

**UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Tülay YILMAZ İNAN
(506940005012)**

100076

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Haziran 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Ekim 1999**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Selim KÜSEFOĞLU (B.Ü.)
Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ahmet AKAR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Attila GÜNGÖR (M.Ü.)**

[Signatures of the jury members]

EKİM 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışma TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM), Malzeme ve Kimyasal Teknolojiler Araştırma Enstitüsü (MKTAE), Kimyasal Teknolojiler Bölümünde “UV Işınları İle Sertleşebilen Polimer ve Kaplamalar” projesi kapsamında yürütülmüş olup maddi olarak TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Bana bu olanağı sağlayan TÜBİTAK-MAM yönetimine,

Doktora tez danışmanım olmayı kabul edip, çalışmalarımın her aşamasında yönlendirici ve destek verici katkıları bulunan hocam Prof. Dr. Ekrem Ekinci'ye,

Doktora çalışması yapmam konusunda beni her zaman teşvik eden, çalışmalarım süresince deneyimleri ışığında yapıcı tartışma ve eleştirileriyle bu çalışmada büyük emeği bulunan tezin eşdanışmanı Prof. Dr. Attila Güngör'e ve gösterdiği yakın ilgi ve gayret verici katkıları nedeniyle Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu'ya,

Büyük desteklerini gördüğüm, Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Doç. Dr. Ö. Tunç Savaşçı'ya, Gerek mesleki ve teknik, gerek manevi açıdan her zaman büyük desteklerini gördüğüm, bana huzurlu bir çalışma ortamı yaratan başta değerli arkadaşlarım Dr. Hande Güçlü, Dr. Özdemir Özarslan, Dr. Emel Yıldız, Zekayi Korlu ve Mustafa Candemir olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölümünün tüm çalışanlarına, Enstrümental Analiz Laboratuvarları çalışanlarına,

Bu çalışma kapsamında hazırladığım polimerlerin mekanik özelliklerinin saptanmasında değerli katkılarını gördüğüm Koç Üniversitesi'nden Prof. Dr. İskender Yılgör ve Emel Yılgör'e,

Çalışmalarım sırasında her zaman büyük desteğini gördüğüm değerli ablam Dr. Birsen Yılmaz Karaca'ya,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili annem, babam ve kardeşlerime,

Son olarak, her zaman her konuda beni destekleyen, teşvik eden, cesaretlendiren, özveride bulunan, anlayış ve sabır gösteren eşim Doç. Dr. Sedat İnan'a,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 1999

Tülay Yılmaz İNAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1. Polimerizasyon Reaksiyonları	4
2.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
2.1.2. Katılma Polimerizasyonu	5
2.2. Işıkla Başlatılan Polimerizasyon Reaksiyonları	6
2.2.1. Elektromanyetik Işıklar	6
2.2.2. Fotokimyasal Reaksiyonlar	7
2.2.3. Işık Etkisiyle Polimerizasyon	7
2.2.3.1. Polikondenzasyon	8
2.2.3.2. Aktif Merkez Polimerizasyonu	8
2.3. UV-Işınları İle Kuruyabilen Kaplama Sistemlerinin Öğeleri	14
2.3.1. Reaktif Oligomerler	
2.3.1.1. Epoksi Oligomerler	15
2.3.1.2. Tiyo-en Oligomerler	15
2.3.1.3. Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler	16
2.3.1.4. Akrilat Oligomerler	16
2.3.2. Reaktif Çözücüler	20
2.3.3. Fotobaşlatıcılar	22
2.4. UV-Işınları İle Kurutulabilen Koruyucu Kaplamaların Avantajları	24
2.5. UV-Işınları İle Hazırlanan Koruyucu filmlerin Sorunları	27
2.6. UV-Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Kullanım Alanları	27
2.7. UV-Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu	28
2.7.1. IR-Spektroskopisi Yöntemi	29
2.7.2. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi	30
2.7.3. Mekanik Yöntemler	30
2.7.3.1. Filmle Kaplanmış yüzeyde Yapılan Testler	30
2.7.3.2. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler	31
2.7.3.3. Termal Karakterizasyon	33
2.7.4. Su Absorblama Kapasitesi	34
2.8. Yapı-Özellik İlişkileri	34
2.8.1. Viskozite	35
2.8.2. Sertleşme Süresi	36

2.8.3. Morfolojinin Etkisi	37
2.8.4. Mekanik ve Termal Özellikler	37
2.8.5. Reaktif Seyrelticiler	40
2.8.6. Molekül Ağırlığı	40
2.8.7. Çapraz Bağlanma Yoğunluğunun Etkisi	41
2.8.8. Suyun Etkisi	41
2.8.9. Sıcaklık	43
2.8.10. Sertlik	43
2.8.11. Kimyasallara Dayanım	44
2.8.12. Karışımlar	44
2.8.13. Siloksanlar	44
2.8.14. Metakrilatlar	44
2.9. Çevre ve Sağlık Üzerindeki Etkisi	45
2.10. UV-Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Geleceği	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddelerin Saflaştırılması	47
3.2. Monomerlerin Sentezleri	58
3.2.1. Bis(4-kloroformil fenil)fenilfosfinoksit (BCPPPO) Sentezi	58
3.2.2. Bis(4-izosiyanato fenil)fenilfosfinoksit (BIPPPO) Sentezi	58
3.2.3. 5-Tersiyer butil izoftaloil klorür (TBIFK) Sentezi	59
3.2.4. 5-Tersiyer butil-1,3-bis(4-florobenzoil)benzen (TBFBB) Sentezi	59
3.2.5. 5-Tersiyer butil-1,3-bis(4-hidroksibenzoil)benzen (TBHBB) Sentezi	60
3.2.6. Dihidroksi Bileşiklerinin Sentezi	61
3.2.7.2-Bis(4-β-hidroksietoksi, 3,5-dibromofenil) propan (TBHEPA) Sentezi	62
3.3. İki Fonksiyonel Grublu Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi	63
3.3.1. Fosfor İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi	63
3.3.1.1. Bis(4-(2-metakriloiloksi)etilkarboksi fenil)fenil fosfinoksit (BEPPO) Sentezi	63
3.3.1.2. Bis(4-(2-metakriloiloksi)etil karbonilaminofenil)fenil fosfinoksit (BUPPO) Sentezi	64
3.3.2. Akrilik Ester Grubları İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi	64
3.3.3. Üretan ve Doymamış Metakrilat fonksiyonel Grublu Çapraz Bağlayıcı İçeren Çapraz bağlayıcı monomerlerin Sentezi	66
3.4. Akrillenmiş Poliüretanların Sentezleri	67
3.4.1. Politetrahidrofuran üretan metakrilat (PTHFUMA) Sentezi	68
3.4.2. PAPHEN-XIEM Prepolimerlerinin Sentezi (X= %10, 20,30)	68
3.5. Karakterizasyon Yöntemleri	71
3.5.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	71
3.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	71
3.5.3. Kütle (MS) Spektroskopisi	71
3.5.4. Su absorblama Kapasitesi	71
3.5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	71
3.5.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	72
3.5.7. İzosiyanat İçeriğinin Belirlenmesi	72
3.5.8. Hidroksil İçeriğinin Belirlenmesi	72
3.5.9. Jel Miktarı Tayini	73
3.5.10. Germe- Gerilme Mukavemetlerinin Ölçümü	73
3.5.11. Elementel Analiz (EA)	74

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
4.1. Monomerlerin Karakterizasyonu	75
4.1.1. Bis(4-izosiyano fenil)fenilfosfinoksit (BIPPO) Karakterizasyonu	75
4.1.2. 5-Tersiyer butil-1,3-bis(4-hidroksibenzoil)benzen (TBHBB) Karakterizasyonu	80
4.1.3. 2,2-Bis(4-hidroksietoksi)fenil propan (HEPA) Karakterizasyonu	90
4.1.4. 2,2-Bis(4-hidroksietoksi)fenil 6Fpropan (HEPFA) Karakterizasyonu	95
4.1.5. 2,2-Bis(4-hidroksietoksi, 3,5-dibromo)fenil propan (TBHEPA) Karakterizasyonu	100
4.1.6. 5-terciyer butil-1,3-bis(4-β-hidroksietoksi)fenil benzoil benzen (TBHEPB) Karakterizasyonu	105
4.2. İki .Fonksiyonel .Grublu. Çapraz Bağlayıcı .Monomerlerin Karakterizasyonu	110
4.2.1. Fosfor İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Karakterizasyon	110
4.2.1.1. Bis(4-(2-metakriloiloksi)etilkarboksifenil)fenilfosfinoksit (BEPPPO) Karakterizasyonu	110
4.2.1.2. Bis(4-(2-metakriloiloksi)etilkarbonilaminofenil)fenil fosfinoksit (BUPPO) Karakterizasyonu	117
4.2.2. Akrilik ester Grubları içeren Monomerlerin Karakterizasyonu	122
4.2.2.1. 2,2-Bis(4-etoksiakrilatfenil) propan (HEPAAC) Karakterizasyonu	122
4.2.2.2. 2,2-Bis(4-etoksiakrilatfenil) 6Fpropan (HEPFAAC) Karakterizasyonu	127
4.2.2.3. 2,2-Bis(4-etoksiakrilat, 3,5-dibromofenil) propan (TBHEPAAC) Karakterizasyonu	132
4.2.2.4. 5-terciyer butil-1,3-bis(etoksiakrilatfenil) benzoil benzen (TBHEPBAC) Karakterizasyonu	136
4.2.3. Üretan ve Doymamış Metakrilat Fonksiyonel Grubu İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Karakterizasyonu	140
4.2.3.1. 2,2-Bis(4-etoksiüretanetilmetakrilatfenil) propan (HEPAIEM) Karakterizasyonu	140
4.2.3.2. 2,2-Bis(4-etoksiüretanmetakrilatfenil) 6Fpropan (HEPFAIEM) Karakterizasyonu	145
4.2.3.3. 2,2-Bis(4-etoksiüretanmetakrilat, 3,5-dibromofenil) propan (TBHEPAIEM) Karakterizasyonu	150
4.2.3.4. 5-terciyer butil-1,3-bis(etoksiüretanmetakrilatfenil) benzoil benzen (TBHEPBIEM) Karakterizasyonu	155
4.3. Akrillenmiş Poliüretanların Karakterizasyonu	160
4.3.1. PTHFUMA Karakterizasyonu	160
4.3.2. PAPHEN-10IEM Karakterizasyonu	164
4.3.3. PAPHEN-20IEM ve PAPHEN-30IEM Karakterizasyonu	168
4.4. Polimerlerin Hazırlanması	173
4.4.1. NRR İçeren Polimerik Filmlerin Hazırlanması	174
4.4.2. PAPHEN-XIEM İçeren Polimerik Filmlerin Hazırlanması	175
4.4.3. Yapısında Fosfor Bulunan (FB) Polimerik Filmlerin Hazırlanması	175
4.4.4. Akrilik Ester veya Üretan metakrilat Çapraz Bağlayıcı İçeren Polimerik Filmlerin Hazırlanması	176
4.5. Polimerlerin Karakterizasyonu	180
4.5.1. NRR İçeren Polimerik Filmlerin Karakterizasyonu	180
4.5.2. PAPHEN-XIEM İçeren Polimerik Filmlerin Karakterizasyonu	189
4.5.3. Yapısında Fosfor Bulunan (FB) Polimerik Filmlerin Karakterizasyon	195

4.5.4. Akrilik Ester veya Üretan metakrilat Çapraz Bağlayıcı İçeren Polimerik Filmlerin Karakterizasyonu	201
5. SONUÇLAR	210
KAYNAKLAR	217
ÖZGEÇMİŞ	226



