özellikleri nedeni ile UV ışınları ile kurutulan kaplamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Uçlarında hidroksil (-OH) grupları içeren polyesterler, akrilik asit ile kondensasyona sokularak sentezlenmektedir [10]



Akrilik asit 1,6 heksandiol/adipik asit
polyester

[II-28]



Bu oligomerlerin sentezinde göz önünde tutulması gereken faktörler üç gruba ayrılırlar:

a) Akrilik asitin, termal polimerizasyonunu önleyicilerin seçimi,

b) Akrilasyon işlemini düşük sıcaklıkta gerçekleştirecek uygun katalizörün seçimi,

c) Ortamda oluşacak suyun sistemden uzaklaştırılabilmesi için düşük kaynama noktasına sahip, uygun azeotrop sisteminin seçimi.

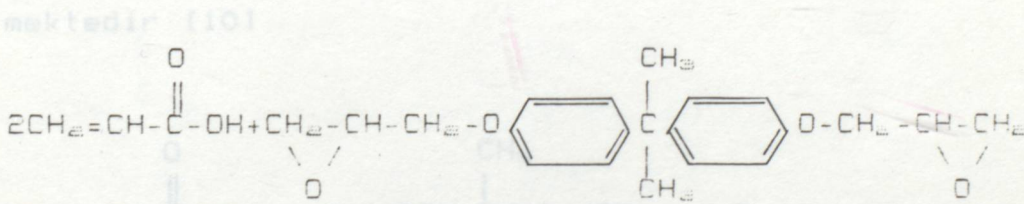
Ticari olarak çok sayıda ve ucuz poliol ve fiziksel özellikler gösterdiklerinden çok geniş uygulama dikarboksilli asitlerin bulunması çok çeşitli alanına sahiptirler [10]. polyesterlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır [10,13,60].

II.5.1.4.3- Akrillenmiş Poliesterler

II.5.1.4.2- Akrillenmiş Epoksiler

Epoksit halkasının asitlerle reaksiyona girerek kolaylıkla açılması nedeni ile çeşitli epoksit türevlerinin akrilik asitle modifiye edilerek, hidroksi akrilat esterlerinin sentezleri endüstride geniş olarak uygulanmaktadır [10,13,60].

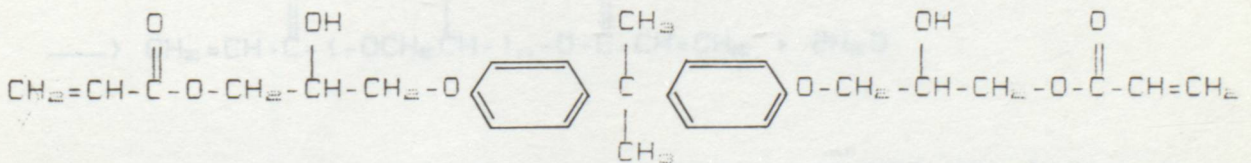
Aromatik, alifatik epoksi novalak ve epoksilenmiş yağ asidi esterlerinden çıkılarak çok değişik özellikler gösteren epoksi akrilatları sentezlemek mümkündür.



Akrilik asit

Bisfenol A diglisidil eter (DGEBA)

(III-29)



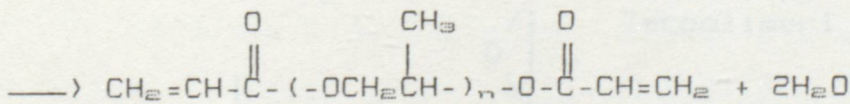
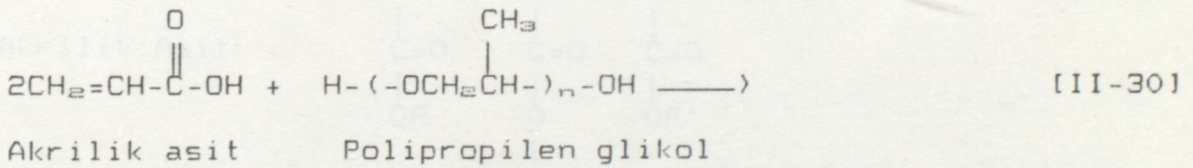
Akrillenmiş epoksiler, UV ışını ile hızla kuruyabilen

kaplamalar verdiklerinden ve elde edilen filmler üstün fiziksel özellikler gösterdiklerinden çok geniş uygulama alanına sahiptirler [10].

II.5.1.4.3- Akrillenmiş Polieterler

Akrillenmiş polieterler, akrillenmiş poliüretan ve epoksilere göre düşük vizkoziteli olmaları nedeni ile uygulama sırasında daha az reaktif çözücü gereksinimi vardır. Aşınmaya karşı dayanıklılığının yüksekliği, esnekliği ve gösterdiği sağlamlık nedeni ile kağıt, plastik ve kauçuk gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [10].

Bu tür oligomerler polieterlerin akrilik asit ile kondensasyonu yoluyla hazırlanabileceği gibi, etil ve metil akrilatlarla ester değişimi yöntemi ile de sentezlenmektedir [10].



Kullanılan polieterin cinsine, molekül ağırlığına ve taşıdığı hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarının sayılarına bağlı olarak, çeşitli özellikler gösterebilen akrillenmiş

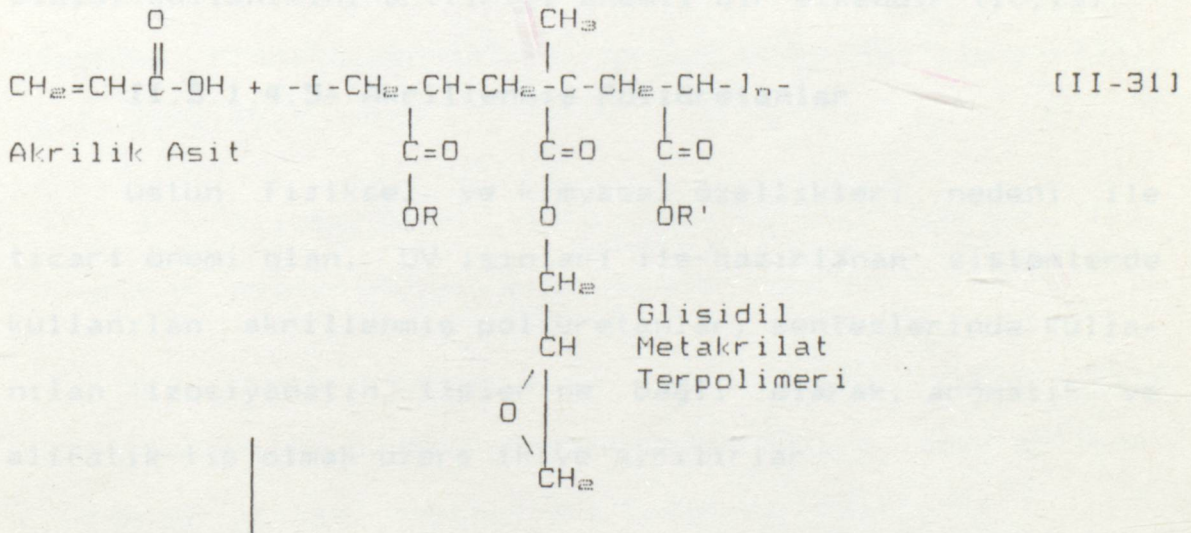
polieterler sentezlenebilmektedir [10].

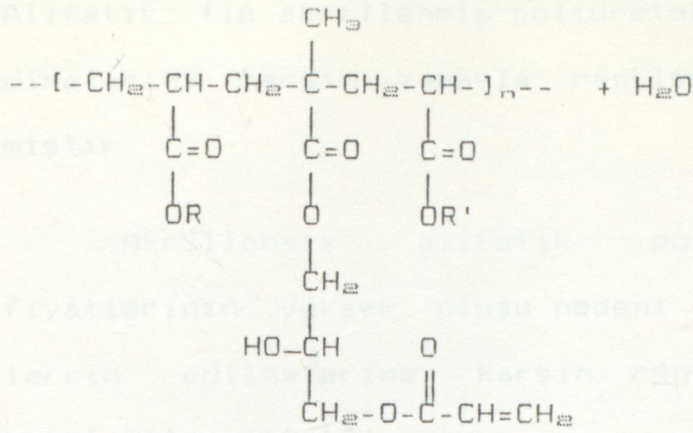
II.5.1.4.4- Akrillenmiş akrilikler

Akrilik kökenli polimerler, üstün optik özellikleri ve dış hava koşullarındaki dayanıklılıkları nedeni ile geniş uygulama alanı bulmaktadırlar.

Bu tür, UV ışınlarına duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif seyrelticilerin cinsi ve miktarının değişimi ile farklı dayanıklılık (toughness) ve esnekliğe (flexibility) sahip akrillenmiş akrilikleri sentezlemek mümkündür.

En çok kullanılan monomerler arasında; metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), bütıl akrilat (BA) ve glisidil metakrilat gösterilebilir [13].





Epoksit grupları içeren reçinenin, akrilik asit ile reaksiyona girmesi sonucu zincir üzerine akrilik fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır.

Her ne kadar poliüretanlar gibi sağlamlığı veya epoksilerde olduğu gibi kimyasal maddelere dayanıklılığı yoksa da, değişik akrilik polimerlerle harmanlanarak, yetersiz olan bu özellikleri iyileştirilmektedir. Ucuz oluşu, kullanımını arttırıcı önemli bir etkidir [10,13].

II.5.1.4.5- Akrillenmiş Poliüretanlar

Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile ticari önemi olan, UV ışınları ile hazırlanan sistemlerde kullanılan akrillenmiş poliüretanlar; sentezlerinde kullanılan izosiyanatın tiplerine bağlı olarak, aromatik ve alifatik tip olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Akrillenmiş aromatik poliüretan oligomerler; dış etkenlerden etkilenmemeleri, esneklikleri, kimyasal maddelere olan dayanıklılıkları en belirgin özellikleridir.

Alifatik tip akrillenmiş poliüretanlara oranla daha ucuz olmalarına karşın zamanla renklerinin bozulduğu gözlenmiştir.

Akrillenmiş alifatik poliüretan oligomerler, fiyatlarının yüksek oluşu nedeni ile uygulamada daha az tercih edilmelerine karşın renkleri dış etkenlerle bozulmazlar [10,13].

Akrillenmiş poliüretanların sentezleri, karakterizasyonu hakkında daha geniş bilgiler Bölüm II-8 de verilmiştir.

II.5.2- REAKTİF ÇÖZÜCÜLER

Oligomerler, UV ışınları ile hazırlanan koruyucu filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri olmalarına karşın, aşağıdaki nedenlerden dolayı reaktif çözücüler ile birlikte kullanılmaktadır [10].

a) Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğu için, kaplanacak yüzeye direkt uygulanmaları zordur.

b) Düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip film oluşturmaları ve yavaş kurumalarından dolayı, elde edilecek filmlerin fiziksel özellikleri yetersiz olmaktadır.

Sonuç olarak oligomerler, reaktif çözücülerin belirli oranlarda ilavesi ile uygulama alanının gerektirdiği

viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır [10].

Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler); tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır.

Tek fonksiyonel gruplu monomerler, genellikle oligomerlerin viskozitelerini düşürmek için kullanılmaktadır. Çok reaktif oldukları için, kuruma sonucu elde edilen filmlerin sağlamlığını ve esnekliğini direkt olarak etkilemektedirler. Bu monomerler, uygulamada yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve viskoziteyi düşürerek parlaklığın da artmasını sağlamaktadırlar [10,13].

Uygulamada en çok kullanılan, tek fonksiyonel gruplu reaktif çözücüler Tablo-3 de verilmiştir [13,18].

11.3.3- FOTOBASLATICILAR

Çok fonksiyonel gruplu reaktif çözücüler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerinin istenilen sınırlarda olmasını sağlamaktadırlar. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılmaları durumunda, filmde büzülmelere, kırılganlıklara ve ayrıca filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar.

Uygulamada genellikle iki ve üç fonksiyonel grup içeren reaktif çözücüler; akrilat ve metakrilat monomerlerden oluşmaktadır. Çok fonksiyonel gruplu metakri-

lat esterleri, akrilat esterlerine oranla daha az reaktif olmalarına karşın, kurumaları için daha çok enerjiye gereksinimleri vardır.

UV ışınları ile kaplama formülasyonlarında kullanılan çok fonksiyonel gruplu reaktif çözücüler Tablo -4 de verilmiştir [10,13,18].

Reaktif çözücü olarak kullanılacak monomerlerin seçiminde gözönünde tutulması gereken faktörler; düşük viskozite, çözücülüğünün yüksek, zehirliliğinin az, kolay ve ucuz bulunur, reaktivitesinin fazla, buhar basıncının düşük olması gibi özelliklerdir. Uygulamada, yukarıda sayılan özelliklerden birinin bile sağlanamaması durumunda, o monomerin kullanımı sınırlı kalmaktadır [10,13].

II.5.3- FOTOBAŞLATICILAR

UV ışınları ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu için, UV ışınları etkisi ile parçalanarak polimerizasyon reaksiyonunu başlatıcı serbest radikalleri verebilen fotobaşlatıcılar gerekmektedir.

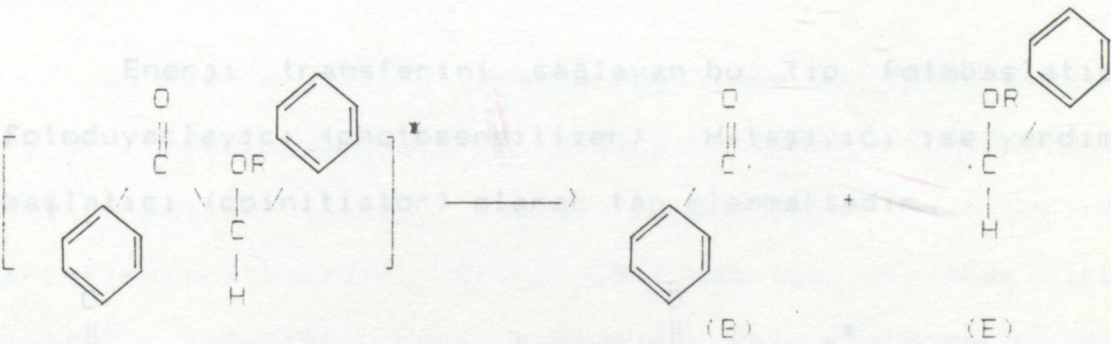
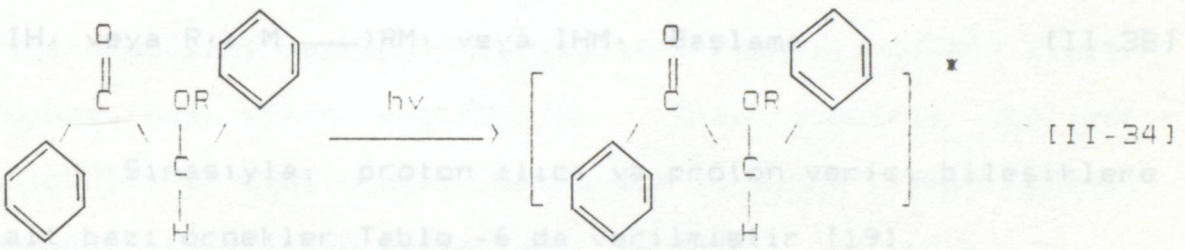
Serbest radikaller ile başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır [8]. Bunlardan birincisinde; fotobaşlatıcı, gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır [61].

uyarılmış RR'^* $\xrightarrow{h\nu}$ RR'^* [II-32]

olusturmazlar. Bu tür fotobaşlatıcılar, kendilerine H- verebilirler RR'^* $\xrightarrow{h\nu}$ $R\cdot + R'\cdot$ [II-33]

radikallerin H-taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar. Bu tür, bilinen fotobaşlatıcılar Tablo -5 de verilmiştir [19].

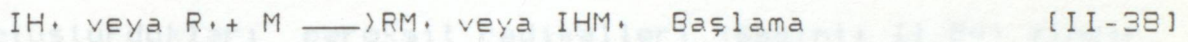
Benzoin eter molekülü, UV ışınlarını absorplayarak uyarılmış duruma geçer ve Norrish I tipi parçalanma ile benzoil (B) ve benzil eter (E) radikallerini oluşturur [8,10].



Pappas yaptığı çalışmalar sonucunda, C-14 ile işaretlenmiş benzoin eterlerin triplet enerji durumunda parçalandıklarını ve oluşan her iki radikalın da aynı etkinlikte başlatıcı radikaller olduğunu göstermiştir [8,11].

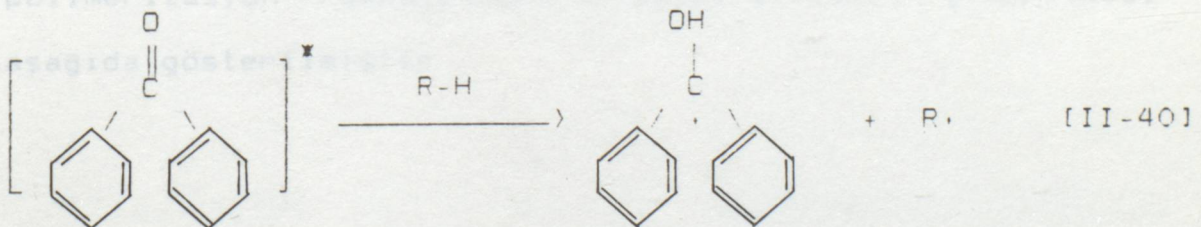
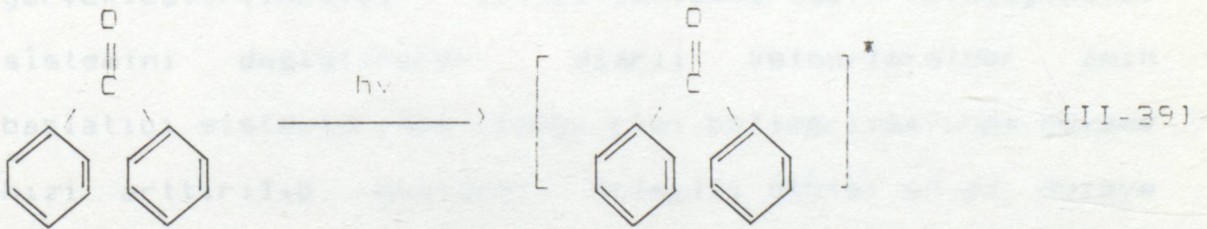
İkinci tip fotobaşlatıcılar, ışığın etkisi ile

uyarılmış duruma geçerler fakat başlatıcı radikal oluşturmazlar. Bu tür fotobaşlatıcılar, kendilerine H- verebilen maddelerle etkileşmeye girerek, serbest radikallerin H-taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar [61].



Sırasıyla; proton alıcı ve proton verici bileşiklere ait bazı örnekler Tablo -6 da verilmiştir [19].

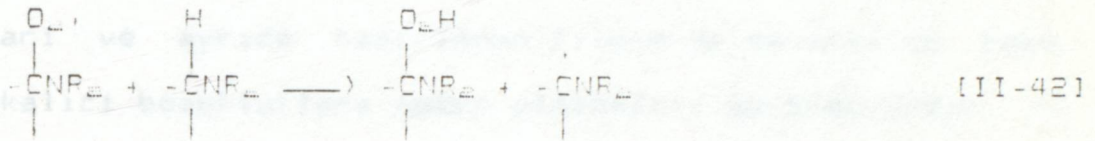
Enerji transferini sağlayan bu tip fotobaşlatıcı; fotoduyarlayıcı (photosensitizer), H-taşıyıcı ise yardımcı başlatıcı (coinitiator) olarak tanımlanmaktadır.



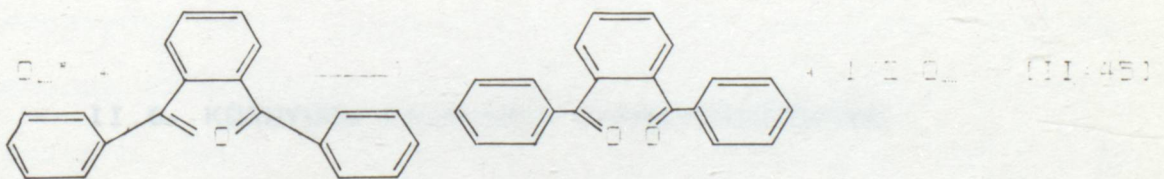
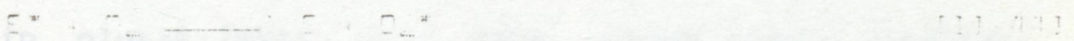
Benzofenon, 2-klorotiyozanton (CTX), tiyozanton, 2-metil antrakinon (MEAQ), 2-etilantrakinon (EAQ) gibi fotoduyarlayıcıların, N-metil dietanolamin (MDEA), dietilen triamin (DETA), fenil etilamin (PEA) gibi çeşitli H-taşıyıcılar ile oluşturdukları fotobaşlatıcı sistemleri, endüstride kullanılmaktadır [8,10,11,19].

Hazırlanan koruyucu filmlerin istenilen fiziksel özellikleri gösterebilmesi, polimerin belirli zincir uzunluğuna erişmesi ile gerçekleşmektedir. Oksijen, akrilat monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir önleyicidir. Büyümekte olan polimer radikallerinin oksijen ile oluşturdukları peroksit radikalleri (Bağıntı II-24) zincir büyümesinde etkin değildirler. Kısa zincirli polimer molekülleri oluşturması nedeni ile koruyucu filmin yüzeyi yumuşak ve yapışkan kalmaktadır [8,10].

Oksijenin polimerizasyonu engelleme yönündeki olumsuz etkisi çeşitli yöntemlerle giderilmektedir. Yöntemlerden ilki; polimerizasyon reaksiyonunun azot atmosferinde gerçekleştirilmesidir. İkinci yöntemde ise, fotobaşlatıcı sistemini değiştirerek, diaril keton/tersiyer amin başlatıcı sistemlerinde olduğu gibi polimerizasyonda büyüme hızı arttırılıp, oksijenin önleyici etkisi en az düzeye indirilmektedir [8,10,11]. Amin etkisi ile oksijenin polimerizasyon reaksiyonunu önleyici etkisinin giderilmesi aşağıda gösterilmiştir.



Bir diğer yöntem ise, bir boya duyarlayıcısı varlığında gözünmüş oksijenin kırmızı ışıltıta fotolizi ve oluşan singlet oksijenin, 1,3-difenil izobenzofuran yardımıyla yok edilmesidir [19].



1,3-difenil
izobenzofuran

1,3-dibenzoyl
benzene

Bu işlem ile, oksijenin polimerizasyonu engelleyici

etkisi yok edilerek, akrilik veya vinil monomerlerin havada, bir inert atmosferde gerçekleşen polimerizasyon hızına yakın bir hızda polimerleşmesi gerçekleşmektedir [19].

Fotobaşlatıcıların seçiminde önem verilecek diğer faktörler aşağıda verilmiştir.

a) Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.

b) Fotobaşlatıcının konsantrasyonunun fazla olmasından dolayı, gelen UV ışınlarının büyük bir kısmı filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, fotobaşlatıcının molar absorpsiyon sabitinin (ϵ) görünür bölgede -başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için- daha yüksek olması gerekmektedir [8,10].

II.6- KORUYUCU FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

II.6.1- IR- Spektroskopisi Yöntemi

UV ışınları ile koruyucu filmlerin karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntem IR -Spektrofotometrik

analizidir.

Koruyucu filmlerin IR spektrumlarından, UV ışınlarına maruz kalma süresine bağlı olarak çifte bağların azalışları izlenerek, polimerizasyon dönüşüm oranları saptanmaktadır.

Feit; üretan mono ve dimetakrilatların, fotobaşlatıcı olarak benzoin metil eter (BME) kullanarak UV ışınları ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonu sonucu, 1640 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşim bandının zamanın fonksiyonu olarak azalışını incelemiştir [20]. 15 saniyelik UV ışınlaması sonucunda, çifte bağların % 80 'ninin, 30 saniye sonunda ise tamamının kaybolduğunu gözlemiştir [20].

Koshiba ve Çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada; izoforon diizosiyanat / Politetrametilen diol / Hidroksi etil akrilat (IPDI / PTMO-2000 / HEA) örneğinden; reaktif çözücü olarak ağırlıkça % 10 oranında N-Vinil pirolidon ve fotobaşlatıcı olarak ağırlıkça % 0.67 oranında 2,2'-dietoksi asetofenon ve N-metil dietanol aminin 1:1 lik karışımı kullanılarak hazırlanan UV ışınlarına duyarlı kombinasyonunun, radyasyona maruz bırakılmadan ve 20 dakikalık ışınlama sonunda IR spektrumları çekilmiş, 1640 cm^{-1} deki absorpsiyon bandının zamana karşı azalımı incelenmiştir [21]. Bu çalışmada, etkin fotokimyasal reaksiyonun, vinil gruplarının verdiği polimerizasyon olduğu ve 20 dakikalık UV ışınlaması sonucunda vinil gruplarının dönüşümünün % 50 olduğu saptanmıştır [21].

Speckhard ve çalışma arkadaşları; Toluen diizosiyanat / Politetrametilen oksit / Hidroksi etil metakrilat (TDI / PTMO-2000 / HEMA) ve Izosiyanato etil metakrilat / Polikarbonat poliol / Hidroksi etil metakrilat (IEM / CB-1020 / HEMA) üretan akrilat sistemlerini N-Vinil pirolidon, dietilen glikol diakrilat, trietilen glikol diakrilat ve tetrapolietilen glikol diakrilatlar, fotobaşlatıcı olarak 2,2'-dietoksi asetofenon ve N-metil dietanol aminin 1:1 lik karışımını kullanarak UV ışınları ile polimerize etmişler ve UV ışınlaması öncesi, 1 dakikalık ışınlama sonucunda alınan IR spektrumlarından, 1640 cm^{-1} deki C=C gerilme titreşim bandının yok olması ile vinil polimerizasyonunun gerçekleştiğini gözlemişlerdir [22]. Ayrıca 2270 cm^{-1} deki N=C=O gerilme bandı prepolimer reaksiyonunun tamamlandığının en önemli göstergesidir.

Ayrıca Labana; Toluen diizosiyanat / Hidroksi etil metakrilat (TDI / HEMA) esaslı akrillenmiş üretanları Elektron Demeti (EB) metodu ile polimerize etmiş, CH grubunun 950 ve 820 cm^{-1} de verdikleri sallanma ve bükölme bandlarının azalmasını zamana karşı incelemiştir [23].

Bu araştırıcı tarafından fenil gruplarının 763 cm^{-1} de verdiğı absorpsiyon bandını iç referans (internal standart) olarak alınmış ve "base-line" metonunu uygulayarak ifte bağların dönüşümünün % 60 civarında olduğı gözlenmiştir.

II.6.2- SOXHLET EKSTRAKSİYON METODU

Fonksiyonel gruplu monomerlerin polimerizasyonunda karşılaşılan jelleşme olayı sentez reaksiyonunu güçleştirir.

Jelleşme olayı ile ortaya çıkan oluşum, iki kısımda incelenir. Birincisi, çözücülerde çözünmeyen kısım olan jel, diğeri ise çözücülerde çözünebilen kısım olan sol'dür. Polimerizasyon reaksiyonu jelleşme noktasından sonra ilerlediğinde, ortamdaki jel miktarı artar ve reaksiyon karışımı viskoz halden, belirli viskozitedeki elastik bir maddeye dönüşür [24].

UV ışınlarının etkisi ile polimerizasyon dönüşüm oranı, Soxhlet ekstraksiyon metodu ile jel miktarının saptanması yoluyla belirlenmektedir. Yukarıda IR Spektroskopisi ile karakterizasyonu açıklanan çalışmalarda, polimerizasyon sırasında C=C bağlarının dönüşümünün % 50-60 olarak bulunmasına karşın, Soxhlet ekstraksiyonu metodu ile jel içeriğinin % 95 'in üstünde olduğu belirtilmektedir [21,22].

II.6.3- MEKANİK YÖNTEMLER

Endüstride ilk uygulanmaya başladığı yıllarda UV ışınları ile hazırlanan koruyucu filmlerin özellikleri, filmin yüzeyinin kuruluğu, çözücülere karşı dayanıklılığı ve band yapışma deneyleri ile belirlenmişti. Bu sistemlerin endüstride yaygınlaşması ile daha ayrıntılı deney metodları kullanılmaya başlanmıştır.

UV ışınları ile hazırlanan koruyucu, polimerik filmler değişik endüstrilerdeki kullanım amaçlarına bağlı olarak çok çeşitli özellikler gösterirler. Klasik kaplama sistemlerinde olduğu gibi, önemli olan film özelliklerinin kesin olarak belirlenmesidir.

Herhangi bir metodla elde edilen filmin, fiziksel özelliklerinin anlamlı olabilmesi için, film her hazırlandığında kontrollü şartlarda ve belirli miktarda enerji harcanarak hazırlanmalıdır.

Uygun deney sonuçlarının elde edilebilmesi için filmlerin homojen olarak hazırlanması ve kalınlığının her yerde aynı olması gereklidir. Gerek toz, gerekse hava kabarcıklarının film içinde kalması ile meydana gelebilecek film bozuklukları önlenmelidir.

Koruyucu filmlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile iki tip örnek hazırlanmaktadır.

1- Üretim sırasında, kalite kontrolü için yapılan deneylerde, yüzeyleri film ile kaplanmış örnekler kullanılmaktadır.

2- Bazı deneylerde ise, filmin fiziksel özelliklerini daha ayrıntılı olarak inceleyebilmek için, serbest film örnekleri kullanılmaktadır.

Her iki tip örnek hazırlama işleminde önemli olan, filmlerin tamamen kurumuş olmasıdır.

Örneklerin kuruluk derecesi iki basit deney ile bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, yüzeyin kuruluk derecesini belirleyen belirleyen leke deneyi (stain test), diğeri ise filmin tamamının kuruluk derecesini gösteren çözücü ile ovma (solvent rub test) deneyidir.

Film yüzeyinin kuruluk derecesi azaldıkça filmde lekelerin oluşması artar. Bunun için, % 0.5 oranında karbon siyahı, % 99.5 oranında kalsiyum karbonat gibi beyaz bir pigment ile karıştırılır ve film üzerine yumuşak bir malzeme ile homojen olarak dağıtılır. Aynı metodla bir referans film hazırlanır ve her iki film yüzeyi on defa ovulduktan sonra pigmentin fazlası uzaklaştırılır. Böylece her iki filmdeki kararmış bölgeler karşılaştırılır.

Çözücü ile ovma deneyinde ise, film yüzeyi Metil etil keton (MEK) gibi bir çözücü emdirilmiş ince bir bez ile ovulur. Filmin kopması için gerekli ovma sayısı, metil etil keton ovma direnci olarak verilir. Deneyden gelecek hataları azaltmak gayesi ile deney, bir referans film örneği ile karşılaştırmalı olarak yürütülmelidir.

Bu iki basit metod yardımı ile, filmin bileşiminden veya UV kaynağından gelen, filmin fiziksel özelliklerini etkileyebilecek bozukluklar saptanabilir. Bu nedenle, daha ileri aşamalarda yapılacak deneylerden elde edilecek sonuçların güvenilirliğini arttırmak için öncelikle bu iki basit deney uygulanmalıdır [10].

II.6.3.1- FİLM İLE KAPLANMIŞ YÜZEYLERDE YAPILAN DENEYLER

II.6.3.1.1- Film Sertliği

Sert filmler, yüksek çekme dayanıklılığı ve yırtılma direnci (tear strength) gösterdikleri için, koruyucu kaplamalarda film sertliği önemli bir faktördür. Genelde film sertliği, oyulmaya karşı direnç olarak tanımlanmaktadır.

Film sertliği ölçümleri için pek çok alet geliştirilmesine karşın, bunlar genel olarak iki grupta toplanmaktadır [25].

İlk grup olarak tanımlanan Knoop ve Brinell metodlarında, oyucu çıkarıldıktan sonra filmde oluşan oyğun derinliği ölçülür. Diğeri ise, Shore metodu olarak tanımlanır ve uygulanan tam yük altında oyucunun içeri girme derinliği ölçülür.

Sertlik ölçümü, oyucunun şekline, büyüklüğüne, uygulanan yükün miktarına, filmin kalınlığına, ortamın sıcaklığına ve nem oranına bağlıdır.

Knoop metodunda, belirli yüzey açıları olan elmas piramitler ile, kaplama yüzeyine dik olarak belirli bir yük uygulanır. Sonuçta oluşan kalıcı bozulma ölçülür ve Knoop Sertlik Numarası (Knoop Hardness Number, KHN) olarak verilir [26,27].

Film sertliğini ölçmek için aşındırma (abrasion) ve kazıma dayanıklılığı (scratch resistance) metodları da uygulanır. Ancak bu deneyler çoğu kez güvenilir sonuçlar vermemektedir. Kaplamalarda yüzey kayganlığını arttırmak için kullanılan katkı maddeleri bu deney sonuçlarını etkilemektedir [25,27].

Sarkaş (pendulum) metodu ile yapılan sertlik deneyi oldukça eski bir metod olup, film yüzeyinde salınım hareketi yapan bir sarkaşın salınımının belli bir dereceye kadar sönmesi için geçen süre ölçülerek gerçekleştirilmektedir [28].

II.6.3.1.2- Film Esnekliği

Film esnekliği, başlangıçtaki şekline dönmeyecek şekilde eğilebilirlik veya bükülebilirlik derecesi olarak ölçülür. Filmin bu sertliği, yüzeyinin kaplanması tamamlandıktan sonra şekil verilen malzemeler için çok önemlidir. Bükülme açısı arttırıldıkça film üzerindeki gerilme de artmaktadır. UV ışınları ile hazırlanan kaplamalar çapraz bağlı oldukları için bu tip kaplamalarda diğer önemli özellikler sağlanırken, istenilen film esnekliğine ulaşmak zordur. Filmdeki gerilim, eğme işleminin hızını yavaşlatarak ve daha ince film hazırlayarak azaltılmaktadır.

Film esneklik ölçümlerinin gerçek uygulama koşullarına en iyi şekilde uyarlanabilmesi için örnekler, yüzeyi kaplanacak malzeme ile hazırlanmalıdır.

Güvenilir sonuçların elde edilebilmesi için filmin, kaplandığı yüzeye tamamen yapışması gerekmektedir.

Film esneklik deneyleri arasında; T-eğme (T-Bend) ve darbe direnci (Impact Resistance) sayılabilir [27,29,30].

T-eğme deneyi, Konik Mandrel (Conical Mandrel) Deneyi olarak da adlandırılmaktadır. Bu deneyde, kaplanmış malzeme bir eğme aleti ile yüzeyin kaplanmamış tarafı kendi üstüne gelecek şekilde katlanır. Eğme açısı, kaplamanın kullanılacağı koşulların gerektirdiği şekilde ayarlanır [29].

Darbe direnci, yüzeyin kaplanması bittikten sonra kaplanmış malzemenin mekanik şekillendirmeye uygunluğunun bir ölçüsüdür. Darbe direnci deneyi, deney materyalinin üzerine yerleştirilen yarı küresel bir oyucuya bilinen bir ağırlığın düşürülmesi ile yapılmaktadır.

Oyucu, kaplanmış yüzey üzerinde ise Doğrudan Darbe (Direct Impact), kaplanmamış yüzey üzerinde ise Arkadan Darbe (Indirect Impact) Deneyleri olarak adlandırılmaktadır.

Darbe direnci, belirli bir ağırlığın kaplanmış yüzeydeki filmde çatlamaya neden olduğu en büyük düşme yüksekliği olarak ifade edilmektedir [30].

II.6.3.1.3- Yapışma Deneyi

Filmin yüzeye yapışma özelliği, filmin kaplandığı

yüzeyden koparılması için gerekli kuvvet olarak tanımlanmaktadır.

Yapışmadaki bozukluklar, kaplanmış malzeme / film yüzeyinde veya filmin içinde oluşabilir. Kalın film tabakası, kaplanacak malzemenin yüzeyindeki kirlilikler ve polimerizasyon reaksiyonu sırasındaki fazla büzölmeler filmin yüzeye yapışma özelliğini olumsuz yönde etkileyen faktörlerdir.

Band Yapışma (Tape Adhesion) deneyi, filmin metal yüzeylere yapışabilirliğini belirleyen basit bir deney olup iki şekilde uygulanmaktadır.

Kaplanmış yüzey, X işareti veya birbirlerini dik olarak kesen, eşit aralıklı paralel çizgiler ile kesilir. Kesiklerin üzerine yapışkan bir band yerleştirilir ve çekilir. Filmin yapışma özelliği, toplam yüzeyden kopan film miktarı ile belirlenir [31].

II.6.3.1.4- Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimerin kauçuksu halden katı hale geçtiği sıcaklıktır. Moleküler hareketlilikteki değişimlerin yanında, kırılma indisi, ısısal genleşme katsayısı, ısı kapasitesi, elastiklik modülü, dielektrik sabiti gibi fiziksel özellikler T_g noktasında büyük değişiklikler göstermektedir. T_g değeri, bu fiziksel özelliklerin ölçümü ile belirlenmektedir [27,32,33].

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının deneysel

metodlar ile saptanmasının yanında, camsı maddenin hacminin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirtilmesi ile de ölçülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığında, hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi Şekil 4'de görüldüğü gibi büyük bir değişiklik göstermektedir. Şekildeki üst eğri, bir amorf polimerin tipik sonucudur. T_g değerinin altındaki sıcaklıklarda, genleşme katsayısı T_g 'nin üstündeki değerinden daha büyüktür. Isıl değer veya kırılma indisinin sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi ile de benzer sonuçlar elde edilir [33,34].

Düşük molekül ağırlıklı polimerler, camsı geçiş sıcaklığının üstünde viskoz sıvılardır. Eğer polimerin molekül ağırlığı yüksek veya molekül az çapraz bağ içeriyorsa, camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda polimer kauçuksu özellik gösterir. Katı camdan, erimiş sıvı polimer veya kauçuğa geçişte Young Modülü yaklaşık 1000 defa azalır.

Katı (camsı) polimer ile kauçuk arasındaki temel fark, camsı geçiş sıcaklığının kauçukta oda sıcaklığının altında, katı polimerde ise oda sıcaklığının üstünde olmasıdır.

Camsı geçiş sıcaklığının altında, moleküler hareket durmaktadır. T_g sıcaklığında polimer, moleküler hareketin yeniden başlayabileceği kadar genişlemektedir. Moleküler hareketteki bu farklılık, viskozitede çok büyük değişiklikler göstermektedir.

Birçok polimerik örnekler için verilen Tg sıcaklıkları incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığının polimerin kimyasal yapısına bağlı olduğu görülmektedir [33].

Tg değerini etkileyen en önemli faktör, polimer zincirinin esnekliğidir. Esnek zincirli polimerler ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) düşük Tg göstermektedirler. Polimer zincirine bağlı büyük yan gruplar ve sterik engellemeler ise camsı geçiş sıcaklığını yükseltirler [33].

Ayrıca polaritedeki artış veya kohesiv enerji yoğunluğundaki artış Tg 'yi arttırabilmektedir.

Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, saf homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının arasındadır ve aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanmaktadır [33].

$$T_g = V_1 T_{g1} + V_2 T_{g2} \quad [\text{II-46}]$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad [\text{II-47}]$$

Bu bağıntılarda;

T_{g1}, T_{g2} = Saf homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını

V_1, V_2 = Saf homopolimerlerin camsı geçiş hacim oranlarını

W_1, W_2 = Saf homopolimerlerin camsı geçiş ağırlık oranlarını göstermektedir.

II.6.3.2- SERBEST FİLM ÜZERİNDE YAPILAN DENEYLER

II.6.3.2.1- Gerilme-Şekil Değiştirme (Stress-Strain)

Deneyleri

En çok kullanılan mekanik deneylerden biri olan gerilme-şekil değiştirme ölçümleri, yük altındaki kaplama malzemesinin direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu deney, boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır. Genelde, gerilme-şekil değiştirme ölçümleri gerilim altında, örnek çekilerek yapılır [27].

Uzama gerilimi (tensile stress), belirli bir alana dik olarak uygulanan germe kuvveti (tensile force) olup, aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\sigma_1 = \frac{F}{A_0} \quad \text{[II-48]}$$

Burada;

σ_1 = Uzama gerilimini,

F = Gerilme kuvvetini,

A_0 = Malzemenin orjinal alanını gösterir.

Germe kuvveti örnek kopana kadar arttırıldığında, gerilme-şekil değiştirmenin en yüksek olduğu değer, kopma dayanıklılığını (ultimate tensile stress=tensile strength) verir [27,35].

$$\sigma = \frac{F}{A_1} \quad \text{[II-49]}$$

Burada,

σ = Kopma dayanıklılığını,

F = Kopma anındaki kuvveti,

A_1 = Kopma anındaki kesit alanını gösterir.

Germe sırasında örneğin kesitindeki değişmelerin belirlenmesi güç olduğu için genellikle başlangıçtaki kesit alanı kullanılarak kopma dayanıklılığı hesaplanır.

Germe ile şekil değiştirme (ϵ_1) ise, örnekte kuvvetin uygulama yönünde l_0 'dan l_1 'e kadar bir uzama olduğu zaman aşağıdaki bağıntıdan bulunmaktadır.

$$\epsilon_1 = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad \text{[II-50]}$$

Kopma anındaki uzama (ultimate elongation), yukarıda verilen bağıntıdaki l_1 değeri yerine örneğin koptuğu andaki l uzunluğu konularak hesaplanmakta ve genellikle % olarak ifade edildiği için II-50 denklemi 100 ile çarpılmaktadır.

Gerilme-şekil değiştirme bilgileri verilirken, uygulanan gerilimin hızının da belirtilmesi gerekir. Çünkü filmin uzaması gerilme hızı ile ters, dayanıklılığı ile doğru orantılıdır.

Hooke kuralına göre, ideal esnek katılarda şekil

değiştirme gerilme ile doğru orantılıdır. Bu sabit orana "Young Modülü" denir [27,36].

Carswell ve Nason'a göre polimerlerin gerilme-şekil değiştirme eğrileri Şekil 2 'de gösterildiği gibi beş grupta toplanmaktadır.

Ayrıca, Nielsen'in ortaya koyduğu genel bir gerilme-şekil değiştirme eğrisi Şekil 3 'de verilmiştir [27].

Polimerik maddelerin Young Modülü, gerilme-şekil değiştirme eğrisinde doğrusal kısmın eğimi olarak alınır ve II-51 bağıntısı ile hesaplanır. Film sertliğinin bir ölçütü olan Young Modülü, filmde birim uzamayı sağlayacak ve birim alana uygulanacak yüke eşittir [33].

$$\text{Young Modülü} = \frac{\sigma_L}{\epsilon_L} \quad \text{[II-51]}$$

Burada,

σ_L = 1 noktasındaki gerilmeyi,

ϵ_L =1 noktasındaki uzamayı gösterir.

Polimerlerin mekanik özellikleri; yükün uygulanma hızı, sıcaklık, şekil değiştirme miktarı gibi deney şartlarına bağlı olduğu için mekanik özelliklerine göre; camsı katı, viskoz sıvı gibi sınıflandırılmaları zordur. Bir polimer, Şekil 4'de gösterildiği gibi sıcaklık ve deney süresine bağlı olarak camsı, kırılabilir katı, viskoz sıvı veya elastik madde özellikleri gösterebilir [36].

II.7- FOTOPOLİMERİZASYON REAKSİYONLARINDA KULLANILAN IŞIK KAYNAKLARI

Radyasyon etkisi ile başlatılan polimerizasyon reaksiyonları için gerekli enerji, doğal kaynaklardan veya elektrik enerjisinin kontrollü olarak istenilen dalga boylarındaki ışık enerjisine dönüştürülmesi ile sağlanır.

II.7.1- ARK LAMBALARI

Doğal kaynak olarak güneş enerjisi, radyasyon akı yoğunluğunun (radiation flux density) yüksek ve sürekli olduğu bölgelerde teknik açıdan üretken olabilir. Bununla birlikte, en kullanışlı ve kararlı ışık kaynakları yapay olanlardır. Bu ışık kaynakları, elektrik enerjisini verimli ve uzun süreli kullanım güvenilirliği içinde yüksek şiddetli ışık yayılımlarına (high intensity light emission) dönüştürmeleri ile büyük önem taşırlar [3,4].

Genelde, UV ışınları elde etmek için üç çeşit ışık kaynağı kullanılmaktadır. Bunlar;

- 1- Ark lambaları
- 2- Flaş lambaları
- 3- Elektropsuz lambalar

olarak sıralanabilirler.

Hernekadar, yukarıdaki her üç sistemde UV ışınları, lamba içinde yüksek sıcaklıklarda oluşan reaksiyonlar ile elde edilmekte ise de, gerekli aktivasyonun sağlanması için kullanılan yöntemlerde farklılıklar bulunmaktadır. Ayrıca her sistemin kendine özgü spektral dağılımının olması

nedeni ile istenilen amaca en uygun lambanın seçiminde çalışma prensiplerinin bilinmesi önemli bir etken olmaktadır. Bütün UV ışınları ile kuruma sistemlerinde, ışık kaynağı bir yansıtıcı içine alınarak, ışınların kurumakta olan malzemenin üzerinde yoğunlaşması sağlanmaktadır [3, 4]

II.7.1- ARK LAMBALARI

Elektrik enerjisinin, ışık enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan en klasik ve yaygın yöntem ark yolu ile olanıdır.