KISALTMALAR

BA	: Butil akrilat
BCPPPO	: Bis(4-kloroformil fenil)fenil fosfinoksit
BDODA	: 1,4 butandiol diakrilat
BEPPPO	: Bis(4-(2-metakriloiloksi)etil karboksifenil)fenil fosfin oksit
BIPPPPO	: Bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfin oksit
BME	: Benzoinmetileter
BUPPPPO	: Bis(4-(2-metakriloiloksi)etil karboilaminofenil)fenil fosfin oksit
CB	: Polikarbonatdiol
CTX	: 2-Klorotiyoksanton
EAQ	: 2-Etilantrakinon
ES	: Polikaprolaktondioli
DAP	: Dialil ftalat
DETA	: Dietilentriamin
DEAP	: Dietoksi asetofenon
DEAP	: α,α -Dietoksiasetofenon
DEGDA	: Dietilenglikol diakrilat
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-fenil asetofenon
DMPA	: α,α -Dimetoksi - α -fenil asetofenon
DSC	: Differensiyel taramalı kalorimetre
EA	: Etil akrilat
EB	: Elektron demeti (electron beam)
EEA	: Etoksi etil akrilat
EHA	: Etilhekzil akrilat
FTIR	: Fourier Transform Infrared
GPTA	: Gliserol propoksi triakrilat
GMA	: Glisidil metakrilat
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HEA	: Hidroksietil akrilat
HEMA	: Hidroksi metilakrilat
HEPA	: 2,2-Bis(4- β -hidroksietoksi)fenil propan
HEPAAC	: 2,2-Bis(4- β -etoksiakrilat)fenil propan
HEPAIEM	: 2,2-Bis(4- β -etoksiüretanetilmetakrilat)fenil propan
HEPFA	: 2,2-Bis(4- β -hidroksietoksi)fenil 6F propan
HEPFAAC	: 2,2-Bis(4- β -etoksiakrilat)fenil 6F propan
HEPFAIEM	: 2,2-Bis(4- β -etoksiüretanetilmetakrilat)fenil 6F propan
HDODA	: 1,6 Hekzandiol diakrilat
HPA	: Hidroksipropil akrilat
ISC	: Sistem arası geçiş
IBoA	: İzobornil akrilat
IBuBE	: İzobütilbenzoineter
IEM	: İzosiyanatoetil metakrilat
IPDA	: İzofuran diizosiyanat
KBr	: Potasyum bromür
M	: Monomer

MDEA	: N-metil dietanolamin
MDI	: 4,4' Difenilmetan diizosiyanat
MEAQ	: 2-Metilantrakinon
MEA	: Metoksi etilakrilat
MMA	: Metilmetakrilat
NDI	: 1.5 Naftalin diizosiyanat
NMR	: Nukler manyetik rezonans
NRR	: Reaktif olmayan (nonreaktif) reçine
NVP	: N-vinil-2-pirolidon
PEA	: Feniletilamin
PEA	: Fenoksietilakrilat
PI	: Fotobaşlatıcı
[PI]	: Fotobaşlatıcı konsantrasyonu
PPG	: Polipropilen glikol
PPO	: 2-Orto benzoiloksim
PTMG	: Politetrametilen glikol
PTHF	: Politetrahidrofuran diol
PTHFUMA	: Politetrahidrofuran uretanmetakrilat
PAPHEN-301	: Bisfenol A esaslı fenoksi ticari reçine
PETA	: Pentaeritritol triakrilat
PAPHENUMA	: Paphen uretanmetakrilat
PVC	: Polivinil klorür
RD	: Reaktif seyreltici
TBFBB	: 4-Tersiyer butil-1,3-bis(4-florobenzoil)benzen
TBHEPB	: 4-Tersiyer butil-1,3-bis(4-hidroksietoksi)fenil benzoil benzen
TBHEPA	: 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksi, 3,5-dibromo)fenil propan
TBHEPAAC	: 2,2-Bis(4-β-etoksiakrilat, 3,5-dibromo)fenil propan
TBHEPBAC	: 4-Tersiyer butil-1,3-bis(4-etoksiakrilat)fenil benzoil benzen
TBHEPAIEM	: 2,2-Bis(4-β-etoksiüretanetilmetakrilat, 3,5-dibromo)fenil propan
TBHEPBIEEM	: 4-Tersiyer butil-1,3-bis(4-etoksiüretanetilmetakrilat)fenil benzoil benzen
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Termogravimetrik analiz
THFA	: Tetrahidrofurfuril akrilat
TDGDA	: Tiyodietilenglikol diakrilat
TMDI	: 2,2,4-Trimetilhekzan diizosiyanat
TMPTAE	: Trimetilolpropan triallileter
TMPTA	: Trimetilolpropan triakrilat
TTEGDA	: Tetraetilen glikol diakrilat
T-12	: Dibütikalay dilaurat
XDI	: Ksiliden diizosiyanat
UV	: Ultraviyole (mor ötesi)
VA	: Vinilasetat

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Fotokimyasal reaksiyonlardaki önemli aşamalar.....	11
Tablo 2.2. Şeffaf baskı üstü vernik üretim sisteminin yatırım maliyeti	25
Tablo 2.3. Şeffaf baskı üstü vernik üretim sisteminin üretim maliyeti	26
Tablo 3.1. HEPA, HEPFA ve TBHEPB'in sentezlenme reçeteleri.....	62
Tablo 3.2. Ester esaslı çapraz bağlayıcıların sentezlenme reçeteleri	65
Tablo 3.3. Üretan esaslı çapraz bağlayıcıların sentezlenme reçeteleri	67
Tablo 3.4. PAPHEN-XIEM poliüretanlarının sentezlenme reçeteleri	69
Tablo 4.1. NRR içeren poliüretan filmlerin hazırlanma reçeteleri.....	174
Tablo 4.2. Modifiye PAPHEN-301 içeren poliüretan filmlerin hazırlanma reçeteleri.....	175
Tablo 4.3. Yapısında fosfor bulunan çapraz bağlayıcıların film hazırlanma reçeteleri.....	175
Tablo 4.4. Değişik yapılardaki çapraz bağlayıcıların film hazırlanma Reçeteleri	176
Tablo 4.5. NRR (PAPHEN-301) içeren filmlerin mekanik özellikleri.....	182
Tablo 4.6. NRR (Petroleum resin) içeren filmlerin mekanik özellikleri.....	182
Tablo 4.7. NRR içeren filmlerin erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) ıcaklıkları.....	183
Tablo 4.8. NRR içeren filmlerin TGA analiz sonuçları.....	183
Tablo 4.9. PAPHEN-XIEM içeren filmlerin mekanik özellikleri.....	191
Tablo 4.10. PAPHEN-XIEM içeren filmlerin camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları.....	191
Tablo 4.11. PAPHEN-XIEM içeren filmlerin TGA analiz sonuçları.....	192
Tablo 4.12. PTHFUMA esaslı polimerde BUPPPO'nun mekanik özellikler üzerindeki etkisi.....	196
Tablo 4.13. PTHFUMA esaslı polimerde BEPPPO'nun mekanik özellikler üzerindeki etkisi.....	196
Tablo 4.14. Yapısında fosfor esaslı çapraz bağlayıcı bulunan polimerlerin TGA analiz sonuçları.....	197
Tablo 4.15. Yapısında fosfor esaslı çapraz bağlayıcı bulunan polimerlerin DSC analiz sonuçları.....	197
Tablo 4.16. Yapısında ester esaslı çapraz bağlayıcı bulunan polimerlerin test sonuçları.....	203
Tablo 4.17. Yapısında üretan esaslı çapraz bağlayıcı bulunan polimerlerin test sonuçları.....	204
Tablo 4.18. Yapısında ester esaslı çapraz bağlayıcı bulunan polimerlerin TGA test sonuçları.....	204
Tablo 4.19. Yapısında üretan esaslı çapraz bağlayıcı bulunan polimerlerin TGA test sonuçları.....	205
Tablo 4.20. Değişik yapılardaki çapraz bağlayıcılardan elde edilen polimerlerin DSC test sonuçları.....	206

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Elektromanyetik spektrum.....	6
Şekil 2.2 : Jablonsky diagramı.....	10
Şekil 3.1 : İzobütilbenzoin eterin absorpsiyon spektrumu (1A-Bültende verilen, 1B-Deneysel bulunan).....	57
Şekil 3.2 : Poliüretan Sentezlerinde Kullanılan Düzenek.....	70
Şekil 4.1 : BIPPPO FTIR Spektrumu.....	77
Şekil 4.2 : BIPPPO ¹ H-NMR Spektumu.....	78
Şekil 4.3 : BIPPPO Kütle (MS) Spektumu.....	79
Şekil 4.4 : TBFBB FTIR Spektrumu.....	82
Şekil 4.5 : TBFBB ¹ H-NMR Spektumu.....	83
Şekil 4.6 : TBFBB Kütle (MS) Spektumu.....	84
Şekil 4.7 : TBHBB FTIR Spektrumu.....	87
Şekil 4.8 : TBHBB ¹ H-NMR Spektumu.....	88
Şekil 4.9 : TBHBB Kütle (MS) Spektumu.....	89
Şekil 4.10 : HEPA FTIR Spektrumu.....	92
Şekil 4.11 : HEPA ¹ H-NMR Spektumu.....	93
Şekil 4.12 : HEPA Kütle (MS) Spektumu.....	94
Şekil 4.13 : HEPFA FTIR Spektrumu.....	97
Şekil 4.14 : HEPFA ¹ H-NMR Spektumu.....	98
Şekil 4.15 : HEPFA Kütle (MS) Spektumu.....	99
Şekil 4.16 : TBHEPA FTIR Spektrumu.....	102
Şekil 4.17 : TBHEPA ¹ H-NMR Spektumu.....	103
Şekil 4.18 : TBHEPA Kütle (MS) Spektumu.....	104
Şekil 4.19 : TBHEPB FTIR Spektrumu.....	107
Şekil 4.20 : TBHEPB ¹ H-NMR Spektumu.....	108
Şekil 4.21 : TBHEPB Kütle (MS) Spektumu.....	109
Şekil 4.22 : BEPPPO FTIR Spektrumu.....	112
Şekil 4.23 : BEPPPO ¹ H-NMR Spektumu.....	113
Şekil 4.24 : BEPPPO ¹³ C-NMR Spektumu.....	114
Şekil 4.25 : BEPPPO ³¹ P-NMR Spektumu.....	115
Şekil 4.26 : BEPPPO Kütle (MS) Spektumu.....	116
Şekil 4.27 : BUPPPO FTIR Spektrumu.....	119
Şekil 4.28 : BUPPPO ¹ H-NMR Spektumu.....	120
Şekil 4.29 : BUPPPO Kütle (MS) Spektumu.....	121
Şekil 4.30 : HEPAAC FTIR Spektrumu.....	124
Şekil 4.31 : HEPAAC ¹ H-NMR Spektumu.....	125
Şekil 4.32 : HEPAAC Kütle (MS) Spektumu.....	126
Şekil 4.33 : HEPFAAC FTIR Spektrumu.....	129
Şekil 4.34 : HEPFAAC ¹ H-NMR Spektumu.....	130
Şekil 4.35 : HEPAFAC Kütle (MS) Spektumu.....	131

Şekil 4.36	: TBHEPAAC FTIR Spektrumu.....	134
Şekil 4.37	: TBHEPAAC ¹ H-NMR Spektumu.....	135
Şekil 4.38	: TBHEPBAC FTIR Spektrumu.....	138
Şekil 4.39	: TBHEPBAC ¹ H-NMR Spektumu.....	139
Şekil 4.40	: HEPAIEM FTIR Spektrumu.....	142
Şekil 4.41	: HEPAIEM ¹ H-NMR Spektumu.....	143
Şekil 4.42	: HEPAIEM Kütle (MS) Spektumu.....	144
Şekil 4.43	: HEPFAIEM FTIR Spektrumu.....	147
Şekil 4.44	: HEPFAIEM ¹ H-NMR Spektumu.....	148
Şekil 4.45	: HEPFAIEM Kütle (MS) Spektumu.....	149
Şekil 4.46	: TBHEPAIEM FTIR Spektrumu.....	152
Şekil 4.47	: TBHEPAIEM ¹ H-NMR Spektumu.....	153
Şekil 4.48	: TBHEPAIEM Kütle (MS) Spektumu.....	154
Şekil 4.49	: TBHEPBIEM FTIR Spektrumu.....	157
Şekil 4.50	: TBHEPBIEM ¹ H-NMR Spektumu.....	158
Şekil 4.51	: TBHEPBIEM Kütle (MS) Spektumu.....	159
Şekil 4.52	: PTHFUMA FTIR Spektrumu.....	162
Şekil 4.53	: PTHFUMA ¹ H-NMR Spektumu.....	163
Şekil 4.54	: PAPHEN-10IEM FTIR Spektrumu.....	166
Şekil 4.55	: PAPHEN-10IEM ¹ H-NMR Spektumu.....	167
Şekil 4.56	: PAPHEN-20IEM FTIR Spektrumu.....	169
Şekil 4.57	: PAPHEN-20IEM ¹ H-NMR Spektumu.....	170
Şekil 4.58	: PAPHEN-30IEM FTIR Spektrumu.....	171
Şekil 4.59	: PAPHEN-30IEM ¹ H-NMR Spektumu.....	172
Şekil 4.60	: Polimerik Film Hazırlama Kalıbı.....	177
Şekil 4.61	: Spektral Enerji Akısı.....	178
Şekil 4.62	: PTHFUMA esaslı polimerde UV-ışınması ile çifte bağların zamanla azalışının FTIR'la takibi.....	179
Şekil 4.63	: PTHFUMA, PAPHEN-301 ve % 15 PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin DSC termogramları.....	181
Şekil 4.64	: PAPHEN-301'in PTHFUMA esaslı polimer üzerinde mekanik etkisi.....	185
Şekil 4.65	: PETROLEUM RESIN'in PTHFUMA esaslı polimer üzerinde mekanik etkisi.....	185
Şekil 4.66	: PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	187
Şekil 4.67	: PETROLEUM RESIN içeren polimerik filmlerin TGA Termogramları.....	188
Şekil 4.68	: % 10 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin TGA Termogramları.....	193
Şekil 4.69	: % 20 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin TGA Termogramları.....	193
Şekil 4.70	: % 30 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin TGA Termogramları.....	194
Şekil 4.71	: Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin TGA Termogramları.....	194
Şekil 4.72	: BEPPPO içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	199
Şekil 4.73	: BUPPPO içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	200
Şekil 4.74	: Ester esaslı çapraz bağlayıcı içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	206
Şekil 4.75	: ÜretanEster esaslı çapraz bağlayıcı içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	207