Bunun için, açık havada (karbon elektrodlar arasında olduğu gibi) veya içinde gaz ve metal buharları bulunan kapalı cam tüpte elektrodlar arasından elektrik akımı geçirmek yeterli olmaktadır. Kullanılan gaz ve element buharlarının elektriksel deşarjı sonucu oluşan arkların yayılım spektrumu, bunların türlerine ve konsantrasyonlarına bağlıdır.

Fotokimyasal amaçlar için en yaygın olarak kullanılan UV ışık kaynakları cıva ark lambaları olup, bunlar kapalı sistemlerde bulunan uyarıcı gaz ve kullanılan cıva miktarına bağlı olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

- 1- Düşük basınçlı cıva ark lambaları (10^{-3} Torr)
- 2- Orta basınçlı cıva ark lambaları (1-2 Atm)
- 3- Yüksek basınçlı cıva ark lambaları (>2 Atm)

II.7.1.1- Düşük Basıncılı Cıva Ark Lambaları

Bu tip lambalar, kuvarz tüp ve içinde iyonizasyonu sağlayan ksenon veya argon gibi doldurucu gaz, ayrıca az miktarda cıvadandır. Basit şeması Şekil 5'de gösterilmiştir.

Düşük basınçlı cıva ark lambalarının sıcak ve soğuk katod olmak üzere iki genel tipi vardır. Sıcak katod tipinde, elektron yayılımını sağlamak için katodun yüksek sıcaklığa kadar ısıtılması gerekmektedir. Ortalama kullanım süresi yaklaşık olarak 2000 saattir. Soğuk katod tipinde ise, katod yüzeyinde elektron yayılımını sağlamak için yüksek alana gereksinim vardır. Bu nedenle, çalışmaya başlamaları için yüksek voltaj gerekmektedir. Bu tür lambaların kullanım süresi, sıcak katod tipinden daha fazla olup ortalama 10 000 saattir.

Bu tür lambalar, daha çok sterilizasyon amacı ile kullanıldıkları için, sterilizasyon (germicidal) lambaları olarak da adlandırılmaktadır.

II.7.1.2- Orta Basıncılı Cıva Ark Lambaları

Mürekkeplerin ve koruyucu kaplamaların UV ışınları ile kurutulmasında en çok kullanılan lamba tipi olup, tüp içindeki buhar basıncı 1-2 Atm kadardır. Bu tür lambaların çapı 2.5 cm, boyları ise 15 cm den 1.5 metreye kadar değişmektedir. Bu lambaların ortalama gücü 40-80 W/cm arasındadır ve 1000 saatden fazla kullanım süresine sahiptir.

sahiptir.

Bu tür lambaların basit bir şeması Şekil 6 'da gösterilmiştir.

Orta basınçlı cıva ark lambalarında, çalışma sırasında tüp içindeki basıncın, düşük basınçlı lambalara göre oldukça yüksek olması, elektron ve atomların çarpışma olasılığını arttırmaktadır. Bu nedenle, bu tip lambalarda 185 ve 254 nm'lerdeki emisyonlara ek olarak başka emisyonlarında olduğu görülür. Ancak, orta basınçlı cıva ark lambalarında 254 nm'deki emisyon, tüp içindeki daha soğuk bölgede bulunan cıva atomları tarafından absorplanmaktadır. Bir orta basınçlı cıva ark lambasının relatif spektral yayılımı Şekil 7'de gösterilmiştir.

Ozon etkisini gidermek amacı ile bu tür lambaların yapımında 200 nm'in altındaki dalga boylarını geçirmeyen saydam, beyaz veya içine özel katkı maddeleri konmuş kuvarz kullanılmaktadır.

II.7.1.3- Yüksek Basınçlı Cıva Ark Lambaları

Bu tip lambaların en az 2 Atm basınçtan birkaç yüz atmosfer basınca kadar çalışabilen çeşitleri bulunmaktadır. Düşük ve orta basınçlı cıva ark lambalarının aksine, geniş bir spektrumda yayılımları mevcuttur.

Aşırı ısınma nedeni ile kapiler olarak tasarımı gerçekleştirilmiş lambaların kullanım süresi 80 saat ile sınırlı kalmaktadır. Diğer taraftan, elektrodların en yakın

olduğu noktada kapilere balon şekli verilmiş olanlarda aşırı ısınmanın neden olduğu etki en aza indirgenerek kullanım süresi 1500 saate kadar arttırılmıştır.

Bu tür lambalar, plan ve proje için mavi baskı (blue print) makinalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4, 18].

II.7.2- FLAŞ LAMBALARI

Bu lambalar kuvarzdan yapılmış olup, tüpün her iki ucunda elektrodlar bulunmaktadır. Tüp, atmosfer basıncının biraz altında veya üstünde ksenon gibi bir asal gaz, cıva ve metal halojenür tuzları içerir. Kullanılan cıva, metal halojenür miktarlarına ve ayrıca metal halojenür tuzlarının türlerine bağlı olarak elde edilen ışınların ultraviyole veya görünür bölgedeki dağılımı ve şiddeti ayarlanabilmektedir.

Bu lambalarda, yüksek frekansda ve yüksek pik yoğunluğunda (high peak intensity) bir ışık yayılımı, kapasitörün deşarj olması ile sağlanan yüksek voltajda, tüp içindeki karışımın iyonize olması ile elde edilmektedir. Ayrıca tasarım parametrelerini değiştirerek gerek spektral dağılımı, gerekse şiddeti, kullanım amacına uygun çeşitli lambalar yapılmaktadır. Uygulanan voltaj arttırılıp, kapasitör değerini düşürerek, yüksek deşark akım yoğunluğu sağlayarak ışığın spektral dağılımını daha şiddetli olarak UV bölgesine kaydırmak mümkün olduğu gibi, düşük deşarj

akım yoğunluğunda çalışarak, ışığın spektral dağılımını kızıl ötesi bölgeye daha şiddetli olarak çekmek de mümkün olmaktadır.

Bu lambalar genelde tüp şeklinde değişik boy ve güçlerde olup, ayrıca ışığın daha yoğun olarak istenilen yüzeye uygulanmasını sağlamak amacı ile helis şeklinde üretilmektedir. Tüp şeklinde tasarımı gerçekleştirilmiş olan türleri, UV ışınları ile kuruma olayında en yaygın olarak kullanılanlarıdır.

Flaş lambaları ile fotorezist ve termoset plastiklerin sertleşmesi olayı, sürekli ışık kaynakları ile yapılanlardan daha hızlı olduğu saptanmıştır. Ayrıca, ısı verimlerinin düşük olması, plastik, kağıt gibi ısıya duyarlı malzemelerin kaplanmasında önemli teknik avantaj sağlamaktadır [3,4,18]

II.7.3- ELEKTRODSUZ LAMBALAR

Bu tip lambaların konvansiyonel cıva ark lambalarından en önemli farkı, ark oluşumu için elektrodlarının dolayısı ile hiç bir elektrik bağlantısının olmamasıdır. Bu tür lambalar kapalı bir kuvarz tüp içinde bulunan bir asal gaz, cıva ve amaca uygun olarak konmuş metal tuzlarının yüksek güçte mikrodalga ile uyarılması sonucu ışık vermektedir.

Elektrodsuz lambalar, Fusion System Corporation

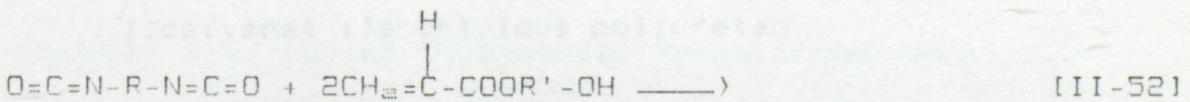
tarafından cıva ark lambalarına alternatif olarak geliştirilmiştir. Burada, R diizosiyanatın, R' ise akrilat monomerin olduğu gösterilmiştir. Basit bir şeması Şekil 8 'de gösterilmektedir.

Endüstride kullanılmakta olan akrillenmiş poliüretan tüp içindeki ısıtım iki mikrodalga güç kaynağı (oligomerler) ile sağlanmaktadır. Ayrıca, sistemde bir güç kaynağı (poliester veya polister bazlı poligliseroller) önce kontrol modülü, yansıtıcı ve soğutucu elemanlar da bu diizosiyanatlar ile reaksiyona girmektedir. İkinci aşamada bulunmaktadır. Bu lambaların cıva ark lambaları ile kar-
şılaştırıldığında sağladığı avantajlar Tablo-7 'de verilmiştir.

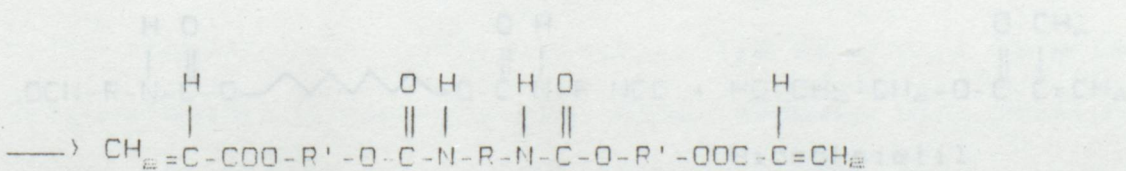
II.8- AKRİLLENMİŞ POLİÜRETANLAR ÜZERİNE BİLGİLER

Reaktif oligomerler olarak bilinen akrillenmiş poliüretanlar Bölüm II.5.1.4.5. 'de açıklandığı gibi önemli oligomerler sınıfını oluşturmaktadır.

Basit akrillenmiş poliüretanlar, diizosiyanatlar ile Hidroksi etil akrilat (HEA), Hidroksi etil metakrilat (HEMA) ve Hidroksi propil akrilat (HPA) gibi hidroksil grubu içeren akrilat monomerlerinden sentezlenmektedir.



Diizosiyanat Hidroksi akrilat monomer

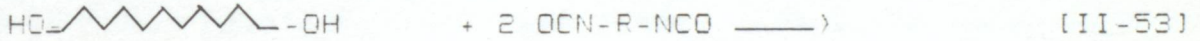


Basit akrillenmiş poliüretan oligomer

Burada; R diizosiyanatın, R' ise akrilat monomerin hidrokarbon zincirini gösterir.

Endüstride kullanılmakta olan akrillenmiş poliüretan oligomerler, iki aşamalı reaksiyonla elde edilmektedir. Poliester veya polieter bazlı poliglükoller önce diizosiyanatlar ile reaksiyona girmekte, ikinci aşamada molekül uçlarındaki izosiyanatlar hidroksil grupları içeren akrilat esterleri ile örtülerek, oligomerin uçlarına akrilat fonksiyonlu gruplar takılmaktadır [37]. Bu tür reaksiyonların yürüyüş mekanizması aşağıda verilmiştir.

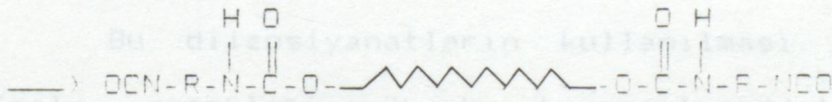
1. aşama,



Polieter veya

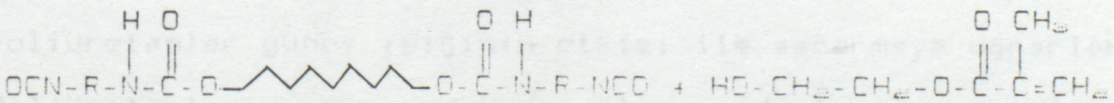
polyester zincirleri

içeren poliglükol



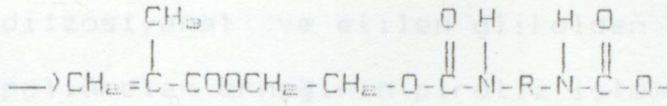
izosiyanat ile örtülmüş poliüretan

2. aşama



Hidroksietyl

metakrilat



[III-54]

Akrillenmiş poliüretan

Burada; R alifatik veya aromatik hidrokarbon zincirini gösterir [39].

Çok çeşitli tipde poliester, polieter glikollerin ve diizosiyanatların bulunması nedeni ile istenilen fiziksel özellikleri sağlayabilecek oligomerlerin sentezleri kolaylıkla gerçekleştirilmektedir [59].

Akrillenmiş poliüretan oligomer sentezinde kullanılan izosiyanatlar; aromatik ve alifatik tip olmak üzere, ikiye ayrılırlar [13]. En çok kullanılan aromatik diizosiyanatlar Tablo 8 'de verilmiştir [38,41].

Bu diizosiyanatların kullanılması ile sağlamlığı fazla, esnekliği yüksek, kimyasal maddelere ve aşınmaya dayanıklılığı yüksek oligomerler sentezlenmektedir.

Alifatik diizosiyanatlara oranla daha fazla reaktif olan aromatik diizosiyanatlar ile sentezlenen akrillenmiş poliüretanlar güneş ışığının etkisi ile sararmaya uğrarlar. Poliüretanların sararmasının olası nedenlerini araştıran bir grup araştırmacıdan Beachell ve Ngoc Sun, toluen

diizosiyanat ve etilen glikolden çıkarak sentezledikleri poliüretan örneğinin piroliz işlemi sırasında; mevcut amino gruplarının oksidasyonu, 150-215°C arasında oluşan ısısal parçalanma sonucu açığa çıkan aminlerin ileri oksidasyonu ile polipseudo eter gibi renkli ürünlerin oluştuğunu ve bu nedenle sentezlenen poliüretanların dış hava koşullarında sarardıklarını gözlemişlerdir [42]. Buna karşın, bu tür izosiyanatlar ucuz ve kolay bulunur olduklarından endüstride yaygın olarak kullanılırlar [39,40].

Alifatik diizosiyanatlar ile sentezlenen akrillenmiş poliüretan oligomerlerde aromatik yapı içeren akrillenmiş poliüretan oligomerlerde rastlanan dış hava koşullarından etkilenme görülmez. Sentezlenen oligomerlerin viskoziteleri düşüktür. Fiyatlarının yüksek olması nedeni ile ancak çok özel uygulamaların gerekli olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar. Endüstride, akrillenmiş poliüretan oligomerlerin sentezinde kullanılan alifatik diizosiyanatlar Tablo-9'da verilmiştir [38,40,41].

Son yıllarda, izosiyanatoetil metakrilat (IEM) den çıkılarak akrillenmiş poliüretan oligomer sentezleri önem kazanmaktadır. İzosiyanato etil metakrilat, yapısında hem izosiyanat hem de akrilat fonksiyonel grupları içermesi nedeni ile akrillenmiş poliüretan sentezinin tek aşamada oluşmasını sağlamaktadır [22,37].

Poliüretan formülasyonlarındaki di- ve polihidroksi bileşenler, hidroksil grubu ile sonlanmış poliesterler,

polieter dioller ve poliollerdir. Uygulamada kullanılan poliesterler; adipik asit, ftalik asit, dimer asit, monomerik glikoller ve triollerden çıkılarak sentezlenmektedir [59].

Ftalik anhidrit veya izoftalik asit gibi aromatik bileşenli poliesterler kullanılarak ısıya dayanıklı ve sert üretilen polimerler elde edilmektedir. Poliesterlerdeki triol içeriğinin arttırılması ile poliüretanın sertlik, ısıya ve kimyasal maddelere dayanıklılık ve uzama gerilimi gibi özellikleri iyileştirilmektedir.

Hidroksil grubu ile sonlanmış polieterler; propilen, etilen ve bütilen oksit gibi alkilen oksitlerin di- veya poli-fonksiyonel gruplu alkollere baz katalizli katılma reaksiyonu ile elde edilmektedir. Polieter diol ve trioller kullanılarak esnek, dış etkenlere dayanıklı poliüretan kaplamalar gerçekleştirilmektedir [42].

Hidroksil grup içeren akrilat ve metakrilat monomerler, sentezlenen poliüretan akrilat oligomerin üstün optik özellikte, çeşitli hava koşullarına dirençli ve esnek olmalarını sağlamaktadır.

Sentezlenen poliüretan oligomerin fiziksel özelliklerine olan etkisi, uygun katalizörün seçiminde önemli bir etkindir. İzosiyanat-hidroksil (NCO-OH) reaksiyonları için seçilen katalizörün etkinliği, jel deneyleri ile belirlenir. Hızlı jelleşme zamanları, NCO-OH reaksiyonlarının hızlı gerçekleştiğini belirler.

1- İzosiyanat-hidroksil jel deneyi

Bir diizosiyanat ve bir poliester triolden oluşan reaksiyon karışımlarında farklı katalizörler ile saptanan jelleşme zamanları Tablo 10-da verilmiştir. Tablodan da anlaşılabileceği gibi, H_{12} -MDI, IPDI ve HDI gibi alifatik diizosiyanatlar, TDI ve MDI bazlı sistemlere göre daha yavaş jelleşmektedirler.

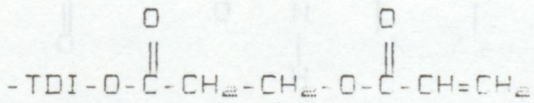
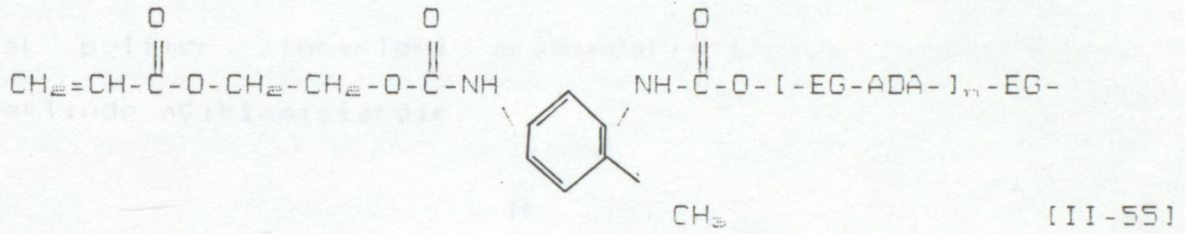
2- Prepolimer polimerizasyonu jel deneyi

Bu deney ile bir katalizör varlığında izosiyanat ile sonlandırılmış prepolimerlerin depolanma kararlılığı ölçülmektedir. Tüm prepolimerler, katalizör kullanılmaksızın 70 °C'de yaklaşık 240 dakika kararlı kalmaktadır. Tablo-10'da verilen katalizör örneklerinin kullanıldığı alifatik diizosiyanatlardan sentezlenen prepolimerlerin 70 °C'de 4 saat içinde jelleşmediği gözlenmiştir. Bunun nedeni, bu katalizörlerin varlığında sözkonusu diizosiyanatların NCO-NCO reaksiyonlarına uğramadığı veya allofonat oluşumu gerçekleşmediği içindir [47].

Akrillenmiş poliüretan oligomerler ve bunlardan, çeşitli reaktif çözücülerin değişik oranlarda kullanılması ile hazırlanan çeşitli polimerik filmlerin fiziksel özellikleri bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Oraby ve Walsh çalışmalarında, etilen glikol ve adipik asit esaslı poliester diolden, toluen diizosiyanat ve hidroksietyl akrilat ile sentezledikleri akrillenmiş

poliüretan oligomerleri elektron demeti ile polimerize etmişlerdir. Sentezlenen oligomerin molekül ağırlığı, iki uç akrilat gruplar arasındaki moleküler zincir uzunluğuna bağlı olarak 1000 ile 6000 arasında değişmektedir. Bu akrillenmiş poliüretan oligomerden elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerinin zincir uzunluğuna, buna bağlı olarak da kullanılan poliester poliölün molekül ağırlığına bağlı olduğunu saptamışlardır [43].

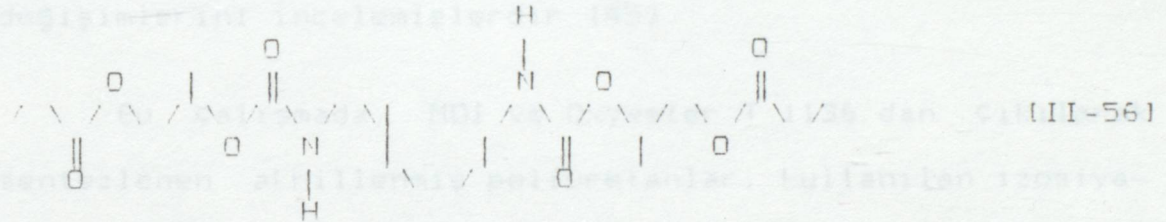


(EG= etilen glikol, ADA= adipik asit, TDI= toluen diizosiyanat)

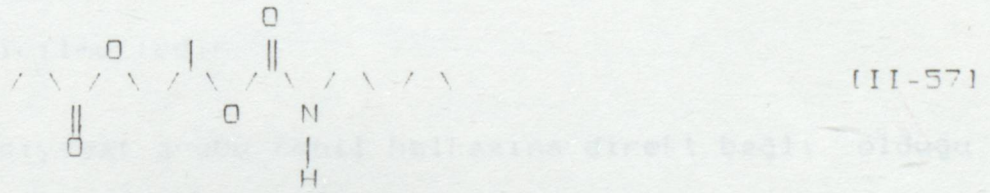
Kullanılan akrillenmiş poliüretanın molekül ağırlığının 1000 den 4600'e artması ile kopma sırasındaki uzamanın artması, buna karşın Young modülü, camı geçiş sıcaklığı ve kopmadaki gerilmenin azaldığını bulmuşlardır.

Bolon ve Çalışma arkadaşları, sentezledikleri hidroksipropil akrilat / bütül izosiyanat (HPABI), hidroksipropil akrilat / fenil izosiyanat (HPAPI), izoforon diizosiyanat/ hidroksipropil akrilat (IPDI/HPA) ve trimetil helzametilen

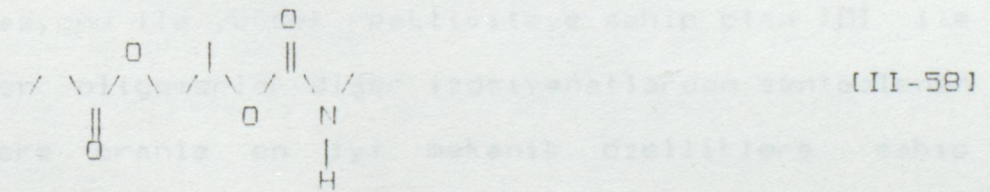
diizosiyanat/hidroksietil akrilat (TMHMDI/HEA) bazlı akrillenmiş poliüretanların mekanik özelliklerinin ortamın nemine bağlı olarak değişiklik gösterdiklerini ve hazırladıkları bazı formülasyonlarda nemin, gerilme-şekil değiştirme deneylerinde, çekme mukavemetini %95 oranında azaltabileceğini saptamışlardır [44]. Sentezlenen bu oligomerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının, yüksek oranda nem içeren ortamlarda, az nemli ortamlara oranla çok daha düşük olduğunu ve fiziksel özelliklerindeki bu azalmaların, su moleküllerinin polimer zincirleri arasında H bağı oluşturarak polimer zincirleri arasındaki ilgiyi azalttıkları şeklinde açıklamışlardır.



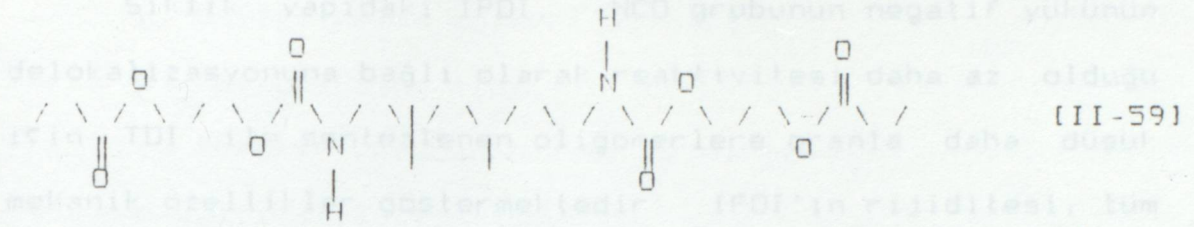
IPDI / HPA



HPABI



HPAPI



TMHMDI / HEA

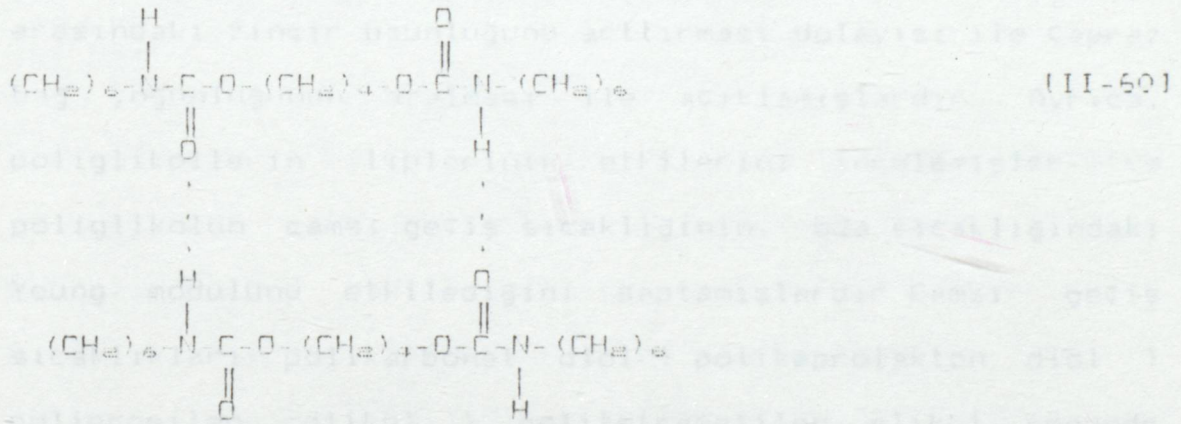
Pandya ve Çalışma arkadaşları; toluen diizosiyanat, difenilmetan diizosiyanat, 1,6- hekzametilen diizosiyanat, izoforon diizosiyanat gibi aromatik, siklik ve alifatik tip izosiyanatlar kullanarak sentezledikleri akrillenmiş poliüretan oligomerlerin mekanik, dinamik, elektriksel ve ısıt özelliklerinin izosiyanat yapısına bağlı olarak değişimlerini incelemişlerdir [45].

Bu çalışmada; MDI ve Oxyester T 1136 dan çıkılarak sentezlenen akrillenmiş poliüretanlar, kullanılan izosiyanatın fonksiyonallitesinin yüksek olması ile çapraz bağlanmanın yüksek olacağı için sert filmler elde edilmekte ve buna bağlı olarak da filmlerin çekme uzaması azalmakta olduğu bildirilmektedir.

Izosiyanat grubu fenil halkasına direkt bağlı olduğu için filmlerin rigid özelliklerinin artmasına neden olan, ayrıca aromatik yapısı ile -NCO grubundaki negatif yükün delokalizasyonu ile yüksek reaktiviteye sahip olan TDI ile sentezlenen oligomerler diğer izosiyanatlardan sentezlenen oligomere oranla en iyi mekanik özelliklere sahip olduklarını göstermişlerdir.

Siklik yapıdaki IPDI, -NCO grubunun negatif yükünün delokalizasyonuna bağlı olarak reaktivitesi daha az olduğu için TDI ile sentezlenen oligomerlere oranla daha düşük mekanik özellikler göstermektedir. IPDI'nin rijiditesi, tüm siklik karbon atomları sp^3 hibritleşmesi oldukları için azdır. Sikloheksan halkasındaki substituentler simetriyi azaltarak filmlerin çekme kopma mukavemeti değerlerini düşürürler.

IPDI ve TDI ile sentezlenen poliüretanlara oranla, HDI ile sentezlenen oligomerler daha yüksek modulus özellikleri gösterirler. Yüksek moduli değerleri, iki polimerik zincir arasındaki hidrojen bağı varlığından kaynaklanmaktadır [45].



Cooper ve çalışma arkadaşları, keton tipi fotobaşlatıcılar kullanarak UV ışınları ile polimerize ettikleri akrillenmiş poliüretanların, fiziksel özelliklerinin;

- a- Poliglikolün molekül ağırlığı,
 - b- Poliglikolün tipi,
 - c- Reaktif çözücünün tipi ve miktarı,
 - d- Diizosiyanatın türü
- gibi dört temel faktöre bağlı olduğunu göstermişlerdir (21,22).

Poliglikolün molekül ağırlığının artması, poliglikolün daha düşük camsı geçiş sıcaklığına kaymasına, aynı zamanda akrillenmiş üretan fazının miktarca azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, elde edilen filmlerde, oda sıcaklığındaki Young modülleri ve dayanıklılıkları düşük olmaktadır. Oda sıcaklığında kopmadaki uzamanın artışı, artan molekül ağırlığının, çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincir uzunluğunu arttırması dolayısı ile çapraz bağ yoğunluğunun azalması ile açıklamışlardır. Ayrıca, poliglikollerin tiplerinin etkilerini incelemişler ve poliglikolün camsı geçiş sıcaklığının, oda sıcaklığındaki Young modülünü etkilediğini saptamışlardır. Camsı geçiş sıcaklıkları polikarbonat diol > polikaprolakton diol > polipropilen glikol > politetrametilen glikol yönünde azalan poliglikollerden hazırlanan akrillenmiş poliüretanlardan, polikarbonat diol ile hazırlanan filmlerde Young modülü daha yüksek bulunmuştur.

Cooper ve araştırma grubu, değişik tip ve oranlarda reaktif çözücüler kullanmışlar, çözücü oranının artmasının, ikinci yüksek camsı geçiş sıcaklığının oluşmasına, Young

modülü ve dayanıklılığının artmasına neden olduğunu göstermişlerdir. Di-, tri-, tetraetilen glikol diakrilatlar ve N-vinil pirolidon ile yaptıkları çalışmalarda, çözücülerin hazırlanan film örneklerinin fiziksel özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Bu etkileri, kullanılan reaktif çözücülerin homopolimerlerinin camı geçiş sıcaklıklarındaki farklılıklar ve bunların üretilen akrilat fazı ile olan uyuşabilirlikleri ile açıklamışlardır.

Cooper ve çalışma arkadaşları, toluen diizosiyanat, izoforon diizosiyanat ve izosiyanatoetil metakrilat ile aynı tip ve molekül ağırlığında poligliserol kullanılarak akrillenmiş poliüretanlar sentezlemişlerdir. Elde edilen filmlerde Young modülünün, kopmadaki gerilme ve uzamaların TDI > IPDI > IEM yönünde azaldıklarını gözlemişlerdir [21,22].

Joseph ve Wilkes, polikaprolakton poliol, izoforon diizosiyanat ve hidroksietil akrilat dan çıkarak sentezledikleri akrillenmiş poliüretan oligomerden elde ettikleri serbest filmlerin erime sıcaklıklarını (T_m) ve erime ısılarını (ΔH_f) Differential Scanning Kalorimetre (DSC) ile verilen radyasyon dozunun fonksiyonu olarak tesbit etmişlerdir [46]. Düşük elektron demeti dozlarında (0.5 Mrad ve 4 Mrad) T_m ve ΔH_f parametrelerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş, buna karşın yüksek radyasyonda (8 Mrad ve 12 Mrad) T_m ve H_f değerleri azalmıştır. T_m ve ΔH_f değerlerindeki bu düşüş, kristal yapısındaki bozukluğa neden olan, elektron demeti dozu ile çapraz bağ

III- KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, ALETLER VE DENEYSEL YÖNTEMLER

III.1- KİMYASAL MADDELER

Toluen diizosiyanat (TDI)

Merck A.G (Almanya) ürünü olup, %20 2,6 izomer, %80 2,4 izomer içeren toluen diizosiyanatın saflığı deneysel yöntemlerle %99.45 olarak bulundu. Kuru hava atmosferinde ve 4 °C da buzdolabında saklandı ve saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

İzobütil benzoin eter

Vicore 10 ticari adı ile %90 saflıkta pazarlanmakta olan fotobaşlatıcı, Stauffer Chemicals (ABD) ürünü olup, oda sıcaklığında karanlıkta tutuldu ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Bu maddenin UV spektrofotometresi ile saptanan ışık absorpsiyon eğrisi Şekil 9'da verilmiştir [10]

Dibütil kalay dilaurat (T-12)

Merck A.G (Almanya) ürünü olan madde, saflaştırma işlemi uygulanmadan, poliüretan sentezinde katalizör olarak kullanıldı.

Poli(etilen glikol 400 (PEG 400)

Riedel de Haen A.G (Almanya) ürünü olup, 10 mmHg vakum altında 30°C da 8 saat süre ile kurutulduktan sonra kullanıldı. Analitik metod ile hidroksil içeriği %8.3, ortalama molekül ağırlığı 408 olarak bulundu.

Arco 1133

Tek hidroksil grubu ile sonlanmış polieter diol olup Arco firmasından sağlandı. Kullanılmadan önce 12 saat 10 mm Hg vakum altında, 40 °C da kurutulan poliolün hidroksil içeriği analitik metodlar ile %1.5 , hidroksil sayısı 48.1 olarak bulundu. Aynı metod ile ortalama molekül ağırlığı 1166.3 olarak hesaplandı.

Hidroksietil metakrilat (HEMA)

Polyscience Inc. (ABD) ürünü olan maddenin hidroksil içeriği, analitik metodlar ile %13.07 ve ortalama molekül ağırlığı 130.2 olarak saptandı. Moleküler kurutucu ile kurutulan madde, saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

N-vinil-2-pirolidon (NVP)

GAF Corporation (ABD) ürünü olup, V-Pyrol /RC ticari adı ile pazarlanmaktadır. Saflığı %99.5'un üstünde olan bu monomer, buzdolabında saklandı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Diethilen glikol diakrilat (DEGDA)

Polyscience Inc. (ABD) firmasından sağlandı. % 99'un üstünde bir saflıkta olan monomer 4°C nin altında buzdolabın-

da tutuldu ve saflaştırılmadan kullanıldı

Tiyodietilen glikol diakrilat (TDGDA)

Alcolac International, Inc. (ABD) ürünü olup AL-CO-CURE TDGDA ticari adı ile, %97 nin üzerinde bir saflıkta pazarlanmaktadır. Buzdolabında saklanan monomer saflaştırılmadan kullanıldı.

Hidrokinon (HQ)

Merck A.G (Almanya) ürünü olan madde % 98 saflıkta olup, sentezlenen TDI/ARCOL-1133/HEMA oligomerinde inhibitör olarak kullanıldı.

2,6-Di-tert-bütil-4-metil fenol

Merck A.G (Almanya) ürünü olan madde % 99 saflıkta olup, sentezlenen TDI/PEG-400/HEMA oligomerinde inhibitör olarak kullanıldı.

III.2- ALETLER

1- Infrared Spektrofotometresi

Perkin Elmer, Model 983 grating

2- UV Lambası

Kuvarz camdan, yüksek basınçlı cıva arı tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının spektral dağılımına yakın ışık verebilen Osram ultra-vitalux lamba kullanıldı (Şekil 10) [10].

3- Tensilon

Çelme mukavemeti deneylerinde Toyo Measuring Instruments Co. Ltd. yapımı model UTM-11 masa tipi ve Instron Model TT1115 yer tipi tensilon cihazları kullanıldı (Şekil 11)

4- Film kalıbı (Film Mold)

Serbest filmler elde etmek amacı ile kullanıldı. 155x1000x9.5 mm boyutlarındaki çelik parça önce taşlanarak çok düzgün bir yüzey elde edildi. Daha sonra yüzeye, freze tezgahı ile 107x62x0.25 mm boyutlarında havuz şeklinde çukur açıldı ve parçanın tamamı teflon ile kaplandı. Kalıbın mekanik kısmı TÜBİTAK merkez atelyesinde, teflon kaplaması Polikim A.Ş. tarafından yapıldı (Şekil 12)

5- Freze tezgahı (Milling Machine)

Model 10/79 Tensilkut Engineering yapımı freze kullanıldı. Bu cihazın dikey olarak dönen dört yivli bıçağı, hızı 20 000 devir/dak. olan motor ile hareket ettirilmekte, metal veya metal olmayan malzemeleri 1 000 kesme/sn. den daha yüksek hızla traşlayabilmektedir.

6- Kesici (Tensilsaw)

Model 60/62 Tensilkut Engineering yapımı kesici tezgah kullanıldı. Elmas kaplı dairesel kesici 0 81x38.1 mm boyutlarında olup, yatay eksen üzerinde hızı 20 000 devir/dak. olan motor ile döndürülmektedir.

metodu 7- Nem Odası (Humidity Chamber)

leri yapıldı [52]

Hazırlanan polimerik filmlerin şartlandırılması için kullanılan Brabender, Batı Almanya yapımı, 5. Tip KSE 125/RN ve 2468 No'lu nem odası, 0-100°C arasında %0-100 değerinde istenilen nem oranını sağlamaktadır.

III.3- DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmanın ilk aşamasında, toluen diizosiyanat ve çeşitli tipteki poliollerden çulularak akrillenmiş poliüretanlar sentezlendi. Bu sentez ürünleri, analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, hazırlanan akrillenmiş poliüretanlara çeşitli reaktif çözücülerin ve fotobaşlatıcı olarak izobütil benzoin eterin ilave edilmesi ile UV ışınlarına duyarlı örnekler hazırlandı.

UV ışınlarına duyarlı örnekler teflon kalıplara dökülüp, UV ışınları ile sertleştirilerek serbest filmler hazırlandı. Bu örneklerden bazılarının, UV ışınlaması ile polimerizasyonu sırasında $C=C$ bağlarının zamana bağlı olarak azalması IR- spektrofotometresinde ölçüldü.

75 saniyelik UV ışınlaması sonucu elde edilen polimerik filmler %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda 48 saat şartlandırıldı. Serbest filmlerin mekanik özellikleri, tensilonda yapılan çekme deneyleri ile belirlendi [27,48-50]. Hazırlanan filmlerde ayrıca, Soxhlet ekstraksiyon

metodu ile jel yüzdesi tayinleri ve su absorpsiyonu deneyleri yapıldı [62].

III.3.1- Akrillenmiş Poliüretanların Sentezi

Bu çalışmada, toluen diizosiyanat (TDI) ile polieter diol (ARCOL 1133, PEG 400) ve hidroksietil metakrilat (HEMA) dan çıkılarak iki çeşit akrillenmiş poliüretanlar hazırlandı, spektrofotometrik ve analitik yöntemler ile karakterize edildi. Akrillenmiş poliüretanların sentezinde literatürdeki metodlar modifiye edilerek kullanıldı [51-56].

Akrillenmiş poliüretanların sentezinde Şekil 13 'de görülen sistemden yararlanıldı. Vakum altında tamamen kurutulmuş ARCOL 1133 ve PEG 400 poliollere, stokiyometrik miktardan biraz az TDI, kuru azot atmosferinde iki saat içinde ilave edildi. Reaksiyonun bu aşamasında, termal polimerizasyonu önlemek amacı ile reaksiyon sıcaklığı 25 ± 2 °C de tutuldu. TDI ilavesi bittikten sonra, reaksiyonun tamamlanması için ortama ağırlıkça yaklaşık %0.08 oranında dibütil kalay dilaurat (T-12) ilave edildi, karıştırmaya 5 saat devam edildi. Değişik zamanlarda reaksiyon ortamından alınan örneklerde, TDI in 4 konumundaki diğerine göre daha reaktif olan NCO grubunun reaksiyonu, IR-spektroskopisi ve analitik yöntemler ile izlendi.

Reaksiyonun ilk aşaması tamamlandıktan sonra, stokiyometrik oranı saptanan hidroksietil metakrilat (HEMA) ortama ilave edilirken, reaksiyon sıcaklığı 35 ± 2 °C 'a çıkarıldı. TDI in 2 konumundaki NCO grubunun, HEMA ile olan

reaksiyonu, sentezin ill. aşamasında belirtilen metodlar ile izlendi.

Poli-etilen glifol 400' den çıkılarak sentezlenen oligomerin viskozitesi çok yüksek olduğu için, bu aşamada ağırlıkça ortalama %15 oranında N-vinil pirolidon eklendi.

Reaksiyonun tamamlandığı yukarıdaki metodlarla gözlemlendikten sonra, ürünün kararlı kılınması için çok az miktarda inhibitör (HO, DTBMP) radikal polimerizasyonu önleyici olarak reaksiyon ortamına ilave edildi.

Elde edilen renksiz, viskoz ürün koyu renkli şişelerde, buzdolabında saklandı.

III.3.2- ÖRNEKLERİN FİZİKOKİMYASAL METODLAR İLE KARAKTERİZASYONU

III.3.2.1- İzosiyanat İçeriğinin Belirlenmesi

İzosiyanat içeren örnekler belirli miktarlarda tartılarak, kuru azot atmosferi altındaki şilifli erlenlere konuldu. Bu örneklerle, moleküler kurutucu (molecular sieve) ile kurutulmuş 0.2 N n-dibütil aminin toluendeki çözeltisi ilave edildi ve 15 dakika bekletildi. Aminin fazlası, ayarlı 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı [57,63].

$$\% \text{ NCO} = \frac{0.042 (B-A) N}{W} \quad \text{[III-1]}$$

Bu bağıntıda;

A= ml olarak örnek için harcanan 0.1 N HCl çözeltisini,

B= ml olarak şahit için harcanan 0.1 N HCl çözeltisini,

N= HCl çözeltisinin normalitesini,

W= gram olarak alınan örnek miktarını gösterir.

III.3.2.2- Hidroksil içeriğinin Belirlenmesi

250 ml lik kuru ve temiz şilifli erlene 0.1 mg duyarlılıkla tartılmış 0.5-2.5 gr arasında, hidroksil değeri saptanacak poliöl örnekleri alındı. Bu örneklerle, asetik anhidrid ve piridinden oluşan asetilasyon reaktifi eklendi. Şilifleri güvenilir şekilde kapatılarak, $98 \pm 2^\circ\text{C}$ daki su banyosunda iki saat tutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, belirtgeç olarak fenol ftaleinin piridindeki %1 lik çözeltisi kullanılarak ayarlı 0.5 N ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edildi. Aşağıda verilen bağıntılardan, poliölün hidroksil içeriği, hidroksil sayısı ve ortalama molekül ağırlığı hesaplandı [58]

$$\% \text{ Hidroksil içeriği} = \frac{(B-A) N 1.701}{W} \quad \text{[III-2]}$$

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{(B-A) N 56.1}{W} \quad \text{[III-3]}$$

(mg KOH/g örnek)

$$\text{Ortalama Moleköl Ağırlığı} = \frac{W \cdot C \cdot 1000}{(B-A) \cdot N} \quad [III.4]$$

Yukarıdaki bağıntılarda,

A= ml olarak örnek için harcanan 0.5 N NaOH çözeltisini,

B= ml olarak şahit için harcanan 0.5 N NaOH çözeltisini,

C= -OH gruplarının molekül sayısını,

N= NaOH çözeltisinin normalitesini,

W= gr olarak alınan örnek miktarını gösterir.

Başlangıç maddelerinin yukarıdaki metodlar ile bulunan saflıkları Tablo-II'de verilmiştir.

III.3.2.3- IR- Spektroskopisi

Akrillenmiş poliüretan sentezlerinde reaksiyonun tamamlanması, -NCO grubunun 2270 cm^{-1} 'de verdiği gerilme titreşim pikinin zamanla azalarak kaybolması ile izlendi [21,22,37]

III.3.3- UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN FİMLERİN

HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bölüm - III 3.1- de anlatılan metod ile hazırlanmış poliüretanlara, tiyodietilen glikol diakrilat (TDGDA), dietilen glikol diakrilat (DEGDA) monomerleri ve fotobaşlatıcı izobütil benzoin eter (BE) Tablo 12-13 de verilen oranlarda ilave edildi.

Tablodan görüleceği gibi, sentezlenen akrillenmiş poliüretan türleri sistematik bir biçimde numaralanıp kodlandı ve toplam olarak 16 grup film örnekleri hazırlandı. Örneklerde poliüretan oranı %63-98 arasında tutuldu. Fotobaşlatıcı oranı %2 olarak sabittir. Poliüretanlara katılan vinil ve diakrilat türü monomerlerin oranı ise %7.5-30 arasında değişmektedir.

Örnekler bir balon içerisinde hazırlandı, kullanılan maddelerin homojen karışmasını sağlamak amacı ile 2-3 dakika karıştırıldı. Bütün bu işlemler sırasında çevreden gelen ışınların, hazırlanan örneklerde ön polimerizasyona neden olmamaları için balon, alüminyum folye ile sarılarak ışık etkisinden korundu. Örneklerin viskozitelerinin yüksek olması nedeni ile karıştırma işlemi sırasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek amacı ile balon içindeki örneklere, oda sıcaklığında 10 dakika 10 mmHg vakum uygulandı.

III.3.3.1- Serbest Filmlerin Hazırlanması

Yukarıda hazırlanması anlatılan örnekten yaklaşık 2-2.5 gr alınarak Şekil 12 de gösterilen Teflon kaplanmış kalıplara döküldü. Elde edilecek filmin cama yapışmasını önlemek amacı ile 0.1 mm kalınlığındaki saydam Teflon film, kalıbı örtecek şekilde kalıp üstüne yayıldı. En üste 100x155x2 mm boyutlarında cam plaka yerleştirildi, vida ile sıkılarak örneğin kalıp içinde homojen yayılması sağlandı. Kalıbın tamamı alüminyum folye ile sarılarak çevreden gelen ışık etkisinden korundu.

Bu çalışmada kullanılan camın, UV ışınlarını geçirgenliği Şekil 14 'de gösterilmiştir [10].

Spektral enerji akısı Şekil 10'da gösterilen UV lambası 3 dakika ısınmaya bırakıldı [10]. Bu süre sonunda, kalıp alüminyum folyeden çıkarıldı, lambadan 15 cm uzaklıkta, 75 sn süre ile UV ışınlarının etkisine bırakıldı. Elde edilen, yaklaşık $107 \times 62 \times 0.025$ mm boyutlarındaki filmler kalıptan çıkarıldı. Önce Tensilsaw aleti ile 13 mm genişliğinde şeritler halinde kesildi, şablona yerleştirildi ve Tensilkut aleti ile kenarları traşlanarak pürüzsüz, aynı genişlikteki mekanik deney örnekleri hazırlandı [48].

Bu deney örneklerinin kalınlıkları üç değişik noktadan mikrometre ile ölçülerek ortalaması alındı. Aynı noktalardaki genişlikleri de ölçülen filmlerin kesit alanları hesaplandı.

III.3.3.2- Serbest Filmlerin Değişik Nemdeki Ortamlarda Şartlandırılması

Tensilkut aleti ile traşlanan ve kesit alanları hesaplanan mekanik deney örnekleri %50, %75, %95 oranlarda nemli ortamlara ayarlanan nem odasında 48 saat süre ile şartlandırıldı.

Bu süre sonunda nem odasından çıkarılan serbest filmler kapalı, naylon torbalarda tutuldu.

III.3.3.3- Tensilon'da Yapılan Çekme Deneyi

Kesit alanları hesaplanan ve şartlandırılan polimerik filmler, Tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu. İki çene arasındaki uzaklık 70 mm, çenelerin birbirinden ayrılma hızları (HS) 50 mm/dak olarak ayarlandı [48]. Çekme deneyine örnek kopana kadar devam edildi. Uygulanan gerilmeye karşı, örneğin gösterdiği uzama kaydediciden izlendi. Her bir grup örnek için beş mekanik deney gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçların ortalamaları alındı. Deneyler oda sıcaklığı ve %50 bağıl nemli ortamda gerçekleştirildi. Elde edilen grafiklerden; çekme mukavemeti ve % uzama değerleri II.49, II.50 bağıntılarına göre hesaplandı ve % uzamaya karşı çekme mukavemetini gösteren grafikler çizildi (Tablo 14-19, Şekil 15-42).

Ayrıca II.51 bağıntısına göre Young modülleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 14-19 da verildi.

III.3.3.4- IR- Spektroskopik Analiz

UV ışınlaması sırasında polimerize olan C=C bağlarının azalışını incelemek amacı ile TDI/ARCOL 1133/HEMA sistemine ait bazı örnekler KBr hücresi üzerine üzerine ince ve homojen bir film oluşturacak şekilde yayıldı. Oksijenin polimerizasyon sırasındaki önleyici etkisini azaltmak için KBr hücresi, içinden azot geçirilen kapalı ve ışık geçirmeyen özel bir kaba kondu. Bu hücreye belirli süreler ile UV ışınlaması uygulandı ve IR Spektrofotometresi ile spektrumları alındı (Şekil 45-47). Ölçümlerde izobütil benzoin eterin fenil grubunun 763 cm^{-1}

de verdiği band iř referans olarak alındı, 810 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{C}$ bandının zamana karşı azalışı "base-line" metodu uygulanarak bulundu [23]. Elde edilen sonuçlardan, zamana bağlı olarak reaksiyona girmemiş $\text{C}=\text{C}$ bağlarının azalım grafikleri çizildi (Sekil 48).

III.3.3.5- Jel Deneyi

Hazırlanan polimerik filmlere Soxhlet cihazında 8 saat süre ile aseton ekstraksiyonu uygulandı çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10 mmHg , 35°C) 24 saat kurutuldu ve bu srenin sonunda tartıldı. Tartım farkı, % jel fraksiyonu olarak hesaplandı [37].

III.3.3.6- Su Absorpsiyonu Deneyi

Etüvde kurutulan serbest filmler, $25\pm 2^\circ\text{C}$ daki su banyosunda 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda filmlerin su tutma kapasiteleri, tartım farklarından hesaplandı (Tablo 20-21) [62].

Reaksiyonun ilinci aşamasında, reaksiyon ortamına 10 gr 10 4903 mol Hidroksietil metakrilat ilave edilerek çizilmiş $37\pm 2^\circ\text{C}$ a iktili. Bu süre sonunda reaksiyonu IR Spektroskopisi ve analitik metotlar ile izlendi (Sekil 43).

Elde edilen akrillenmiş polimerden diğercin karşılı llnmesi için 200 ppm 2,6-Di-terti-butil-4-etil Fenol

IV- DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

IV.1- POLİETER PREPOLİMERİ İLE AKRİLLENMİŞ POLİÜRETAN SENTEZLERİ

IV.1.1- Toluen diizosiyanat, Polietilen glikol 400 ve Hidroksietil metakrilatdan çıkılarak Akrillenmiş Poliüretan Sentezi (TDI/PEG 400/HEMA)

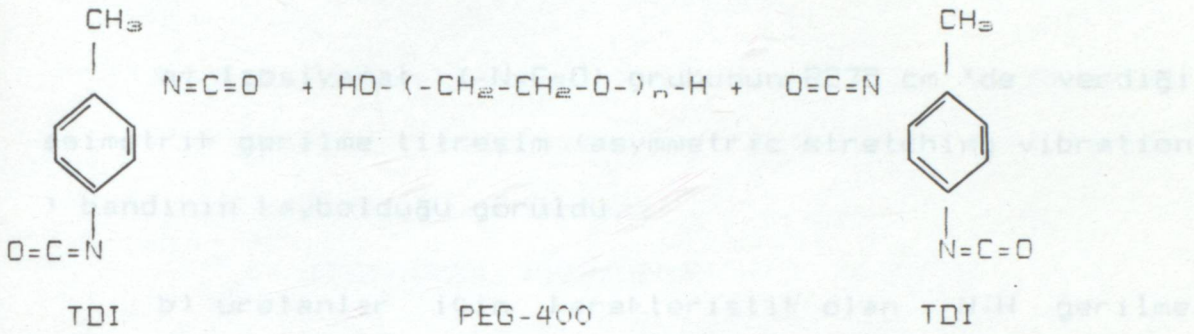
Sentez reaksiyonu, Bölüm III.3.1. de anlatılan metoda göre, Şekil 13 'de görülen sistem ile gerçekleştirildi. 85.85 gr (0.4902 mol) Toluen diizosiyanat (TDI), 100 gr (0.2451 mol) Polietilen glikol 400 (PEG-400) ile 25±2°C da reaksiyona sokuldu. TDI ilavesi tamamlandıktan sonra ortama ağırlıkça % 0.08 oranında Dibütil kalay dilaüret (T-12) ilave edildi. Reaksiyonun sonunda PEG-400 ün her iki ucundaki -OH gruplarının, TDI in -NCO grupları ile reaksiyona girdiği IR Spektroskopisi ve analitik metodlar ile kanıtlandı.

Reaksiyonun ikinci aşamasında, reaksiyon ortamına 65.03 gr (0.4902 mol) Hidroksietil metakrilat ilave edilerek sıcaklık 35±2°C a çıkartıldı. Oluşan sentez reaksiyonu IR Spektroskopisi ve analitik metodlar ile izlendi (Şekil 43).

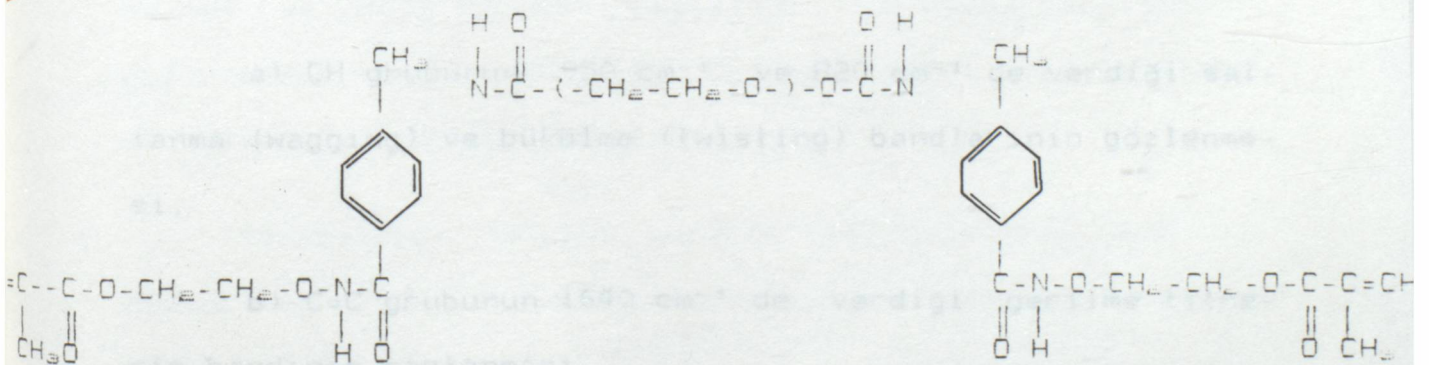
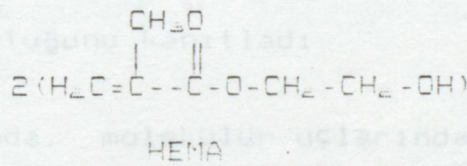
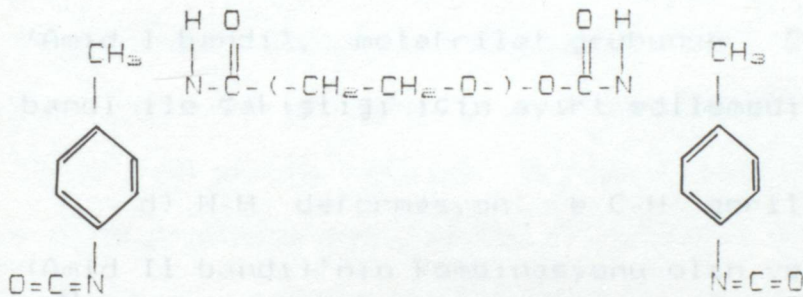
Elde edilen akrillenmiş poliüretan oligomerin kararlı kılınması için 200 ppm 2,6- Di-tert-butil-4-metil fenol

radikal polimerizasyonu önleyici olarak ilave edildi.

Reaksiyonun ilerleyişi aşağıdaki gibidir:



(IV-1)



TDI/PEG 400/HEMA

Sentezlenen oligomerin viskozitesi yüksek olduğu için, reaksiyon karışımına ağırlıkça % 15 oranında N-vinil pirolidon (NVP) ilave edildi.

Ürünün IR spektrumu incelendiğinde;

a) İzosiyanat ($-N=C=O$) grubunun 2275 cm^{-1} 'de verdiği asimetrik gerilme titreşim (asymmetric stretching vibration) bandının kaybolduğu görüldü,

b) Üretanlar için karakteristik olan N-H gerilme titreşim bandının 3320 cm^{-1} 'de oluştuğu gözlemlendi,

c) 1730 cm^{-1} 'deki karbonil ($C=O$) gerilme titreşim bandı (Amid I bandı), metakrilat grubunun $C=O$ gerilme titreşim bandı ile çakıştığı için ayırt edilemedi,

d) N-H deformasyon ve C-N gerilme titreşim bandı (Amid II bandı)'nın kombinasyonu olan ve 1535 cm^{-1} 'de oluşan C-N- grubu bandı, izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtladı.

Aynı spektrumda, molekülün uçlarındaki α - β doymamış ester ($C=C-C=O$) metakrilat gruplarının varlığı aşağıdaki belirtilen karakteristik bandlar ile saptandı.

a) CH grubunun 950 cm^{-1} ve 820 cm^{-1} de verdiği sallanma (wagging) ve bükülme (twisting) bandlarının gözlenmesi,

b) $C=C$ grubunun 1640 cm^{-1} de verdiği gerilme titreşim bandının saptanması,

c) Daha az karakteristik olan CH_2 ve CH gruplarının $3090-3000 \text{ cm}^{-1}$ arasında verdikleri gerilme titreşim bandlarının görülmesi metakrilat gruplarının varlığını açıkça indeler.

CH_2



$\text{N}=\text{C}=\text{O}$

TDI

ARCOL 1133

IV.1.2- Toluen diizosiyanat, Arcol 1133 Ve Hidroksi Etil Metakrilattan Çıkılarak Akrillenmiş Poliüretan Sentezi (TDI/ARCOL 1133/HEMA)

Bu akrillenmiş poliüretan da Bölüm III 3.1 de verilen metoda göre sentezlendi. Bu amaçla; 29.99 gr (0.1713 mol) Toluen diizosiyanat (TDI), 200 gr (0.1713 mol) düz zincirli polieter prepolimeri olan Arcol 1133 ile $30 \pm 2^\circ\text{C}$ da reaksiyona sokuldu. Ortama katalizör olarak ağırlıkça % 0.08 oranında Dibütil kalay dilaurat (T-12) ilave edildi. Reaksiyonun sonunda Arcol-1133 ün -OH grubunun, TDI ın -NCO grubu ile reaksiyona girdiği IR Spektroskopisi ve analitik metodlar ile izlendi.

Reaksiyonun ikinci aşamasında, reaksiyon ortamına 22.72 gr (0.1713 mol) Hidroksietil metakrilat (HEMA) ilave edildi ve $40 \pm 2^\circ\text{C}$ da çalışıldı. Oluşan akrillenmiş poliüretan reaksiyonu IR Spektroskopisi ve analitik metodlar ile izlendi (Şekil 44).

Sentezlenen ürünün kararlı kılınması için 200 ppm Hidrokinon (HQ) radikal polimerizasyonu önleyici olarak ortama ilave edildi.

IV.2- POLİMERİK FİLMLERİN HAZIRLANMASI

Sentez ve karakterizasyon metodları Bölüm IV.1 de belirtilen akrillenmiş poliüretanlar ile reaktif çözücüler olarak nitelendirilen Tiyodietilen glikol diakrilat (TDGDA), Dietilen glikol diakrilat (DEGDA) monomerlerinin değişik oranlardaki karışımları hazırlandı. Bu karışımlara fotobaşlatıcı olarak ağırlıkça % 2 oranında izobütil benzoin eter eklendi. Elde edilen UV ışınlarına duyarlı örnekler polimerik filmlerin yapımında kullanıldı. Bu örneklerin içeriğini gösteren değerler Tablo 12-13 de verilmiştir.

Bu tabloda, örnekler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır. Polimerik filmlerdeki bileşenler beş bölümde toplanmaktadır. I/II/III/IV/V

Burada;

I= Sentezde kullanılan izosiyanatın adını,

II= Sentezde kullanılan poliolün adını ve molekül ağırlığını

III= Sentezde kullanılan metakrilat monomerinin adını,

IV= Oligomere ilave edilen reaktif çözücünün adını ve karışımdaki oranını,

V= Kullanılan fotobaşlatıcısının adını ve karışımdaki oranını gösterir.

TDI/PEG 400/HEMA sentezinde iki çeşit reaktif çözücü aynı anda karışımda bulunduğu için bu filmlerin kodlanması altı bölümde gerçekleştirilmiştir. Bu oligomerden hazırlanan

hazırlanan filmlerde IV ve V bölümler reaktif çözücü adlarını ve karışımdaki oranlarını, VI bölüm ise fotobaşlatıcı adı ve oranını göstermektedir. Örneğin, TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE kodu; toluen diizosiyanat, Polietilen glkol 400 ve hidroksietil metakrilattan sentezlenen akrillenmiş poliüretanın ağırlıkça %15 N-vinil pirolidon, %10 dietilen glkol diakrilat ve %2 oranında izobütil benzoin eter içeren bir örneğini belirtir. Bu örnek, UV ışınlarına duyarlı karışım, veya bu karışımın UV ışınları ile sertleştirilmesinden elde edilen polimerik filmin materyalidir.

Bu amaçla, çeşitli bileşimlerde 16 tane polimerik film örneği hazırlandı. UV ışınları ile sertleştirilerek hazırlanan bu örneklerde, kullanılan reaktif çözücü türü ve konsantrasyonunun, ortamın bağıl neminin filmin fiziksel özelliklerine olan etkileri sistematik olarak incelendi.

Bu çalışmada, film hazırlama metodunda geçerli olan, hazırlanan UV ışınlarına duyarlı TDI/ARCOL 1133/HEMA oligomeri ve buna %15 oranında TDGDA ve DEGDA reaktif çözücüleri ilave edildiğinde, karışımlarının ışınlama süresine bağlı olarak polimerizasyonlarının ilerleyişi IR spektroskopisi metodu ile izlendi (Şekil 45-47).

TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE için alınan IR spektrumu Şekil 46 'da görülmektedir. Burada, Şekil 46-a, karışımın UV ışınlarına maruz bırakılmadan önceki spektrumudur. Bu spektrum incelendiğinde, akrilik grubundan

gelen (CH) son gruplarının 290 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} de verdiği sellenme ve bölülme bandları ile $(\text{C}=\text{C})$ grubunun 1640 cm^{-1} de verdiği gerilme titreşim bandlarının bulunduğu görülmektedir. Şekil 46 b,c,d,e,f de karışımın UV ışınlarına tutulması ve polimerleşme nedeni ile yukarıda belirtilen bandlardaki küçülme gösterilmiştir. Bandların ışınlama süresi ile azaldığı görülmektedir. Reaksiyon süresince doymamış grupların % miktarları zamanın fonksiyonu olarak Şekil 48 'de verilmiştir.

TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE ve TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE karışımlarının da IR Spektrumları benzer şekilde alınmış ve hesaplanan değerler Şekil 48 'de gösterilmiştir.

Sentezlenen her iki akrillenmiş poliüretan oligomerlerinden hazırlanan polimerik filmlerde Soxhlet ekstraksiyonu metodu ile jel tayinleri yapıldı. Polimerik filmlerde jel içeriğinin %95 - %98 arasında olduğu saptandı.

Ayrıca, sözkonusu her iki oligomerden hazırlanan serbest filmlerin su absorplama özellikleri, yapılan su absorpsiyonu deneyleri ile bulundu (Tablo 20-21).

IV.3- POLİMERİK FİMLERİN MEKANİK DENEY METODLARI İLE İNCELENMESİ

Bölüm III 3 3 1 de açıklanan metodla hazırlanan

polimerik filmler %50, %75, %95 bağıl nemdeki ortamlarda şartlandırıldı. Bu filmlerin mekanik özellikleri, tensilonda yapılan çekme deneyleri ile belirlendi. Tensilondan elde edilen grafiklerden, çekme kopma mukavemeti ve % uzama değerleri II.49, II.50, Young modülü ise II.51 bağıntıları kullanılarak hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 14-19 'da verilmiştir.

Polimerik filmlerin her üç bağıl nem ortamında, % uzamaya karşı çekme kopma mukavemetini gösteren grafikler bu çalışmada incelenen 16 örnek için çizildi. TDI/PEG 400/HEMA Sistemi için reaktif çözücü oranı sabit tutularak %50, %75 ve %95 bağıl nemli ortamlarda % uzamaya karşı çekme kopma mukavemeti değerlerinin değişimi Şekil 15-21de, bağıl nem oranları sabit tutulduğunda reaktif çözücü oranlarının değişimi ile % uzama ve çekme kopma mukavemeti değerlerinin değişimi ise Şekil 22-27 'de verilmiştir.

Benzer şekilde, TDI/ARCOL 1133/HEMA Sistemi için reaktif çözücü oranı sabit tutularak %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda % uzamaya karşı çekme kopma mukavemeti değerlerinin değişimi Şekil 28-36 'da, bağıl nem oranları sabit tutulduğunda reaktif çözücü oranlarının değişimi ile % uzama ve çekme kopma mukavemeti değerlerinin değişimi ise Şekil 37-42 'de verilmiştir.

V- ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA

V.1- DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada; TDI ile PEG 400 ve ARCOL 1133 polieter türü prepolimerler ve HEMA kullanılarak akrillenmiş poliüretanlar sentezlendi. Aşamalı bir biçimde ilerletilen bu reaksiyonlarda erken polimerizasyonun önlenmesi için sıcaklığın denetlenmesi gerekmektedir. T-12 katalizörünün, reaksiyonun ilk aşamasından bir süre sonra ilave edilmesi uygun sonuçlar vermektedir. Katalizörün, başlangıçta ortama ilave edilmesi halinde reaksiyonun hızlı yürüdüğü, reaksiyon sıcaklığının ani olarak artması nedeni ile reaksiyonun denetimden çıktığı gözlenmiştir. Bu önlemin, allofonat reaksiyonlarını engellediğini söyleyebiliriz. Reaksiyon ürünü olarak viskoz ve renksiz oligomerler elde edildi. Reaksiyon karışımlarının, sentez tamamlandıktan sonra alınan IR spektrumları (Şekil-43,44), reaksiyonların tamamlandığını açıkça kanıtlamaktadır.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında, çeşitli başlangıç maddeleri ile sentezlenen akrillenmiş poliüretanlara, reaktif çözücü olarak akrilat türü monomerler ve fotobaşlatıcı olarak izobütil benzoin eter ilave edildi. Elde edilen karışımların viskozitelerinin akrillenmiş poliüretanlara göre oldukça düşük olduğu ve bu nedenle şerbest film hazırlanmasına elverişli bir akıcılıkta bulunduğu saptandı. Monomerik çözücülerin, hazırlanacak

filmlerin mekanik ve diğer özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi için, bunların miktarları sistematik bir biçimde değiştirildi.

Bölüm -III 'de bileşenleri verilen ve Bölüm -IV 'de hazırlama metodları ayrıntılı olarak açıklanarak Tablo 12-13 'de toplu olarak gösterilen UV ışınlarına duyarlı 16 polimerik örneğin filmleri hazırlandı. Bu amaçla örnekler, serbest film elde etmek için teflon kaplanmış kalıplara döküldü ve 75 saniye süre ile UV ışınlarına maruz bırakıldı. Bu metodla sertleştirilen filmlerin karakterizasyonu yapıldı.

Elde edilen filmlerin üç farklı bağıl nem ortamındaki mekanik özellikleri, yük altında şekil değiştirme deneylerinden elde edilen gerilme- % uzama grafiklerinden faydalanılarak saptandı.

Elde edilen sonuçlara göre;

1-) TDI/PEG 400/HEMA dan oluşan akrillenmiş poliüretan oligomere değişik oranlarda TDGDA reaktif çözücüsü ilave edilerek hazırlanan polimerik filmler, %50 bağıl nemli ortamda şartlandırıldıktan sonra gerçekleştirilen mekanik deneyler sonucu, TDGDA konsantrasyonu arttıkça polimerik filmlerin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, buna karşın % uzama değerleri azalmaktadır (Tablo-14, Şekil-22).

2-) TDI/PEG 400/HEMA türü oligomere çeşitli oranlarda

DEGDA reaktif çözücüsü ilave edilerek hazırlanan polimerik filmlerin %50 bağıl nemli ortamda şartlandırılmasından sonra gerçekleştirilen mekanik deney sonuçlarından, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti, Young Modülü ve % uzama değerleri artmaktadır (Tablo-14, Şekil-25)

3-) Çeşitli oranlarda TDGDA reaktif çözücüsü içeren TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerin %75 bağıl nemli ortamda şartlandırılmasından sonra gerçekleştirilen mekanik deney sonuçlarından, TDGDA konsantrasyonu arttıkça polimerik filmlerin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, % uzama değerleri azalmaktadır (Tablo-15, Şekil-23).

4-) Çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi polimerik filmlerin %75 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu gerçekleştirilen mekanik deney sonuçlarından, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti, Young Modülü ve % uzama değerleri artmaktadır (Tablo-15, Şekil-26).

5-) Çeşitli oranlarda TDGDA içeren TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerin %95 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerden elde edilen sonuçlara göre, TDGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, buna karşın % uzama değerleri azalmaktadır (Tablo-16, Şekil-24).

6-) Çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/PEG

400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerin %95 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu gerçekleştirilen mekanik deneylerinden, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti, Young Modülü ve % uzama değerleri artmaktadır (Tablo-16, Şekil-27).

7-) TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerinden elde edilen sonuçlardan, ortamın bağıl nem oranı arttıkça filmlerin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri azalmakta, buna karşın % uzama değerleri artmaktadır (Tablo 14-16, Şekil 15)

8-) TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılmasından sonra gerçekleştirilen mekanik deney sonuçlarından, ortamın bağıl nem oranı arttıkça filmin % uzama değerleri artmakta, çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri azalmaktadır (Tablo 14-16, Şekil 16)

9-) %15 ve %20 oranlarında TDGDA içeren TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deney sonuçlarından elde edilen bulgular da benzer şekildedir (Tablo 14-16, Şekil 17-18).

10-) TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması ile gerçekleştirilen mekanik deney

sonuçlarından, ortamın bağıl nem oranı arttıkça % uzama değerleri artmakta, buna karşın çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri azalmaktadır (Tablo 14-16, Şekil 19).

11-) %15 ve %20 oranlarında DEGDA içeren TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deney sonuçları da benzer şekildedir (Tablo 14-16, Şekil 20-21).

12-) TDI/ARCOL 1133/HEMA dan oluşan akrillenmiş poliüretan oligomere değişik oranlarda TDGDA ilave edilerek hazırlanan polimerik filmlerin %50 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deney sonuçlarından, TDGDA konsantrasyonu arttıkça, filmin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, buna karşın kopma uzaması değerleri azalmaktadır (Tablo 17, Şekil 37).

13-) Çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deney sonuçları da benzer şekildedir (Tablo 17, Şekil 40).

14-) Çeşitli oranlarda TDGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %75 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucunda gerçekleştirilen mekanik deney sonuçlarından, TDGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta,

% uzama değerleri azalmaktadır (Tablo 18, Şekil 23)

15-) Çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %75 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerden elde edilen sonuçlara göre, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, % uzama değerleri azalmaktadır (Tablo 18, Şekil 26).

16-) Çeşitli oranlarda TDGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %95 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deney sonuçlarından, TDGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, buna karşın % uzama değerleri azalmaktadır (Tablo 19, Şekil 24).

17-) Çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %95 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerden elde edilen sonuçlara göre, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri artmakta, % uzama değerleri azalmaktadır (Tablo 19, Şekil 27).

18-) TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, ortamın bağıl nem oranı arttıkça, filmlerin % uzama, çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü

değerleri azalmaktadır (Tablo 17-19, Şekil 28).

19-) TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deney sonuçlarından, ortamın bağıl nem oranı arttıkça filmlerin kopma uzaması değerleri artmakta, buna karşın çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri azalmaktadır (Tablo 17-19, Şekil 29).

20-) %15, %22.5, %30 oranlarında TDGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, ortamın bağıl nem oranı arttıkça filmlerin % uzama değerleri artmakta, Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerleri azalmaktadır (Tablo 17-19, Şekil 30-32).

21-) çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerin %50, %75, %95 bağıl nemli ortamlarda şartlandırılması sonucu yapılan mekanik deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, ortamın bağıl nem oranı arttıkça filmlerin kopma uzaması, Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerleri azalmaktadır (Tablo 17-19, Şekil 33-36).

22-) çeşitli oranlarda TDGDA ilave edilerek hazırlanan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerde gerçekleştirilen su absorpsiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, TDGDA konsantrasyonu arttıkça

filmlerin su absorplama oranları azalmaktadır (Tablo 20)

sonundaki azalış 542 dir.

23-) Çeşitli oranlarda DEGDA ilave edilerek hazırlanan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE serisi polimerik filmlerde gerçekleştirilen su absorpsiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmlerin su absorplama oranları azalmaktadır (Tablo 20)

24-) Çeşitli oranlarda TDGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerde yapılan su absorpsiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, TDGDA konsantrasyonu arttıkça filmlerin su absorplama oranları azalmaktadır (Tablo 21)

25-) Çeşitli oranlarda DEGDA içeren TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE serisi polimerik filmlerde yapılan su absorpsiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, DEGDA konsantrasyonu arttıkça filmlerin su absorplama oranları azalmaktadır (Tablo 21)

26-) Yukarıdaki bulguların yanı sıra, UV ışınlaması ile oluşan polimerizasyon reaksiyonunda, reaksiyon süresine bağlı olarak C=C bağların azaldığı gözlemlendi.

TDI/ARCOL 1133/HEMA akrillenmiş poliüretan oligomerine %15 oranında TDGDA ve DEGDA reaktif çözücülerinin ilavesi ile hazırlanan UV ışınlarına duyarlı örneklerde bu azalış karşılaştırıldığında, TDGDA içeren örneklerde ilk 5 saniyelik UV ışınlaması sonucu 815 cm^{-1} deki C=C bağı %35 i azalırken, DEGDA içeren örneklerdeki

azalma %2'dir. Reaktif çözücü içermeyen örnekte ise bu süre sonundaki azalım %42'dir.

75 saniyelik UV ışınlaması sonucunda 815 cm^{-1} deki C=C bağı azalım oranları ise, TDGDA içeren örnekte %84, DEGDA içeren örnekte %89, çözücü içermeyen örnekte ise %67'dir (Şekil 45-48).

V.2- TARTIŞMA

1-TDI/PEG 400/HEMA 'dan oluşan Akrillenmiş Poliüretan Oligomerden hazırlanan serbest filmlerin karışım formülasyonuna, %10 oranında iki farklı tipte reaktif çözücü olan TDGDA ve DEGDA ilave edilerek gerçekleştirilen mekanik deney sonuçları, söz konusu çözücülerini içermeyen filmlerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, %10 oranında TDGDA içeren filmin kopma uzaması, Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerlerinin daha az olduğu, buna karşın %10 oranında DEGDA içeren filmlerin kopma uzaması değerinin daha fazla, çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerlerinin daha az olduğu gözlemlendi.

%10 oranlarında TDGDA ve DEGDA içeren filmlerin mekanik deney sonuçları kendi aralarında karşılaştırıldığında, filmlerin Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerleri benzer şekilde etkilenmekte, fakat %10 oranında DEGDA ilave edildiğinde filmin kopma uzamasının, aynı oranda TDGDA ilave edilerek hazırlanan filmin kopma uzaması değerinden %36.4 oranında daha fazla olduğu görüldü.

2- Aynı tür Akrillenmiş Poliüretan Oligomere, %15 oranında TDGDA ilave edildiğinde, filmin Young Modülü değeri artmakta, kopma uzaması ve çekme kopma mukavemeti değerleri azalmaktadır. Aynı oranda DEGDA ilave edildiğinde ise, Young Modülü ve kopma uzaması değerleri artmakta, çekme kopma mukavemeti değeri azalmaktadır.

çözücü türü değiştirilerek elde edilen mekanik deney sonuçları kendi aralarında karşılaştırıldığında; %15 oranında TDGDA içeren örneklerin Young Modülü değerleri, aynı oranda DEGDA içeren örneklerle oranla %39.1 artmakta, kopma uzaması %44.2 oranında, çekme kopma mukavemeti ise %6.5 oranında azalmaktadır.

3- Benzer şekilde; TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE serisi polimerik filmlerin mekanik deney sonuçları, bu tür çözücü içermeyen örnekler ile karşılaştırıldığında, filmlerin Young Modülü değerleri artmakta, kopma uzaması ve çekme kopma mukavemeti değerleri azalmakta olduğu görülmüştür.

Aynı oranda DEGDA içeren filmlerde ise, Young Modülü, kopma uzaması ve çekme kopma mukavemeti değerleri artmaktadır.

Aynı oranda farklı tip çözücü içeren örneklerin mekanik deney sonuçları birbirleri ile kıyaslandığında, TDGDA içeren örneklerin Young Modülü değerleri, DEGDA içeren örneklerin sonuçlarına oranla %19, kopma uzaması değeri %55 oranında, çekme kopma mukavemeti değerleri ise %9 oranında daha az olmaktadır.

Yukarıda açıklanan deney sonuçları, %50 oranında bağıl nemli ortamlarda şartlandırılan filmlere aittir.

4- %75 oranında bağıl nem içeren ortamda şartlandırılan TDI/PEG 400/HEMA serisi polimerik filmlerin mekanik deney sonuçları ile aynıdır. Buna karşın, TDGDA ilavesi

ney sonuçları benzer şekilde incelendiğinde, %10 oranlarında TDGDA ve DEGDA içeren filmlerin mekanik deney sonuçları, bu çözücülerini içermeyen filmlerin sonuçları ile karşılaştırıldığında, TDGDA içeren örneklerin Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerlerinin daha az olduğu, kopma uzaması değerlerinin ise değişmediği gözlemlendi. DEGDA içeren örneklerin Young Modülü, çekme kopma mukavemeti ve % uzama değerleri daha düşüktür.

Aynı oranda çözücü içeren örneklerin sonuçları kendi aralarında karşılaştırıldığında, %10 TDGDA içeren örneklerin Young Modülü değerleri, diğer çözücü kullanılarak elde edilen sonuçlara göre %6.5 oranında daha fazla, kopma uzaması değeri %14.3 oranında daha fazla, kopma mukavemeti ise %82.7 oranında daha azdır.

Aynı koşullarda şartlandırılan ve %15 oranında TDGDA ve DEGDA içeren filmlerin mekanik deney sonuçları, formülasyonunda bu tür çözücüler bulunmayan filmlere göre daha düşüktür.

Aynı oranda TDGDA ve DEGDA içeren örneklerin mekanik deney sonuçları karşılaştırıldığında, TDGDA içeren örneğin Young Modülü %2.4 oranında daha fazla, kopma uzaması %4.9 oranında daha az, çekme kopma mukavemeti değeri ise %6.1 oranında daha azdır.

6- %20 oranlarında TDGDA ve DEGDA içeren örneklerin çekme kopma mukavemeti değerleri, bu çözücülerini içermeyen örneklerin değerleri ile aynıdır. Buna karşın, TDGDA ilavesi

ile filmlerin Young Modülü değerleri artmakta, kopma uzaması değerleri ise azalmaktadır. DEGDA ilavesi ile de Young Modülü değerleri azalmakta, kopma uzaması değerleri ise artmaktadır.

%20 oranında çözücü içeren örneklerin sonuçları birbirleri ile karşılaştırıldığında, bir önceki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir.

7- %95 oranında bağıl nem içeren ortamlarda şartlandırılmış aynı seri polimerik filmlerin mekanik deney sonuçları karşılaştırıldığında da benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır.

8- TDI/ARCOL 1133/HEMA serisi polimerik filmlerin %50 bağıl nemli ortamda şartlandırılması sonucu gerçekleştirilen mekanik deneylerden elde edilen sonuçlar, kullanılan çözücü türlerine göre karşılaştırıldığında, TDGDA ilavesi ile filmlerin Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerleri artmakta, kopma uzaması değeri ise azalmaktadır. Buna karşın, aynı oranda DEGDA ilave edildiğinde ise, tüm mekanik deney sonuçlarında pozitif yönde bir artma olmaktadır.

Farklı çözücü türlerinde elde edilen mekanik deney sonuçları karşılaştırıldığında ise, %7.5 oranında TDGDA ilavesi ile Young Modülü değerlerinde %48.4 oranında bir artma, kopma uzaması değerlerinde %11.9 oranında bir artma, çekme kopma mukavemeti değerlerinde ise %22.7 oranında bir azalma gözlenmiştir.

9- Aynı seri filmlerin %15 oranlarında TDGDA ve DEGDA içeren örneklerinden elde edilen sonuçlar, çözücü içermeyen örneklerin sonuçları ile karşılaştırıldığında, TDGDA ve DEGDA ilaveleri ile filmlerin mekanik deney sonuçları artmakta olduğu gözlemlendi. Buna karşın, TDGDA içeren örneklerin Young Modülü değerleri DEGDA içeren örneklerin sonuçlarına oranla %5 daha fazla, kopma uzaması değerleri %10.7 daha fazla, çekme kopma mukavemeti değerleri ise %18.6 oranında daha fazladır.

10- %22.5 oranlarında TDGDA ve DEGDA içeren örneklerden elde edilen mekanik deney sonuçları çözücü içermeyen örneklerin sonuçları ile benzer şekilde karşılaştırıldığında, TDGDA ve DEGDA ilaveleri ile filmlerin Young Modülü ve çekme kopma mukavemeti değerleri artmakta, kopma uzaması değerleri azalmaktadır. TDGDA içeren örneklerin mekanik deney sonuçları DEGDA içeren örneklerin sonuçları ile karşılaştırıldığında, TDGDA içeren örneklerin Young Modülü değerleri %15.8 oranında daha az, kopma uzaması değerleri %15 oranında daha fazla, çekme kopma mukavemeti değerleri ise %25.3 oranında daha fazladır.

11- %30 oranında değişik tipdeki reaktif çözücü içeren örneklerin mekanik deney sonuçları benzer şekilde karşılaştırıldığında, TDGDA ve DEGDA ilaveleri ile filmlerin Young Modülü değerleri ve kopma mukavemeti değerleri artmakta, buna karşın kopma uzaması değerleri azalmaktadır.

Değişik çözücü türleri içeren örneklerin mekanik de-

ney sonuçları birbirleri ile karşılaştırıldığında ise, TDGDA içeren örneklerin Young Modülü değerleri, DEGDA içeren örneklerle göre %31.4 oranında daha az, kopma uzaması değerleri %11.2 oranında daha fazla, kopma mukavemeti değerleri ise %16.8 oranında daha fazladır.

12- %75 ve %95 oranlarında bağıl nemli ortamlarda şartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA serisi polimerik filmlerin mekanik deney sonuçları aynı koşullarda karşılaştırıldığında, yukarıda belirtilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak; her iki seri Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin çeşitli oranlarda TDGDA ilave edilerek hazırlanan polimerik filmlerin mekanik deney sonuçlarının, DEGDA içeren filmlerden elde edilen sonuçlara göre daha farklı olmasının, TDGDA'nın kükürt içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

13- İncelenen her iki seri Akrillenmiş Poliüretan Oligomer Sistemlerinde, ortamın bağıl nem oranı arttıkça polimerik filmlerin çekme kopma mukavemeti ve Young Modülü değerleri azalmaktadır. Bunun nedenini, su moleküllerinin polimer zincirleri arasında H-bağı oluşturarak polimer zincirleri arasındaki ilgiyi azalttıkları ve böylece filmlerin çekme dayanıklılıklarının azaldığı şeklinde açıklayabiliriz. Ayrıca, ortamın bağıl nem oranı arttıkça filmlerin % uzama değerlerindeki artışın, oluşan bu H-bağlarının polimere kazandırdığı esneklikten kaynaklandığı

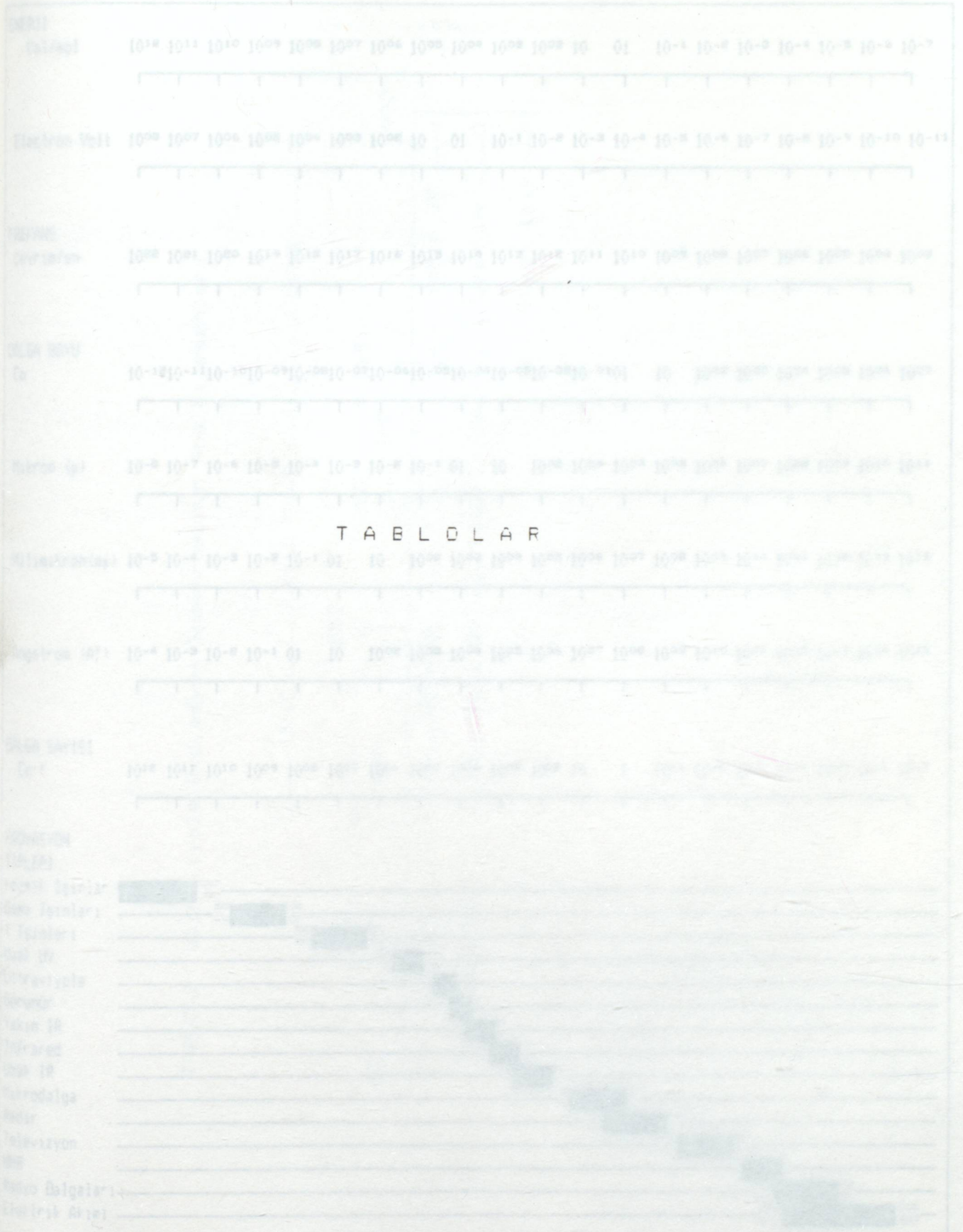
sonucuna varabiliriz.

14- TDI/ARCOL 1133/HEMA serisinde %15 oranında TDGDA içeren örneklerin 75 sn lik ışınlama süresi sonundaki çifte bağların azalım oranının DEGDA içeren örneğe göre daha düşük olması, TDGDA monomerinin kükürt içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kükürt içeren organik bileşikler, zincir transferi yaparak ortamdaki radikallerin etkinliklerini azaltırlar [10]. Bu nedenle, TDGDA içeren filmlerin hazırlanmasında, fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yüksek tutulması gerekmektedir.

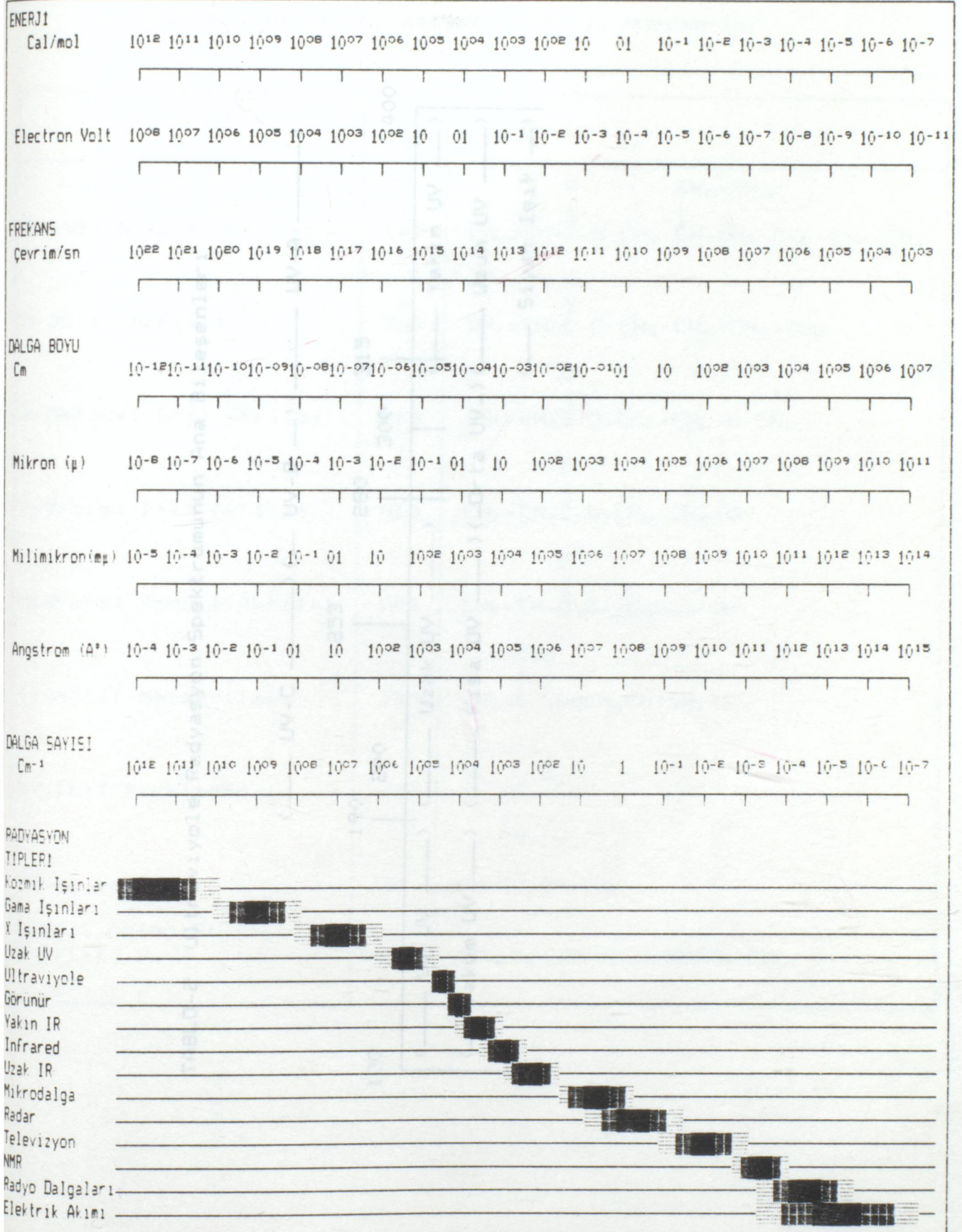
15- İncelenen her iki Akrillenmiş Poliüretan Oligomerden hazırlanmış polimerik filmlerde jel içeriğinin %95'in üstünde olduğu saptandı. Bu değerler, literatürdeki çalışmalar ile uyum içerisindedir ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının istenilen düzeyde tutulduğunu belirtmektedir.