Şekil 4.76	: HEPFA içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	207
Şekil 4.77	: HEPA içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	208
Şekil 4.78	: TBHEPA içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	208
Şekil 4.79	: TBHEPB içeren polimerik filmlerin TGA termogramları.....	209
Şekil 4.80	: Ester ve üretan esaslı çapraz bağlayıcıların toplu TGA termogramları.....	209



SEMBOL LİSTESİ

A_o	: Alan
c	: Işık hızı, ($2.997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
c	: Konsantrasyon
e	: Molar absorpsiyon sabiti
E	: Işık fotonunun enerjisi
F_1	: Gerilme kuvveti
h	: Planck sabiti, ($6.62620 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
$h\nu$	: Işık enerjisi
I	: Tüpten geçen ışığın şiddeti
I_o	: Tüpün yüzeyine düşen ışığın şiddeti
k_f	: Fluoresans reaksiyon hız sabiti
k_p	: Fosforesans reaksiyon hız sabiti
k_{IC}	: İç dönüşme reaksiyon hız sabiti
k_{ISC}	: Sistem-arası dönüşme reaksiyon hız sabiti
k_p	: Büyüme hızı
k_t	: Sonlanma hızı
R_1	: Başlama hızı
S_1	: Uyarılmış singlet
S_o	: Uyarılmamış singlet
T_1	: Triplet durumu
T	: Ortamın geçirgenliği
ν	: Işığın frekansı, (s^{-1}),
λ	: Dalga boyu, ($Å$, nm veya cm)
ν	: Dalga sayısı (cm^{-1})
l	: Işık etkisine bırakılan ortam kalınlığı
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
ϕ	: Kuantum verimi
σ	: Uzama gerilimi (tensile stress)

UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN POLİMERİK FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde yeni ve üstün özellikli kaplama malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bölümünü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkan verecek farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarım, sentez ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar oluşturmaktadır.

1970'lerde ortaya çıkan 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 UV (ultraviyole) ve EB (elektron demeti) ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, pekçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk olarak, 1960'larda Batı Almanya'da mobilya endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. UV-ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, formülasyonlarında, çözücü ve inceltici gibi organik uçucu bileşiklerin olmaması nedeni ile kurutma tünelleri gibi pahalı yatırımlara gerek yoktur. Buna bağlı olarak, klasik kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında gerek ön yatırım gerekse uygulaması daha düşük maliyet ile gerçekleşmektedir. Üzerinde önemle durulması gereken diğer bir konu ise; organik uçucuların neden olduğu çevre kirliliği ve sağlık sorunlarının en aza indirgenmiş oluşu "çevreye uyumlu alternatif teknolojiler" arasında yer almasıdır. En önemli uygulama alanları ise; ahşap, metal, kağıt, karton ve plastik endüstrisi gibi alanlardır.

UV-ışınları ile sertleşebilen bir kaplama formülasyonunda oligomer, reaktif inceltici ve fotobaşlatıcı olmak üzere en az üç bileşen bulunmaktadır. Mekanik özellikleri denetleyen en önemli bileşen reaktif oligomerdur. Bir çok oligomer akrilat fonksiyonallite içermektedir. Çünkü bu tür doymamış metakrilat, vinil, veya alil fonksiyonalliteye göre ışığa karşı en yüksek hassasiyeti gösterir. Akrilatlanmış üretanlar bir sınıf olarak hem konvansiyonel üretan kaplamalarının çok bilinen özelliklerini (örneğin aşınmaya karşı yüksek direnç, sertlik, yırtılmaya karşı direnç ve düşük sıcaklıklarda iyi özellikler) hemde mükemmel optik özellikleri ve poliakrilatların bozunma özelliklerine sahiptirler.

Doymamış oligomerin hazırlanacak kaplamanın son özelliklerini belirlemede en önemli etken olmasına karşın genel olarak tek başına kullanılmaz. Oligomerlerin çoğu yüksek viskozite, düşük setrtleşme hızı, düşük çapraz bağlanma yoğunluğu veya performansta yetersizlik gösterirler. Bu nedenle adı geçen olumsuzlukları gidermek için çeşitli reaktif seyreltici kullanılmaktadır. Bu amaç için tek fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu olmak üzere genellikle iki tip reaktif seyreltici kullanılır.

UV ile sertleştirme sistemlerinde kullanılan diğer malzemeler ise pigment, düzleştirme/yayma malzemeleri, adezyon sağlayıcılar, kayma kolaylaştırıcılar gibi reaktif olmayan özel amaçlı kimyasallardır.

Bu çalışmada ilk önce izosiyanatoetil metakrilat (IEM) ve politetrahidrofurandiol (PTHF) ile eter esaslı poliüretanmetakrilat (PTHFUMA) oligomeri sentezlenmiş ve daha sonra bu oligomer tüm formülasyonlarda kullanılmıştır. Tüm formülasyonlarda oligomer olarak PTHFUMA (ağırlıkça % 68), reaktif seyreltici olarak NVP (ağırlıkça % 20), çapraz bağlayıcı olarak DEGDA (ağırlıkça % 10) ve fotobaçlatıcı olarak ta IBuBE (ağırlıkça % 2) kullanılmıştır. PTHFUMA, FTIR, NMR, gibi enstrümental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Homojen bir şekilde karıştırılmış sıvı örnekler teflon kaplı kalıplar içerisine dökülerek tensile test için film elde edilmiştir. Bu örnekler bir taraftan 3.5 saniye boyunca 300 W Oscram Ultravitalux lambadan gelen UV kaynağına tabi tutulmuştur. Sertleştirilen filmlerin Jel içeriği Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile aseton kullanılarak yapılmış ve jel içeriğinin tüm örnekler için % 95' ten büyük olduğu bulunmuştur. Gerilme-deformasyon ölçümleri oda sıcaklığında Instron çekme deneyi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.. Bu çalışmada gösterilmektedir ki hazırlanan polimerik filmlerin mekanik özellikleri kullanılan oligomerin, reaktif olmayan reçinenin, ve çapraz bağlayıcıların çeşit ve miktarına bağlıdır.

Karışımları elde ettikten sonra, yapı özellik ilişkileri farklı uygulamalarla araştırılmıştır. Toplam dört farklı uygulama gerçekleştirilmiştir.

İlk uygulamada, konvansiyonel olmak üzere, biri bisfenol A esaslı fenoksi reçine PAPHEN-301, diğeri aromatik esaslı PETROLEUM RESIN yukarıda belirtilen UV ışımaya hassas oligomer sistemine reaktif olmayan (nonreactive) reçine olarak katılmışlardır. Sistem içindeki yüzdeleri %10 ile %20 arasında değişmiştir. Reaktif olmayan reçinelerin etkileri incelenmiştir. PAPHEN-301 miktarının artması ile filmlerin çekme dayanımı ve uzama değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Diğer yandan, PETROLEUM RESIN miktarının artması ise polimerik filmlerin hem çekme dayanımının hemde uzama değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Filmlerin termooksidatif özelliklerinin ise iki reçineden de etkilenmediği gözlenmiştir. Filmlerin su absorplama kapasitelerinin reaktif olmayan reçinenin çeşit ve miktarına bağlı olduğu bulunmuştur.

İkinci uygulamada, UV-ışınlarına duyarlı üretan metakrilat oligomerleri, PAPHEN-301 reçinesi, izosiyanatoetil metakrilat (IEM) ile % 10, %20 ve % 30 stokiometrik oranlarda modifiye edilerek sentezlenmiştir. Bu ürünler UV sisteminde PTHFUMA oligomerine ilave edilerek veya doğrudan oligomer olarak kullanılmıştır. Bu modifiye reçinelerin formülasyon içindeki oranları %5 ile %53 arasında değişmiştir. Modifiye PAPHEN-301 (PAPHEN-XIEM) miktarının mekanik, termal, ve fiziksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Karışımdaki PAPHEN-XIEM miktarı arttıkça, UV ile sertleşen polimerik filmlerin çekme dayanımı ve uzama değerlerinde yükselme gözlenmiştir. Maksimum stres ve deformasyon değerlerinin PTHFUMA içeren sistemin üretan içeriği ile doğru orantılı oldukları gözlenmiştir. Ancak PTHFUMA içermeyen reçinede maksimum stress ve stres-deformasyon eğrisinin eğim açıcısının IEM içeriği ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. Maksimum deformasyonun ise IEM içeriği ile doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. PTHFUMA içeren formülasyon da, su absorplama kapasitesinin PAPHEN-301 'i modifiye etmek için kullanılan IEM miktarı ile ters orantılı olduğu bulunmuştur.

Üçüncü uygulamada, yapısında fosfor bulunan biri ester esaslı bis(4-2-metakriloiloksi)etil karboksil)fenil fosfinoksit (BEPPPO) diğeri ise üretan esaslı bis(4-(2-metakriloiloksi)etilkarbonilaminofenil)fenil fosfinoksit (BUPPPO) olmak üzere UV ile sertleşebilen sistemlerde kullanıma uygun iki yeni difonksiyonel çapraz bağlayıcı fosfor içeren izosiyanat, bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfin oksit (BIPPO)'un veya fosfor içeren diasit klorür, (bis(4-kloformil)fenil fenil fosfinoksit

(BCPPPO)'un hidroksetilmetakrilat (HEMA) ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcıların formülasyon içindeki yüzdeleri % 10 ile % 30 arasında değişmiştir. UV ile sertleşebilen filmlerin mekanik, fiziksel ve termal karakterizasyonları yapılmıştır. Çapraz bağlayıcı içeriğinin artması mekanik özelliklerin artmasını sağlamıştır. BUPPPO içeren filmlerin kopma dayanımı BEPPPO içeren filmlere göre daha yüksek olmuştur. Fosfor içeren polimerlerin termogravimetrik analizleri fosfor içeriğinin artması ile kül oranının da 600 °C'de % 24.5'lere kadar çıkmasını sağlamıştır. Su absorpsiyonu değerleri de çapraz bağlayıcı miktarı ve türüne bağlı olarak değişmiştir.