16- TDI/PEG 400/HEMA serisi Akrillenmiş Poliüretan Oligomerden hazırlanan filmlerin mekanik deney sonuçlarının TDI/ARCOL 1133/HEMA serisinden hazırlanan filmlere oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1: Elektromanyetik Spektrum

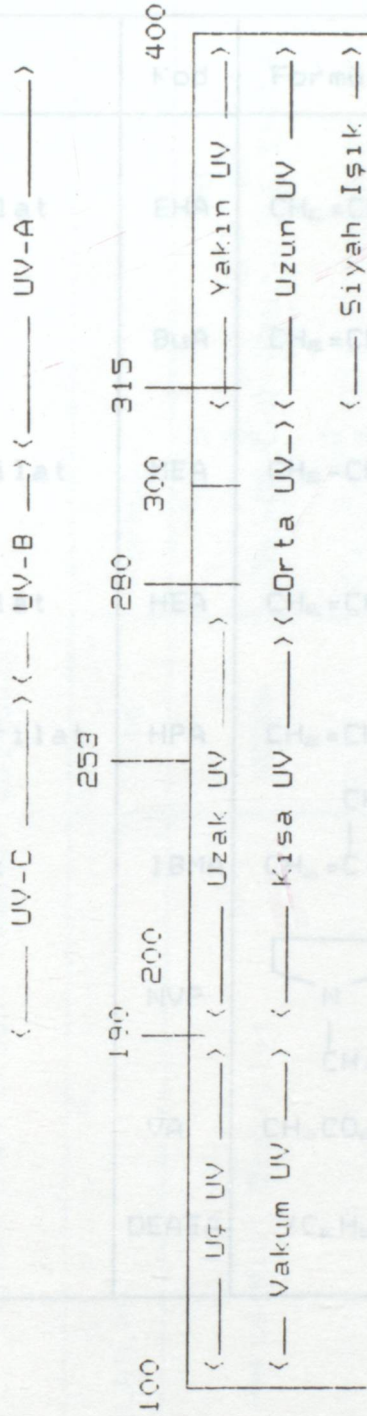


TABLO-1 Elektromanyetik Spektrum

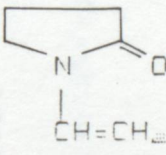


TABLO-3 UV Işınları ile Polimerik Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Tek Fonksiyonel Gruplu Monomerler

TABLO-2 Ultraviyole Radyasyon Spektrumunun Ana Bileşenleri



TABLO-3 UV Işınları ile Polimerik Filmlerin Hazırlanmasında
Kullanılan Tek Fonksiyonel Gruplu Monomerler

	Kod	Formül
2 Etil Hekzil Akrilat	EHA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
N-Bütil Akrilat	BuA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2 Metoksi Etil Akrilat	MEA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
Hidroksi Etil Akrilat	HEA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Hidroksi Propil Akrilat	HPA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{OH}$
Izobütil Metakrilat	IBMA	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
N-Vinil Prolidon	NVP	
Vinil Asetat	VA	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
Dietil Amino Etil Akrilat	DEAEA	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

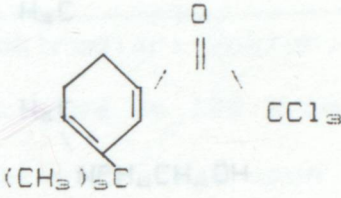
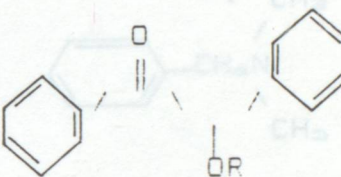
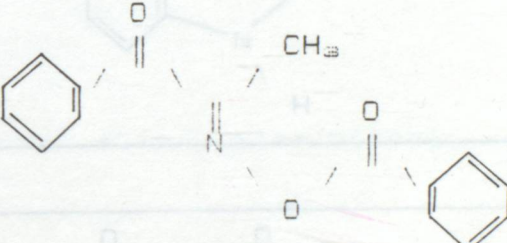
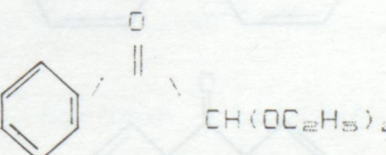
TABLO-4 Devamı

METAKRİLATLAR		
TABLO-4 UV Işınları ile Polimerik Fonksiyonel Gruplu Reaktif Çözücüler	Filmlerin	Hazırlanmasında Kullanılan Çok
AKRİLATLAR	Kod	Formül
1,6 Hekzandiol Diakrilat	HDDA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Trimetilol Propan Triakrilat	TMPTA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Trimetilol Propan Triakrilat	TMPTA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Medentil Glikol Diakrilat	MPDMA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

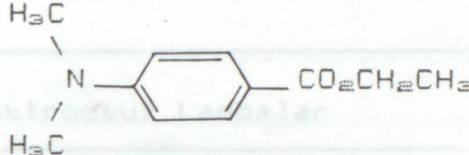
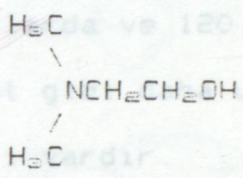
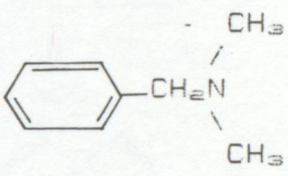
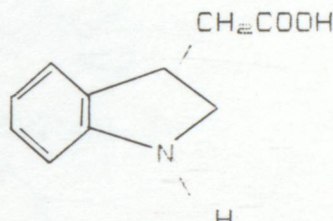
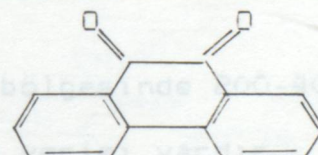
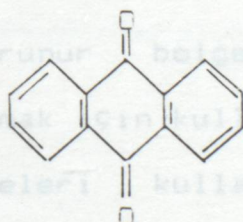
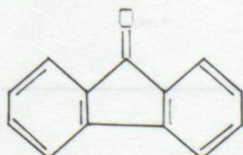
TABLO-4 Devamı

METAKRİLATLAR			kullanılan Fotobaskılatıcılar
Trietilen Glikol Dimetakrilat	TEGDMA		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Polietilen Glikol 400 Dimetakrilat	PEG ₄₀₀ DMA		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (n \approx 9)$
Trimetilol Propan Trimetakrilat	TMPTMA		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$
Neopentil Glikol Dimetakrilat	NPGDMA		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$

TABLO-5 UV Işınları ile Polimerik Filmlerin Hazırlanmasında
Kullanılan Fotobaşlatıcılar

PROTON ALICILAR	Formül
Etül 4-Dimetil Aminobenzoat	
4-Tert-Bütil indol-3-ol Trikloro Asetofenon	
N,N-Dimetil Benzoilamin Benzoin Eter	
Indol-3-Asetik Asit 1-Fenil-1,2-Propandion-2-O-Benzoiloksim	
9,10-Fenantrolinon α,α -Dietoksi Asetofenon	
9,10-Antrakinon	
Benzofenon	

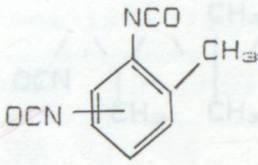
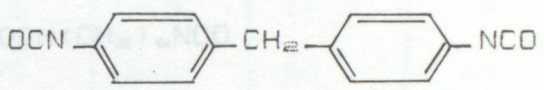
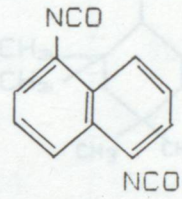
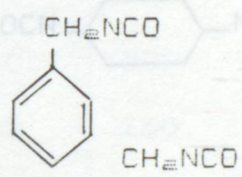
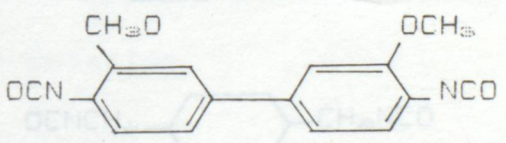
TABLO-6 Molekül İçi Proton Değişimine Uğrayan Fotobaşlatıcılar

PROTON ALICILAR	Formül
Etil 4-Dimetil Aminobenzoat	
N,N-Dimetil Aminoetanol	
N,N-Dimetil Benzilamin	
Indol-3-Asetik Asit	
PROTON VERİCİLER	
9,10-Fenantrakinon	
9,10-Antrakinon	
Benzofenon	

TABLO-7 UV Işınları ile Polimerik Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Konvansiyonel Cıva Lambaları ile Elektropsuz Lambaların Karşılaştırılması

Konvansiyonel Cıva Lambası	Elektropsuz Lambalar
Elektrodlar 300°C nin altında tutulurlar.	Elektrodları yoktur, düşük sıcaklıklarda ve 120 W/cm güç ile 3000 saat gibi daha uzun kullanım süreleri vardır.
Elektrodlar belli başlı arıza kaynağıdır.	
Yüksek sıcaklıklarda ve 80 W/cm güç ile yaklaşık 1500-2000 saat kullanım süreleri vardır.	
Tekrar kullanım için soğuması gerekir.	Derhal açma/kapama olanağı vardır.
UV bölgesinde, 200-400 nm arasında %17 verimi vardır.	UV bölgesinde 200-400 nm arasında %40 verimi vardır.
UV-Görünür Bölgedeki verimi arttırmak amacı ile kullanılan katkı malzemeleri, elektrodları ile reaksiyona girerek kullanım ömrünü daha da kısaltır.	UV- Görünür bölgedeki verimi arttırmak için kullanılacak katkı malzemeleri kullanım ömrünü etkilemez.

TABLO-8 Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin Sentezinde
Kullanılan Aromatik Diizosiyanatlar

	Kod	Formül
Toluen Diizosiyanat	TDI	
4,4-Difenilmetan-Diizosiyanat	MDI	
1,5-Naftalen Diizosiyanat	NDI	
4,4'-Sikloheksanil Diizosiyanat	XDI	
4,4'-Disekloheksanil metan Diizosiyanat	DCHMDI	
Dianisidin Diizosiyanat	DADI	

TABLO-9 Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin Sentezinde

TABLO-10 Diizosiyanat Kullanılan Alifatik Diizosiyanatlar

	Kod	Formül
2,4,4-Trimetil Hekzan-1,6-Diizosiyanat	TMDI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCN} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{NCO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
1,6-Hekzametilen Diizosiyanat	HDI	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$
İzoforon Diizosiyanat	IPDI	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NCO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
1,4-Sikloheksanil Diizosiyanat	CHDI	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NCO}$
4,4'-Disikloheksil metan Diizosiyanat	DCHMDI	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NCO}$
1,4-Sikloheksan de bis Metilen Diizosiyanat	BDI	$\text{OCNCH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{NCO}$

TABLO-10 Diizosiyanat/Polyester Triol Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörlerin Jelleşme Değerleri

Katalizör (%)	Jelleşme Zamanları (Dak, 70°C)				
	HDI	IPDI	H ₁₂ MDI	MDI	TDI
Kalay Oktat	8	90	15	4	10
Dibütil Kalay Dilaurat	2	15	5	<1	5
%6 Manganez ¹	10	90	>240	30	60
%6 Zirkonyum ¹	120	>240	>240	35	120
%6 Kobalt ¹	10	120	90	5	25
Zirkonyum Oktat	120	>240	>240	45	150
Çinko Oktat	30	120	120	30	90
Dibütil Kalay S,S-Dibütilditiyo-Karbonat	180	>240	>240	30	120
Kalay Okzalot	45	150	150	7	15
Kalay Naftenat	40	240	150	8	30

1-Ağırlıklıkça %6 metal içeren Metal Oktatlar

TABLO-12 TDI/PEG 400/HEMA Serisi Örneklerin İçerikleri ve Karışım Oranları

Örnek No	Örneğin Kodu	Akrillenmiş Poliüretan		Monomer		Fotobaşlatıcı (BE)
		Türü	%Ağırlık	Türü	%Ağırlık	
1	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	83	NVP	15	2
2	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	73	NVP, TDGDA	15, 10	2
3	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	68	NVP, TDGDA	15, 15	2
4	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	63	NVP, TDGDA	15, 20	2
5	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	73	NVP, DEGDA	15, 10	2
6	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	68	NVP, DEGDA	15, 15	2
7	TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE	TDI/PEG 400/HEMA	63	NVP, DEGDA	15, 20	2

ABLO-13 TDI/ARCOL 1133/HEMA Serisi Örneklerin İçerikleri ve Karışım Oranları

Örnek No	Örneğin Kodu	Akrillenmiş Poliüretan		Serisi Polimeri		Fotobaşlatıcı (BE)
		Türü	%Ağırlık	Türü	%Ağırlık	
1	TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	98	-	-	2
2	TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	90.5	TDGDA	7.5	2
3	TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	83	TDGDA	15	2
4	TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	75.5	TDGDA	22.5	2
5	TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	68	TDGDA	30	2
6	TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 DEGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	90.5	DEGDA	7.5	2
7	TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	83	DEGDA	15	2
8	TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	75.5	DEGDA	22.5	2
9	TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE	TDI/ARCOL 1133/HEMA	68	DEGDA	30	2

TABLO-14 % 50 Bağıll Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/PEG 400/HEMA Serisi Polimerik Filmlerin

Mekanik Deney Sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü MPa	Kopma Uzaması %	Çekme Kopma Mukavemeti MPa
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE	429.92	17.14	24.77
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE	308.58	15.71	19.18
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE	442.33	14.29	21.22
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE	472.57	12.86	24.11
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE	303.85	21.43	19.53
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE	317.94	24.29	22.71
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE	583.38	28.57	26.47

TABLO-15 % 75 Bağlı Nemli Ortamda Sırtlandırılan TDI/PEG 400/HEMA Serisi Polimerik

Filmlerin Mekanik Deney Sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü MPa	Kopma Uzunluğu %	Çekme Kopma Mukavemeti MPa
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE	337.79	30.00	21.45
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE	246.05	30.00	12.97
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE	292.39	25.81	19.54
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE	450.45	24.29	21.83
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE	230.86	25.71	16.77
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE	285.46	27.14	20.80
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE	301.21	31.43	21.51

TABLO-16 % 95 Bağıl Nemli Ortamda Sırtlandırılan TDI/PEG 400/HEMA Serisi Polimerik Filmlerin Mekanik Deney Sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü MPa	Kopma Uzaması %	Çekme Kopma Mukavemeti MPa
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE	96.46	64.29	17.72
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE	50.66	32.86	10.13
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE	67.92	28.57	11.64
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE	86.73	27.14	11.90
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE	67.92	28.57	11.64
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE	112.84	32.86	16.12
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE	121.24	35.71	17.75

TABLO-17 % 50 Bağlı Nemli Ortamda Şartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA Serisi Polimerik

Filmlerin Mekanik Deney Sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü MPa	Kopma Uzaması %	Çekme Kopma Mukavemeti MPa
TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE	12.67	32.86	2.12
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE	15.75	48.57	4.80
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE	26.25	40.00	5.90
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE	32.71	28.57	6.70
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE	47.20	25.71	8.36
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 DEGDA/2 BE	23.38	54.29	3.72
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE	24.92	35.71	4.82
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE	38.85	24.29	5.00
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE	68.88	22.86	6.97

TABLO-18 % 75 Bağlı Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA Serisi Polimerik

Filmlerin Mekanik Deney Sonuçları

Örnek Kodu	Young Modülü MPa	Kopma Uzunluğu %	Çekme Kopma Mukavemeti MPa
TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE	9.10	22.86	1.22
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE	14.00	50.00	4.57
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE	21.00	44.29	5.03
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE	26.29	30.00	5.60
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE	31.05	29.57	5.83
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 DEGDA/2 BE	10.50	47.14	3.04
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE	19.95	31.43	3.78
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE	32.27	21.43	4.24
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE	46.27	18.57	5.45

TABLO-19 % 95 Bağlı Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA Serisi Polimerik
Filmlerin Mekanik Deney Sonuçları

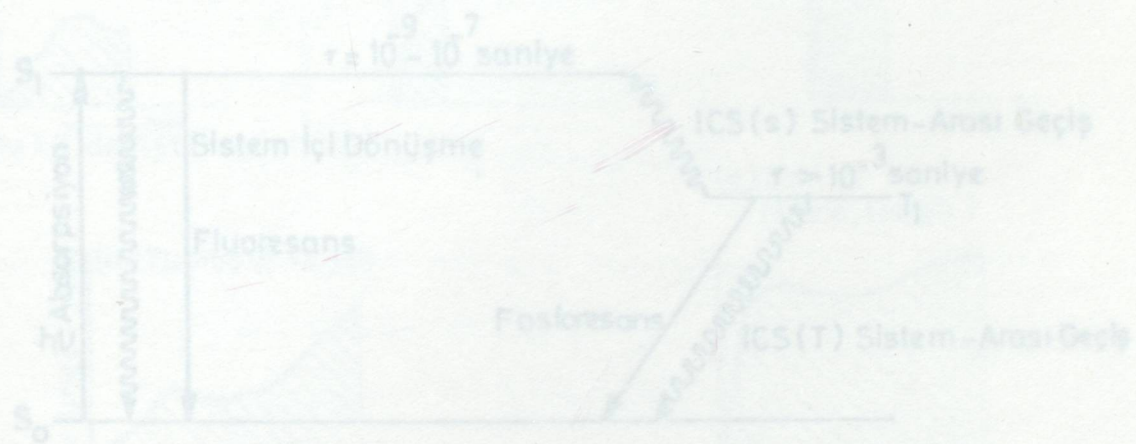
Örnek Kodu	Young Modülü MPa	Kopma Uzunluğu %	Çekme Kopma Mukavemeti MPa
TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE	5.13	15.71	0.78
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE	8.33	57.14	2.91
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE	10.33	50.00	3.39
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE	12.83	37.14	3.97
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE	16.10	30.00	4.21
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 DEGDA/2 BE	8.68	34.29	2.05
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE	18.90	27.14	3.67
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE	28.87	17.14	3.90
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE	39.90	14.29	3.99

TABLO-20 TDI/PEG 400/HEMA Serisindeki Polimerik
Filmlerin Su Absorpsiyon Deneyi Sonuçları

Kod	%
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE	14.10
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE	14.58
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE	12.31
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE	10.56
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE	16.31
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE	15.64
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE	14.69

TABLO-21 TDI/ARCOL 1133/HEMA Serisindeki Polimerik
Filmlerin Su Absorpsiyon Deneyi Sonuçları

Kod	%
TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE	3.95
TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE	3.95
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE	3.17
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE	2.87
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE	2.64
TDI/ARCOL 1133/HEMA/ 7.5 DEGDA/2 BE	3.99
TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE	3.70
TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE	3.61
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE	3.51



Ş E K İ L L E R

Şekil 1- Jablonsky Diyagramı

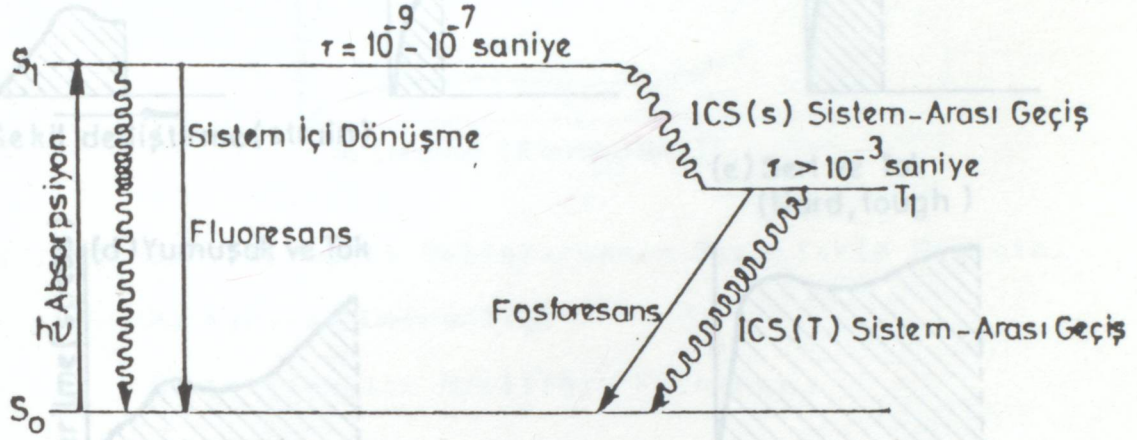
S_1 - Uyarılmış Singlet

S_0 - Uyarılmamış Singlet

$h\nu$ - Işığın Enerjisi

T_1 - Triplet Durum

ISC - Sistem Arası Geçiş



Şekil 2- Polimerlerin Gerilme-Şekil Değişirme Eğrileri

SEKİL 1- Jablonsky Diyagramı

S_1 = Uyarılmış Singlet

S_0 = Uyarılmamış Singlet

$h\nu$ = Işık Enerjisi

T_1 = Triplet Durumu

ISC = Sistem Arası Geçiş

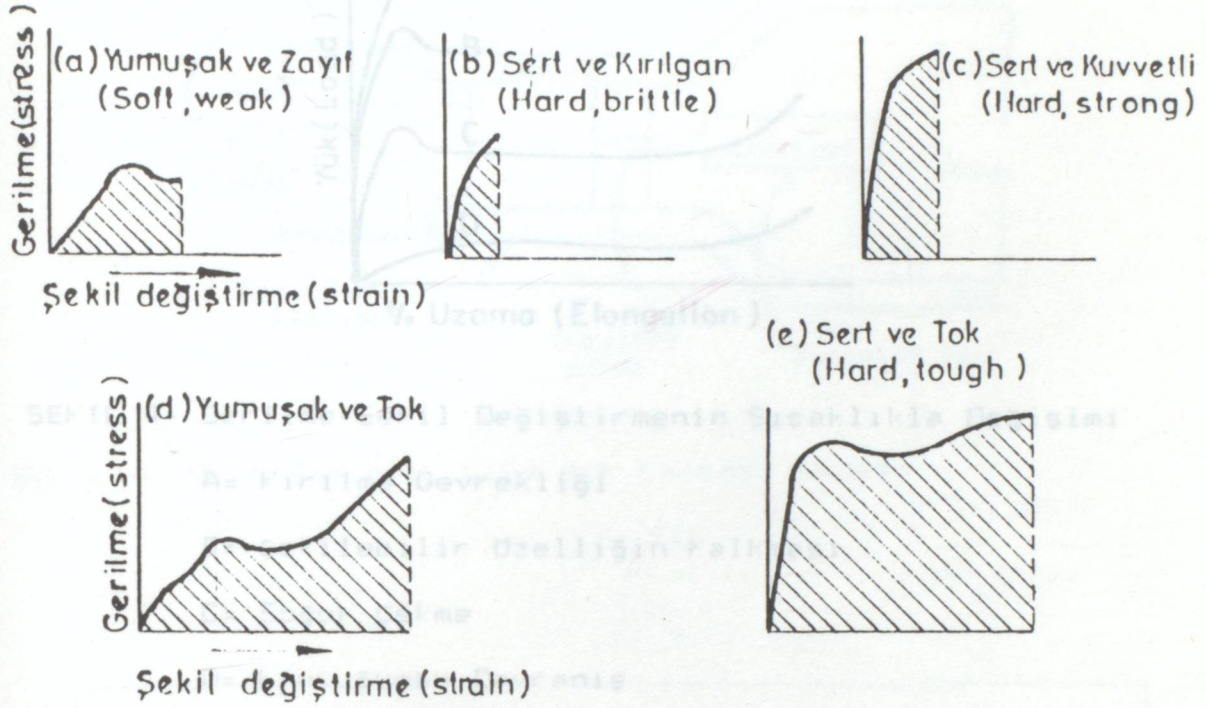
SEKİL 3- Genel Gerilme-Şekil Değişirme Eğrisi

σ_e = Kopma Gerilimi

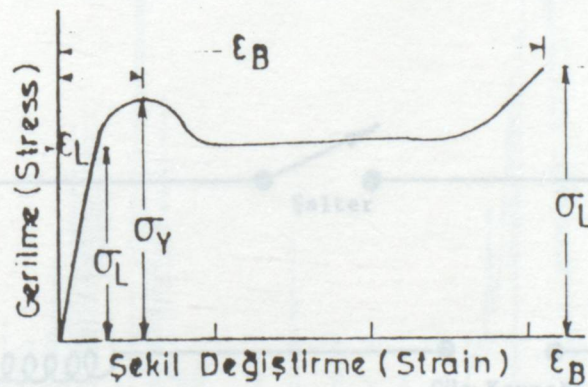
σ_u = Kopma Durumunda Uzun

σ_b = Kopma Dayanıklılığı

σ_c = Kopma Hattında Uzun



ŞEKİL 2- Polimerlerin Gerilme-Şekil Değiştirme Eğrileri



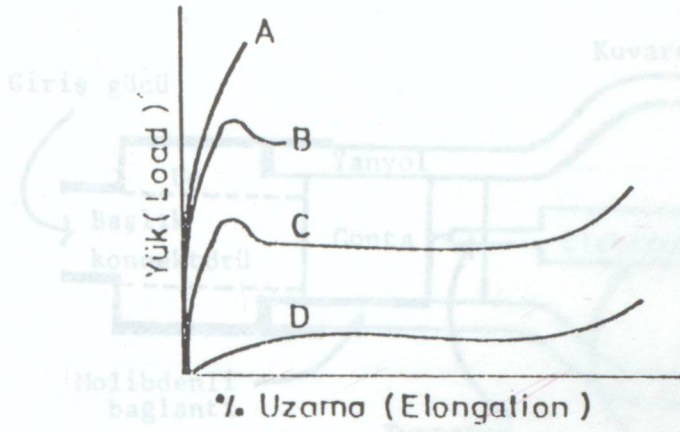
ŞEKİL 3- Genel Gerilme-Şekil Değiştirme Eğrisi

σ_L = Kopma Gerilimi

ϵ_Y = Kopma Durumunda Uzama

σ_B = Kopma Dayanıklılığı

ϵ_B = Kopma Noktasında Uzama



SEKİL 4- Gerilme-Şekil Değiştirmenin Sıcaklıkla Değişimi

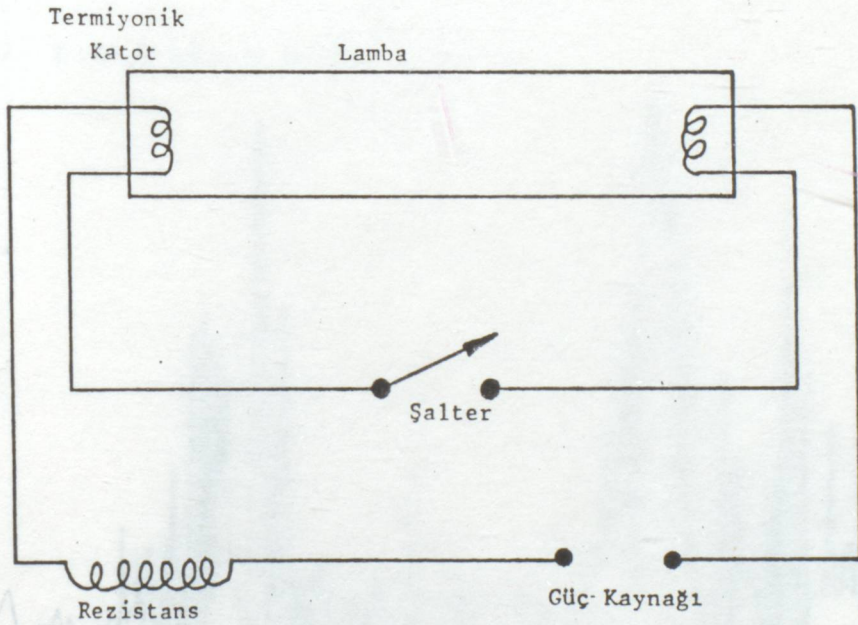
A= Kırılma Gevrekliği

B= Çekilebilir Özelliğin Kalkması

C= Soğuk Çekme

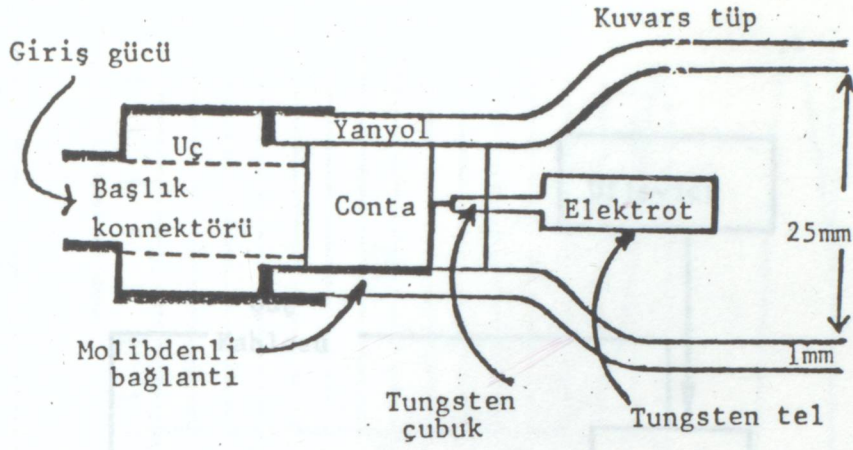
D= Kauçuğumsu Davranış

$A^{\circ}C < B^{\circ}C < C^{\circ}C < D^{\circ}C$

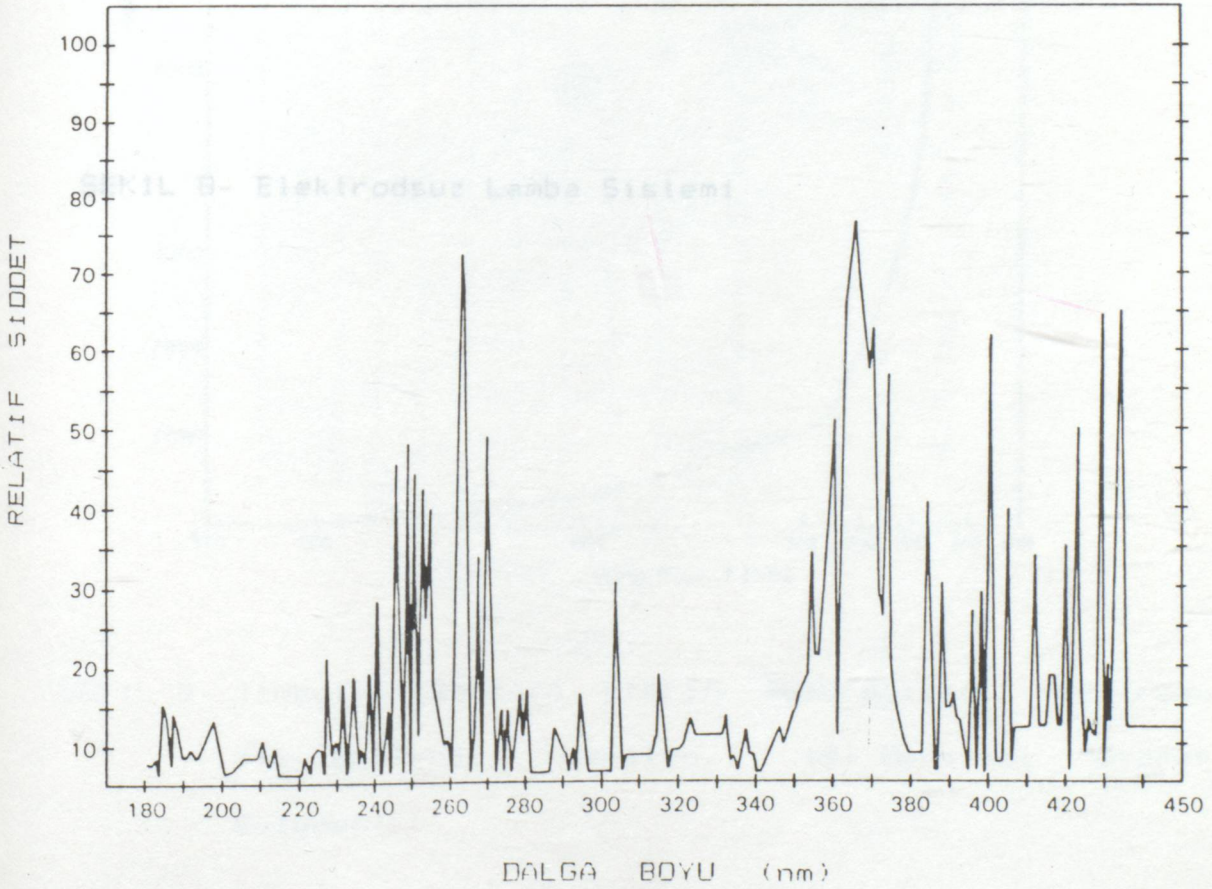


SEKİL 5- Düşük Basıncılı Cıva Ark Lambası Güç Kaynağı Devre

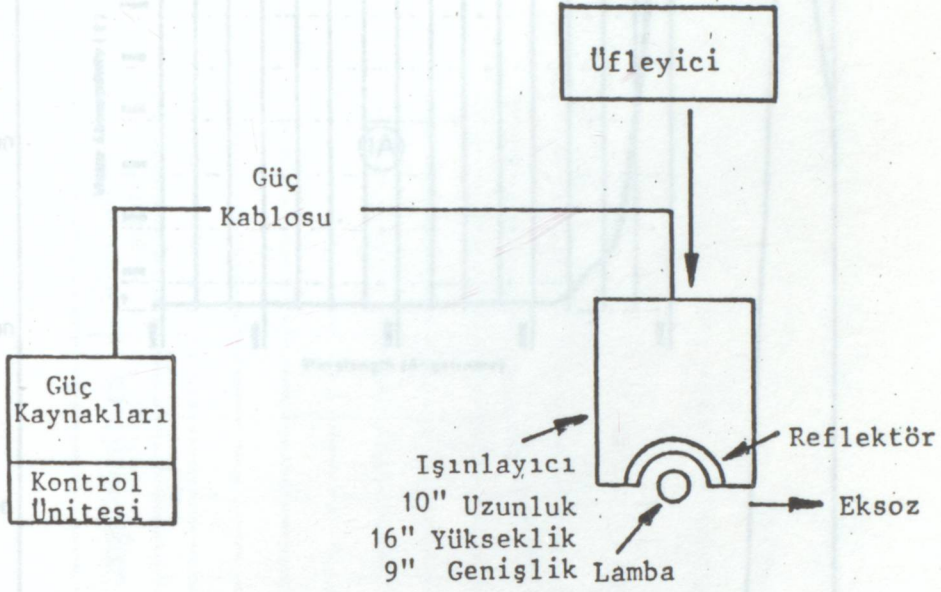
Şeması



SEKİL 6- Orta Basıncılı Cıva Ark Lambası Şeması



SEKİL 7- Orta Basıncılı Cıva Lambasının Relatif Yayılım
Tayfı

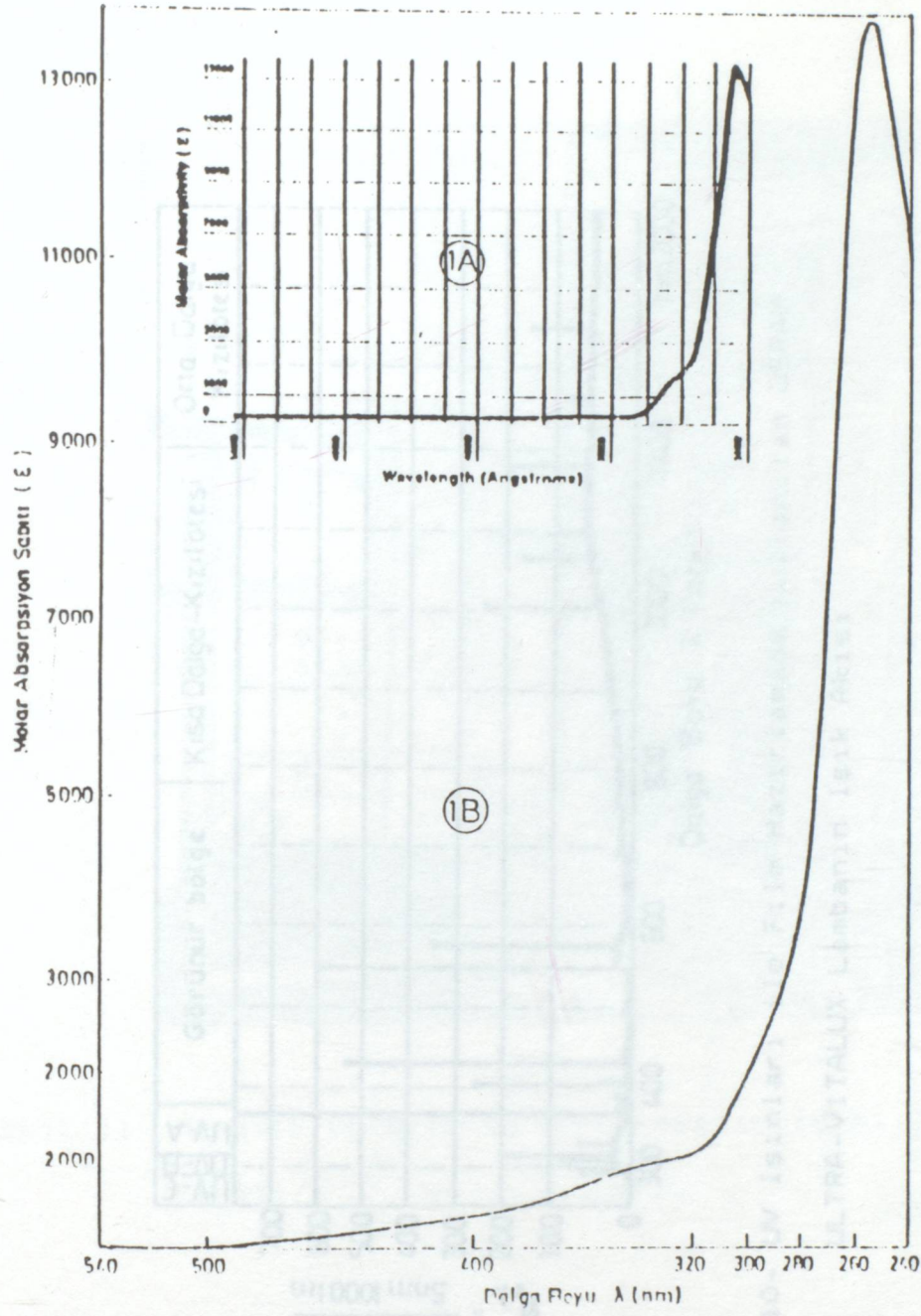


SEK1L 8- Elektrodsuz Lamba Sistemi

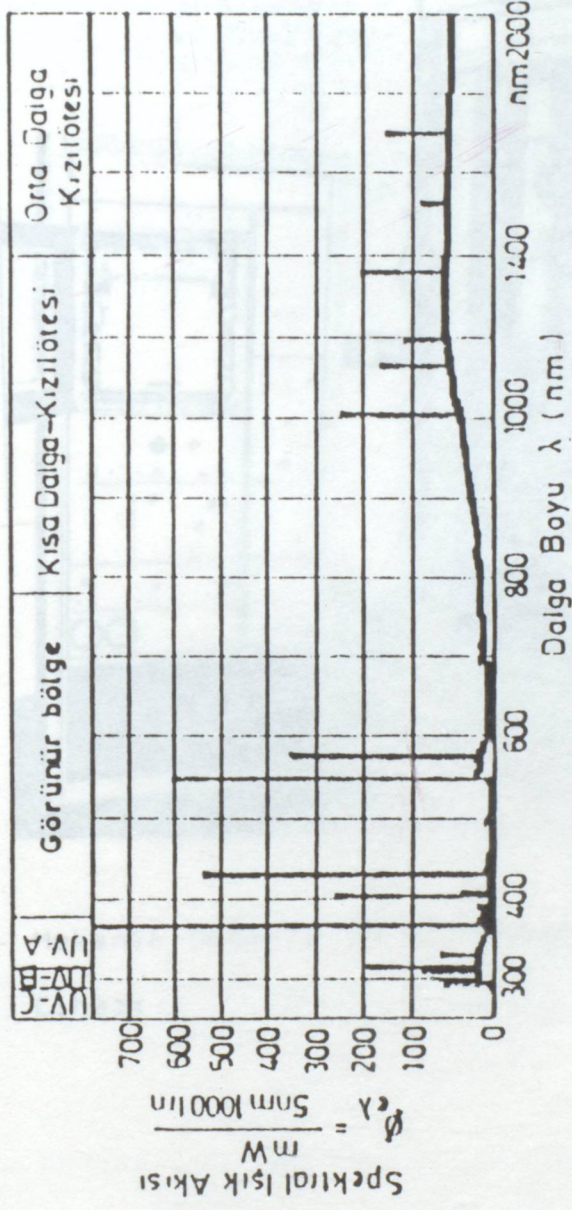
SEK1L 9- İzobütil Benzen Eterin Absorpsiyon Spektrumu

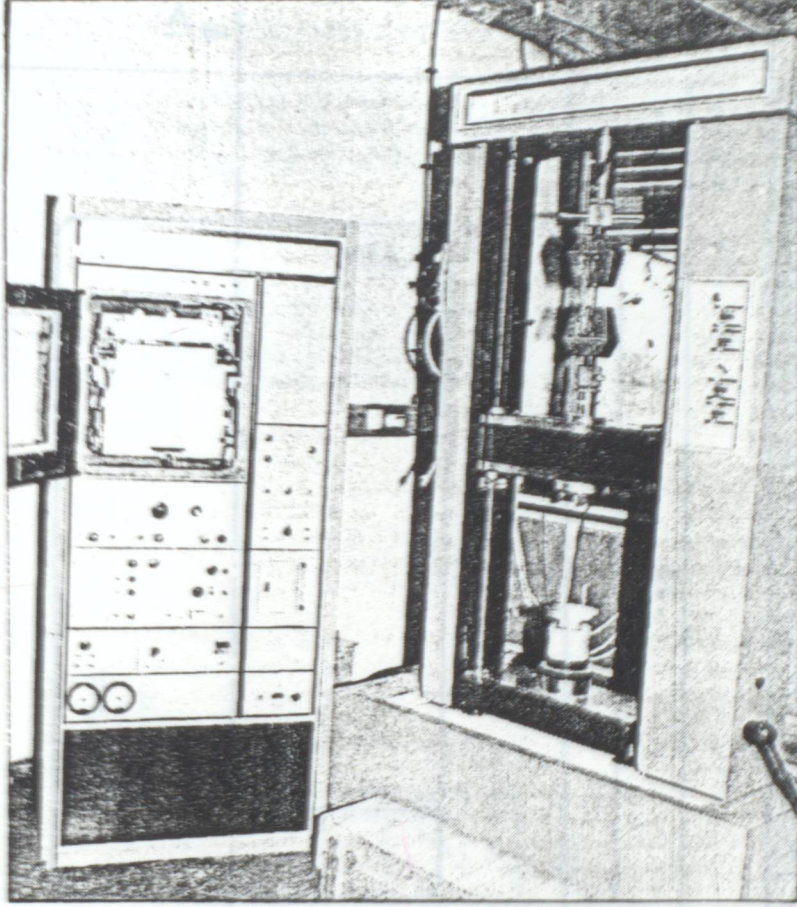
(1A- Bulbun Verilen, 1B- Deneysel Ürünü

Bulunan)