Dördüncü ve son uygulamada ise, akrilolil klorür ile dört farklı diolden yeni ester esaslı çapraz bağlayıcılar, 2,2-Bis(4-β-etoksi akrilatfenil) propan (HEPAAC), 2,2-Bis(4-β-etoksi akrilatfenil)6Fpropan (HEPFAAC), 2,2-Bis(4-etoksi akrilat,3,5 dibromofenil) propan (TBHEPAAC) ve 4-terciyerbutil 1,3-bis(4-etoksiakrilat fenil) benzoil benzen (TBHEPBAC) sentezlenmiştir. Yine aynı dioller ve IEM kullanılarak yeni dört üretan esaslı çapraz bağlayıcı, Bis(4-β-etoksiüretanetilmetakrilat fenil) propan (HEPAIEM), 2,2-Bis(4-β-etoksiüretanetilmetakrilat fenil) 6Fpropan (HEPFAIEM), 2,2-Bis(4-etoksi-üretanetilmetakrilat,3,5 dibromo fenil) propan (TBHEPAIEM) ve 4-terciyerbutil 1,3-bis(4-etoksiüretanetilmetakrilat fenil) benzoil benzen (TBHEPBIEM) sentezlenmiştir. Bunların formülasyon içindeki yüzdeleri ağırlıkça %10 olarak tutulmuş ve fiziksel, termal ve mekanik özelliklere olan etkileri incelenmiştir. Dietilen glikol diakrilat içeren filmle karşılaştırıldığında ester içeren çapraz bağlayıcılardan HEPAAC and HEPFAAC'ın mekanik dayanımları artarken TBHEPAAC and TBHEPBAC içeren filmlerin mekanik dayanımları düşmüştür. Termogravimetrik davranışları çapraz bağlayıcıya göre farklılıklar göstermiştir. Sentezlenen monomerlerden elde edilen filmlerin tümünde kül oranı artmıştır. HEPFAAC ve TBHEPAAC'nın kül oranları yapılarında bulunan F ve Br nedeniyle daha yüksektir. Su absorpsiyon değerleri de çapraz bağlayıcı türüne göre farklılıklar göstermiştir. Yeni sentezlenen çapraz bağlayıcıların varlığı durumunda filmlerin su absorpsiyon değerleri düşmüştür.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF UV-CURED POLYMERIC COATINGS

SUMMARY

Today, the need for new and high technology and high performance Coatings and search for material to be used for such coatings are increasingly continuing. The major part of the research and development studies in this field are search, design, synthesis, and characterisation of monomers and polymers suitable for making of high performance coatings.

Energy shortages and ecological awareness of the 1970s have significantly influenced research and development activities in coating industry. The industry has reacted to these problems and requirements by introducing new coating technologies. Ultraviolet (UV) or Electron beam (EB) radiation have found very important usage in various sectors of coating industry by replacing conventional coating materials. UV-curable coatings was first commercialized in furniture finishing in West Germany in the 1960s. In making, UV-curable coatings there is no need for costly investment such as drying tunnels because neither solvent or thinner is used in the formulation. Compared to conventional (classical) coating methods, UV-curable method requires lower initial investment and its application is less costly. Another important point to note is that since this method does not use volatile organics, like solvents or thinner, environmental pollution and health hazards are at possible minimum and thus this technology is considered among nature friendly alternative technologies. The most important application areas are wood, metal, paper and paperboard, plastics industries.

UV-curable coating formulations include at least the following components; unsaturated oligomers, reactive diluents, photoinitiators, and nonreactive speciality additives. The most important of these components in determining mechanical properties is the reactive oligomer: Most of the oligomers contain an acrylate functionality since this type of unsaturation provides the highest response to light compared to methacrylate, vinyl or ally functionality. Acrylated urethanes, as a class, bear both the well-known properties of conventional urethane coatings (e.g., high abrasion resistance, toughness, tear strength and good properties at low temperatures) and superior optical properties and weatherability of polyacrylates.

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 cross-link densities, or deficiencies in their performance. Therefore various reactive diluent systems are used to overcome the above shortcomings. For this purpose generally two types of reactive diluents are used; monofunctional and multifunctional.

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

In this work, IEM based acrylated urethane oligomer polytetrahydrofurane methacrylate (PTHFUMA) was synthesized by slowly adding two moles of IEM (Isocyanatoethylmethacrylate). In formulations, PTHFUMA was used as an oligomer (68 % by weight), NVP (20 % w/w) as a reactive diluent, DEGDA (10 % w/w) as cross-linking agent and IBuBE (2 % w/w) as photoinitiator in all formulations. PTHFUMA was characterized by FTIR and NMR techniques.

Homogeneously mixed liquid samples were poured into teflon coated molds to obtain free films for tensile tests. These samples were irradiated for 3.5 minutes from one side, using a 300 W Osram Ultravitalux lamp as the UV-source. The gel fraction of the cured film samples were determined by Soxhlet extraction using acetone and gel contents were found above 95 % in all samples. Stress-strain measurements were obtained at room temperature by using table model Instron tensile testing machine. In this work, it has been shown that mechanical properties of all the polymeric films prepared were depended on concentration and type of oligomers, nonreactive resins and crosslinking agents.

After obtaining the mixtures, the investigation of structure vs. property relations was performed by different applications. A total of four different applications have been performed.

In the first application, the effects of two non-reactive conventional type resins, a bisphenol A based phenoxy resin PAPHEN-301 and aromatic based PETROLEUM RESIN were studied. The content of the non-reactive resins in the UV-cured polymeric films were varied between 10-20 % by weight. It was observed that an increase in PAPHEN-310 content caused an increase both in tensile strength and elongation values of UV-cured polymeric films. On the other hand, an increase in PETROLEUM RESIN content caused a decrease both in tensile strength and elongation values of the polymeric films. However, thermooxidative properties were not affected by the introduction of either resin. It was also found that the water absorption capacities of the UV-cured methacrylated urethane films were dependent on the type and amount of the non-reactive resins.

In the second application, new UV-curable methacrylated urethanes were synthesized by modification of an epoxy based commercial resin namely PAPHEN-301 with IEM. IEM content was choosen as 10 %, 20 %, 30% w/w, PAPHEN-10IEM, PAPHEN-20IEM, PAPHEN-30IEM respectively. Resins thus obtained were used as oligomers in UV system as alone or as a mixture with methacrylated urethane prepolymer resin (PTHFUMA). The content of the modified urethane methacrylated resins in the UV-cured polymeric films were varied between 5 to 53 % by weight. The effect of modified PAPHEN-301 (PAPHEN-XIEM) content on the mechanical, thermal, and physical properties were investigated for two different systems. As the amount of PAPHEN-XIEM content increased in the blend, an increase both in tensile strength and elongation values of UV-cured polymeric films were observed. Maximum stress and maximum strain values were found to be directly proportional with the urethane content for PTHFUMA-included systems. However, It was observed that the maximum stress and maximum slope for stress-strain curves were inveresly and maximum strain was directly proportional with the IEM content for the resins lacking PTHFUMA (neat resin). In PTHFUMA-included formulations water absorption capacities were found to be inveresly proportional with the amount of IEM used for the modification of PAPHEN-301.

In the third application, two, new phosphorous containing methacrylate based difunctional cross-linking agents, namely bis(4-(2-methacryloyloxy)ethyl carboxyl) phenyl phosphine oxide (BEPPO) and bis(4-(2-methacryloyloxy) ethyl

carbonylaminophenyl) phenyl phosphineoxide (BUPPPO), which can be a good candidates for UV curable coating applications, were synthesized by reacting either a phosphorous containing diisocyanate, bis(4-isocyanatophenyl)phenyl phosphine oxide (BIPPO) or a phosphorous-containing diacid chloride, bis(4-chloroformyl phenyl)phenyl phosphineoxide (BCPPPO) with hydroxethyl methacrylate (HEMA). The content of the new cross-linking agents in the UV cured polymeric films varied between 10 and 30% by weight. Mechanical, physical and thermal characterizations of the UV cured films were investigated. An increase in cross-linking agent content caused an increase in mechanical properties. Films, containing BUPPPO had higher tensile strength values compared to the films containing BEPPPO. Thermogravimetric analysis of phosphorous containing cross-linking agents revealed that incorporating phosphorous into the structure resulted in a high char yield up to 24.5 % at 600 °C. Water absorption values of UV cured films differed by the amount and the type of the cross-linking agent.

In the fourth and last application, four new ester based UV-curable crosslinking agents, namely 2,2-Bis(4- β -ethoxy acrylate phenyl) propane (HEPAAC), 2,2-Bis(4- β -ethoxyacrylate phenyl) 6Fpropane (HEPFAAC), 2,2-Bis(4- β -ethoxyacrylate, 3,5 dibromo phenyl) propane (TBHEPAAC), and 5-tertiarybutyl-1,3 bis(4-ethoxyacrylate phenyl) benzoyl benzene (TBHEPBAC), which can be a good candidates for UV curable coating application, were synthesized by reacting acryloyl chloride with four different diols. Additionally, four urethane methacrylate based UV-curable crosslinking agents namely 2,2-Bis(4- β -ethoxyurethane ethyl methacrylate phenyl) propane (HEPAIEM), 2,2-Bis(4- β -ethoxy urethane ethyl methacrylate phenyl) 6Fpropane (HEPFAIEM), 2,2-Bis(4- β -ethoxy urethane ethyl methacrylate phenyl) propane (TBHEPAIEM) and 5-tertiarybutyl-1,3bis(4-ethoxy urethane ethyl methacrylate phenyl)benzoyl benzene(TBHEPBIEM), which can be good candidates for UV curable coating applications, were synthesized by reacting IEM with four different diols. Introducing 10 % of new type of difunctional monomers into the UV formulations caused changes in mechanical, physical and thermal properties. For ester containing cross-linking agents, there were an increase in mechanical properties for HEPAAC and HEPFAAC while a decrease in mechanical strength was noted for TBHEPAAC and TBHEPBAC when compared with diethylene glycol diacrylate (DEGDA). Thermogravimetric analysis also showed different behaviours for different types of difunctional monomers. There was an increase in char yield % for all synthesized monomers. For the HEPFAAC and TBHEPAAC increase in char yield was higher due to the presence of F and Br in the structures. Water absorption values of UV cured films were also affected with the type of the cross-linking agents. Presence of the new difunctional monomers lowered the water absorption values of the films.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde, sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli yukarıya çekilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir.

Teknoloji alanında ileri durumda bulunan ülkelerde, bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bir bölümü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkan verecek farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir.

Değişik amaçlar için kullanılan materyalin, çeşitli dış etkenlerden korunması (fonksiyonel) amacı ile veya dekoratif nedenler ile yüzeylerinin ince bir polimerik film ile kaplanması uzun zamandan beri çalışılan ve sürekli bir evrim içinde olan geliştirilmiş teknolojik bir konudur. 1960'lı yıllarda, ultraviyole (UV) ışınları ile sertleştirilen (UV-curable) kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde (coating industry) yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır.

Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri özetle şöyle sıralanabilir:

- * Bu tür kaplamaların oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu sağlanması,
- * Çözücü içermediğinden çevre kirliliğine neden olmaması,
- * Isıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylığı,
- * Son ürünlerdeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği.

UV-ışınlarına duyarlı kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında yer alan en önemli bileşenler olarak, reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılar sayılabilir. Bu tür sistemlerde ayrıca, reaktif olmayan boyar maddeler,

plastikleştiriciler, yapışmayı artırıcılar, akışkanlık sağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır.

Bu bileşenler arasında, son ürünlerdeki birçok özellikleri belirlemesi nedeni ile reaktif oligomerler ayrı bir önem taşırlar. Bu nedenle, kaplamanın göstermesi arzu edilen performansını belirleyen ve bu özellikleri yapısında bulunduran, UV ve/veya EB-ışınlarına duyarlı olan oligomerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Endüstride, UV-ışınları ile sertleştirilen yüzey kaplama formülasyonlarında kullanılan oligomerler, akrilat, doymamış poliester/stiren, tiol-dien ve epoksi türleri olmak üzere başlıca dört sınıfta toplanmaktadır. Üstün kaplama performansının gerekli olduğu uygulamalar için, akrillenmiş ürethan oligomerler tercih edilmektedir.

Bu tür oligomerlerin kullanılması ile hazırlanan kaplamaların, aşınmaya karşı dirençli, sağlam bir yapıya sahip ve yırtılmaya karşı dayanıklı oldukları, ayrıca poliüretanların düşük sıcaklıklarda gösterdikleri üstün davranış özellikleri sergiledikleri bilinmektedir. Diğer yandan, poliakrilatların sağladığı üstün optik özellikler ve çeşitli hava koşullarında gösterdikleri direnç gibi aranılan nitelikler de akrillenmiş ürethanlardan hazırlanan koruyucu kaplamaların özellikleri arasındadır. Genellikle, akrilat fonksiyonel grupları ile örtülmüş poliüretan oligomerler, vinil monomerler (reaktif seyrelticiler) ile birlikte kullanılmaktadır. Bu seyrelticiler, oligomerin viskozitesini uygulama alanının gerektirdiği değere düşürdükleri gibi, hazırlanan filmin yapısında da kaldıkları için, filmin fiziksel özelliklerini oligomerden sonra etkileyen ikinci önemli parametre olarak değerlendirilmelidir. Bu nedenle, koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılacak formülasyonda oluşan polimerik filmin özellikleri, oligomer ve reaktif seyreltici türlerine, ayrıca bunların oranlarına önemli ölçüde bağlı kalmaktadır. Bu amaçla yapılmış değişik çalışmalar mevcuttur ancak çalışmalar genellikle formülasyon içinde yüksek oranda kullanılan bileşenler üzerinde yapılmıştır. Formülasyonlarda, çapraz bağlanmayı arttırmak amacıyla en az iki fonksiyonel gruplu olmak üzere, değişik yapıda bileşenler kullanılmakta ve bu bileşenlere de çapraz bağlayıcılar denilmektedir. Reaktif seyrelticiler de bu görevi yapmakla birlikte birincil görevleri seyreltme işini yapmaktır. Bu amaçla yukarıda sözü edilen özellikleri taşıyacağı düşünülen ve literatürde bugüne kadar pekçoğunun sentezi gerçekleştirilmemiş olan on yeni çapraz bağlayıcı, Bis(4-2-metakriloiloksi)etilkarboksil)fenil fosfinoksit (BEPPPO), 4-(2-metakriloiloksietil-karbonilaminofenil)fenil fosfinoksit (BUPPPO), Bis(4-β-etoksi akrilat fenil) propan (HEPAAC), 2,2-Bis(4-β-etoksi akrilat fenil) 6Fpropan (HEPFAAC), 2,2-Bis(4-etoksi

akrilat 3,5, dibromo fenil) propan(TBHEPAAC), 4,-tersiyerbutil 1,3-bis (4-etoksiakrilat fenil) benzoil benzen (TBHEPBAC), Bis(4- β -etoksiüretanetil metakrilat fenil) propan (HEPAIEM), 2,2-Bis(4- β -etoksiüretanetilmetakrilat fenil) 6Fpropan (HEPFAIEM), 2,2-Bis(4-etoksiüretanetilmetakrilat 3,5, dibromo fenil) propan (TBHEPAIEM) ve 4,-tersiyerbutil 1,3-bis(4-etoksiüretanetilmetakrilat fenil) benzoil benzen (TBHEPBIEM) sentezlenmiş ve UV ile serleşebilen kaplama formülasyonlarda % 10 gibi oranlarda kullanılarak yapı-özellik ilişkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Ticari olarak, iki aşamada sentezlenebilen biri yeni olmak üzere iki farklı yapıda üretan metakrilat oligomerleri (PTHFUMA ve PAPHENUMA) tek aşamada sentezlenmiştir. Yine, bisfenol A esaslı fenoksi reçine (PAPHEN-301) ve aromatik esaslı PETROLEUM RESIN, yukarıda belirtilen poliüretan akrilat oligomer sistemine (PTHFUMA), reaktif olmayan (nonreactive) reçine olarak ilave edilerek son ürün üzerindeki etkileri incelenmiş ve yine yapı-özellik ilişkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapı-özellik ilişkilerini anlayabilmek için, elde edilen serbest filmlerin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri incelenerek karakterize edilmiştir. Film oluşması sırasında polimerizasyonun yürüyüşü FTIR-spektroskopisi ve soxhlet ekstraksiyonuyla jel miktarının bulunması yöntemleri ile incelenmiştir. Serbest film örneklerinde tensilon kullanılarak gerilme-şekil değiştirme testleri, DSC ve TGA ile camsı geçiş sıcaklıkları ve termooksidatif kararlılıkları ve ayrıca su absorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerizasyon Reaksiyonları

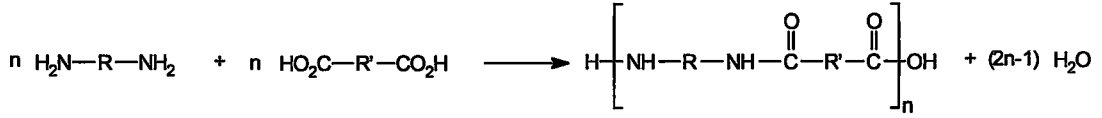
Polimerizasyon reaksiyonları, monomer olarak adlandırılan küçük yapı birimlerinin biraraya gelerek polimer adı verilen ve yapısı içinde yinelenen birimler halinde büyük molekülleri oluşturdukları reaksiyonlardır. Yapısında bir çeşit yinelenen birim (monomer) bulunan polimerlere homopolimer, iki değişik monomer bulunana kopolimer, üç monomer bulunan ise terpolimer olarak adlandırılır.

Polimerlerin yapılarına göre, kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu olarak iki ana grupta sınıflandırılmaları ilk olarak 1929'da Carothers tarafından yapılmıştır. Daha sonra, 1953'te Flory tarafından, mekanizmalarına göre basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ve zincir polimerizasyon reaksiyonları olarak sınıflandırılmışlardır [1-3].

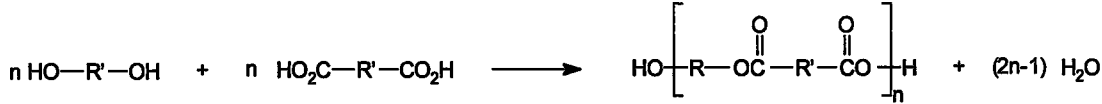
2.1.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlar basamaklı yürüyen polimerizasyon (step growth) reaksiyonları olarak da adlandırılmaktadır. Polikondenzasyon reaksiyonlarında, -OH, -COOH, -NH₂, COCl gibi fonksiyonel gruplar içeren monomerler kondenzasyon reaksiyonuna girerek, su, metanol, amonyak, hidrojen klorür veya karbon dioksit gibi küçük bir molekül kaybı ile polimer moleküllerini meydana getirirler. Polimerdeki yinelenen birim, reaksiyona giren monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. Fonksiyonalite, monomer molekülü başına fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir (linear) yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı, ağ yapısında polimerler elde edilir.

Kondenzasyon polimerizasyonuna tipik örnekler olarak diamin ve diasitlerden su kaybederek poliamid oluşması ve diol ve diasitlerden su kaybederek poliester oluşması verilebilir. Bu tür reaksiyonlar bütün fonksiyonel gruplar tükeninceye kadar devam eder.



Poliamid



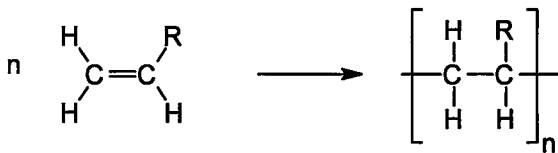
Poliester

Kondenzasyon polimerizasyonunun genel özellikleri [1,3]:

- 1- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- 2- Monomer konsantrasyonu reaksiyon başlangıcından itibaren hızla düşer.
- 3- Reaksiyon süresince polimer molekülünün ağırlığı sürekli artar.
- 4- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekir.
- 5- Kullanılan monomerlerin saflığı yüksek olmalıdır.
- 6- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımı olan moleküllerin bir karışımı bulunur.

2.1.2 Katılma Polimerizasyonu

Kondenzasyon reaksiyonlarında polimer elde etmek için fonksiyonelitenin en az iki olması gerekir. Katılma polimerizasyonu reaksiyonunun başlangıcında çift bağların veya gerilimli halkaların açılması ile oluşur ve zincir reaksiyonları mekanizması ile yürür. Polimer zincirindeki yinelenen birimler monomerle aynı olup genellikle vinil monomerleridir. Polimerizasyon mekanizması, çift bağların açılması ile oluşan aktif merkezlere yeni monomerlerin katılması esasına dayanır.



Aktif merkez bir anyon veya katyon olabildiği gibi serbest radikal de olabilir. Serbest radikaller, genellikle başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, ortamdaki vinil monomerinin çift bağ

ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden bir radikal oluşturur. Çok kısa süre içinde ve çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikalın birbiri ile, kullanılmış ise molekül ağırlığını kontrol eden ajanlar ile (chain transfer agents), istenmeyen safsızlıklar (oksijen gibi) reaksiyona girerek zincir büyüme reaksiyonu sona erer ve polimer molekülleri oluşur.

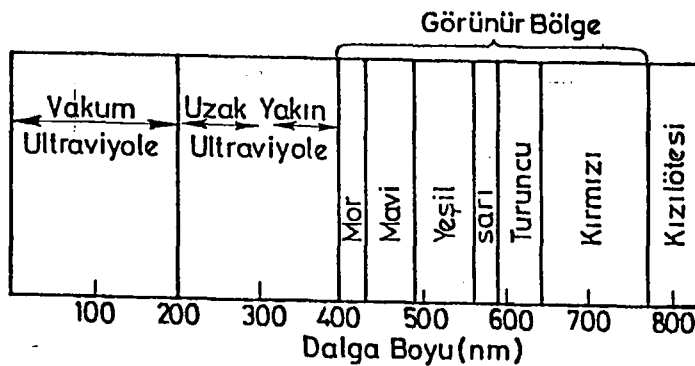
Katılma polimerizasyonunun genel özellikleri [1,3]:

- 1- Monomerlerin sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar.
- 2- Monomer konsantrasyonu giderek azalır.
- 3- Yüksek molekül ağırlığına sahip makromoleküller çok kısa sürede oluşurlar. Polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.
- 4- Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar fakat molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.
- 5- Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az oranda (10^{-8} 'i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

2.2 Işıkla Başlatılan Polimerizasyon Reaksiyonları

2.2.1 Elektromanyetik Işıklar

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum kapsar. Mor ötesi (UV, ultraviolet), görünür (V, visible) ve kızılötesi (IR, infrared) ışınlarının elektromanyetik ışınlar içindeki dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmektedir [4].



Şekil 2.1 : Elektromanyetik spektrum [4]

Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir. Yayınlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad (2.1)$$

bağıntısı bulunur. Burada,

h = Planck sabitini, (6.62620×10^{-34} J.s)

ν = Işığın frekansını, (s^{-1}),

λ = Dalga boyunu, ($\text{\AA}$, nm veya cm)

c = Işık hızını, (2.997925×10^8 m.s $^{-1}$)

ν = Dalga sayısını (cm^{-1}) gösterir.

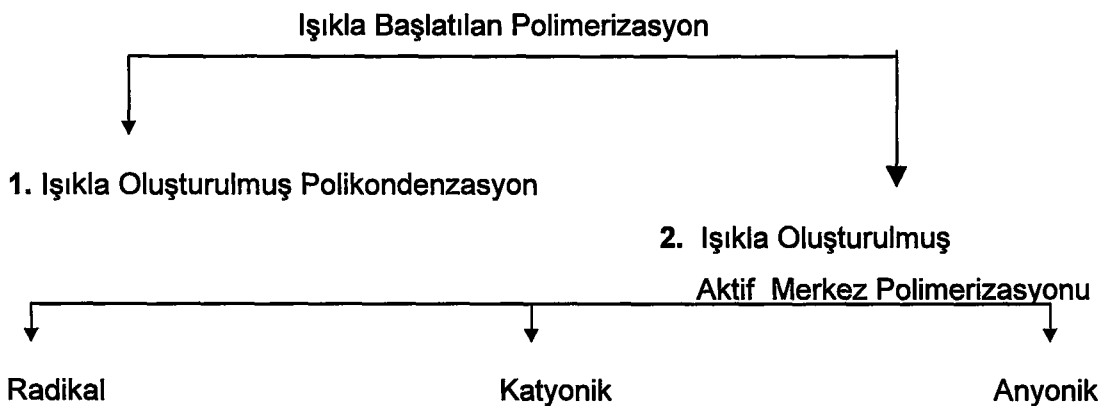
2.2.2 Fotokimyasal Reaksiyonlar

Fotokimyasal reaksiyonlar, genelde gaz veya sıvı fazda yapılmaktadır. Kimyasal reaksiyonların oluşabilmesi için, moleküllerin yeterli enerjiye sahip fotonları absorblayarak uyarılmış olmaları gerekmektedir. Grattus-Draper ilkesine göre "absorblanan her bir foton, bir molekülü uyarır". Kimyasal reaksiyonlar, iki aşamada oluşur [5]:

1. Primer fotokimyasal reaksiyonlar, absorblanan ışık enerjisinin neden olduğu elektronik düzeyin uyarılması ile gerçekleşmektedir.
2. Sekonder reaksiyonlar, primer fotokimyasal reaksiyonda oluşan, iyonların, radikallerin ve moleküllerin verdiği reaksiyonlardır.