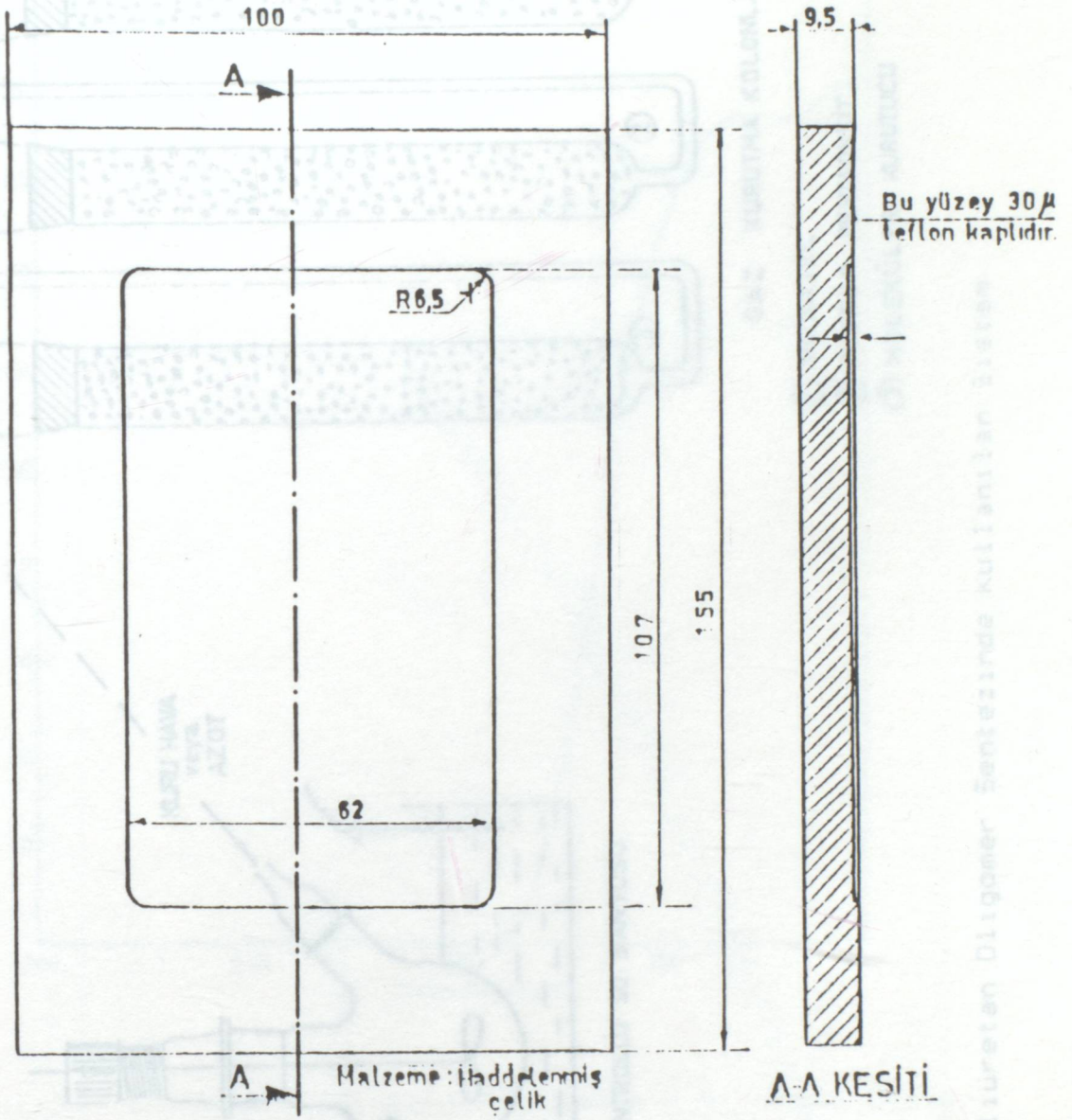
SEKİL 9- İzobütıl Benzoin Eterin Absorpsiyon Spektrumu
(1A- Bültende Verilen, 1B- Deneysel Olarak
Bulunan)



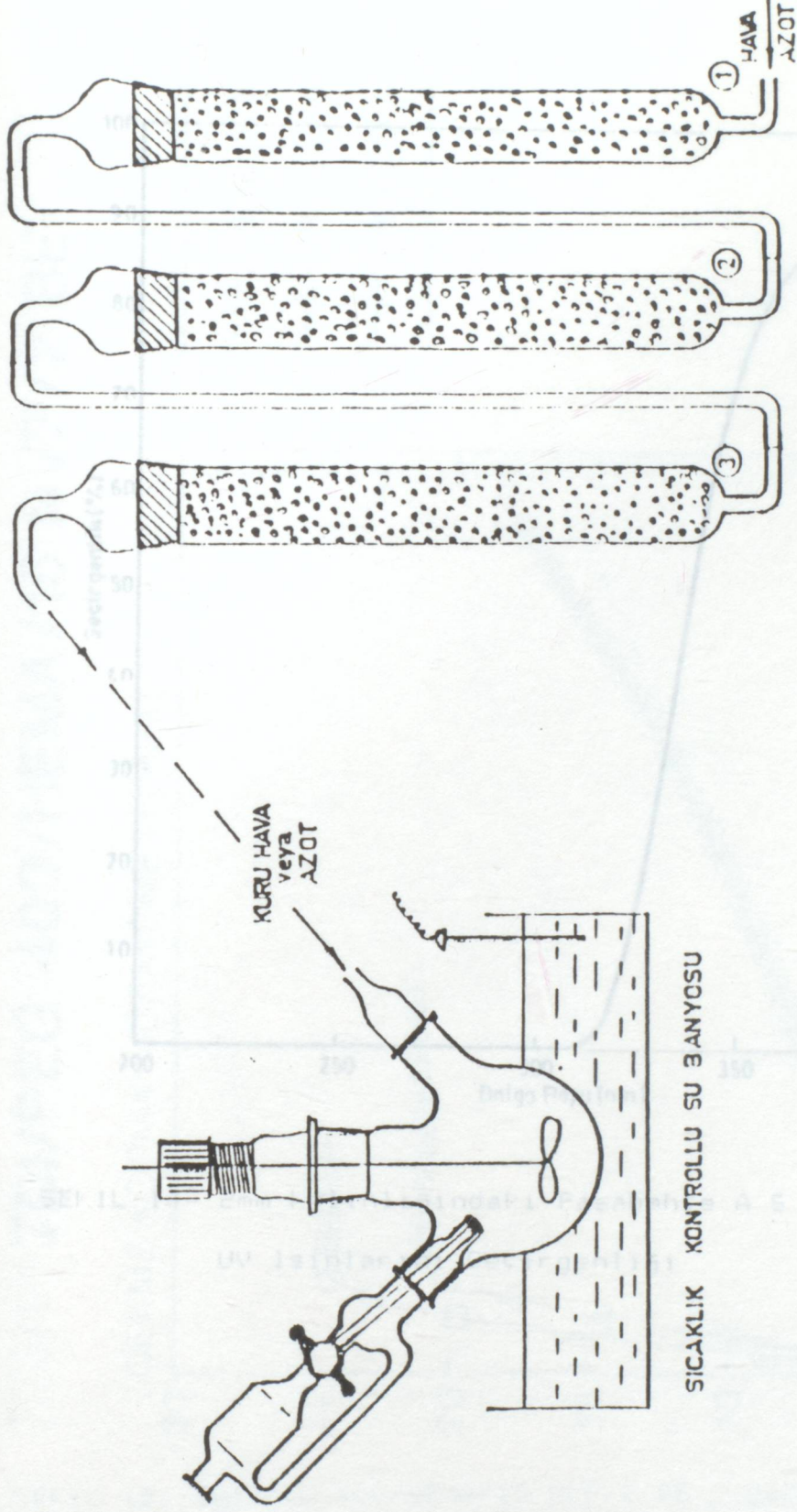


SEKİL 11- Mekanik Deneylerin Gerçekleştirildiği Tensilon Cihazı

SEKİL 12- Polimerik Film Hazırlama Cihazı



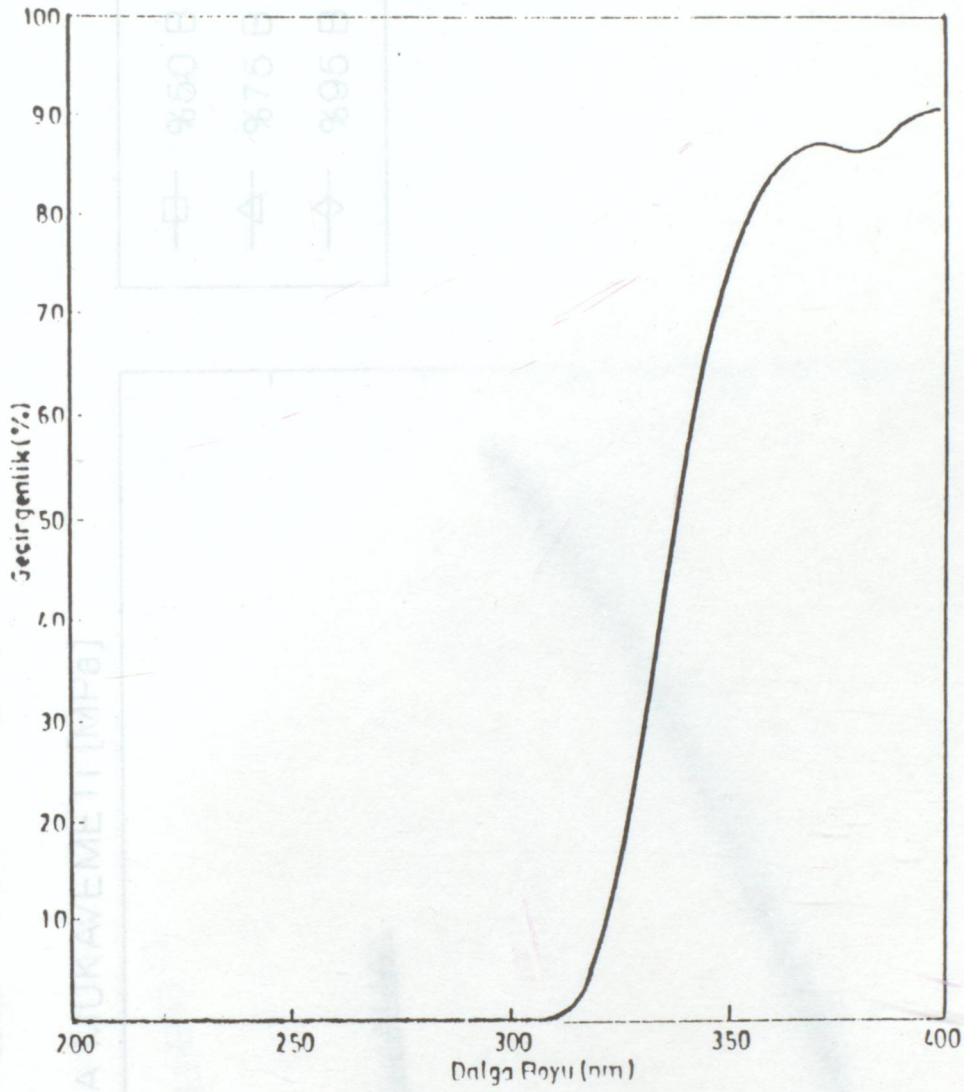
ŞEKİL 12- Polimerik Film Hazırlama Kalıbı



GAZ KURUTMA KOLONLARI

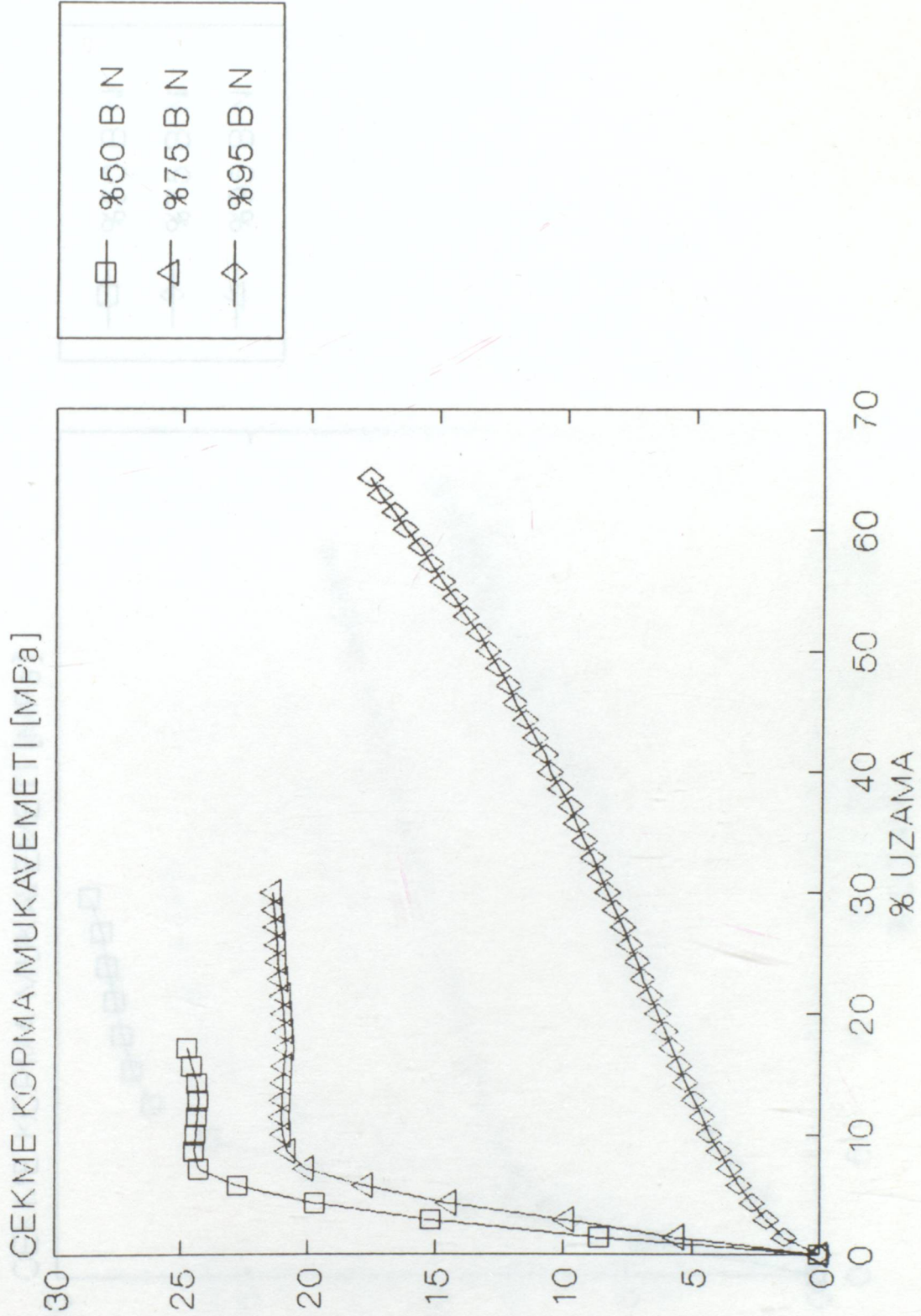
- ① SİLİKAJEL
- ② FOSFOR PENTAKSİT
- ③ MOLEKÜLER KURUTUCU

SEKİL 13- Akrillenmiş Poliüretan Oligomer Sentezinde Kullanılan Sistem



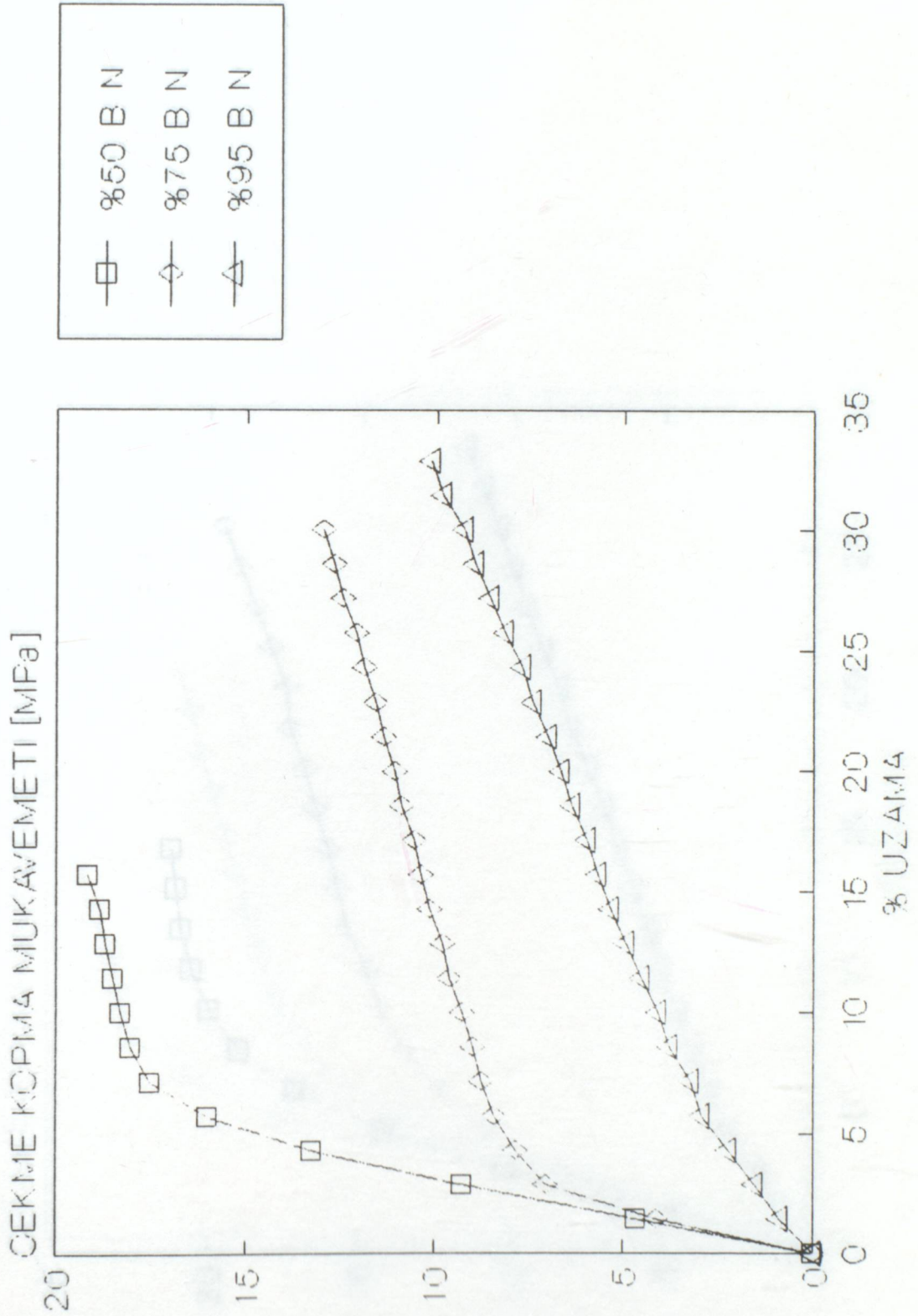
SEKİL 14- 2mm Kalınlığındaki Paşabahçe A 5. ürünü Camın
UV Işınlarnını Geçirgenliği

TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE



SEKİL 15- TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

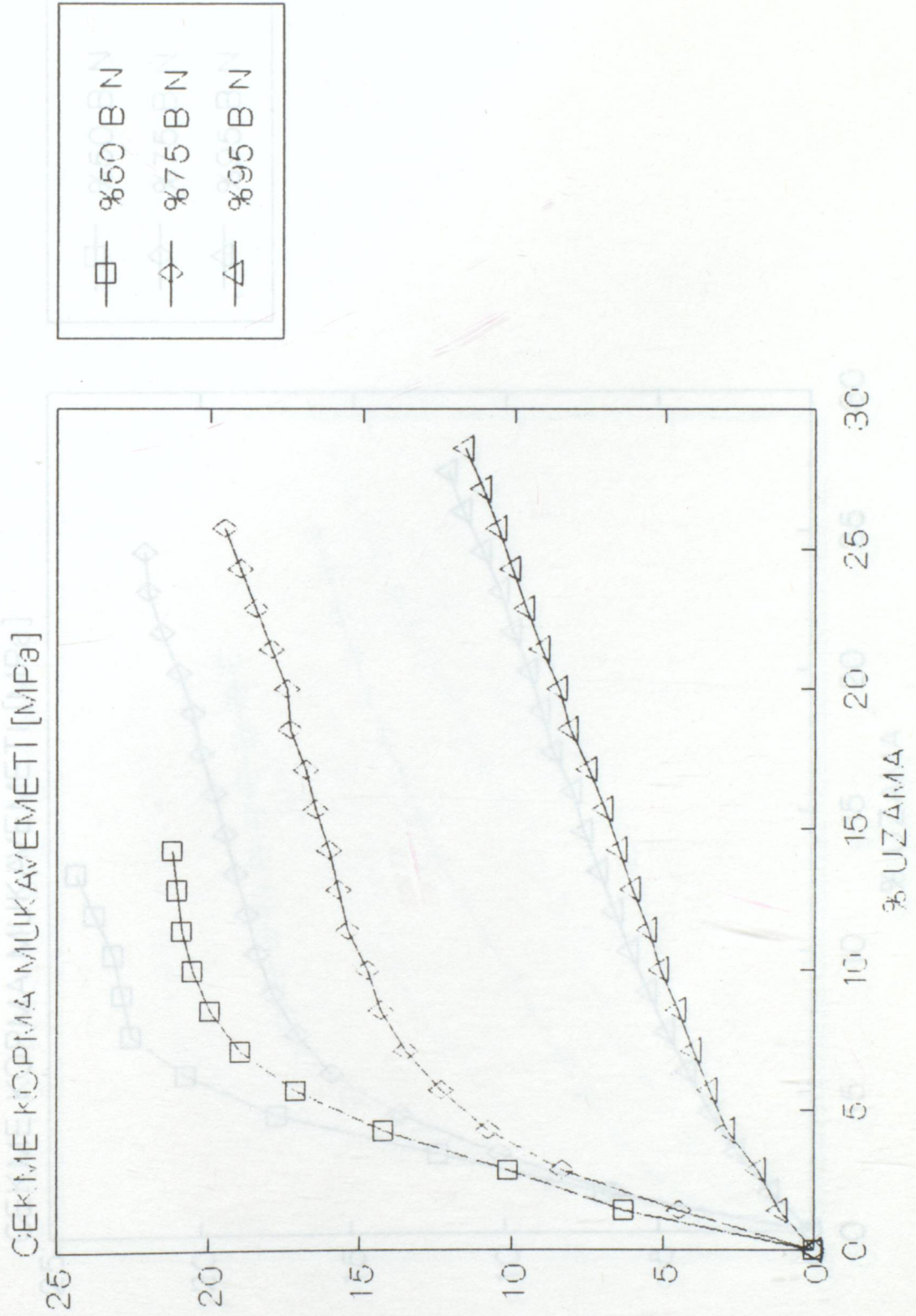
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE



SEKİL 16- TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 TDGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

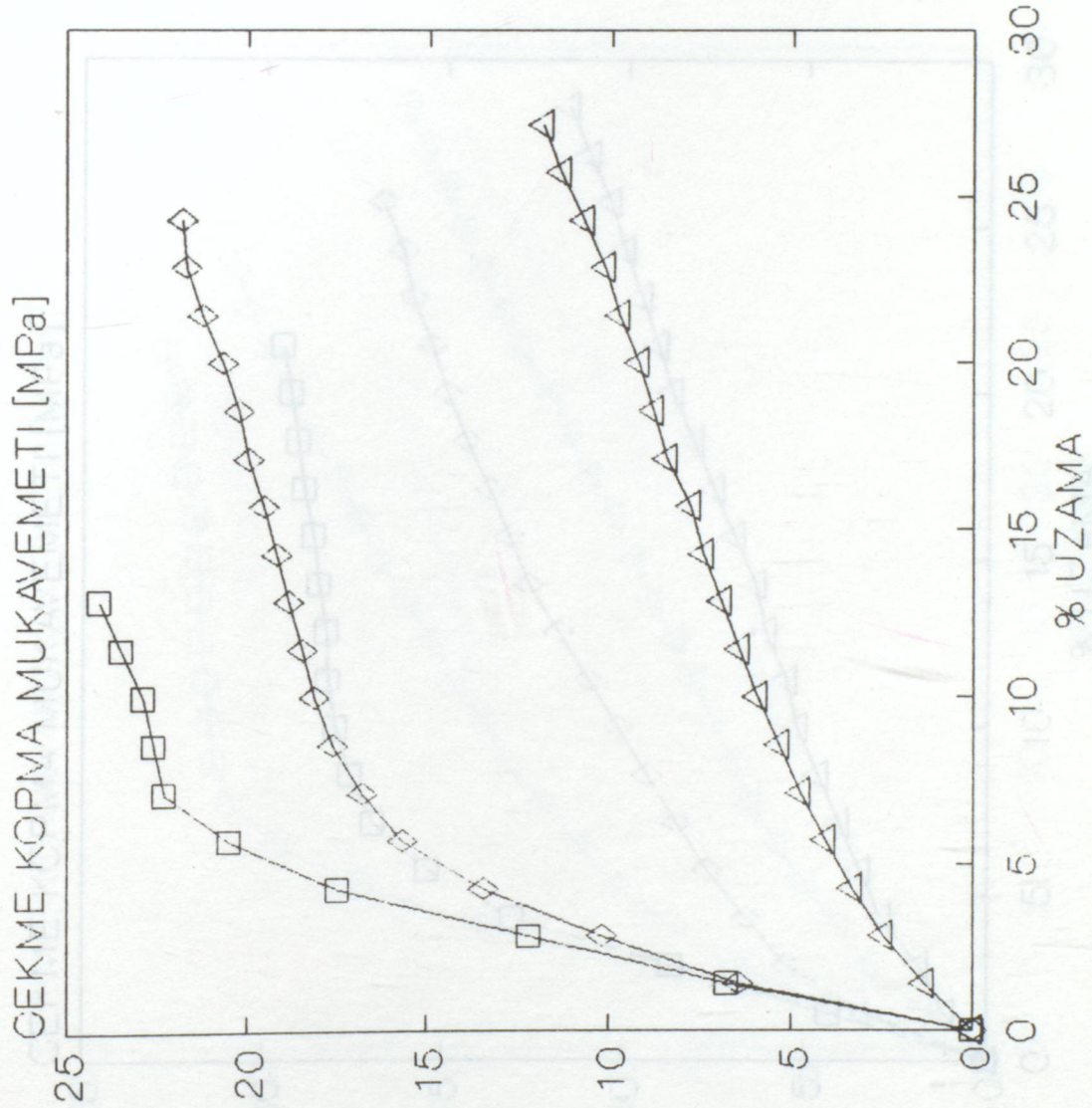
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE



SEKİL 17- TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 TDGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

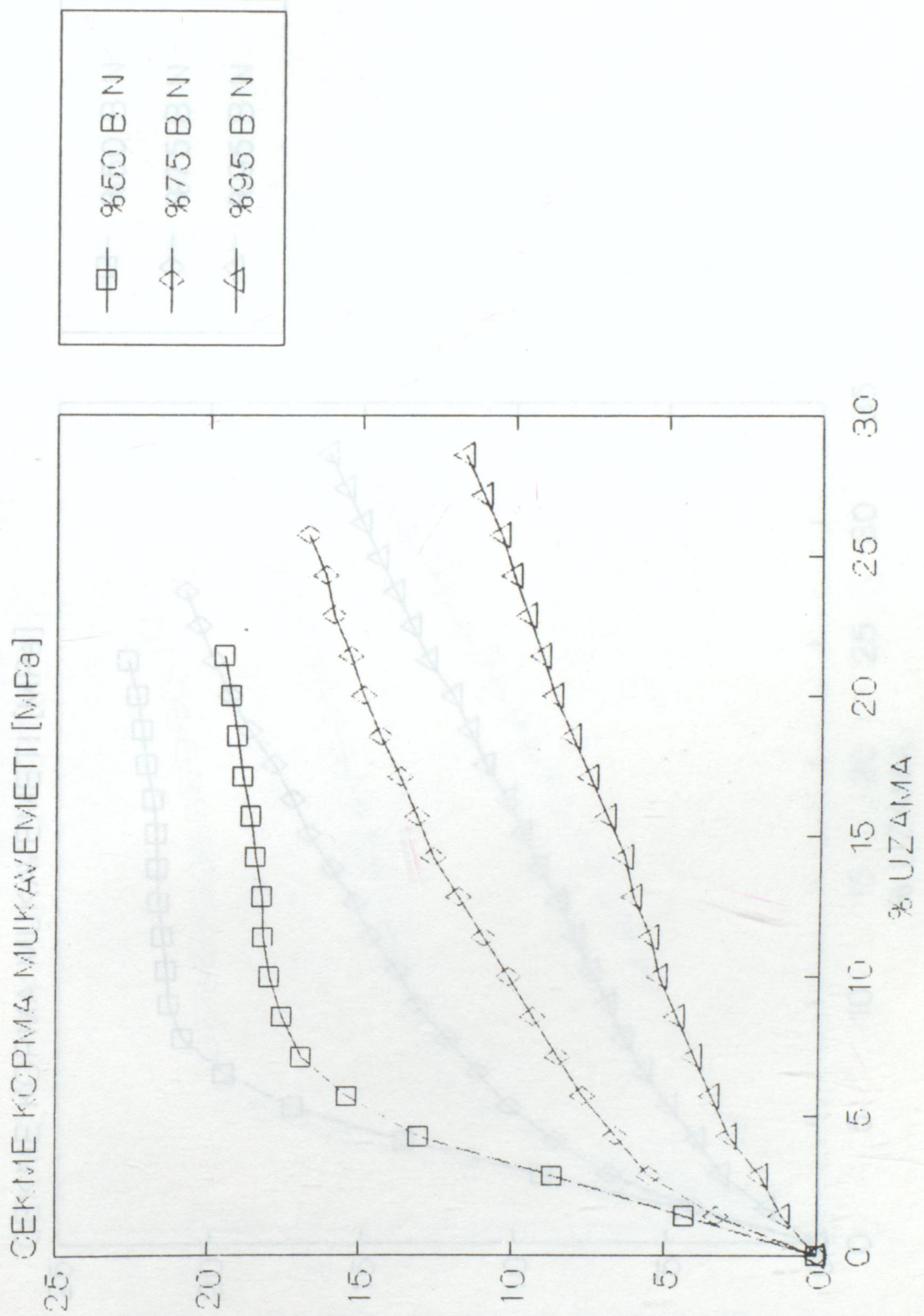
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE



SEKİL 18- TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 TDGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

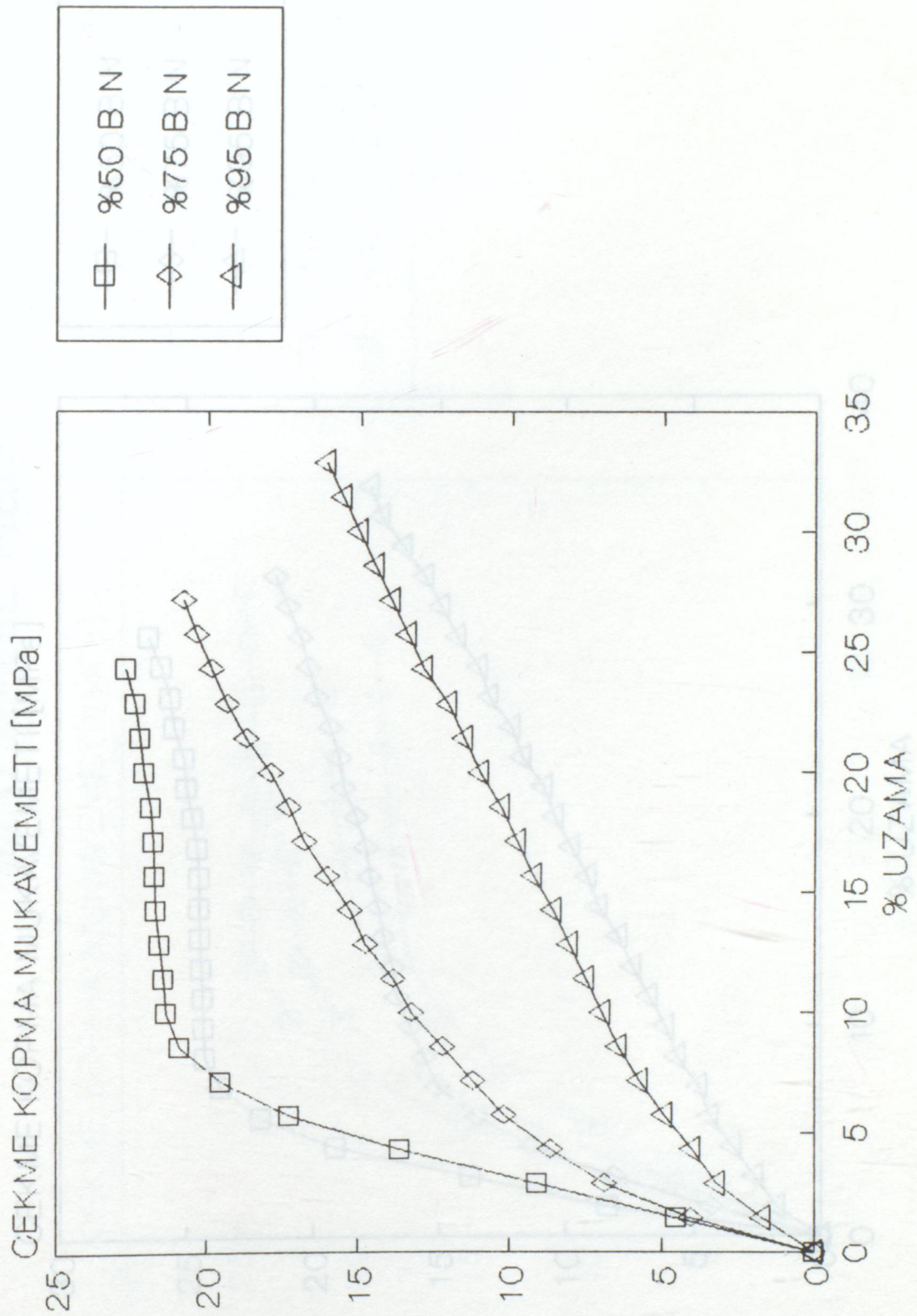
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE



SEKİL 19- TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/10 DEGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama
Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

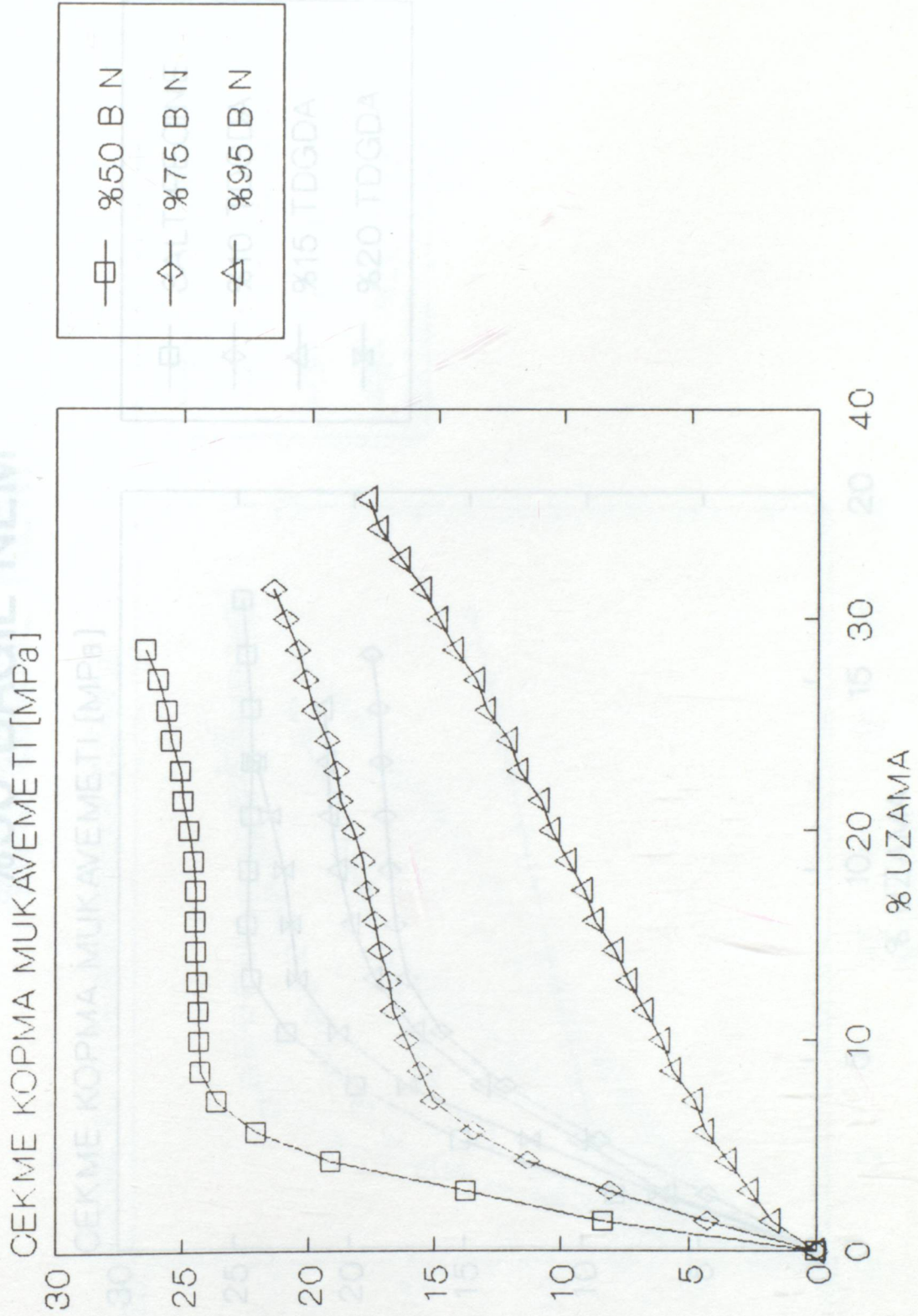
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE



SEKİL 20- TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/15 DEGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama
Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE



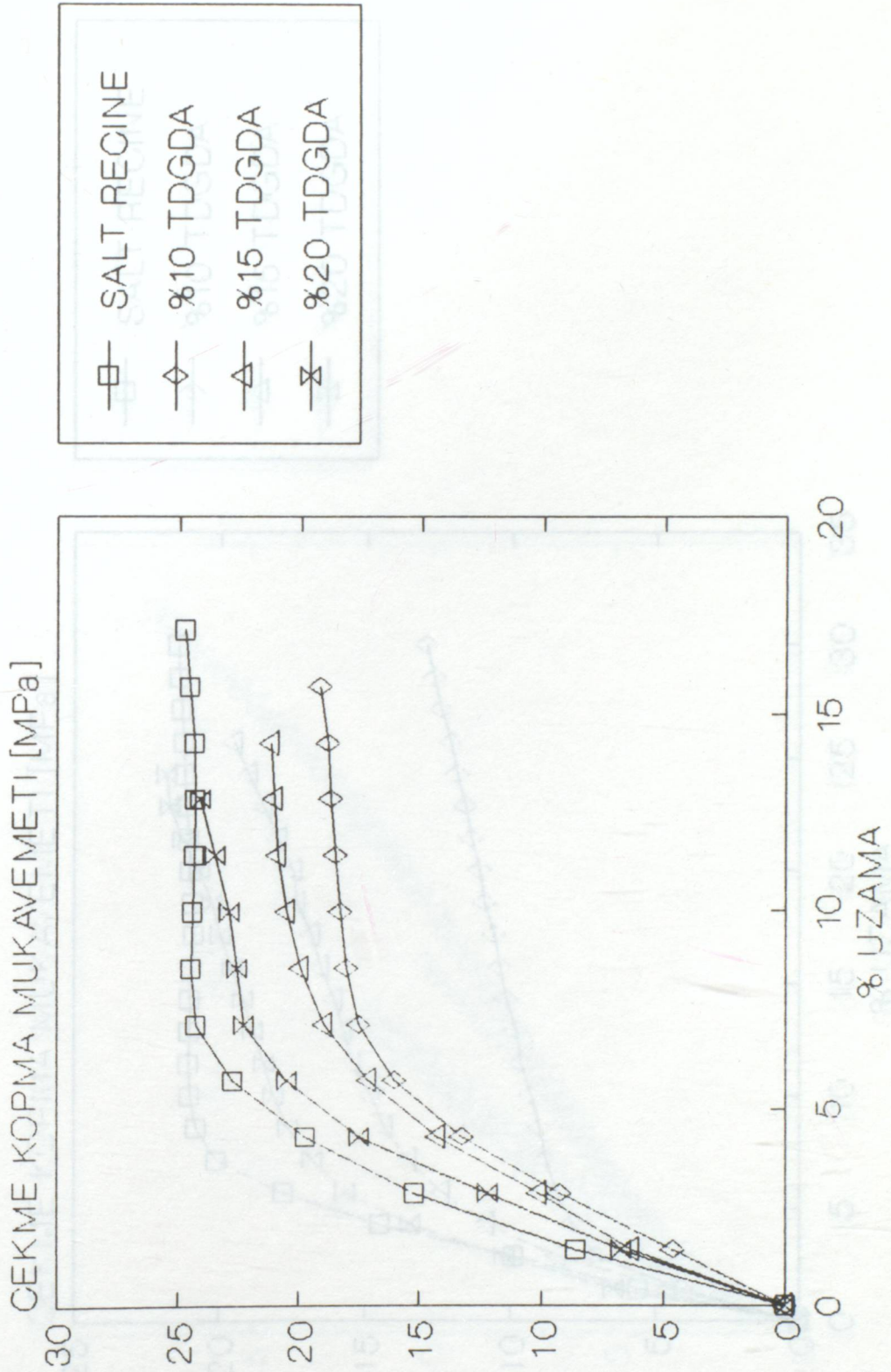
SEKİL 21 TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/20 DEGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama

Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

Konsantrasyonun Etkisi

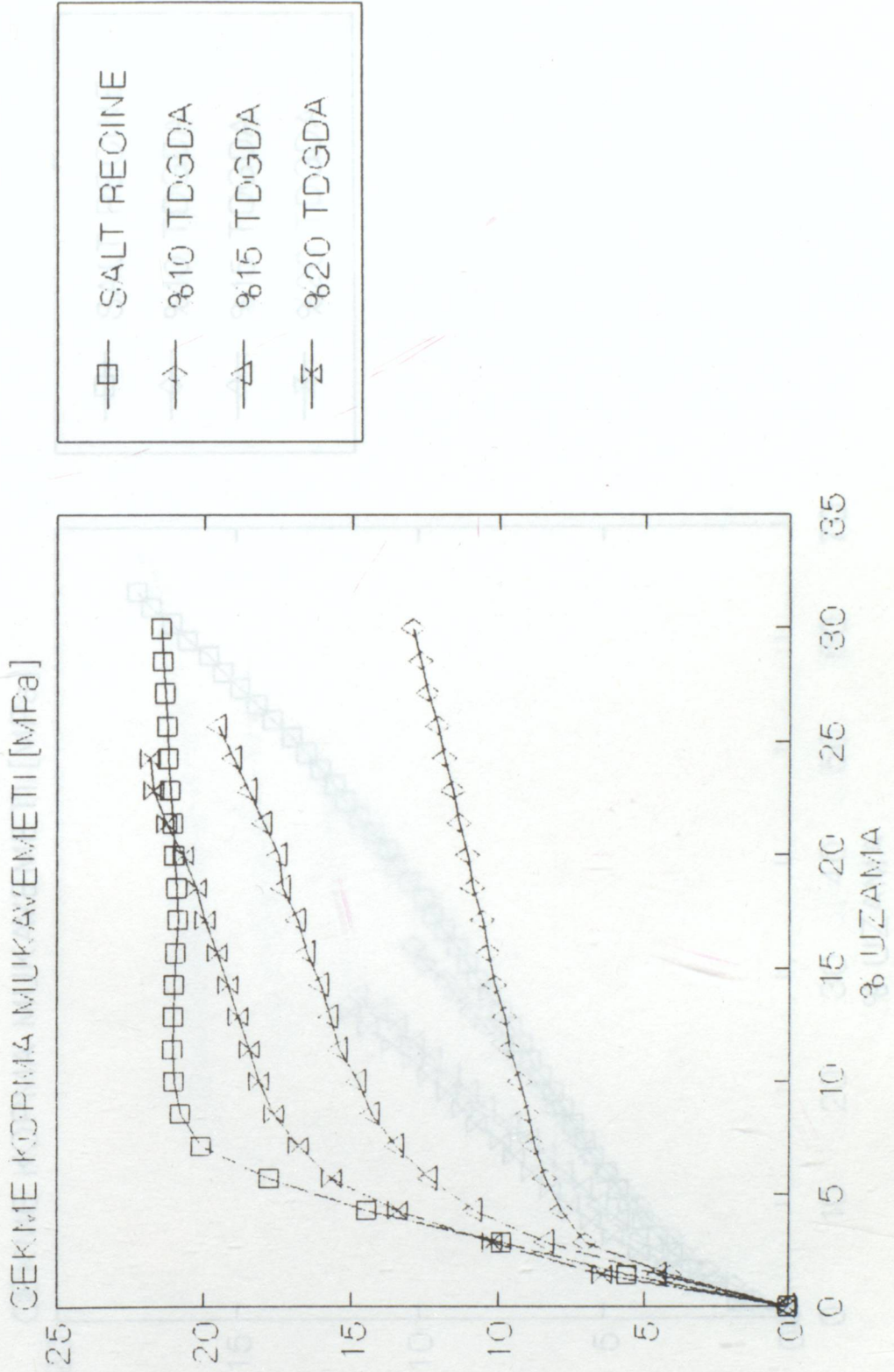
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE %50 BAĞIL NEM



ŞEKİL 22- %50 Bağıl Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine TDGDA Konsantrasyonunun Etkisi

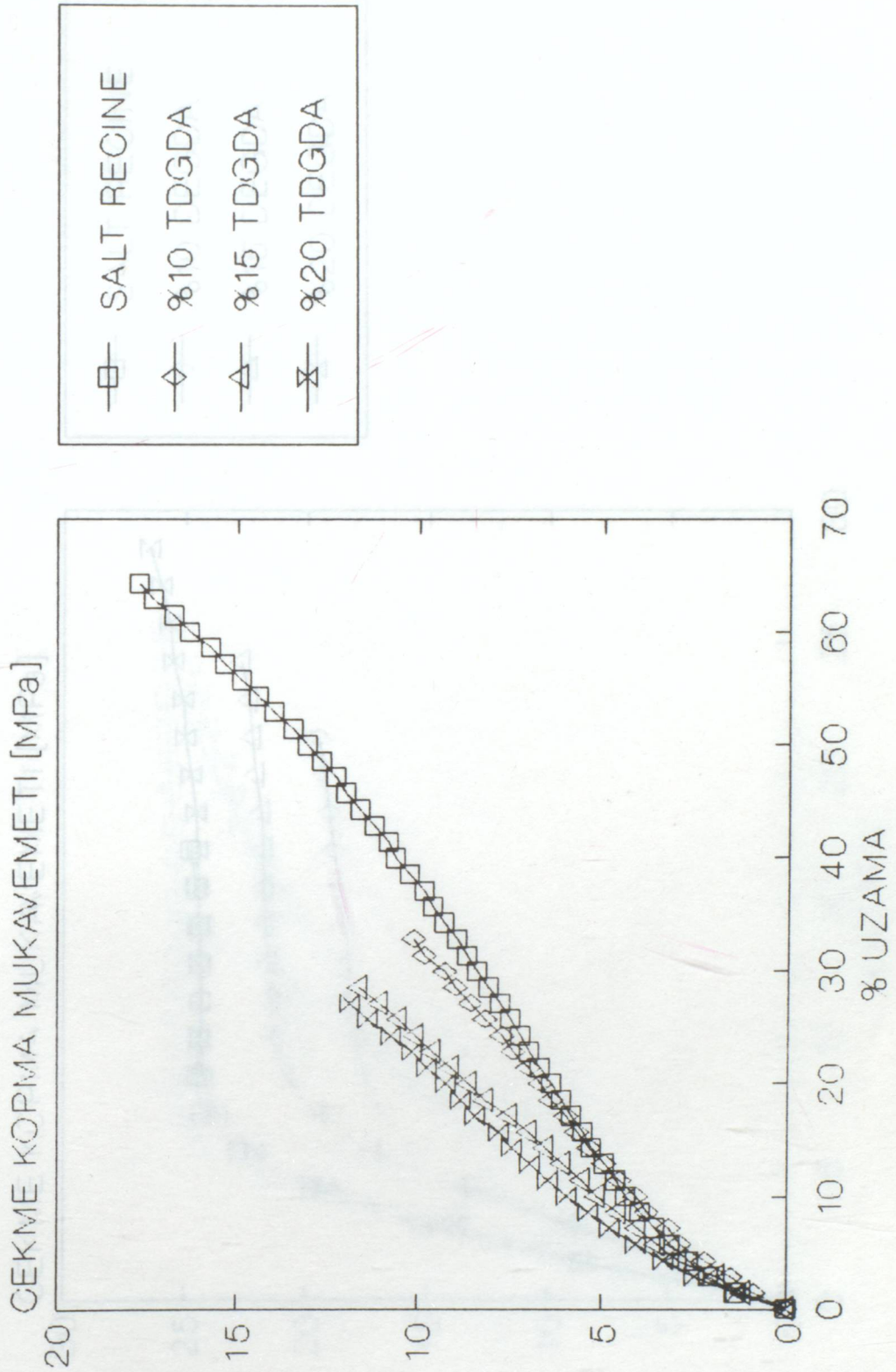
TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE

%75 BAĞIL NEM



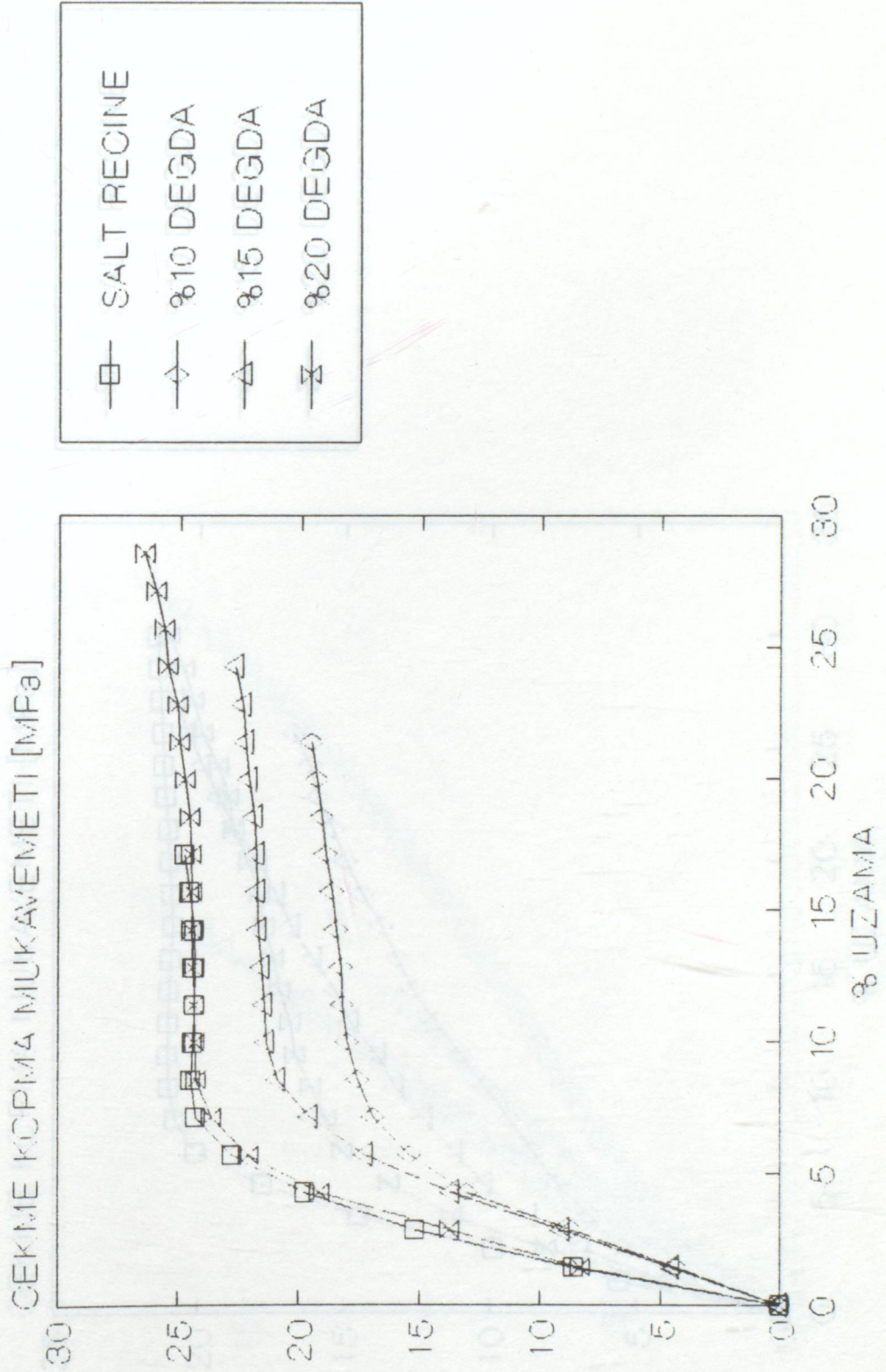
SEKİL 23- %75 Bağıl Nemli Ortamda Sertleştirilen TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine TDGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE %95 BAGIL NEM



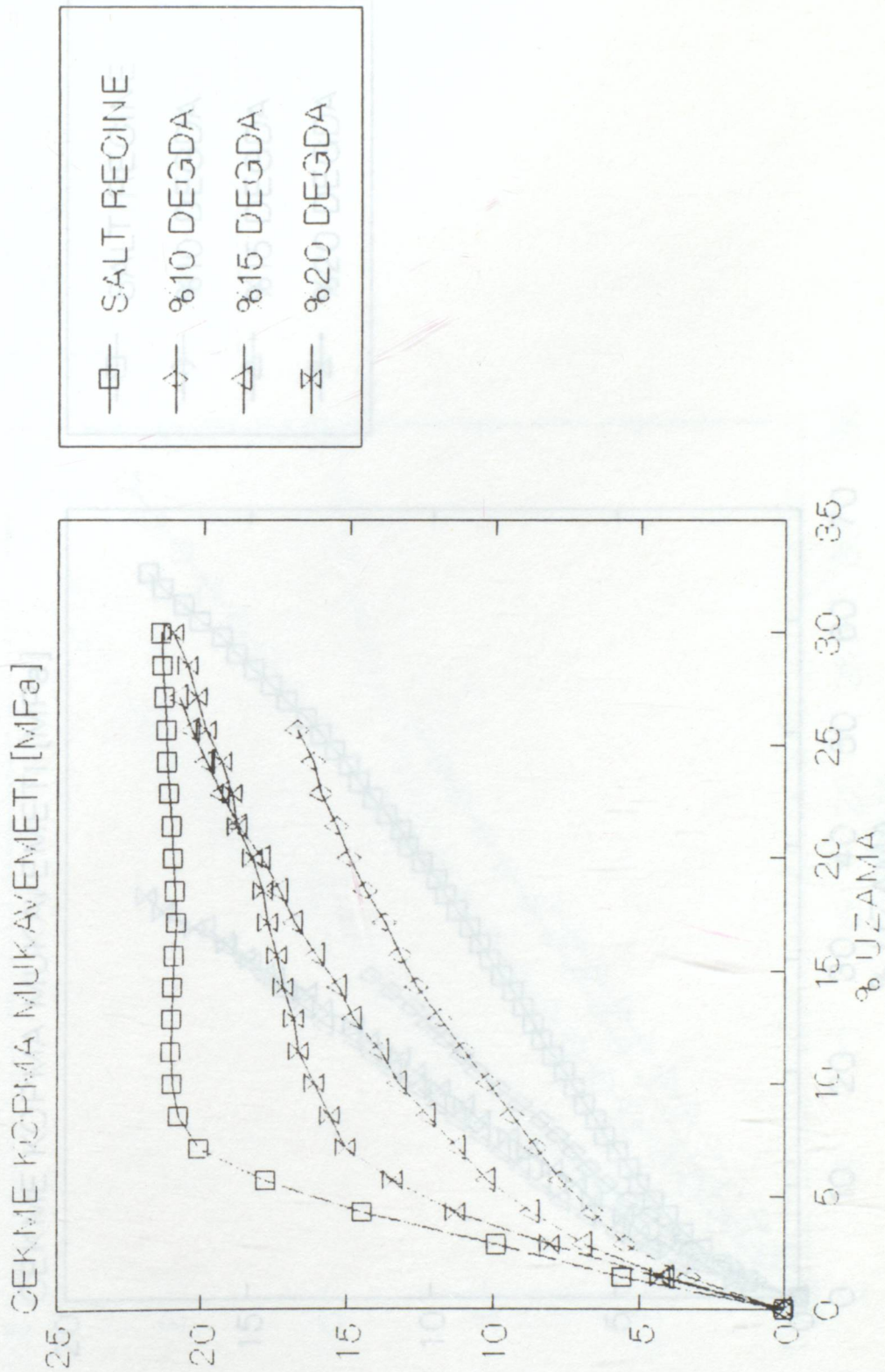
SEKİL 24- %95 Bağıl Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine TDGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE %50 BAĞIL NEM



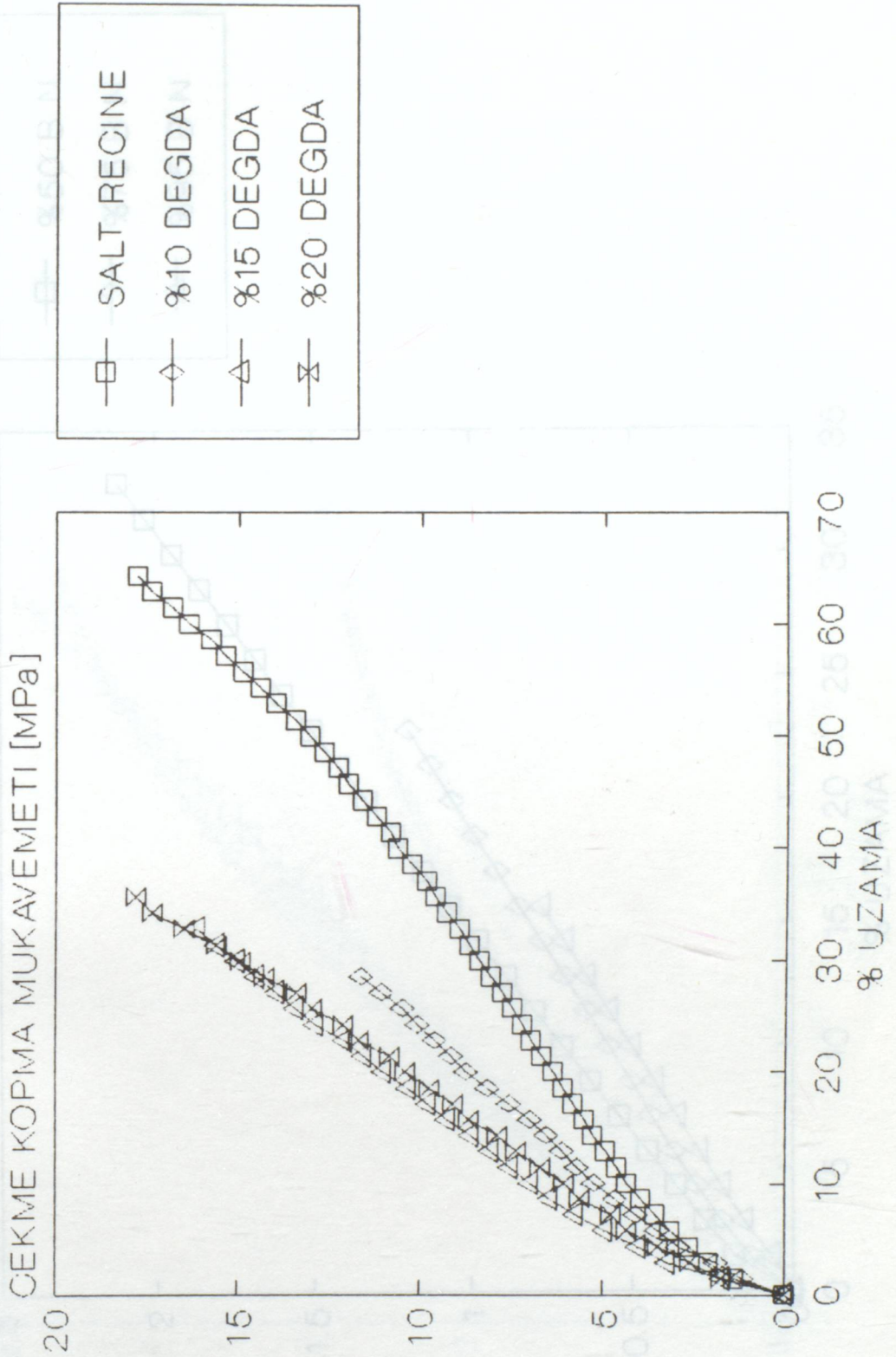
SEKİL 25- %50 Bağıl Nemli Ortamda Sırtlandırılan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine DEGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE %75 BAĞIL NEM



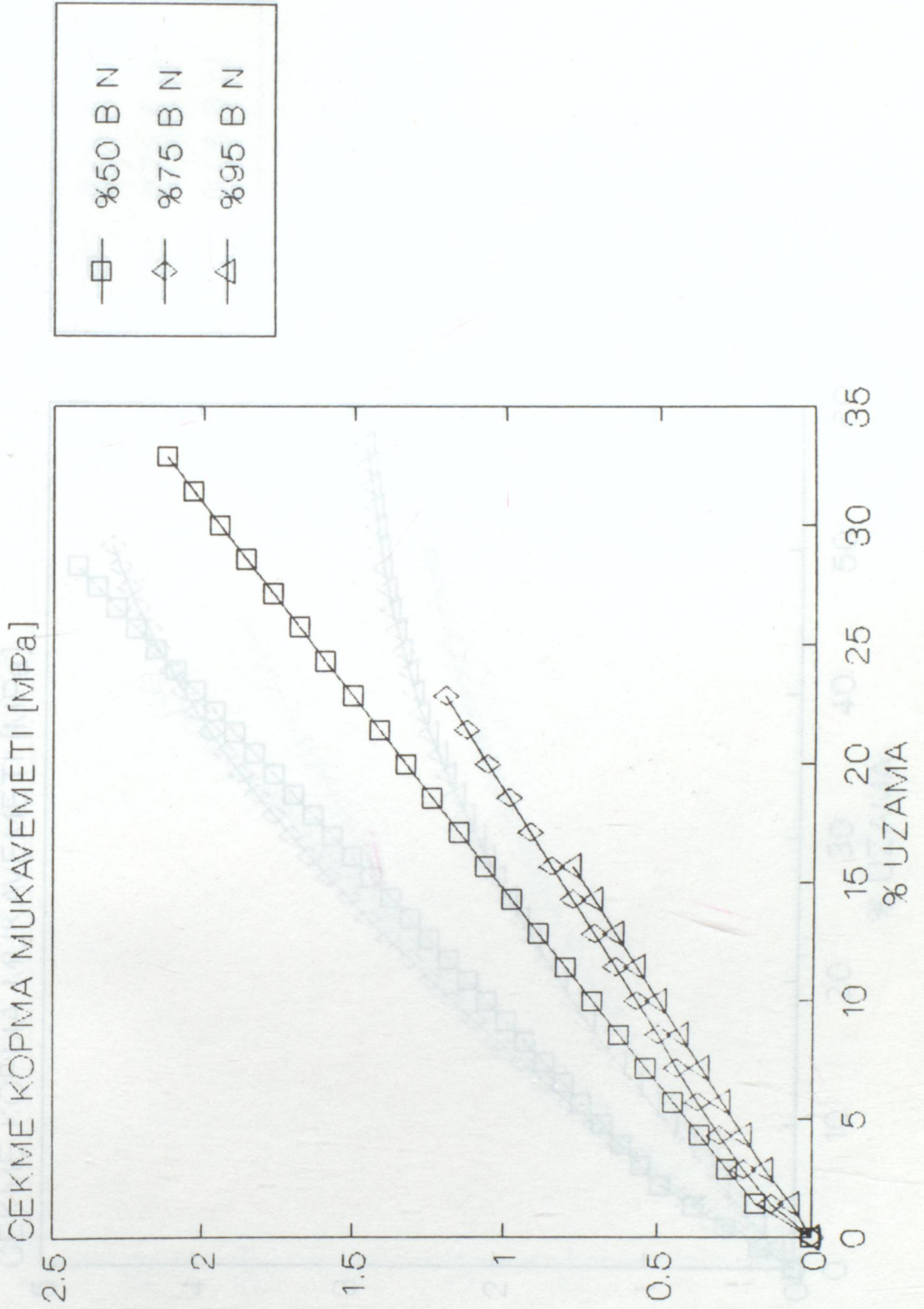
SEKİL 26- %75 Bağlı Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine DEGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE %95 Bağıl Nem



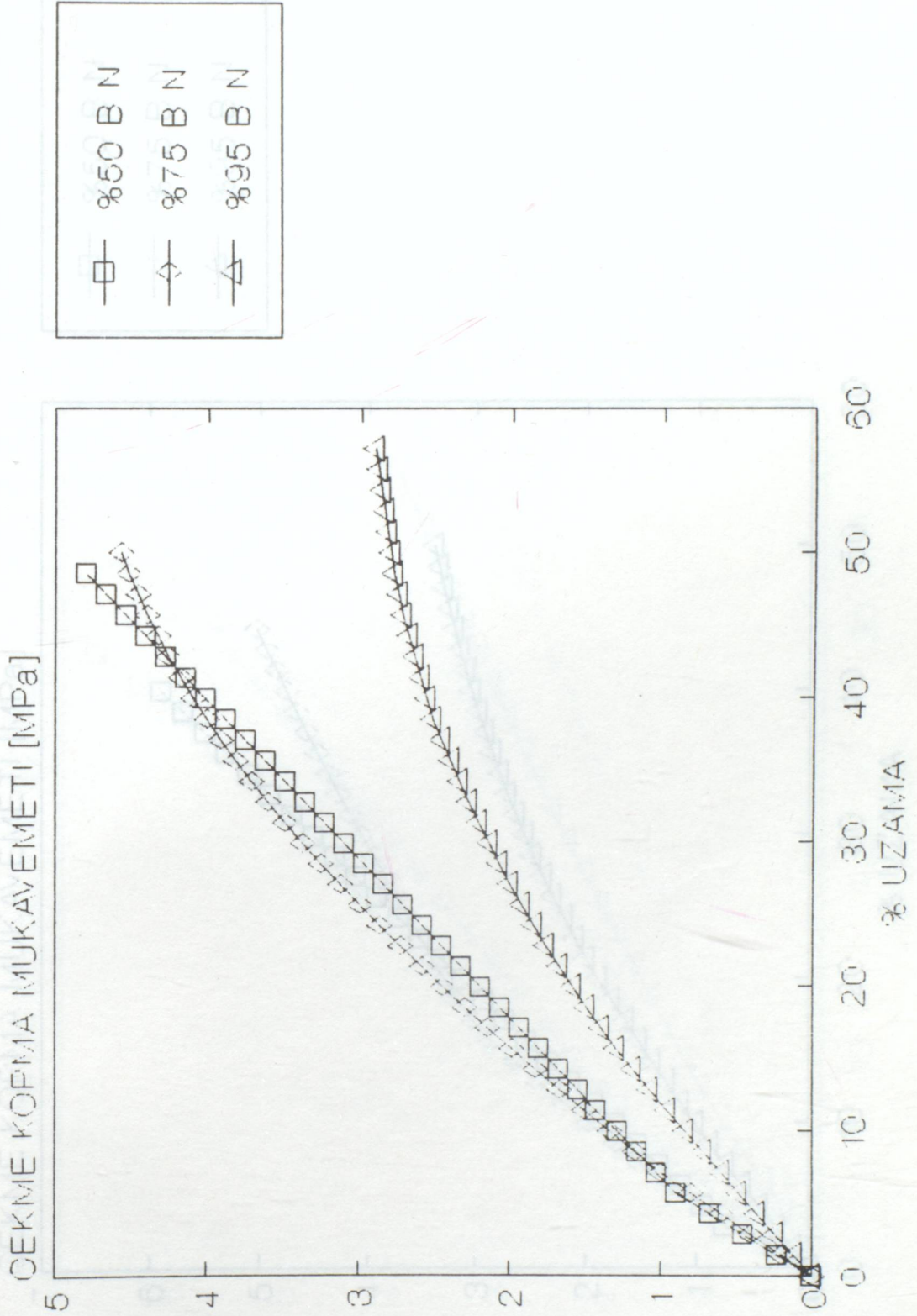
SEKİL 27- %95 Bağıl Nemli Ortamda Sırtlandırılan TDI/PEG 400/HEMA/15 NVP/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine DEGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE



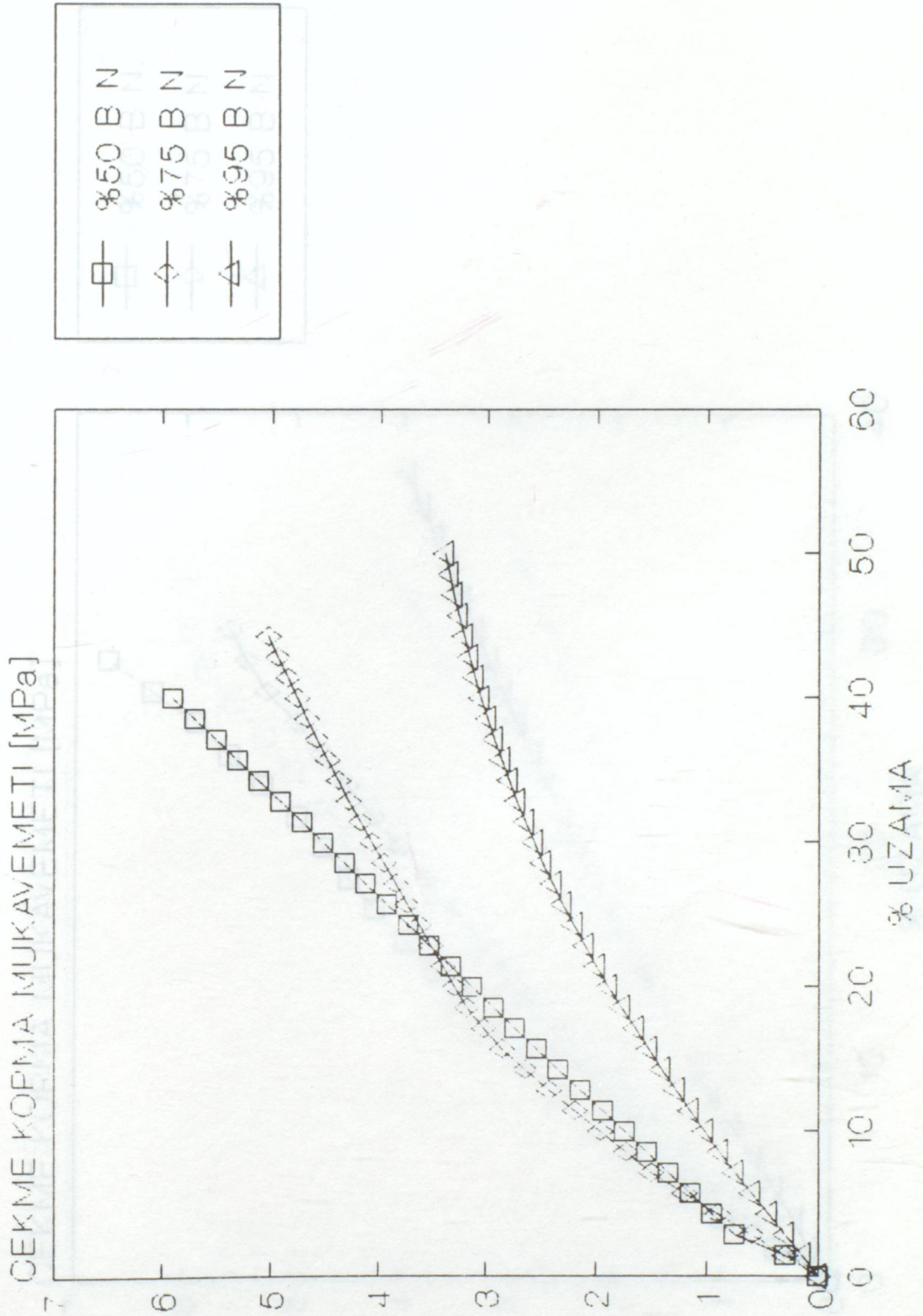
SEKİL 28- TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE



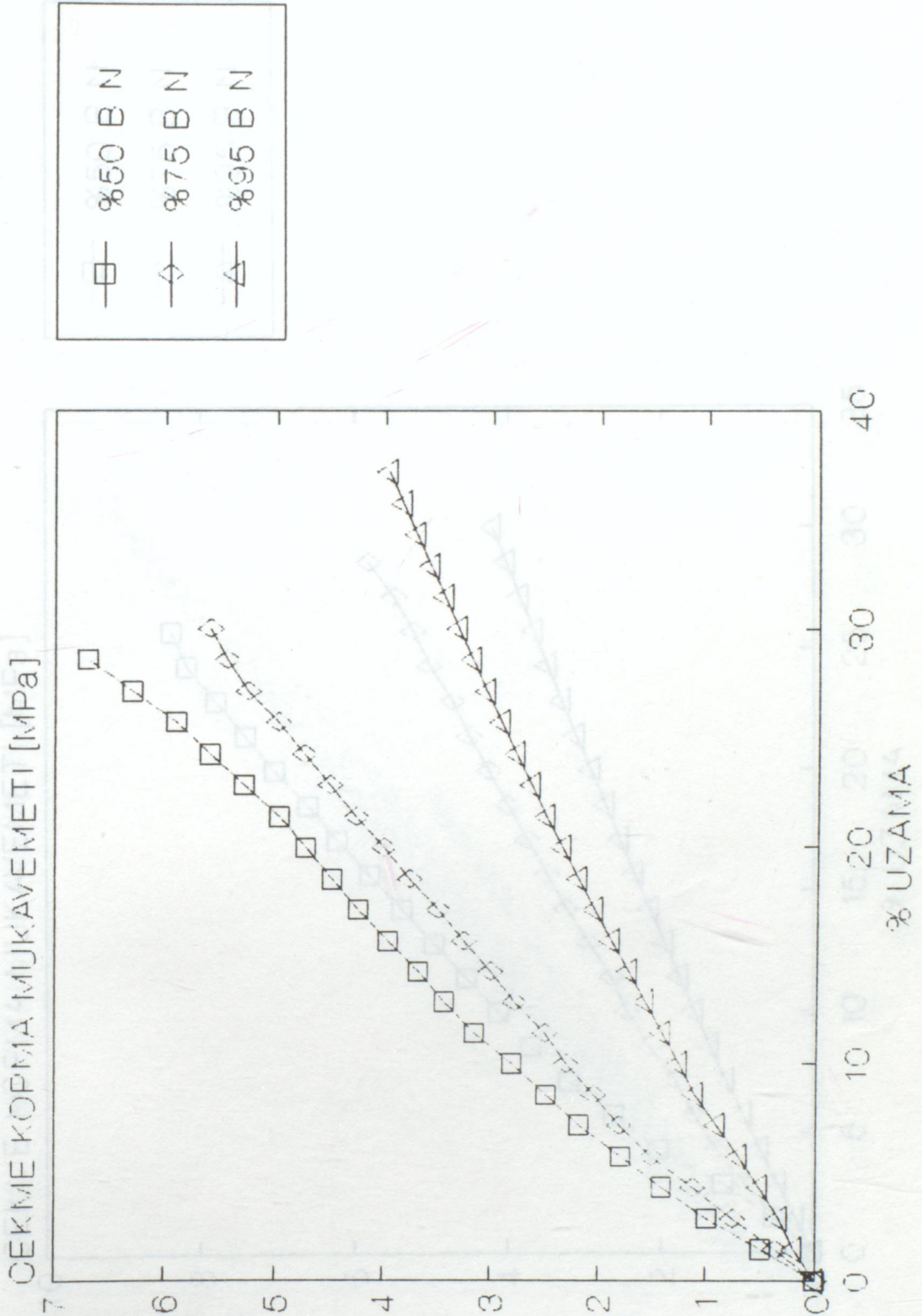
SEKİL 29- TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 TDGDA/2 BE Serisi
Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-%
Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının
Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE



EKİL 30- TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti- % Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE



ŞEKİL

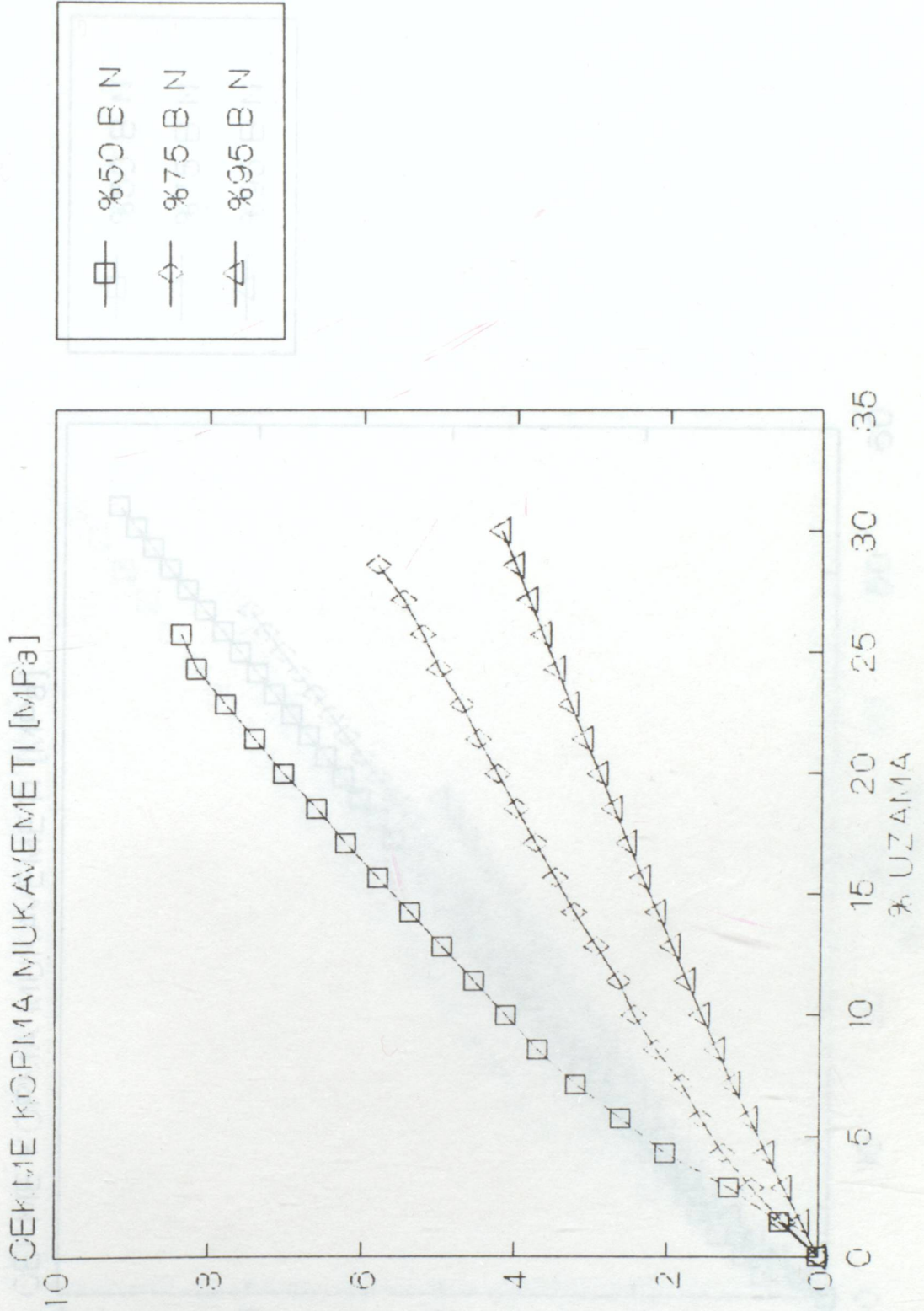
31- TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 TDGDA/2 BE Serisi

Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-%

Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının

Etkisi

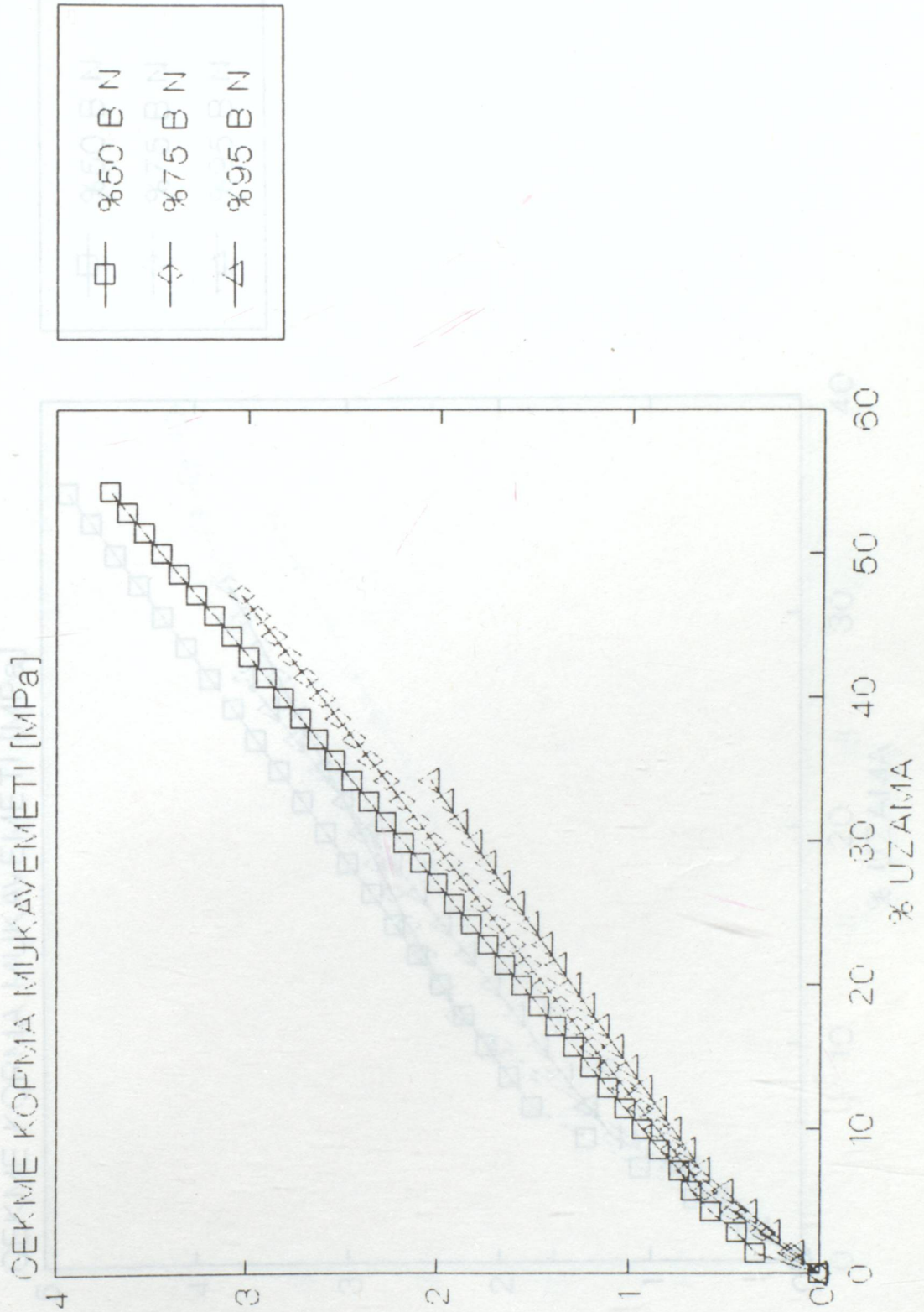
TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE



ŞEKİL 32- TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 TDGDA/2 BE Serisi

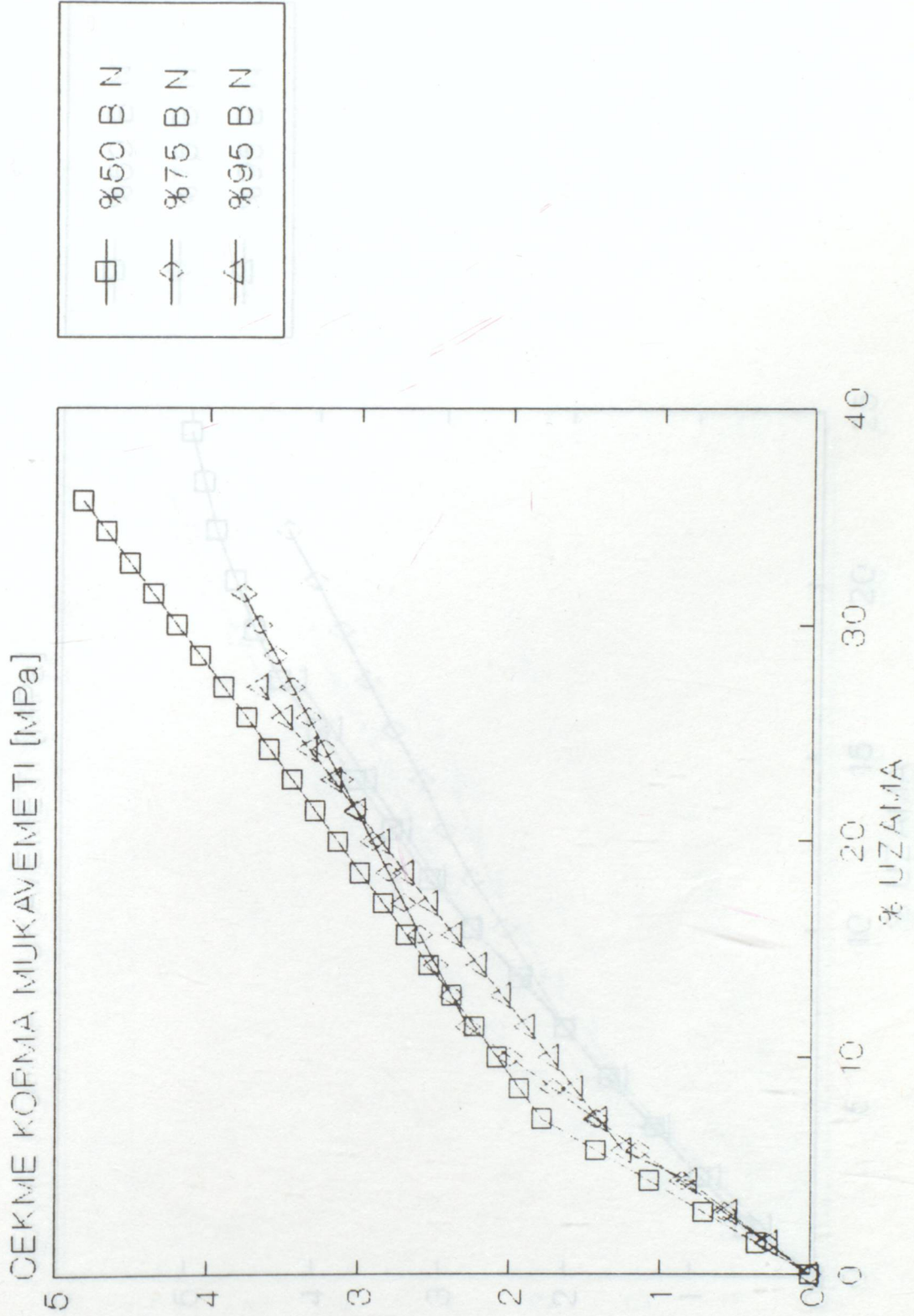
ŞEKİL 33- TDI Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 DEGDA/2 BE



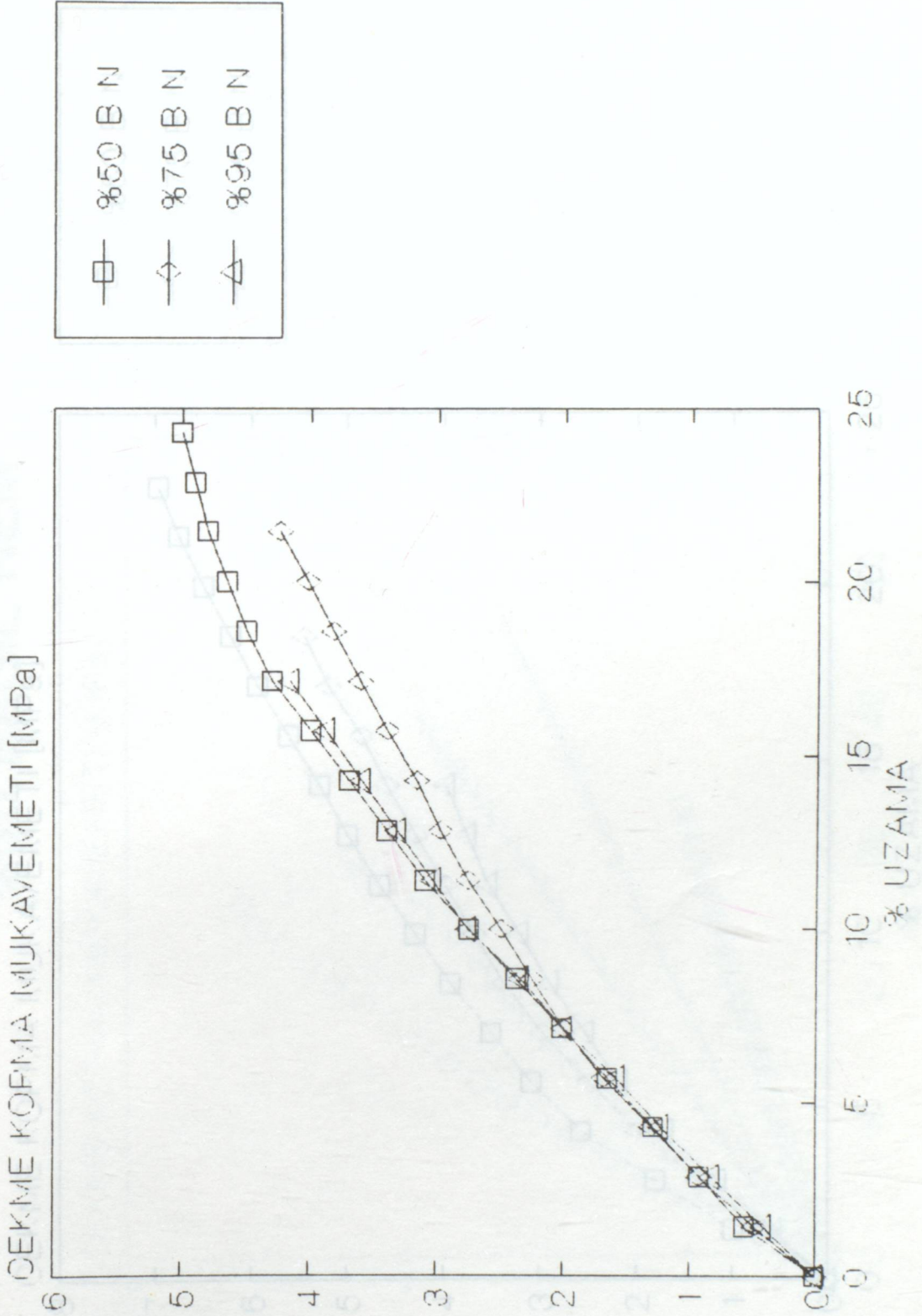
SEKİL 33- TDI/ARCOL 1133/HEMA/7.5 DEGDA/2 BE Serisi
Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-%
Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının
Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE



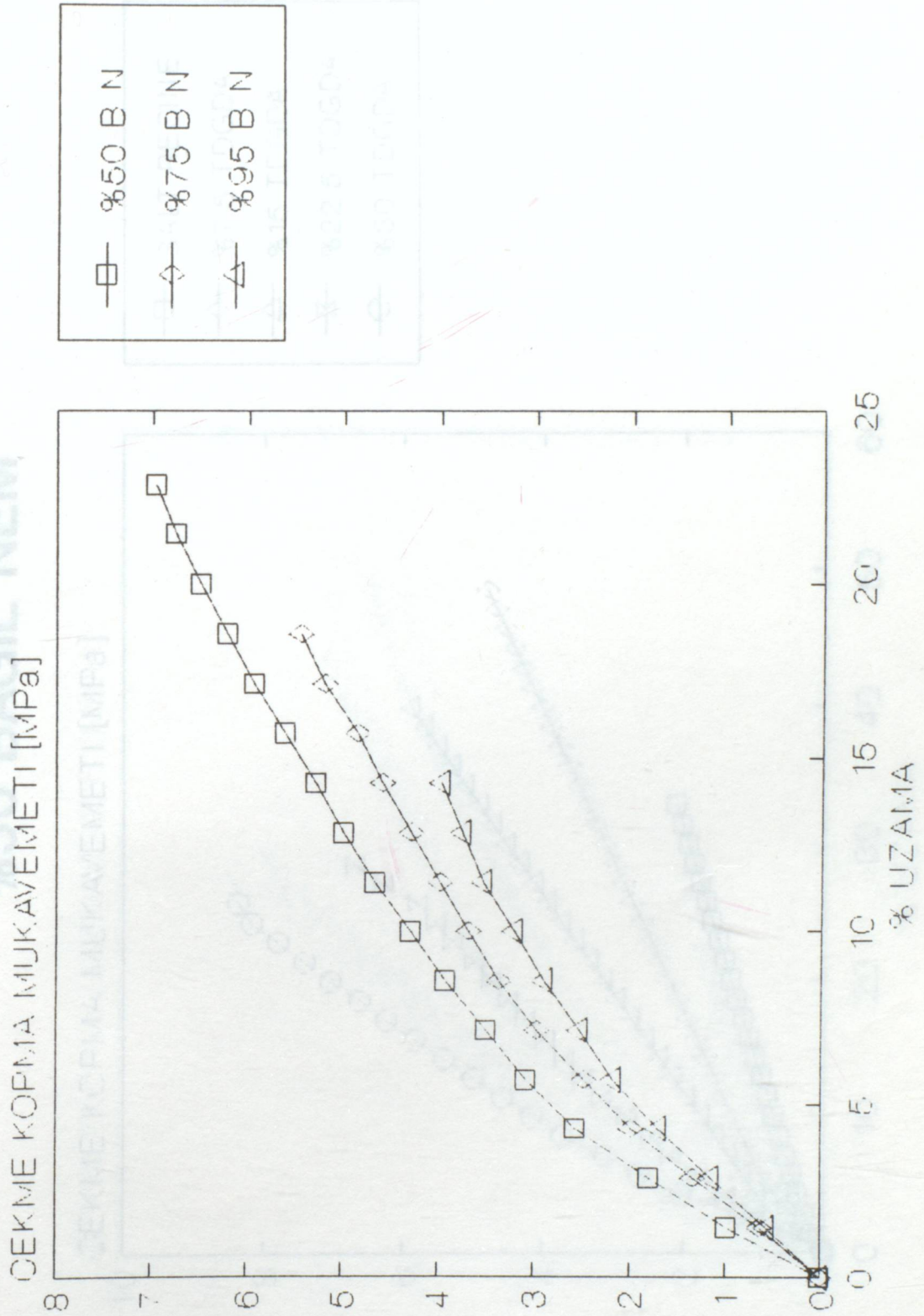
SEKİL 34- TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 DEGDA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE



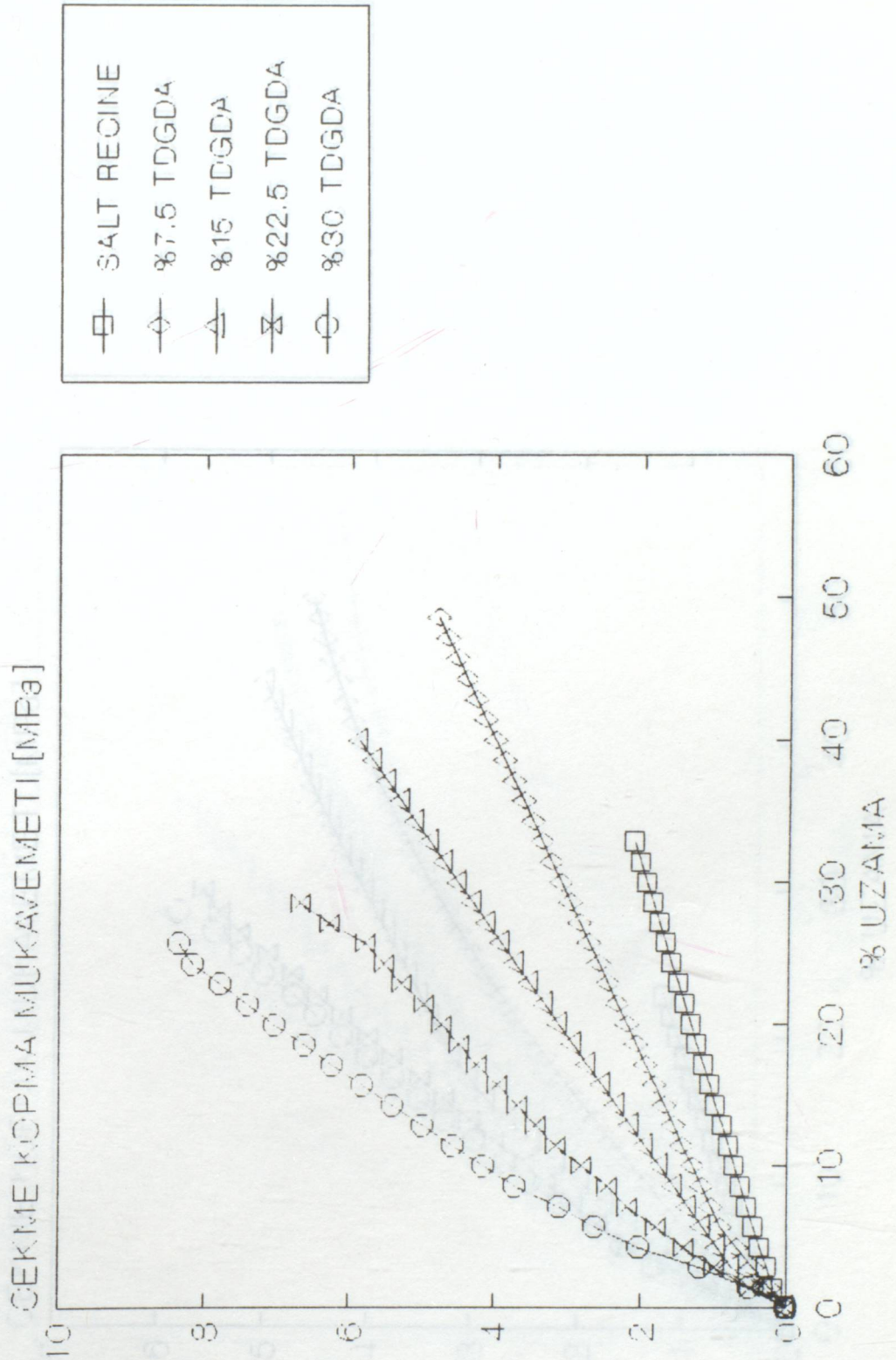
SEKİL 35- TDI/ARCOL 1133/HEMA/22.5 DEGDA/2 BE Serisi
Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-%
Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının
Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE



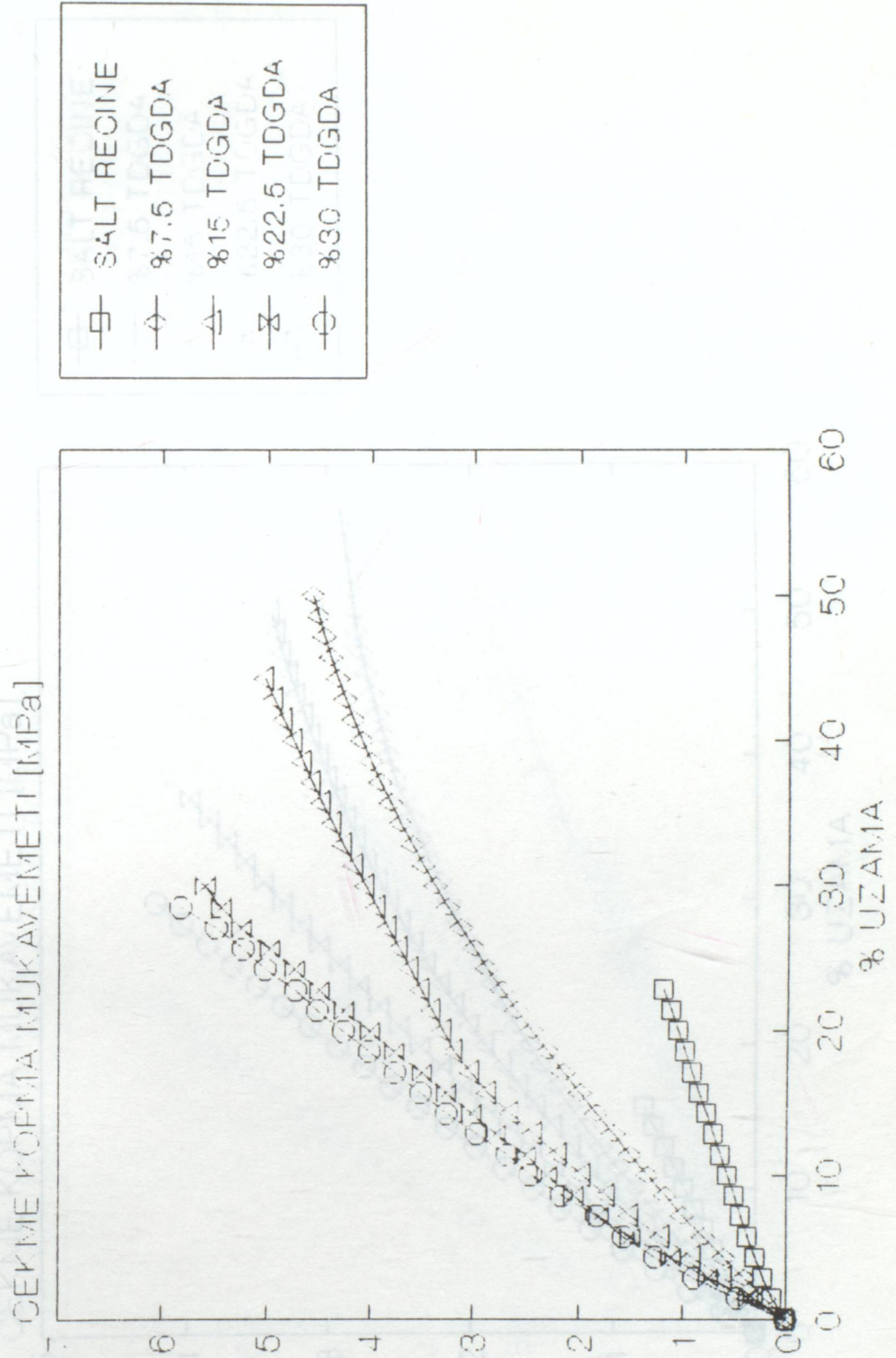
SEKİL 36- TDI/ARCOL 1133/HEMA/30 DEGDA/2 BE Serisi
Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-%
Uzama Değerlerine Ortamın Bağıl Nem Oranının
Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE %50 BAGIL NEM



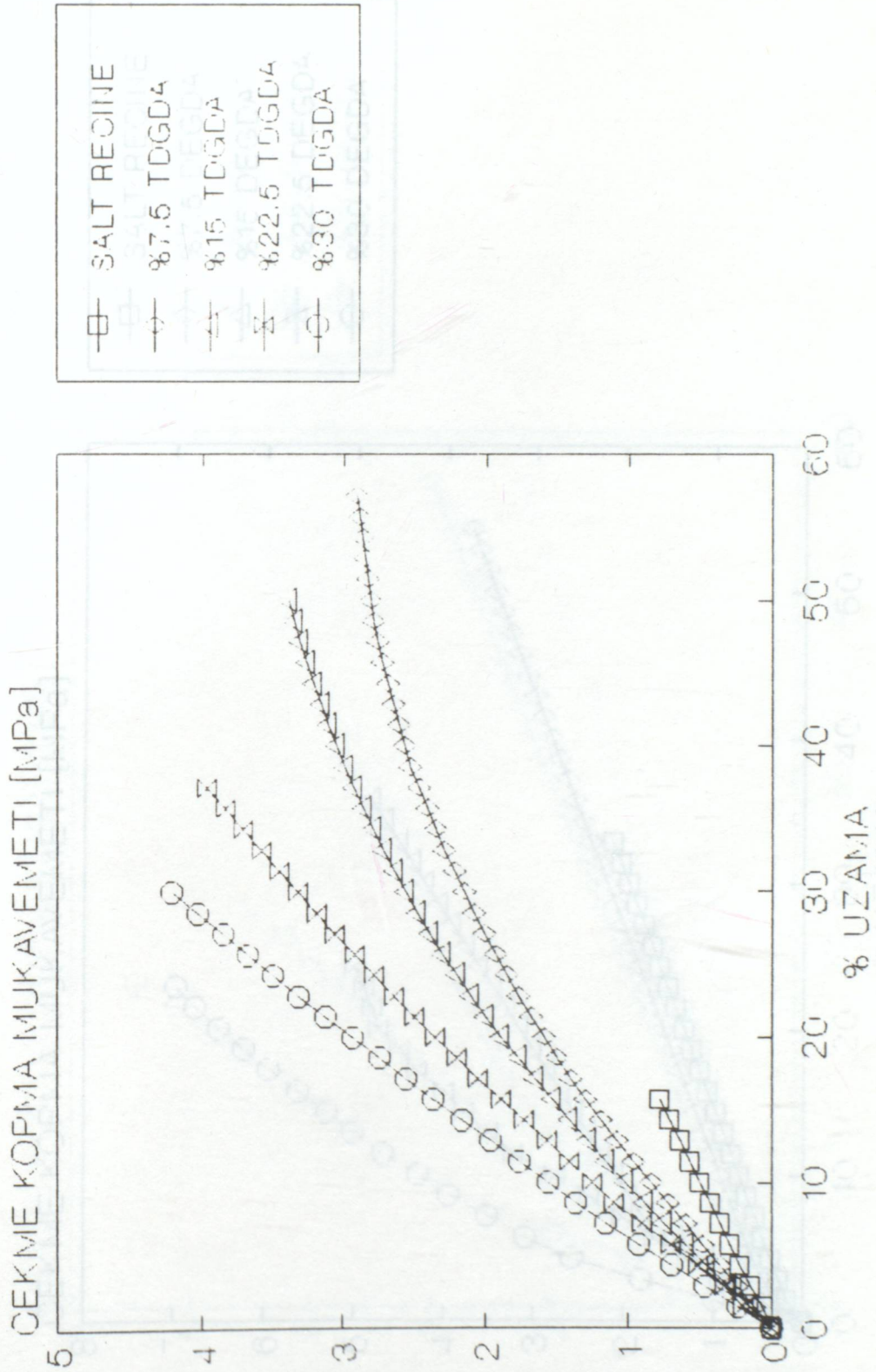
SEKİL 37- %50 Bağıl Nemli Ortamda Sırtlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine TDGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE %75 BAĞIL NEM



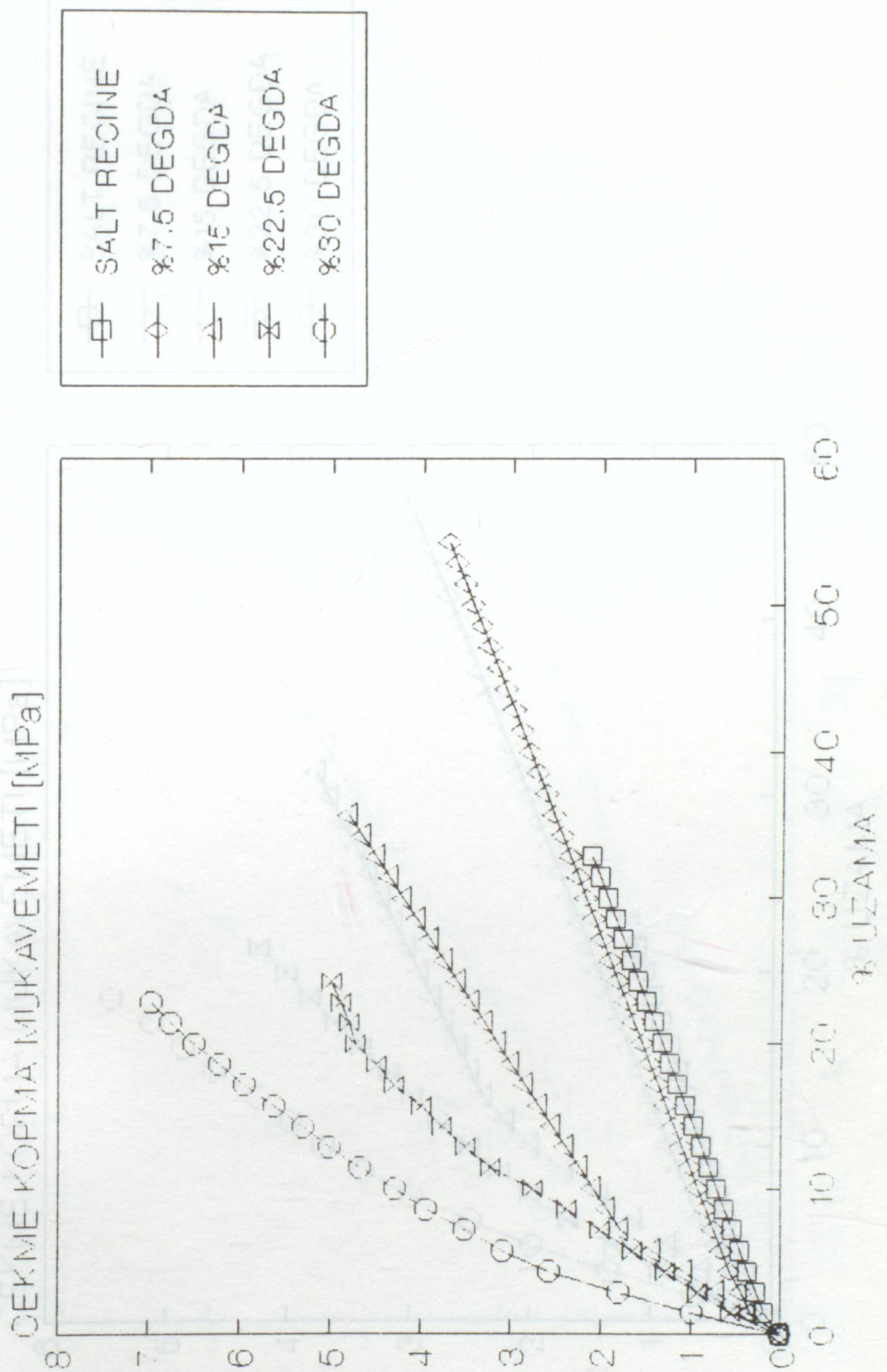
SEKİL 38- %75 Bağıl Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerin Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine TDGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE %95 BAĞIL NEM



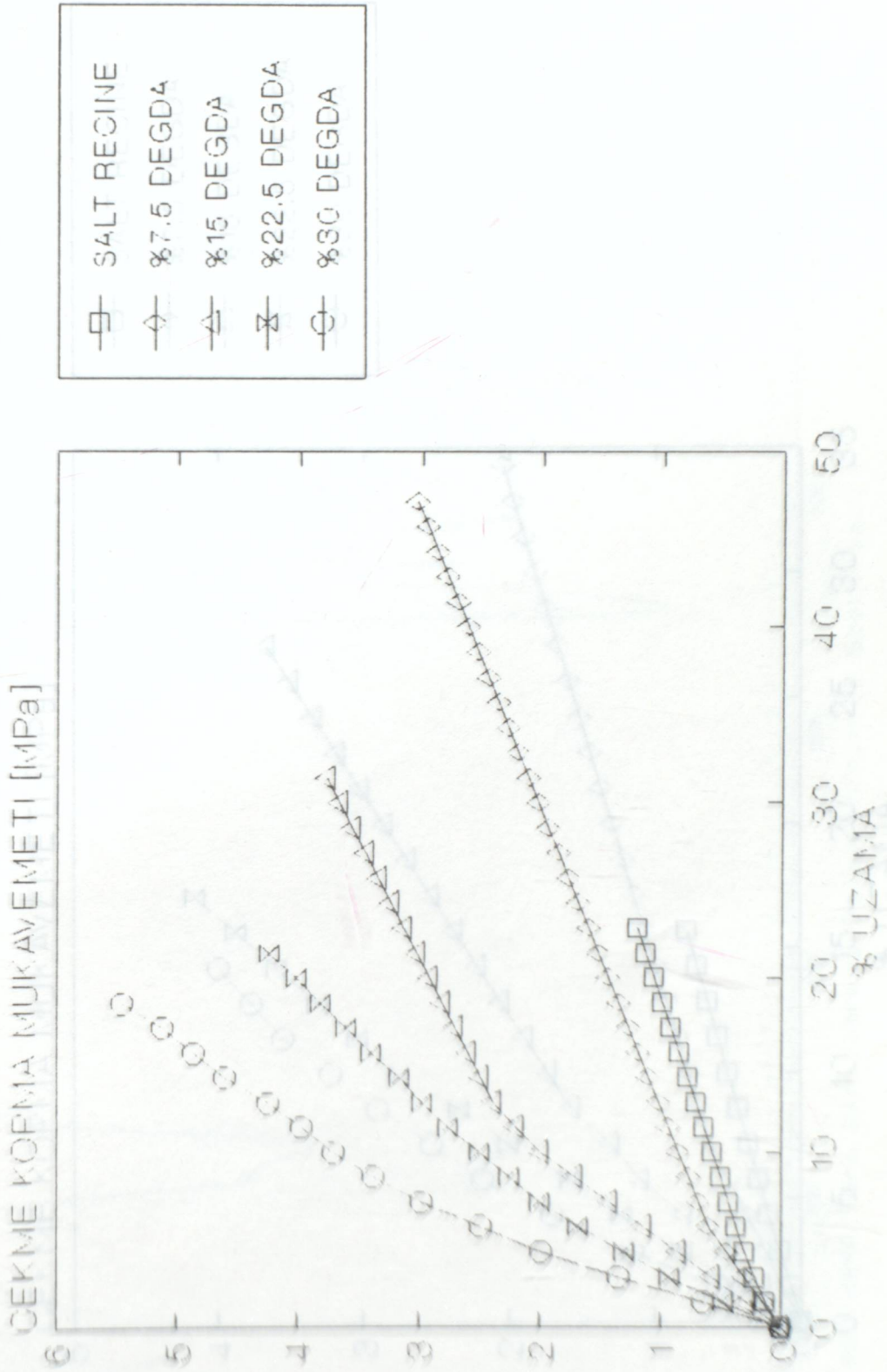
ŞEKİL 39- %95 Bağıl Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine TDGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE %50 BAGIL NEM



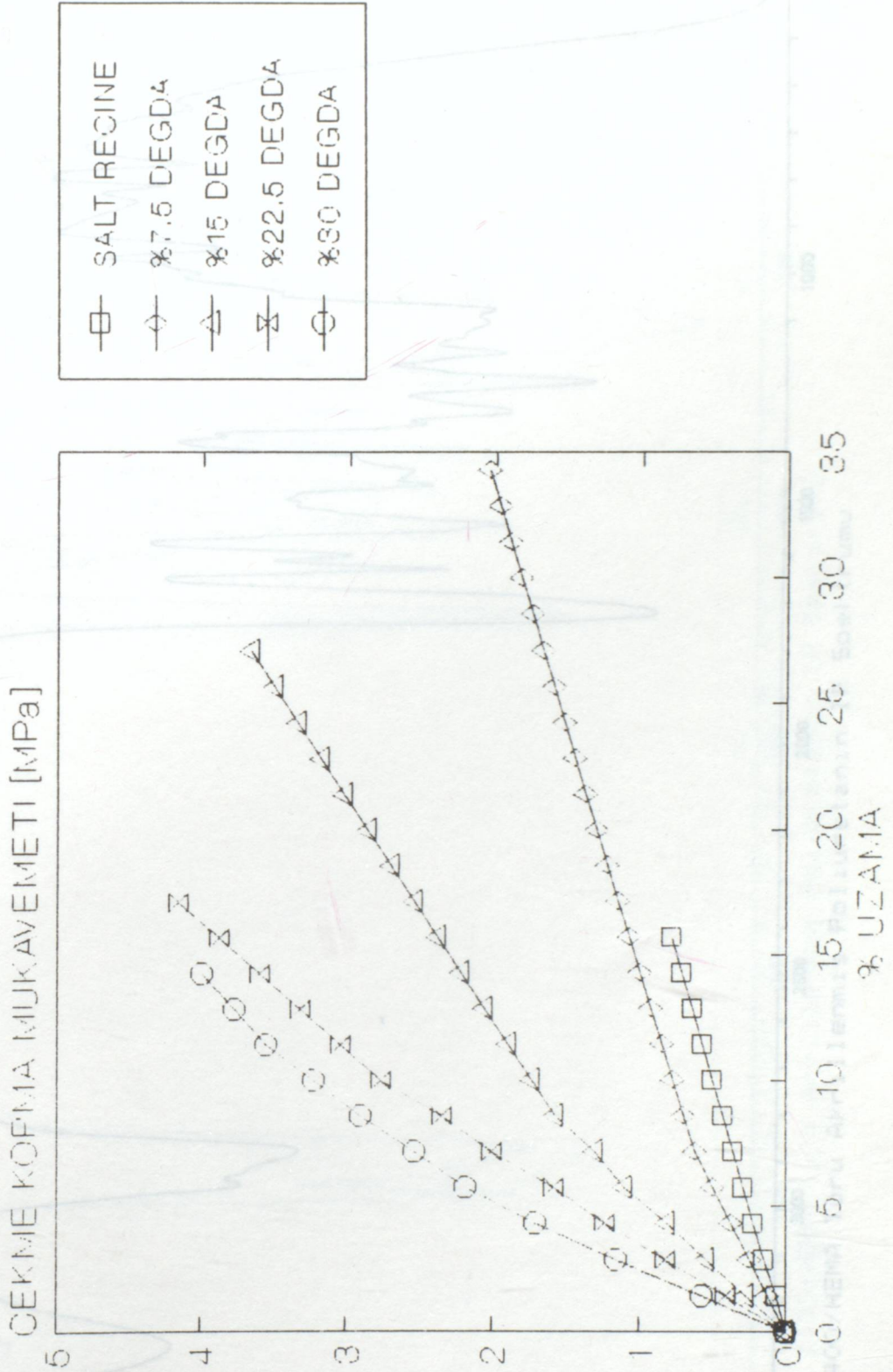
SEKİL 40- %50 Bağıl Nemli Ortamda Sertleştirilen TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine DEGDA Konsantrasyonunun Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE %75 BAGIL NEM

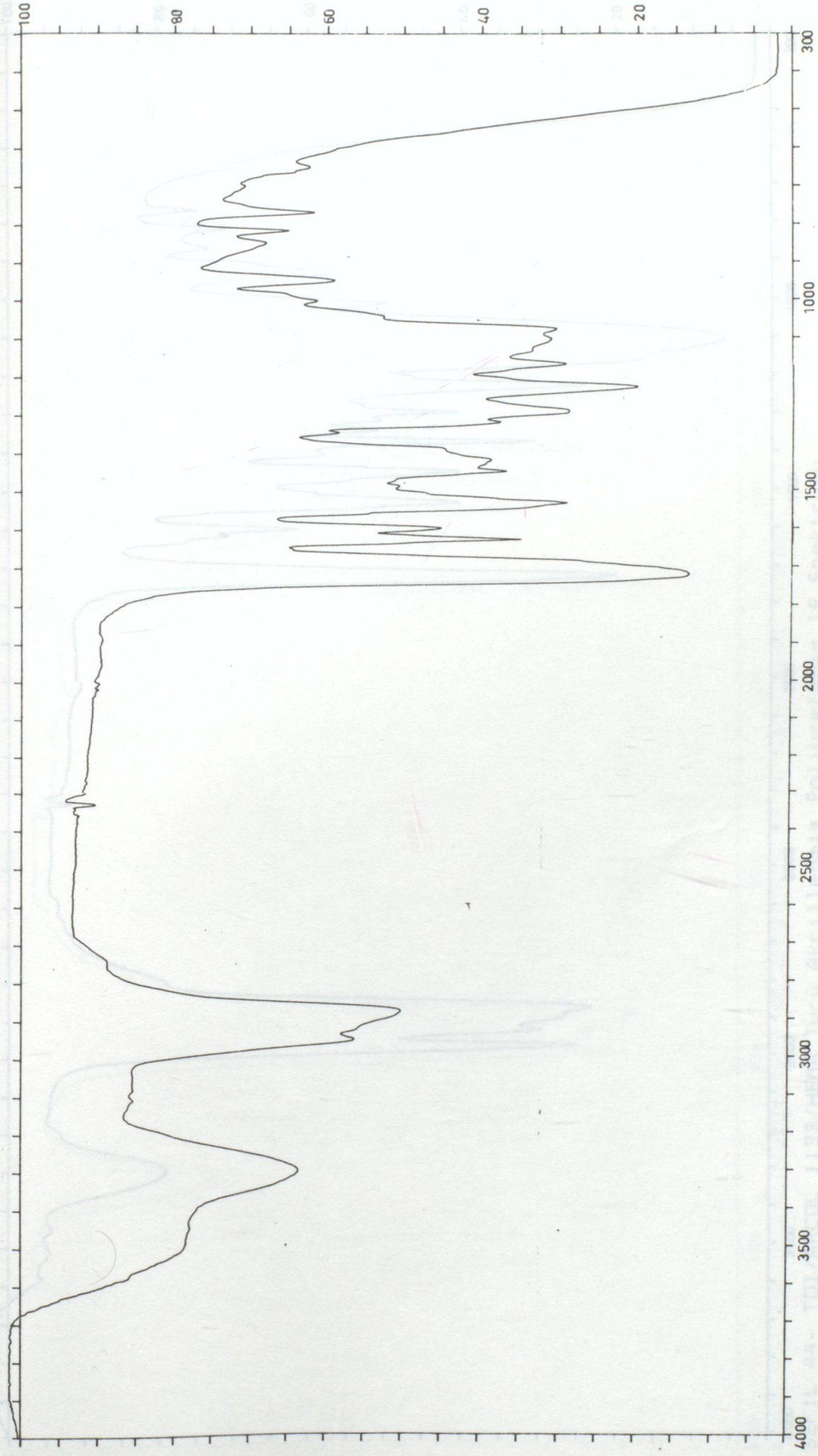


SEKİL 41- %75 Bagil Nemli Ortamda Sattlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti-% Uzama Değerlerine DEGDA Konsantrasyonunun Etkisi

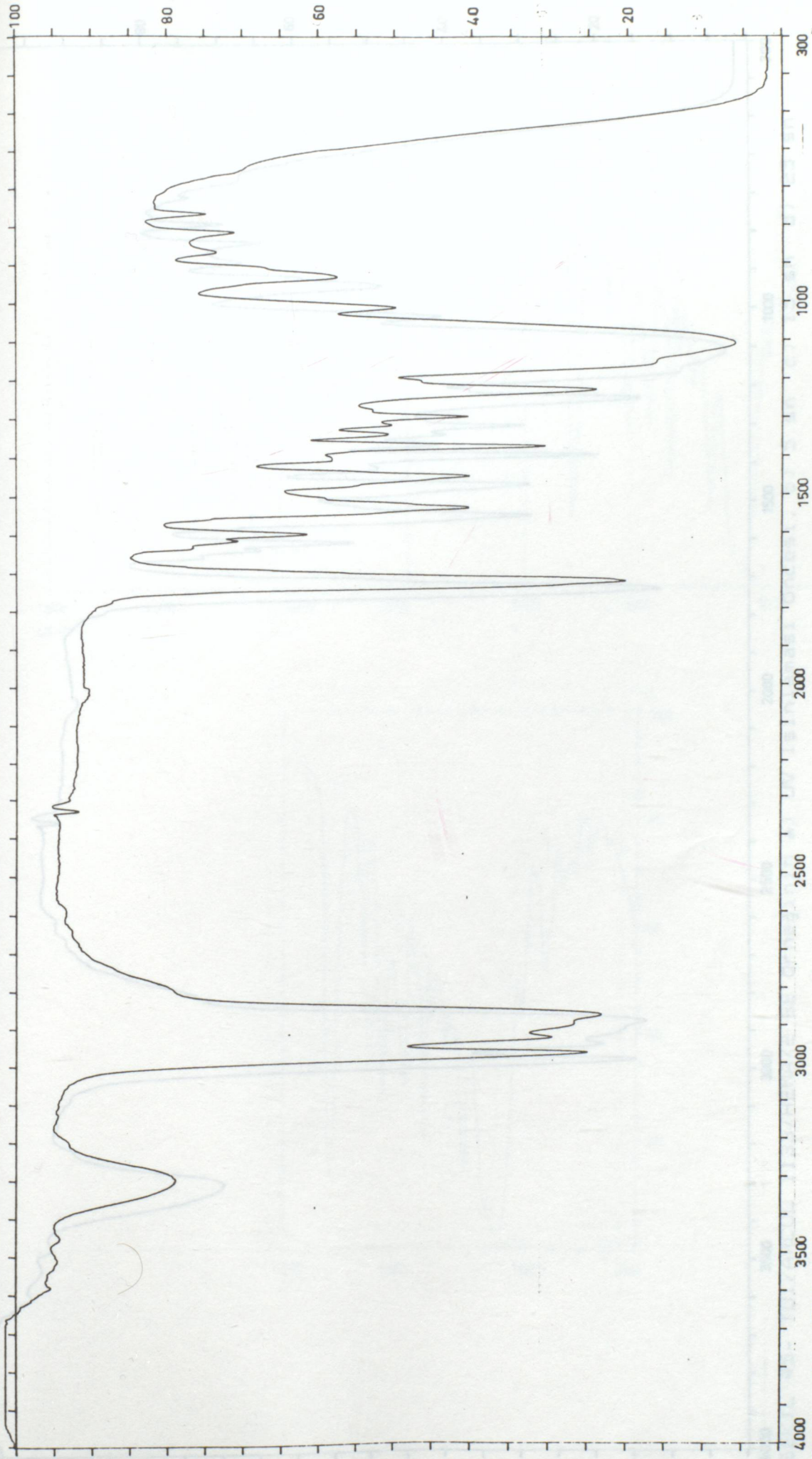
TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE %95 BAGIL NEM



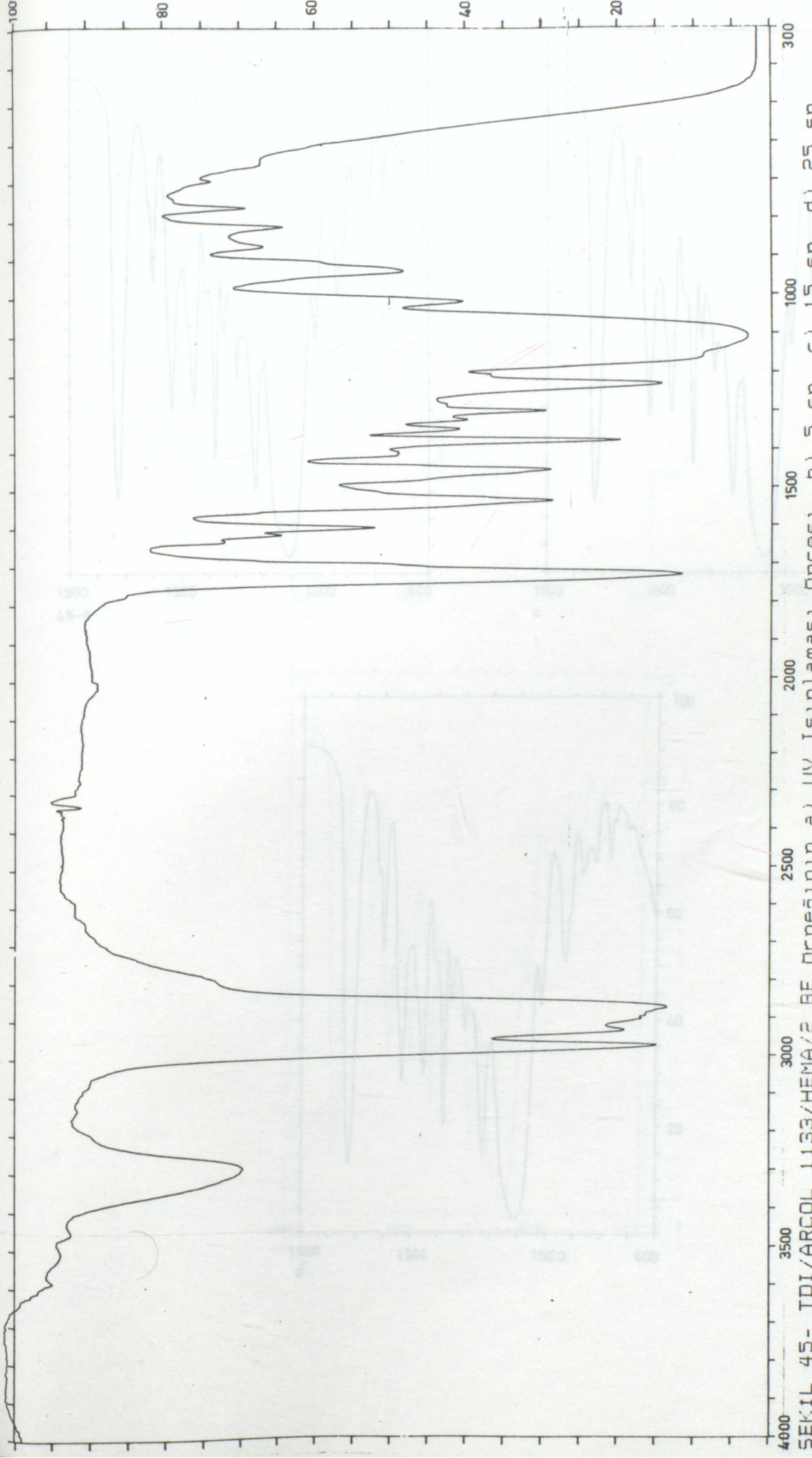
SEKİL 42- %95 Bagıl Nemli Ortamda Sartlandırılan TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisi Polimerik Filmlerin Çekme Kopma Mukavemeti- Uzama Değerlerine DEGDA Konsantrasyonunun Etkisi



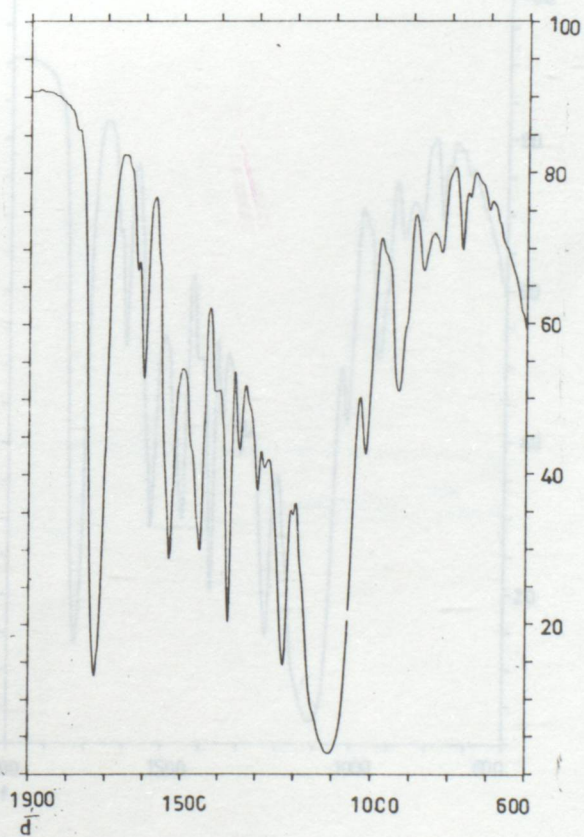
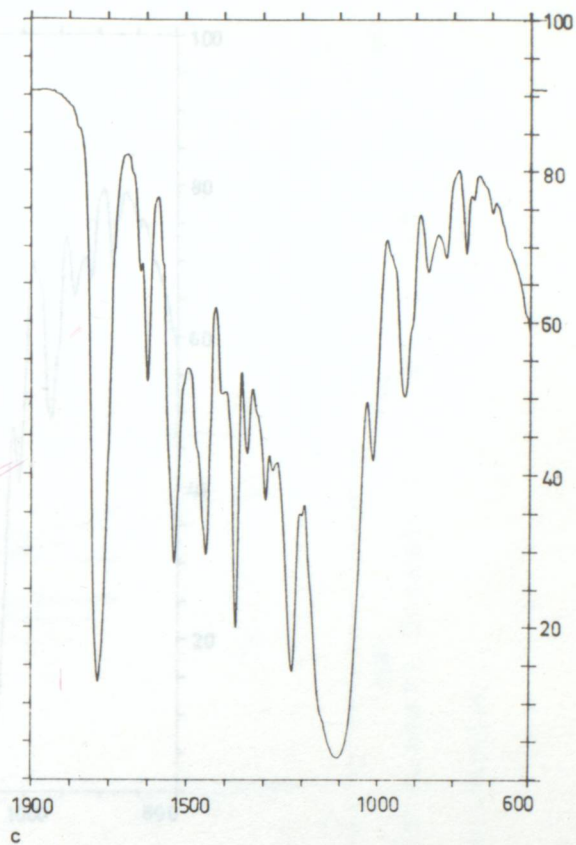
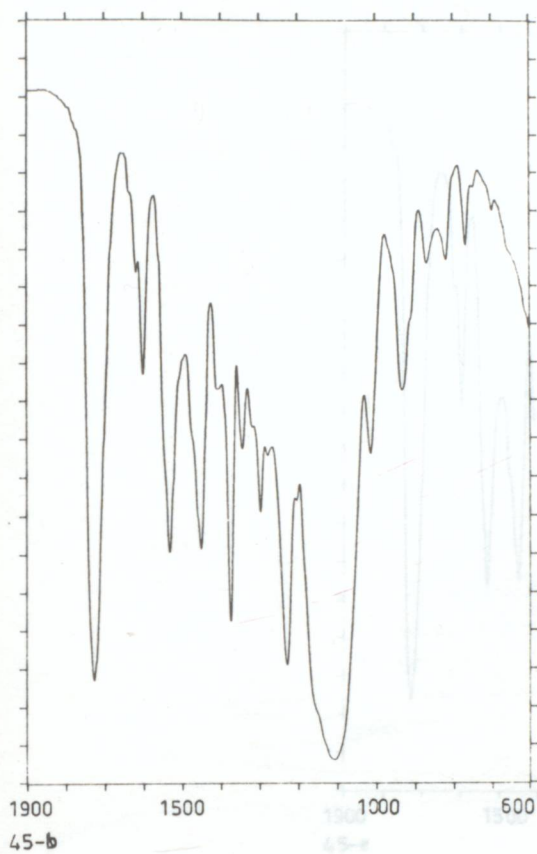
SEKİL 43- TDI/PEG 400/HEMA Türü Akrillenmiş Poliüretanın IR Spektrumu