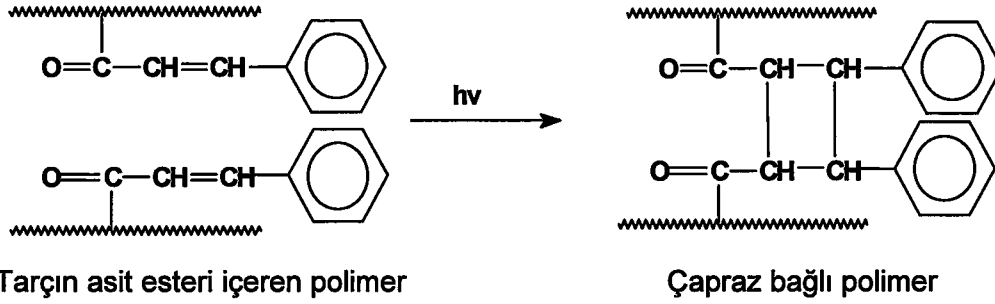
2.2.3 Işık Etkisiyle Polimerizasyon

Fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan polimer sentezleri aşağıda gösterildiği gibi iki ana sınıfta toplanır [4] .



2.2.3.1 Polikondensasyon

Işıklı başlatılan polikondensasyona örnek olarak tarçın asidi esterlerinin ve arilketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları verilebilir. Bunun en önemli uygulama alanı fotorezist (photoresist) teknolojisi olup, elektronik endüstrisinde entegre ve baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılır [4]. Buradaki kimyasal reaksiyon,



denklemleri ile gösterilebilir.

2.2.3.2 Aktif Merkez Polimerizasyonu

1) Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon için yeterli derecede aktif anyonik merkezleri oluşturacak başlatıcıların hazırlanmasındaki güçlükler nedeni ile bu tür sistemlerde önemli gelişme olmamıştır [4,6]

2) Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon tekniği 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 triarilsulfonyum tuzları, iyodonyum ve iyodosil tuzları en çok kullanılan başlatıcılardır. Diazonyum tuzları başlangıçta çok kullanılmış ise de, karasız olmaları ve koruyucu kaplamalarda film kalınlığını sınırlamaları nedeni ile bir süre terk edilmiştir. Günümüzde ise, katyonik sistemlerin oksijenden etkilenmemesi, iyi yapışma özelliklerinin olması ve boyutsal kararlılıkları nedeniyle tercih edilir olması değişik fotobaşlatıcıların geliştirilmesi, bu sistemin uygulama alanının genişlemesini sağlamıştır. [4,6,7-9].

3) Işık Etkisi İle Radikal Polimerizasyon

Fotokimyasal yöntemle oluşturulan radikallerin, radikal zincir (katılma) polimerizasyonunu başlattığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Son yıllarda, bu alanda yapılan çalışmalar hızla önem kazanmış ve endüstride UV-ışınları ile koruyucu polimerik film ile kaplama teknolojisinin (UV curing) gelişmesine neden olmuştur. UV-ışınları ile hazırlanan kaplamalarda kuruma olayı, fotobaşlatıcıların oluşturduğu radikallerin başlattığı, vinil katılma polimerizasyonu olup üç aşamada gerçekleşmektedir [4,7,8].

a) Aktif Moleküllerin Çoğalması

Işık absorpsiyonu ve sistem arası geçiş ile gerçekleşir. Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir [5].

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu (UV-Vis)-spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I/I_0 \quad (2.2)$$

Bağıntısı ile verilir[2].

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir.

$$\log(I/I_0) = -e/c \quad (2.3)$$

burada,

e = molar ekstinksiyon (sönüm) katsayısını veya molar absorbsiyon sabitini,

l = ışık etkisine bırakılan ortamın kalınlığını,

c = konsantrasyonu

gösterir.

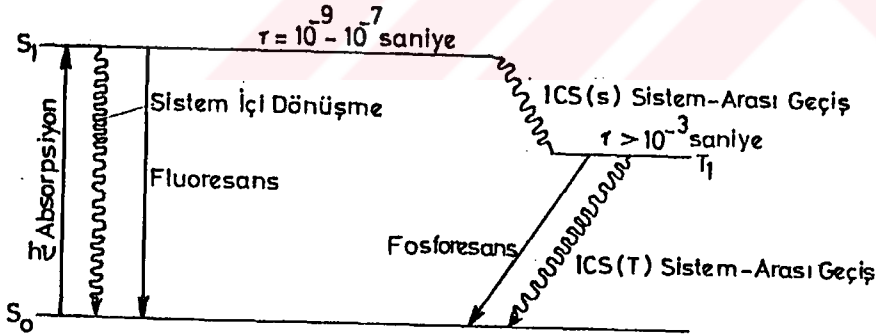
Lambert-Beer yasasında (e) molar söndürme (ekstinksiyon) sabiti kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir [4]. Molar absorbsiyon katsayısı (e), belirli dalga boyunda gelen ışığın, absorblanma olasılığının ölçüsüdür.

Ancak UV-ışınları ile filmin hazırlanmasında ayrıca iki faktöre dikkat edilmesi gerekir. Gerçekte absorblanan foton sayısı, dolayısı ile uyarılmış fotobaşlatıcıların sayısı, (ϵ) değerine ve düşen ışığın şiddetine bağlıdır. (ϵ) 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.

Uyarılmış moleküllerde çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde ultraviyole (UV) ve görünür (Vis.) bölgede, ışık enerjisinin kimyasal maddeler tarafından absorblanabilmesi, maddelerin molekül yapısına bağlıdır. Işığın seçimli olarak absorpsiyonu, molekül içindeki elektron enerji düzeylerindeki süresizlikler nedeni ile olmaktadır [4,5].

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 yapıya ve enerjiye sahip ayrıca belirli yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır [5].

Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorblanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil 2.2'de "Jablonsky Diagramı"nda şematik olarak gösterilmiştir[4,5,7,10].



Şekil 2.2 : Jablonsky diagramı [10]

- Burada, S_1 = Uyarılmış singleti,
 S_0 = Uyarılmamış singleti,
 $h\nu$ = Işık enerjisini,
 T_1 = Triplet durumunu,
ISC = Sistem arası geçişi gösterir.

Basitleştirilmiş Jablonsky diagramında görüldüğü gibi, benzofenon, benzoin eter, 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA) ve dietoksiasetofenon (DEAP) gibi fotobaşlatıcılar, UV-ışınlarını absorblayarak alt enerji düzeyinden (S_0) singlet durumuna geçerler (S_1). Uyarılmış singlet (S_1) 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 ($> 10^{-3}$ saniye) triplet (T_1) durumunda reaksiyon verme olasılığı ve radikallerin oluşması artmaktadır. Bu şekilde, farklı spin sistemleri arasındaki geçişe “sistem arası geçiş” denir [4,5,7]. Tersinir olmayan fotokimyasal reaksiyonların ve iki molekül arasında katılmanın olmadığı durumda fotokimyasal reaksiyonlar (Tablo 2.1)’deki gibi ilerler.

Tablo 2.1. Fotokimyasal Reaksiyonlardaki Önemli Aşamalar

Basamaklar	Reaksiyon	Dönüşüm
Uyarılma	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	I_a
Fluoresans ışık yayınlanması	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$	$k_f [S_1]$
İç dönüşme	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	$k_{IC} [S_1]$
Sistem arası dönüşme	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{ısı}$	$k_{ISC(S)} [S_1]$
Fosforesans ışık yayınlanması	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$	$k_p [T_1]$
Sistem-arası dönüşme	$T_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	$k_{ISC(S)} [T_1]$

Kararlı halde, triplet durumunun konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı ile bulunabilir.

$$I_a = (k_f + k_{IC} + k_{ISC(S)}) S_1 \quad (2.4)$$

$$T_1 = (I_a k_{ISC(S)}) / ((k_p + k_{ISC(T)}) (k_f + k_{IC} + k_{ISC(S)})) \quad (2.5)$$

Burada,

S_0 = alt enerji düzeyindeki singlet konsantrasyonunu,

S_1 = uyarılmış singlet konsantrasyonunu,

T_1 = uyarılmış triplet konsantrasyonunu,

k_f = fluoresans reaksiyon hız sabitini,

k_p = fosforesans reaksiyon hız sabitini,

k_{IC} = iç dönüşme reaksiyon hız sabitini,

k_{ISC} = sistem-arası dönüşme reaksiyon hız sabitini

gösterir.

Özetle UV-ışınları ile başlatılan polimerizasyonda, fotobaşlatıcıların etkinliğinin, sistemler arasındaki geçiş verimliliği ile belirlendiği söylenebilir [1,2,3].

b) Radikallerin Oluşması

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 [4,5,6].

$PI + h\nu \rightarrow {}^1PI^*$	Işık absorpsiyonu
${}^1PI^* \rightarrow {}^3PI^*$	Sistemarası geçiş
${}^3PI^* \rightarrow I^*$	Radikal oluşması
${}^3PI^* \rightarrow PI + h\nu''$	Fosforesans
${}^3PI^* \rightarrow PI + ısı$	Sistemarası geçiş
${}^3PI^* + Q(O_2, PI, M) \rightarrow PI$	Katılma

(PI= fotobaşlatıcı, O_2 = oksijen, M = monomer)

Uyarılmış triplet (T_1) durumunda fotobaşlatıcılardan radikallerin oluşma hızı aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

1. Fosforesans $k_p [T_1]$ dönüşümü,
2. Sistem-arası geçiş $k_{ISC(T)} [T_1]$ dönüşümü.
3. Oksijen, fotobaşlatıcı ve monomerle olan katılma hızları.

Daha önce de belirtildiği gibi, katılma mekanizması, triplet durumunun daha uzun olması ile ilgilidir. Radikallerle başlatılan polimerizasyonlarda olduğu gibi oksijen katılması ile gözlenen olumsuzluklar ışıkla oluşturulmuş moleküller için de geçerlidir. Bu nedenle, oksijenle olan katılma reaksiyonunun etkinliği, atmosferik şartlarda UV-ışınları ile kaplamalar hazırlanırken gözönünde bulundurulması gereken önemli bir faktördür [4,6].

c) Başlama ve Büyüme

UV-ışınları ile başlatılmış polimerizasyonda b)'de belirtilen radikal oluşması bağıntısına göre fotobaşlatıcılardan oluşan radikaller ortamda bulunan monomerle katılma reaksiyonu verir. Bu prosese başlama (initiation) denir. Oluşan bu monomer radikalleri ortamdaki diğer monomerlerin katılması ile büyürler (propagation).

$I^{\bullet} + M \rightarrow IM^{\bullet}$	başlama
$IM^{\bullet} + M \rightarrow P^{\bullet}$ $P^{\bullet} + M \rightarrow PM^{\bullet}$	büyüme
$I^{\bullet} + I^{\bullet} \rightarrow I-I$	yeniden birleşme
$I^{\bullet} + O_2 \rightarrow PO_2^{\bullet}$	oksijen katılması
$P^{\bullet} + I^{\bullet} \rightarrow PI$	başlatıcı ile sonlanma

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

UV-ışınları ile başlatılan polimerizasyonun etkili olarak yürüyebilmesi için başlama hız sabitinin, radikallerin yeniden birleşme (recombination) ve oksijenle peroksit oluşturma hız sabitlerinden çok büyük olması gerekmektedir.

Ayrıca büyüme reaksiyonunun hız sabiti, polimerik radikalın O_2 ile verdiği katılma ve başlatıcı radikalleri ile olan sonlanma reaksiyon hız sabitlerinden çok büyük olmalıdır [4,6].