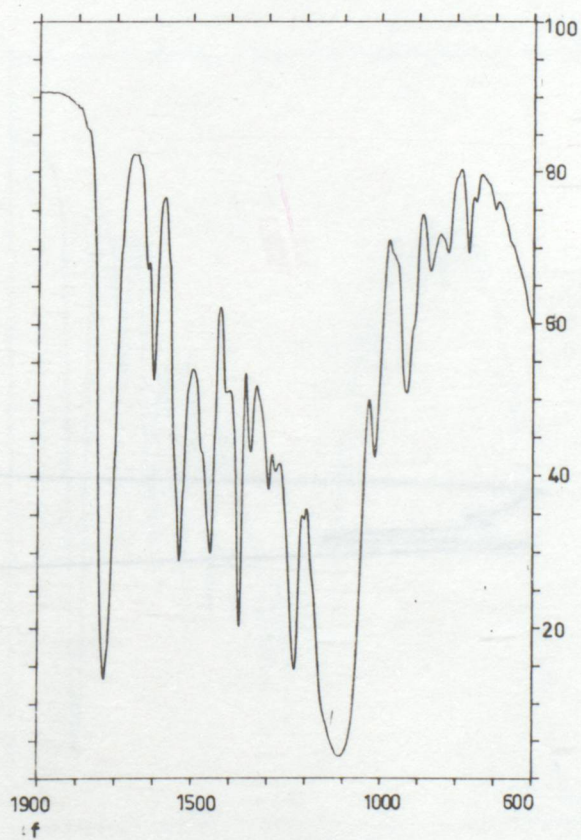
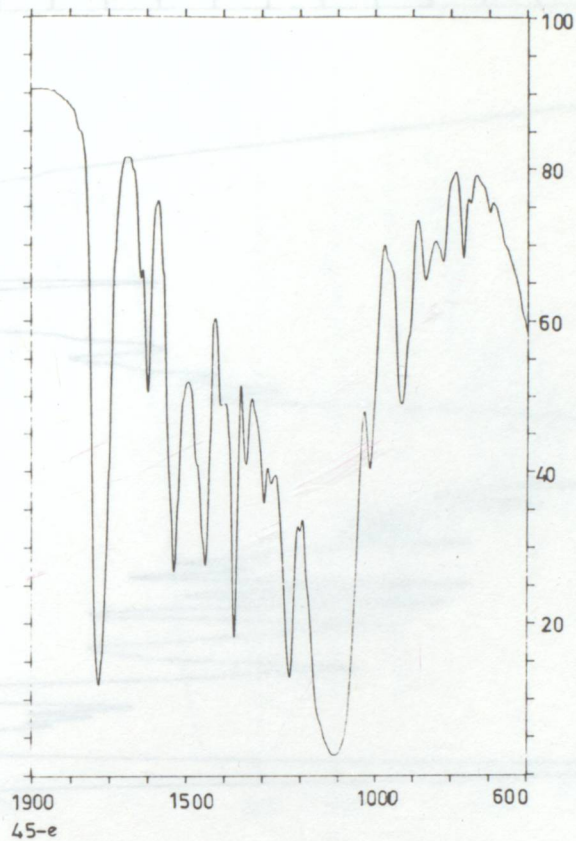


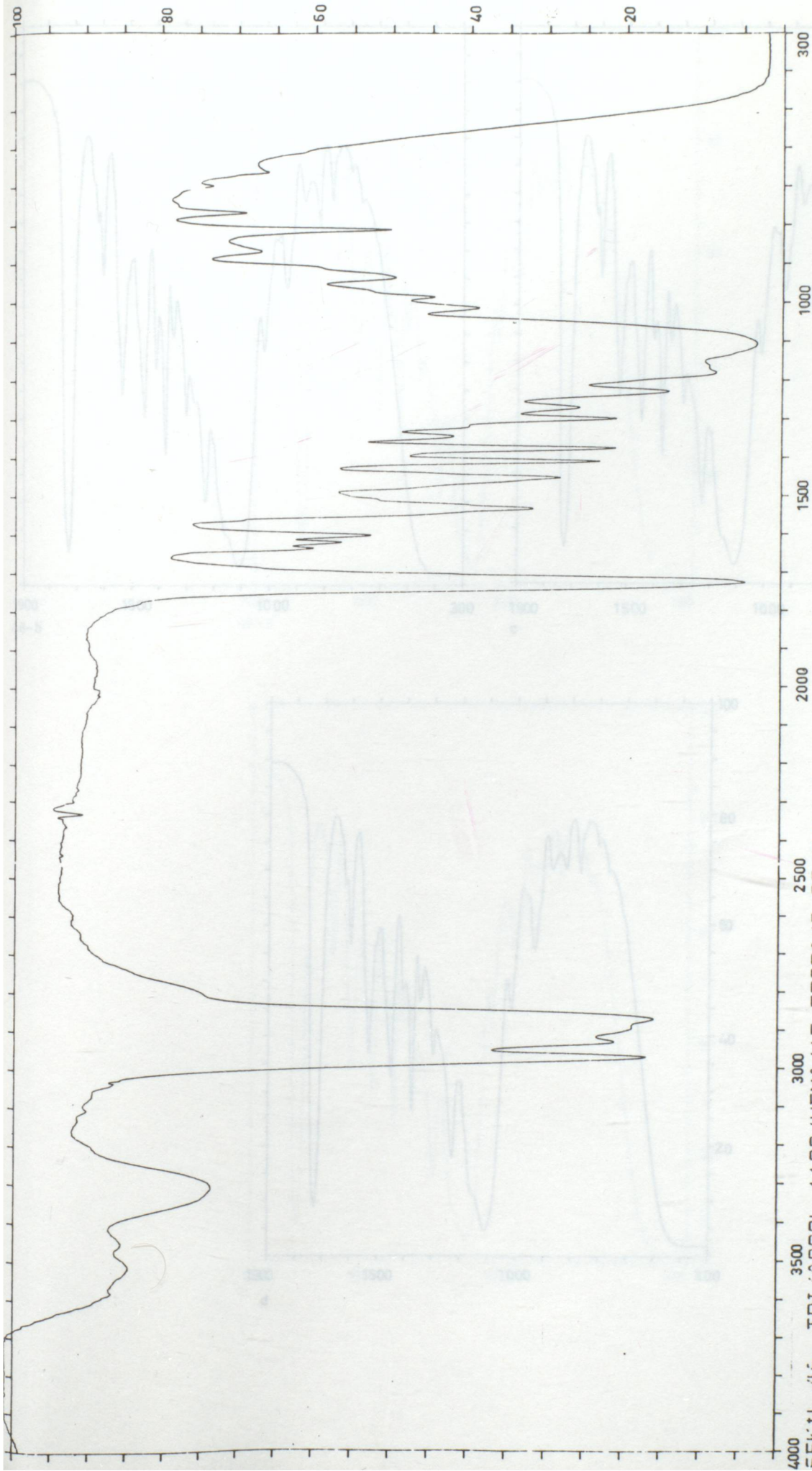
SER1L 44- TDI/ARCOL 1133/HEMA Turu Akrillenmiş Poliüretanın IR Spektrumu



e) 50 sn f) 75 sn Sonunda Alınan IR Spektrumları

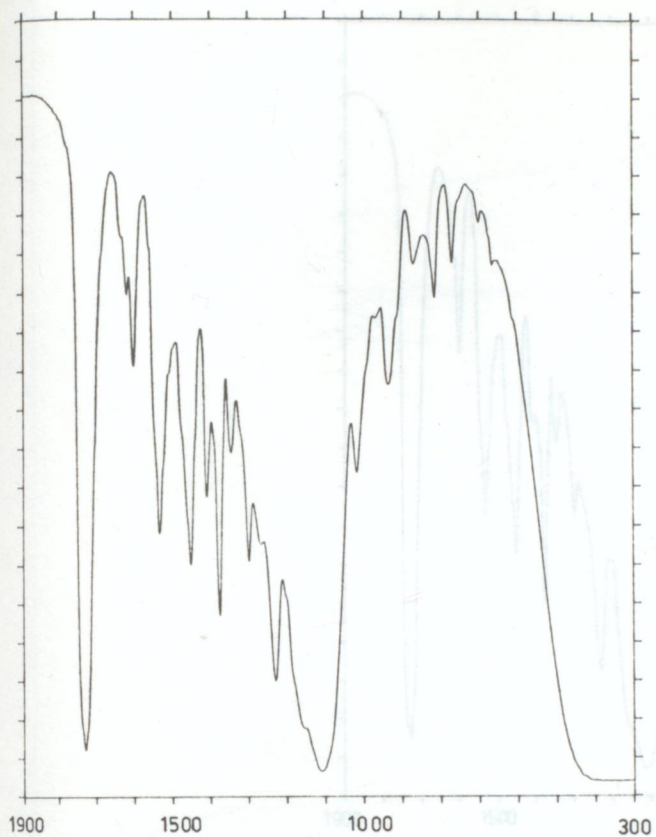




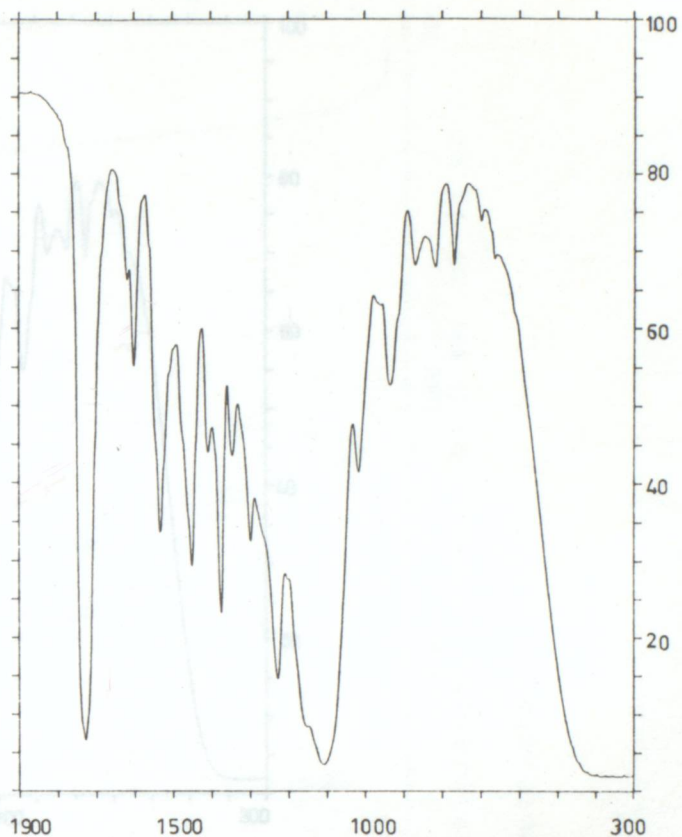


SEKİL 46- TDI/ARCOL 1133/HEMA/15 TDGDA/2 BE Orneğinin a) UV Işınlaması Öncesi, b) 5 sn c) 15 sn

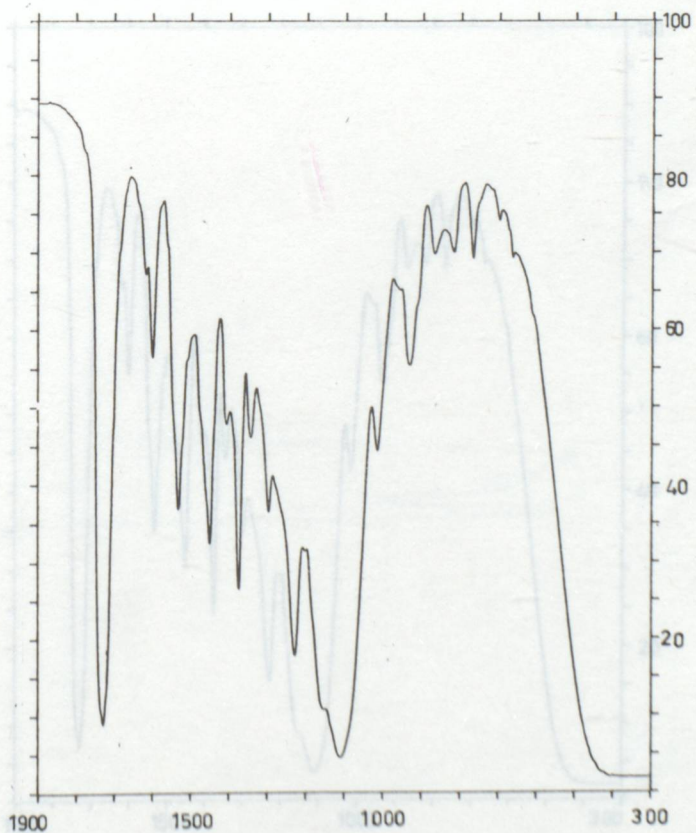
d) 25 sn e) 50 sn f) 75 sn Sonunda Alınan IR Spektrumları



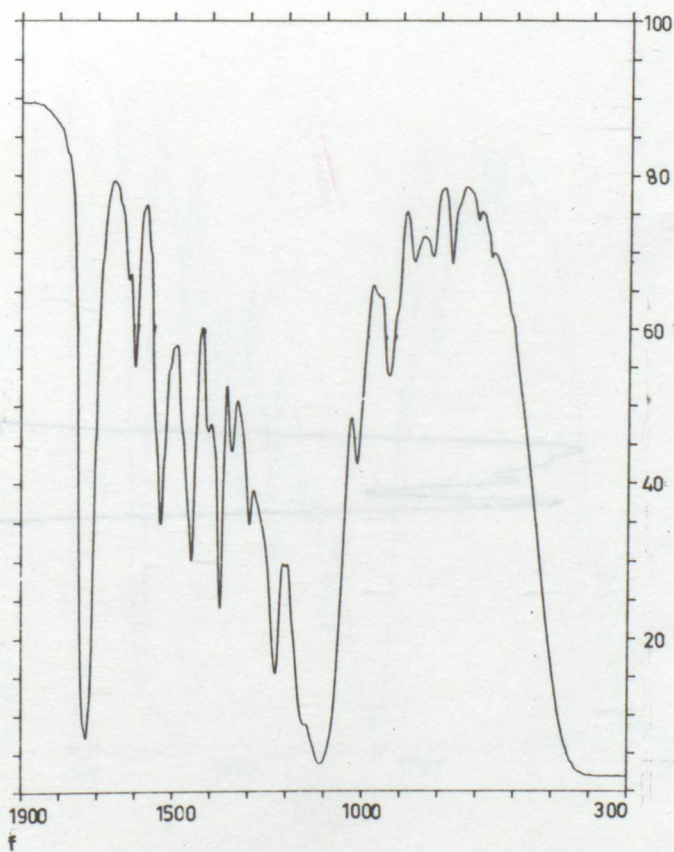
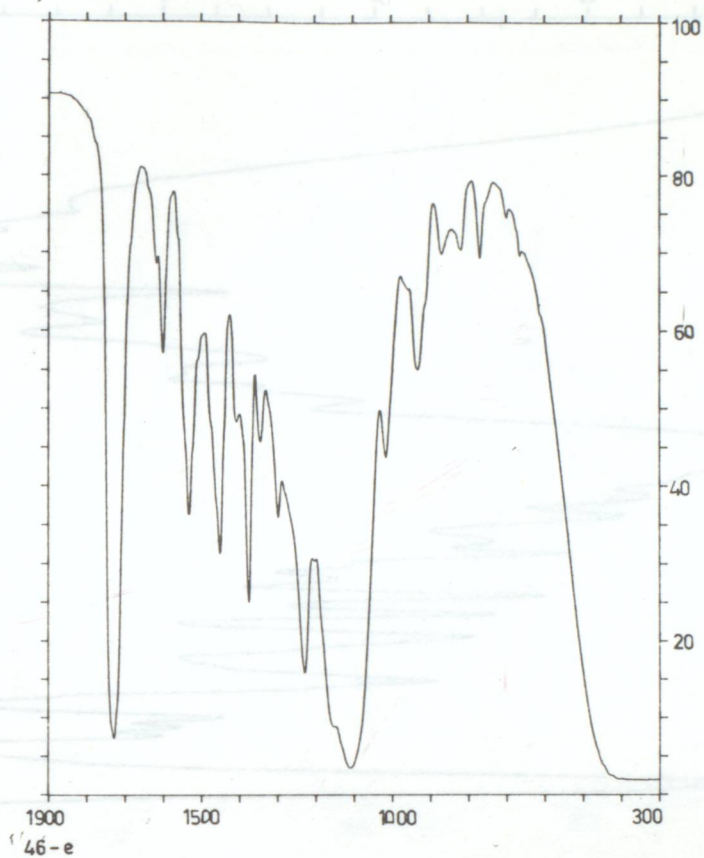
46-b

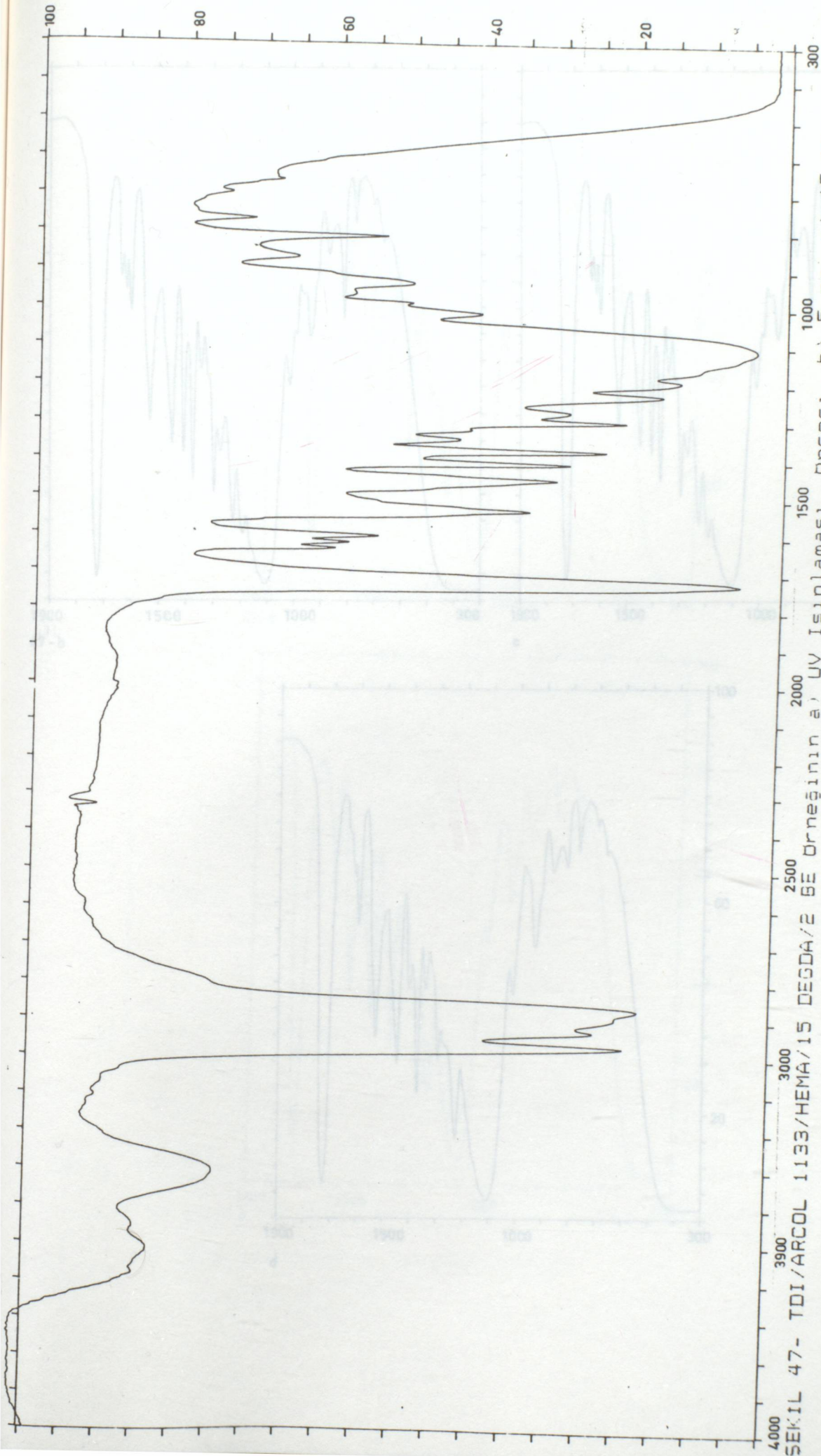


c

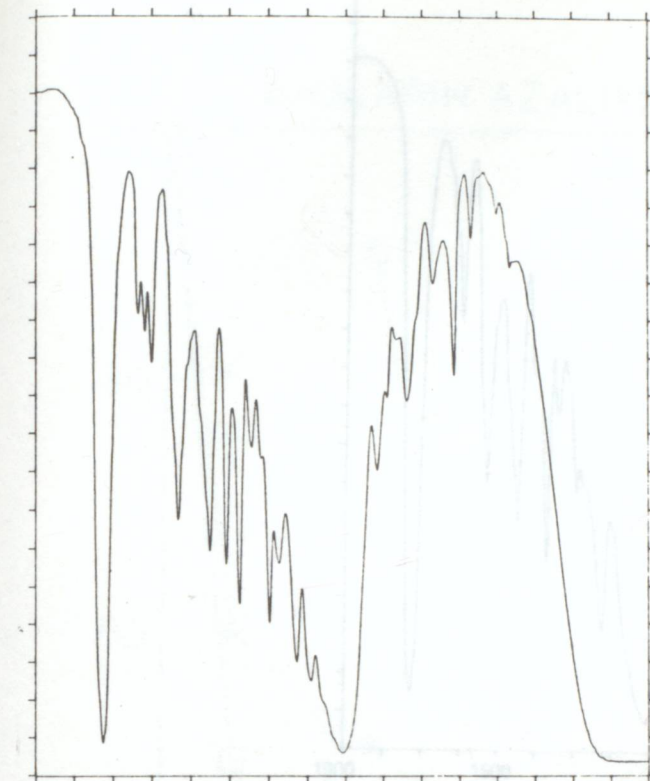


d

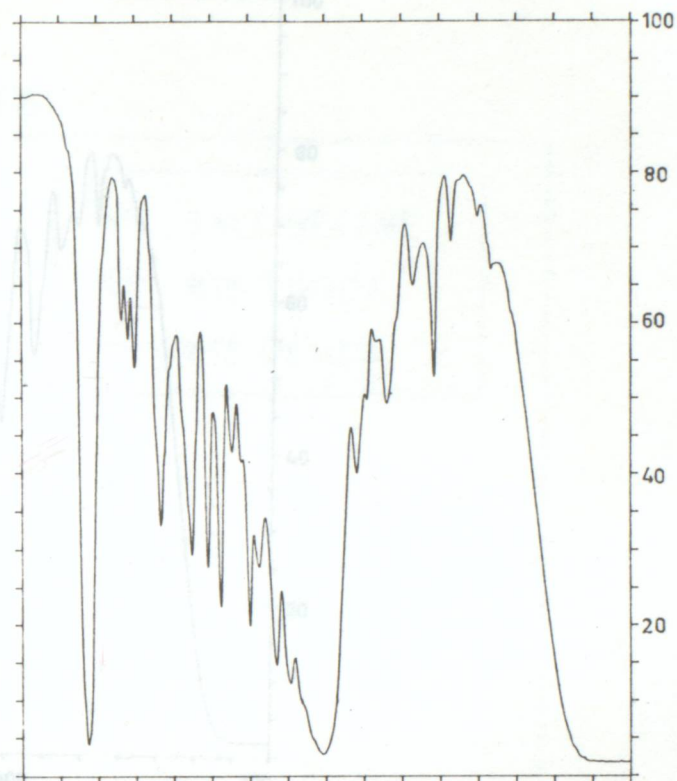




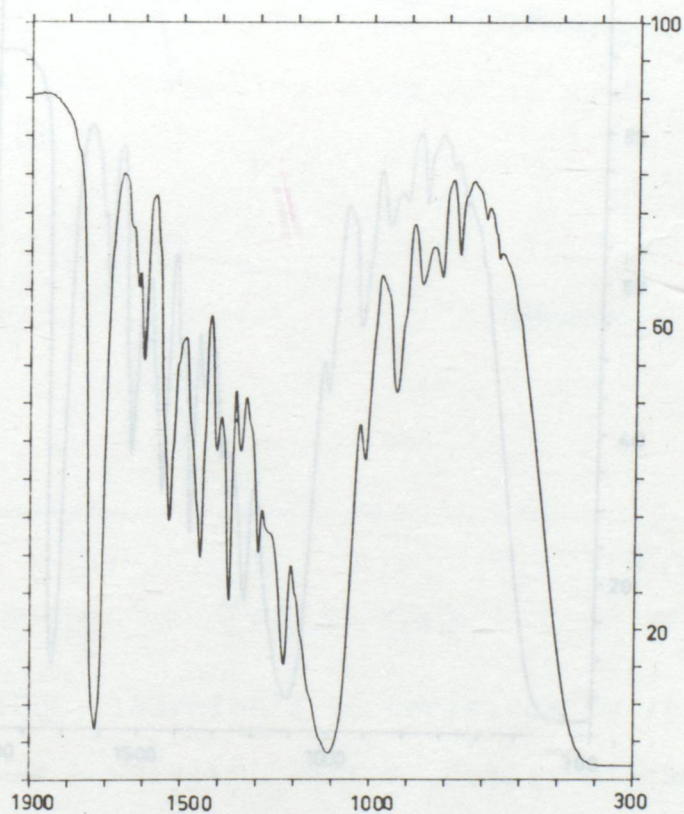
d) 25. sn e) 50. sn f) 75. sn Sonunda Alınan IR Spektrumları



47-b

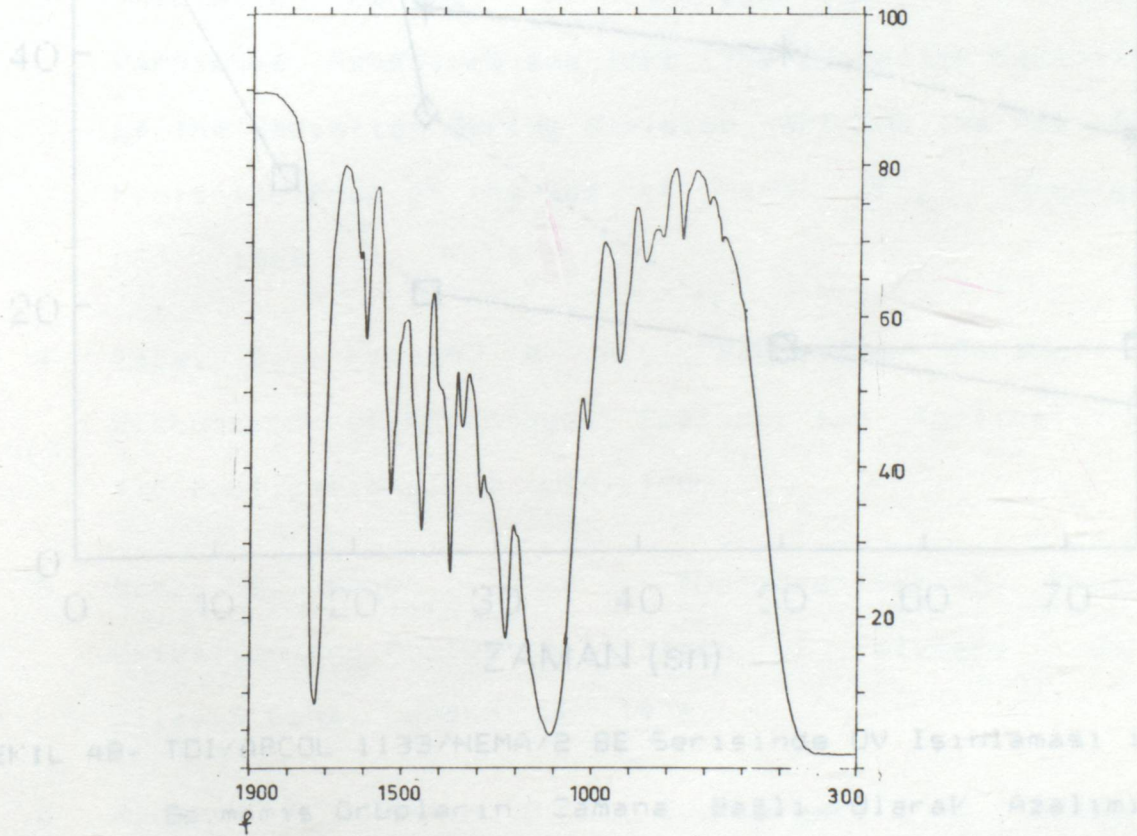
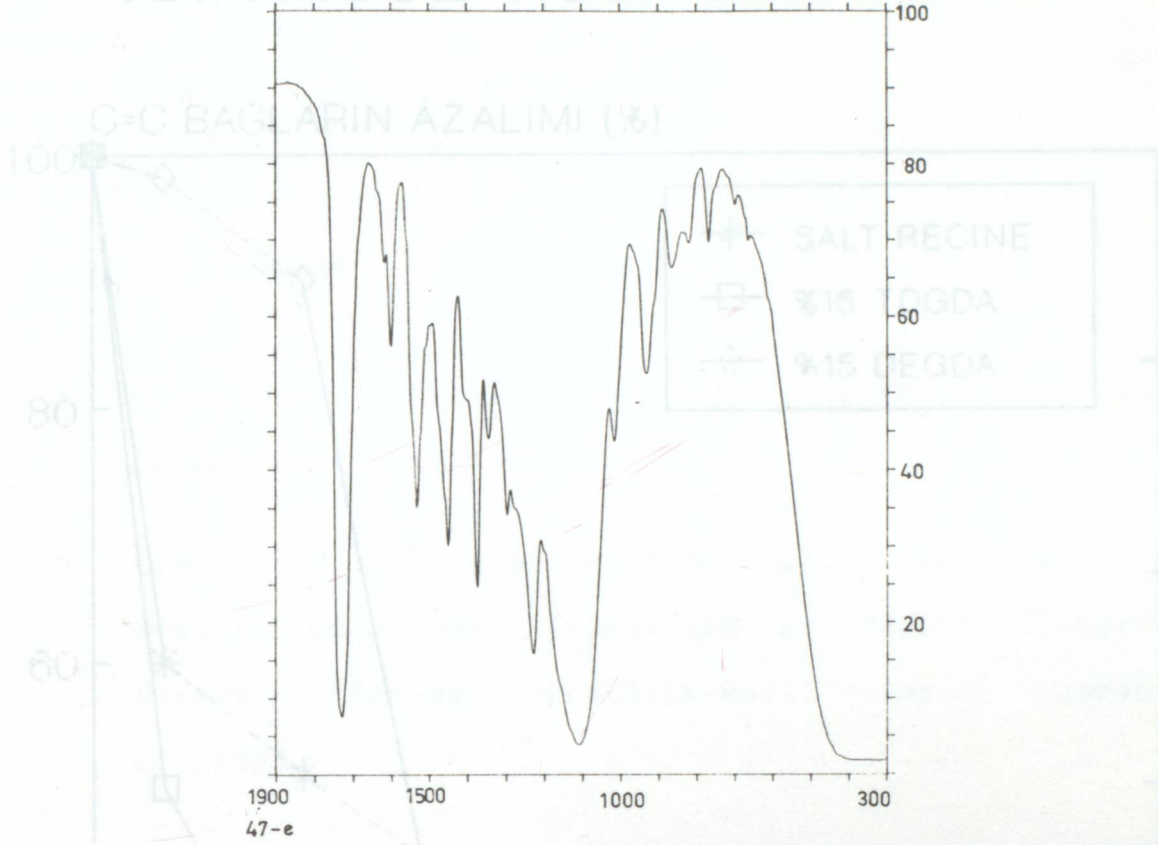


c



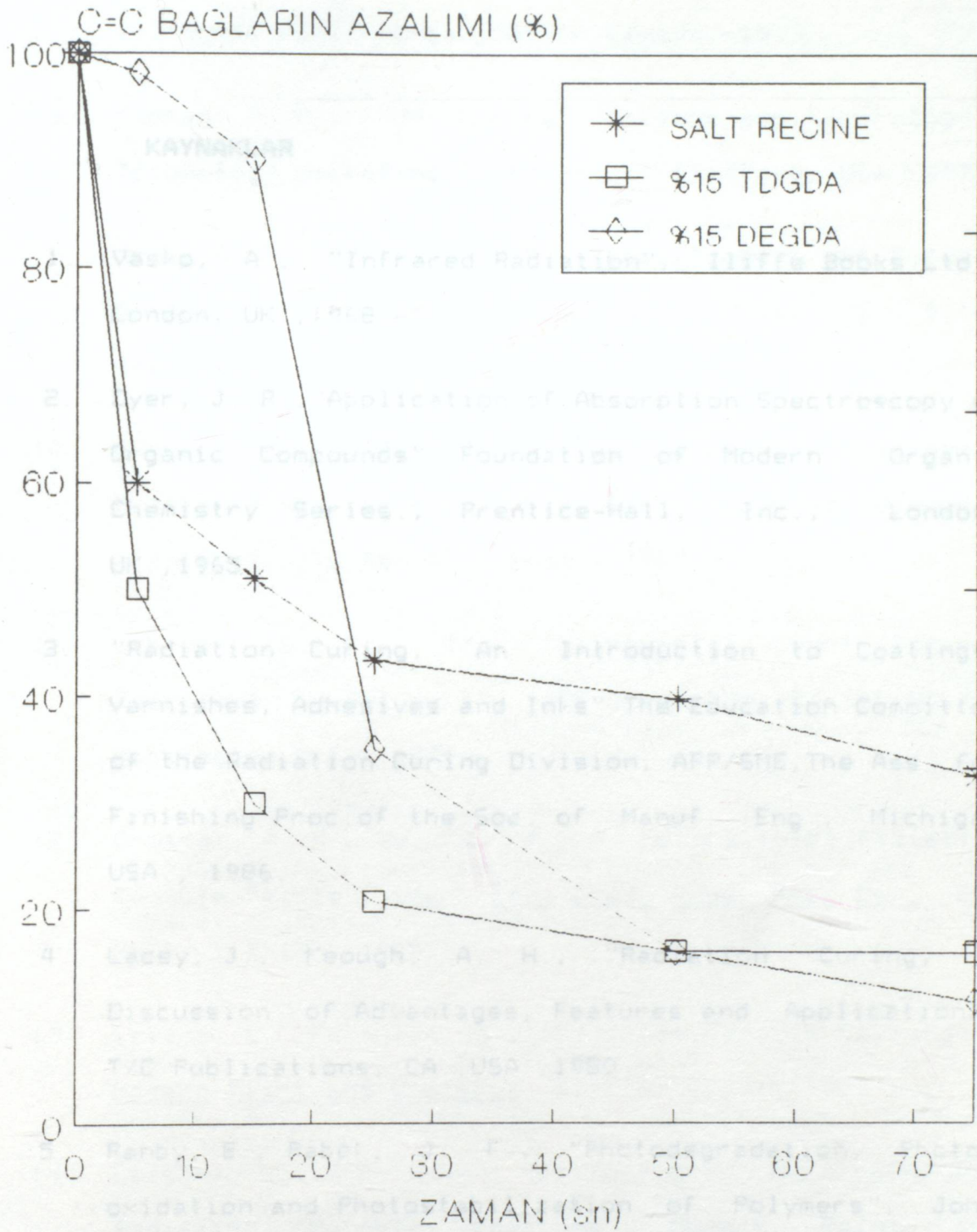
d

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE



SEKİL 4B- TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisine IV Isırtması ile
Bazı Isırtıcıların Camana Bağlı Olarak Azalmasına
Reaktif Çözücü Türünün Etkisi

TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE



SEKİL 48- TDI/ARCOL 1133/HEMA/2 BE Serisinde UV Işınlaması ile

Doymamış Grupların Zamana Bağlı Olarak Azalimine

Reaktif Çözücü Türünün Etkisi

Third edition, Vol 19, John Wiley & Sons, New York, 1982

7. "Ultraviolet Radiation", Environmental Health Criteria,
14. World Health Organization Geneva, 1979.

8. Pappas, S. P., "UV Curing Science and Technology",
KAYNAKLAR
Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, 1978.

1. Vasko, H. A., "Infrared Radiation", Iliffe Books Ltd.,
London, UK, 1968.

2. Dyer, J. R., "Application of Absorption Spectroscopy of
Organic Compounds" Foundation of Modern Organic
Chemistry Series., Prentice-Hall, Inc., London,
UK, 1965.

3. "Radiation Curing, An Introduction to Coatings,
Varnishes, Adhesives and Inks" The Education Committee
of the Radiation Curing Division, AFP/SME, The Ass. for
Finishing Proc. of the Soc. of Manuf. Eng., Michigan
USA., 1986.

4. Lacey, J., Keough, A. H., "Radiation Curing, A
Discussion of Advantages, Features and Application",
T/C Publications, CA, USA., 1980.

5. Ranby, B., Rabek, J. F., "Photodegradation, Photo-
oxidation and Photostabilization of Polymers", John
Wiley & Sons, London, UK., 1975.

6. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg,
G. T., "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology",
Third edition, Vol 19, John Wiley & Sons, New York, 1982.

17. "Ultraviolet Radiation", Environmental Health Criteria, 14, World Health Organization Geneva, 1979.
8. Pappas, S. P., "UV Curing Science and Technology", Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, 1978.
9. Mark, H. F., Gaylord, N. G., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc., Vol 11, 1969.
10. Güngör, A., "UV Işınları ile Sertleştirilen Polimerik Növes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA. Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları", İTÜ Fen Bil. Enst., 1987.
11. Labana, S. S., Ed., "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers", ACS Symposium Series No 25, Third ed. Vol 17, John Wiley & Sons, New York, 1962. Washington, D.C., 1976.
12. Grosset, A. M., Su, W. F. A., "Ultraviolet Radiation Methacrylates for Magnets", Advantages in Curable Paints", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, No 1, 113-120, 1985.
13. Levine, E., "Formulating Ultraviolet Curable Coatings", Modern Paint and Coatings, 24-29, August 1983.
14. Lawson, R. R., "New Applications in Developing for Radiation Curable Coatings", Modern Paint and Coatings, 38-41, August 1986.
15. Hoyle, C. E., "New Applications for UV Curing", Modern Paint and Coatings, 44-52, June 1984.

16. Kushner, L., "Plastics Decorating with Abrasion Resistant UV Coatings", Modern Paint and Coatings, 36-42, February 1984.
17. Colbert, J.C., "Modern Coating Technology", Noyes Data Corporation, Chemical Technology Review No 201, New Jersey USA, 1982.
18. Wentink, S. G., Koch, S. D., "UV Curing in Screen Printing for Printed Circuits and the Graphic Arts", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1978.
19. Mark, H. F., Othmer, D.F., Overberger, C.G., Seaborg, G. T., "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Third ed. Vol 17, John Wiley & Sons, New York, 1982.
20. Feit, E. D., "Photopolymerization of Urethane-Modified Methacrylates for Magnet Wire", Advantages in Chemistry Series No 129, 269-277, ACS, Washington D C, 1973.
21. Koshiba, M., Hwang, K. S., Foley, S. K., Yarusso, J. D., Cooper, S. L., "Properties of Ultra-violet Curable Polyurethane Acrylates", Journal of Material Science, 17, 1447-1458, 1982.
22. Speckhard, T. A., Hwang, K. S., Lin, S. B., Tsay, S. Y., Koshiba, M., Ding, Y. S., Cooper, S. L., "Properties of UV Curable Polyurethane Acrylates: Effect of Reactive Diluent", Journal of Applied Polymer Science, Vol 39,

- 647-666, 1985. "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold Publishing Corporation, USA, 1962
23. Labana, S. S., "Kinetics of High-Intensity Electron-Beam Polymerization of a Divinyl Urethane", Journal of Polymer Science Part A-1, 6, 3283-3293, 1968.
24. Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science", Second Edition, John Wiley & Sons, Canada, 1971
25. Gaynes, N. I., "Testing of Organic Coatings", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey USA, 1977
26. American Society of Testing Materials, Vol 06.01, D 1474-68, 1983.
27. Ives, G. C., Mead, J. A., Riley, M. M., Ed., "Handbook of Plastics Test Methods", Published for the Plastics Institute, London, 1971
28. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN-Mark, H. F., Otmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, Taschenbuch 30, DIN 53157, 1983.
29. American Society of Testing Materials, Vol 06.01, D-52-60, 1983.
30. American Society of Testing Materials, Vol 06.01, D-2794-82, 1983
31. American Society of Testing Materials, Vol 06.01, D-3359-78, 1983
32. Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press London, 1971.

33. Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold Publishing Corporation, USA, 1962.
34. Brown, R. P., "Handbook of Plastics Test Methods", Second Edition, George Godwin Limited, London, 1981.
35. Newby, J. R., Davis, J. R., Dieterich, D. A., "Metals Handbook", Ninth Edition, Vol. 8, American Society for Metals, Ohio, 1985.
36. Ward, J. M., "Mechanical Properties of Solid Polymers", Physical Properties of UV Cured Polymers, Wiley Interscience a Division of John Wiley & Sons Ltd., London, 1971.
37. Lin, S. B., Tsay, S. Y., Speckhard, T. A., Hwang, K. K., "Effect of Diisocyanate Structure on Viscoelastic Properties of Polyurethane Acrylates: Effect of Polyol Type and Molecular Weight", Chem. Eng. Commun., 30, 251-273, 1984.
38. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T., "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third ed., Vol. 23, John Wiley & Sons, New York, 1982.
39. Hepburn, C., "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers, 1982.
40. Doyle, E. N., "The Development and Use of Polyurethane Products", Mc Graw Hill Book Company, USA, 1971.
41. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T., "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1982.

42. Bruins, P. F., "Polyurethane Technology", John Wiley & Sons, Inc., USA, 1969.
43. Oraby, W., Walsh, W. K., "Elastomeric Electron Beam-Cured Coatings: Structure-Property Relationship. I. Oligomer Structure", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, 3227-3242, 1979.
44. Bolon, D. A., Lucas, G. M., Olson, D. R., Webb, K. K., "Effect of Humidity and Elevated Temperatures on Physical Properties of UV Cured Polymers", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25, 543-553, 1980.
45. Pandya, M. V., Deshpande, D. D., Hundiwale, D. G., "Effect of Diisocyanate Structure on Viscoelastic, Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Cast Polyurethanes", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 32, 4959-4969, 1986.
46. Joseph, E., Wilkes, G., "Structure-Property Relationship of an Electron Beam Cured Model Urethane Prepolymer", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26, 3355-3376, 1981.
47. Squiller, E. P., Rosthauser, J., "Catalysis in Aliphatic Isocyanate-Alcohol Reactions", Modern Paint and Coatings, 28-35, June 1987.
48. American Society of Testing Materials, Vol. 08.01, D682-81, 1983.

49. American Society of Testing Materials, Vol 06 01, D2370-81, 1983.
50. American Society of Testing Materials, Vol 08 01, D638M-81, 1983. Arnold Ltd., London, UK, 1967.
51. Hall, R. P., "Curing by Actinic Radiation", U.S. Patent 3,899,611, 1975. ~~Developments~~ No. 5 Data Corp., New Jersey, USA, 1980.
52. Tefertiller, N. B., et al., "Addition Polymerizable Polyethers Having Pendant Ethylenically Unsaturated Urethane Groups", U.S. Patent 4,233,425, 1980. New Jersey, USA, 1977.
53. Hodakowski, L.E., Albans, S., Va, W., "Radiation Curable Coating Compositions Containing an Acrylate-Capped Polyether Urethane and a Polysiloxane", U.S. Patent 4,116,786, 1987.
54. Ting, V. W., "UV Curable Poly (Ether-Urethane) Polyacrylates and Wet-Look Polymers Prepared Therefrom", U.S. Patent 4,065,587, 1977.
55. Hoffman, D. K., "Addition Polymerizable Isocyanate-Polyol Anaerobic Adhesives", U.S. Patent 4,330,221, 1982.
56. Kaufman, M. L., "Coatings Having Resistance to High Temperatures", U.S. Patent 4,126,527, 1987.
57. American Society of Testing Materials, Vol 08 02, D1638-74, 1983.

58. American Society of Testing Materials, Vol:06.03, D-1957, 1983.

59. Myers, R.R., Long, J.S., "Film-Forming Compositions-Part I, Vol:1, Edward Arnold Ltd., London, UK., 1967.

60. Gillies, M.T., "Solventless and High Solids Industrial Finishes, Recent Developments", Noyes Data Corp., New Jersey, USA., 1980.

61. Ranney, M.W., "Specialized Curing Methods for Coatings and Plastics, Recent Advances", Noyes Data Corp., New Jersey, USA., 1977.

62. American Society of Testing Materials, Vol:06.01, D-2842-69, 1983.

63. American Society of Testing Materials, Vol:06.02, D-2572-80, 1983.

Ayrıca: MAM-Kimye Mühendisliği Bölümü, Organik Kimye Grubundaki Teknisyen arkadaşlarımız Sayın Zekayi Korku ve Sayın Mustafa Candemir'e yardımları için teşekkür ederiz.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Dr. Atilla Güngör'e ve Sayın Doç. Dr. Hüseyin Yıldırım'a, çalışmalarım süresince gösterdikleri yakın ilgi, sabır ve kıymetli katkıları için teşekkür ederim.

Tezin hazırlanması için bana gerekli olanakları sağlayan TÜBİTAK-MAE Müdürlüğüne, deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen MAM-Kimya Mühendisliği bir özel sektör kuruluşunda üretim biriminde ve bir özel Araştırma Bölümü, Organik Kimya Grubu Araştırmacılarından değerli arkadaşım Sayın Hande Güçlü'ye ve tezin bilgisayar yazılımındaki kıymetli katkıları için MAM-Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Teknoloji Grubu Araştırmacılarından Sayın Doç. Dr. Ersan Kalafatoğlu'na, Sayın Nuran Ors'e teşekkür ederim.

Ayrıca, MAM-Kimya Mühendisliği Bölümü, Organik Kimya Grubundan Teknisyen arkadaşlarım Sayın Zekayi Korlu ve Sayın Mustafa Candemir'e yardımları için teşekkür ederim.



ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Samsun'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi İzmir'de tamamladım. 1981 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum.

1983-1986 yılları arasında İzmir'de Tekstil Yardımcı Maddeleri üreten bir özel sektör kuruluşunda İşletme Mühendisi olarak çalıştım.

1986-1987 yıllarında İzmir'de, Tarım ilaçları üreten bir özel sektör kuruluşunda Üretim Sorumlusu ve bir özel ithalat-ihracat şirketinde İngilizce tercüman olarak çalıştım.

1987 yılı Ekim ayında TÜBİTAK-MAM Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Organik Grubunda Araştırma Asistanı olarak çalışmaya başladım. Halen aynı bölümde Uzman Yardımcısı olarak görev yapmaktayım.

1976-1981 yıllarında iki kez TÜBİTAK'dan Biyoloji ve Kimya dallarında bilimsel araştırma ödülü aldım.