Fotokimyasal olarak başlatılmış polimerizasyon mekanizması, kinetiği Kinstle ve arkadaşları tarafından araştırılmış ve başlama, büyüme hızları aşağıdaki bağıntılarla verilmiştir [11].

$$R_i = 2 \phi \epsilon I_o [PI] \quad (2.6)$$

$$R_p = k_p [M] (\phi I_o (1 - e^{-\epsilon [PI] b}) / k_t)^{1/2} \quad (2.7)$$

Burada,

R_i = başlama hızını,

k_p = büyüme hızını,

k_t = sonlanma hızını,

I_o = gelen ışık şiddetini,

ϵ = molar absorpsiyon katsayısını,

$[PI]$ = fotobaşlatıcı konsantrasyonunu,

ϕ = Kuantum verimini,

$[M]$ = monomer konsantrasyonunu

gösterir.

d) Sonlanma

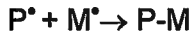
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasa idi, ortamdaki bütün monomer tükeninceye kadar çoğalma sürüp giderdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yoketmesi biçiminde belirir [3].

Sonlanma basamağı iki türlü olabilir:

a) Birleşme ile sonlanma: İki radikalın birbirine katılmasıdır



b) Orantısız sonlanma: Burada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Moleküllerden birinde doymuş ötekinde ise doymamış son grupları bulunur. Zincir transferi denilen bu tip reaksiyonlarda radikalın aktarıldığı molekül monomer, başlatıcı, çözücü (varsa), polimer veya sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir [3].



2. 3. UV-Işınları İle Kuruyabilen Kaplama Sistemlerinin Öğeleri

UV-ışınları ile kuruyabilen, sertleşebilen (curing) koruyucu kaplama formülasyonlarında filmlerde üç temel öge bulunmaktadır [6,12,13].

1. Reaktif oligomerler
2. Reaktif çözücüler ve çapraz bağ oluşturucular (bir veya çok fonksiyonel gruplu monomerler)
3. Foto başlatıcılar

UV-ışınları ile kurutulabilen (curable) sistemlerde, yukarıdaki temel öğelerin dışında, amaca göre çok çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar, reaktif olmayan gerici pigmentler (extender pigments), yapışmayı artırıcılar (adhesion promoters),

yumuşatıcılar (plasticizers), akışkanlığı ayarlayıcılar (flow control agents), boyalar (dyes), yüzey kayganlığı vericiler (slip aids) gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir [4,12,13].

2.3.1 Reaktif Oligomerler

UV-ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli ögedir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmakta ve bu özellikler özel test yöntemleri ile karakterize edilmektedir.

Endüstride yaygın olarak kullanılan oligomerleri dört grupta sınıflandırmak mümkündür. Bunlar:

1. Epoksi oligomerler,
2. Tiyo-en oligomerler,
3. Doymamış poliestere/stiren oligomerler,
4. Akrilat oligomerler

olarak sıralanabilir [6,9,10,13-15].

2.3.1.1 Epoksi Oligomerler

Epoksi esaslı oligomerler, metal yüzeyine iyi yapışabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle, metallerin fonksiyonel ve dekorasyon amaçlı kaplanmasında çok kullanılmaktadır. Epoksitler, UV-ışınları etkisi ile Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcılarla, halka açılması ile polimerize olarak sertleşebilmektedir [6,9,10,14,15].

2.3.1.2 Tiyo-en Oligomerler

Tiyollerin serbest radikallerle reaksiyona girerek, tiyil radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çifte bağlara katılabilirdikleri, 1960 yılı sonlarında W.R.Grace firması araştırma laboratuvarlarında ilk olarak gözlenmiştir [6].

Tiyo-en oligomerler, önceleri baskı plakalarının (printing plate) hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmıştır. Ayrıca, polivinil klorür (PVC) yer karolarının kaplanmasında ve elektronik endüstrisinde kullanımı da önem kazanmıştır [6,9,10,16, 17].

2.3.1.3 Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV-ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont laboratuvarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır [4].

Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, havanın oksijeninden etkilenenler (air-inhibited) olarak adlandırılan türüdür, itakonik, oleik, ve fumarik asitlerden gelen doymamış grupları içerir. Diğeri ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen (non-air inhibited), allil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlara örnek olarak trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilolpropan triallileter (TMPTAE), diallil ftalat (DAP) oligomerleri verilebilir[6,9].

2.3.1.4 Akrilat Oligomerler

Akrilatların elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile, doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla, akrilat grupları çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre;

- a) Akrillenmiş poliesterler
- b) Akrillenmiş epoksitler
- c) Akrillenmiş polieterler
- d) Akrillenmiş akrilatlar
- e) Akrillenmiş poliüretanlar

olmak üzere beş genel sınıfta toplanmaktadır [6,9,10,13,14,17].

a) Akrillenmiş poliesterler

Akrillenmiş poliesterler, düşük viskoziteleri ve hava koşullarında gösterdikleri üstün özellikleri nedenleri ile UV-ışınları ile kurutulan kaplamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Uçlarında hidroksil grupları (-OH) içeren poliestерler, akrilik asitle kondensasyona sokularak sentezlenmektedir. Bu oligomerlerin sentezinde, üç önemli faktörün gözönünde tutulması gerekir. Bunlar;

- Akrilik asitin termal polimerizasyonunu önleyicilerin seçimi,
- Akrilasyon işleminin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayacak katalizörlerin seçimi,
- Ortamda oluşacak suyun uzaklaşmasını sağlayacak azeotrop sisteminin seçimi olarak sıralanabilir.

Ticari olarak çok sayıda ucuz poliol ve dikarboksilli asitlerin bulunması çeşitli poliestерlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır [6,9,10,14,15,18].

b) Akrillenmiş epoksitler

Epoksit halkası asitlerle reaksiyona girerek kolaylıkla açılabilir. Bu nedenle, endüstride, çeşitli epoksit türevlerinin akrilik asitle modifiye edilerek, hidroksi akrilat esterlerinin sentezleri önem kazanmıştır.

Aromatik, alifatik epoksi novalak ve epoksitlenmiş yağ asitlerinden çıkılarak çok değişik mekanik ve kimyasal özellikler gösteren epoksi/akrilatları sentezlemek mümkündür. Akrile olmuş epoksitler, UV-ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verebilmeleri ve elde edilen filmlerin üstün fiziksel özellikler göstermesi nedenleri ile çok geniş uygulama alanına sahiptirler [6,9,10,15].

c) Akrillenmiş polieterler

Akrillenmiş polieterler, poliüretan ve epoksitlere göre düşük viskoziteli olmaları nedeni ile uygulamalarda daha az reaktif çözücüye gereksinim gösterir. Aşınma dayanıklılığının yüksekliği, esnekliği ve gösterdiği sağlamlık nedeni ile kağıt, plastik ve kauçuk gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tür oligomerler, polieterlerin akrilik asitle kondensasyonu ile hazırlanabileceği gibi, etil ve metil akrilatlarla ester değişimi yöntemi ile de sentezlenmektedir [6,18].

Kullanılan polieterin türüne, molekül ağırlığına ve taşıdığı hidroksil (OH) fonksiyonel gruplarının miktarına (% ağırlıklı) ve fonksiyoneliyesine bağlı olarak, çeşitli özellikler gösterebilen akrillenmiş polieterler sentezlenmektedir.

d) Akrillenmiş akrilikler

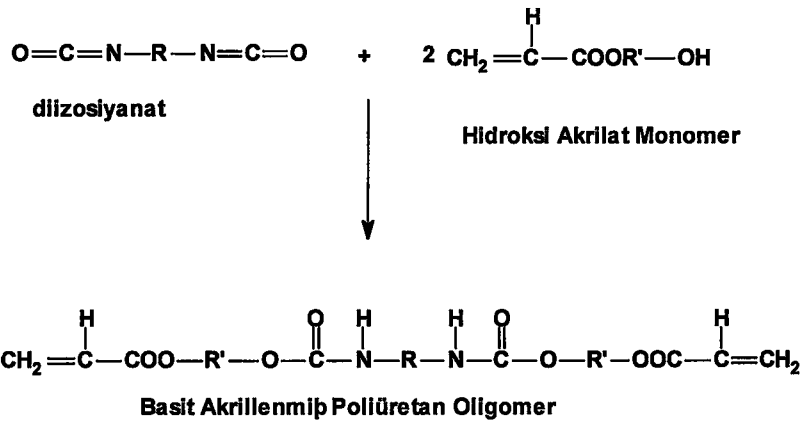
Akrilik polimerler, üstün optik özellikleri ve dış hava koşullarındaki dayanıklılığı nedeni ile geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu tür UV-ışınlarına duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif seyrelticilerin türü ve miktarının değişimi ile farklı dayanıklılık ve esnekliğe sahip akrilikleri sentezlemek mümkündür. En çok kullanılan monomerler arasında metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), butil akrilat (BA) ve glisidil metakrilat (GMA) gösterilebilir.

Bu tür oligomerler, her ne kadar poliüretanların sağlamlığını veya epoksitlerin sahip olduğu kimyasal dayanıklılığını göstermez ise de, değişik polimerlerle harmanlanarak, yetersiz olan bu özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ucuz oluşları kullanımlarını artırıcı önemli bir etkidir [6,10].

e) Akrillenmiş poliüretanlar

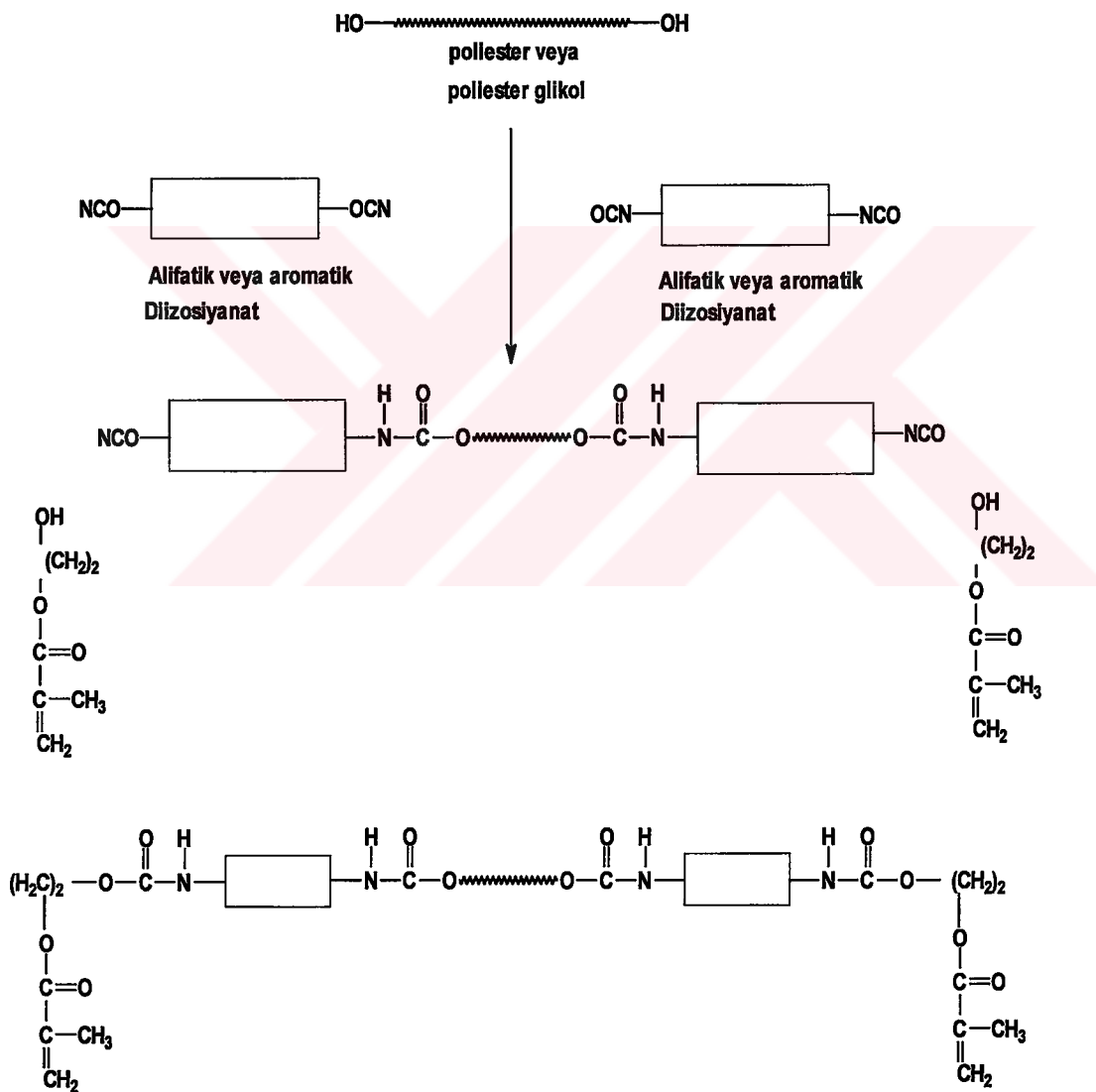
Akrillenmiş poliüretanlar, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile UV-ışınları ile kuruyabilen kaplama sistemlerinde ticari önemi olan oligomerlerdir. Bu tür oligomerler, hem poliüretanların aşınmaya, yırtılmaya karşı olan sağlamlığını düşük sıcaklıklardaki özel davranışlarını, hemde akrilatların optik, hava koşullarında gösterdiği üstün özellikleri gösterirler. Bu çalışmada kullanılmaları nedeni ile bu tür oligomerler ve bunlardan hazırlanmış kaplamalara daha kapsamlı olarak yer verilmiştir [6,9,10,12,13, 17, 19-28].

UV-ışınlarına duyarlı reaktif oligomerler içinde akrillenmiş poliüretan oligomerler önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. Basit akrillenmiş üretanlar, izosiyanatlar ile hidroksietil akrilat (HEA), hidroksietil metakrilat (HEMA) ve hidroksipropil akrilat (HPA) gibi hidroksil grubu içeren akrilat monomerlerinden kolayca hazırlanabilmektedir.



Burada, R diizosiyanatın R' ise akrilat monomerinin hidrokarbon grubunu göstermektedir. Bu yolla sentezlenmiş oligomerlerden, esnek olmayan, çok kırılğan filmler elde edilmektedir [29,30].

Endüstride kullanılmakta olan ürean oligomerleri iki aşamalı reaksiyonla elde edilmektedir. Poliester veya polieter bazlı poliglikoller önce diizosiyanatlarla reaksiyona girmekte, ikinci aşamada ise molekülün uçlarındaki izosiyanatlar hidroksil grupları içeren akrilat esterleri ile örtülerek oligomerlerin uçlarına akrilat fonksiyonlu gruplar takılmaktadır [20]. Bu tür reaksiyonlar aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



Ticari olarak çok çeşitli türde poliester veya polieter poliollerin ve diizosiyanatların bulunabilmesi nedeni ile istenilen fiziksel özellikleri sağlayabilecek oligomerlerin tasarım ve sentezleri kolayca yapılabilmektedir.

Oligomer sentezinde, en çok kullanılan aromatik diizosiyanatlar, toluendiizosiyanat (TDI), ksilendiizosiyanat (XDI), 1,5 naftalin diizosiyanat (NDI) ve 4, 4' difenilmetan diizosiyanatlarıdır (MDI).

Bu diizosiyanatların kullanımı ile sağlamlığı (toughness) fazla, esnekliği yüksek, kimyasal maddelere ve aşınmaya dayanıklılığı yüksek oligomerler sentezlenebilmektedir. Her ne kadar, bu oligomerler, dış hava koşullarında kolayca sararmaya uğrarlar ise de kullanılan izosiyanatların ucuz ve kolay bulunur olmaları nedeni ile yaygın kullanım imkanı bulmuşlardır [4,31].

Alifatik izosiyanatlar içinde, 2,2,4-trimetilhekzan diizosiyanat (TMDI), 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI) önemli kullanım alanları bulmuşlardır. Alifatik izosiyanatlar, aromatik yapı içermedikleri için hava koşullarında kolayca sararmaya uğramazlar, ayrıca düşük viskozitede oligomerlerin hazırlanmasına imkan verirler. Fakat fiyatlarının yüksek olması nedeni ile ancak özel uygulamaların gerekli olduğu alanlarda kullanılmaktadır [31].

Ayrıca, İzosiyanatoetil metakrilat (IEM), yapısında hem izosiyanat hem de akrilat fonksiyonel gruplarını içerdiği için akrillenmiş poliüretan sentezinin tek aşamada gerçekleşmesini sağlamaktadır [20,32].

2.3.2 Reaktif Çözücüler

Oligomerler, UV-ışınları ile hazırlanan koruyucu filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olmalarına karşın aşağıdaki nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır [6,12, 17,18,33].

a) Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.

b) Düşük çapraz bağ yoğunluklu (cross-link density) film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile, elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Sonuç olarak oligomerler, reaktif çözücülerin belirli oranlarda katılması ile uygulama alanının gerektirdiği viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır.

Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu

monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek için kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini de etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının da artmasını sağlamaktadır [34,35].

Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IBoA), N-vinil pirolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerler içinde yer almaktadır.

Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerinin istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılması durumunda filmde büzülmelere, kırılmalara ve dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar.

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

Reaktif çözücü olarak kullanılacak monomerlerin seçiminde gözönünde tutulması gerekli başlıca faktörler;

- düşük viskozite ve çözücülük gücünün yüksek,
- zehirliliğinin az,
- kolay ve ucuz bulunur,
- reaktivitesinin fazla,
- buhar basıncının düşük olması

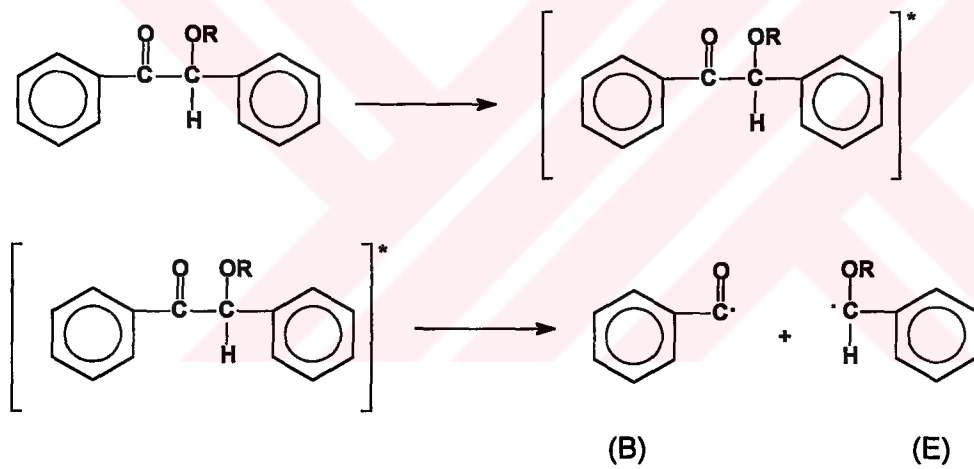
olarak sıralanabilir. Günümüzde, başta çevre ve çalışma koşullarına en uygun monomerin seçimindeki zorunluluğun yanısıra, yukarıda sıralanan diğer özelliklerden birinin bile sağlanamaması durumunda, o monomerin kullanımı sınırlı kalmaktadır [5,6,15-18, 32]

2.3.3. Fotobaşlatıcılar

UV-ışını ile başlatılan, serbest radikal polimerizasyonu için, UV-ışını ile parçalanarak polimerizasyonu başlatıcı serbest radikalleri oluşturabilen foto-başlatıcılar (photoinitiator) gerekmektedir.

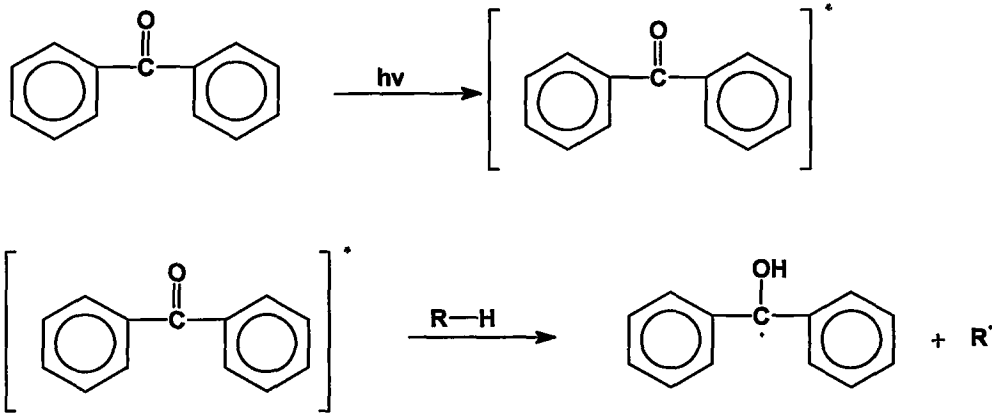
Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma (intramolecular) ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. En çok kullanılan türler arasında: benzoin eter, α,α -dimetoksi- α -fenilasetofenon (DMPA), α,α -dietoksiasetofenon (DEAP), 1-fenil-1,2-propandion-2-orto-benzoiloksimidir (PPO) örnek olarak verilebilir.

Benzoin eter molekülü, UV-ışınlarını absorblayarak uyarılmış duruma geçer ve Norrish I tipi parçalanma ile benzoil (B) ve benzil eter (E) radiklini oluşturur [4, 6, 36].



Pappas yaptığı çalışmalar sonucunda, C-14 ile işaretlenmiş, benzoin eterlerin triplet enerji durumunda parçalandıklarını ve oluşan her iki radikalin de aynı etkinlikte başlatıcı radikaller olduğunu göstermiştir [4,11].

İkinci tip fotobaşlatıcılar, ışığın etkisi ile uyarılmış duruma geçerler fakat başlatıcı radikal oluşturmazlar. Bunlar, kendilerine H-vereabilen maddelerle etkileşmeye girerek (intermolecular H-abstraction), serbest radikallerin H-taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar. Enerji transferini sağlayan bu tip fotobaşlatıcı foto duyarlayıcı (photosensitizer), H-taşıyıcı ise yardımcı başlatıcı (coinitiator) olarak tanımlanmaktadır [4,6,11].



Benzofenon, 2-klorotiyozanton (CTX), tiyozanton, 2-metilantrakinon (MEAQ), 2-etilantrakinon (EAQ) gibi fotoduyarlayıcıların, N-metildietanolamin (MDEA), dietilentriamin (DETA), feniletilamin (PEA) gibi çeşitli H-taşıyıcılar ile oluşturdukları fotobaşlatıcı sistemleri, endüstride kullanılmaktadır [4,19].

Dekoratif veya fonksiyonel amaçlı kaplamalarda oluşan koruyucu filmlerin istenilen fiziksel özellikleri gösterebilmesi, polimerin belirli zincir uzunluğuna erişmesi ile gerçekleşmektedir. Büyümekte olan polimer radikallerinin O_2 ile oluşturdukları peroksit radikalleri zincir büyümesinde etkin değildirler. Bu nedenle, oksijen, akrilat monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir önleyicidir (inhibitör). Kısa zincirli polimer molekülleri oluşturması nedeni ile kaplamanın yüzeyi yumuşak ve yapışkan (tacky) kalmaktadır.

Oksijenin, polimerizasyonu önleyici etkisi, iki yolla giderilmektedir. Birincisinde, fotobaşlatıcı sistemini değiştirerek, diarilketon/tersiyeramin başlatıcı sistemlerinde olduğu gibi, polimerizasyonda büyüme hızı artırılıp, oksijenin önleyici etkisi en az düzeye indirilmektedir. Diğer yöntemde ise polimerizasyon azot (N_2) atmosferi altında yapılmaktadır [4,6, 7, 10, 11,18].

Fotobaşlatıcıların seçiminde önem verilecek diğer unsurlar aşağıda verilmektedir.

- Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.
- Fotobaşlatıcının konsantrasyonunun fazla olması durumunda, gelen UV-ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

- c) UV-ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar-absorbsiyon sabitinin (ϵ) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir [4,6,10].

Fotobaşlatıcıların fiyatlarını düşürücü yönde, suda çözünabilir türde başlatıcıların yanısıra, fotobaşlatıcı kullanımını gerekli kılmayacak oligomer sentezleri de yapılmaktadır [37-39]. Ayrıca bazı uygulamalarda “Hybrid cure” adı verilen iki farklı mekanizma ile çalışan fotobaşlatıcılar birlikte kullanılabilir [14,15, 37-39].

2.4.UV-ışınları ile Kurutulabilen Koruyucu Kaplamaların Avantajları

1970’li yıllarda, petrole dayalı enerji krizi ve enerji maliyetindeki sürekli artışlar, çevre koruma örgütlerinin, çözücü içeren klasik kaplama malzemelerinin neden olduğu çevre kirlenmesini önlemek amacı ile uygulamaya koydukları bir dizi önlemler, yeni teknolojilerin gelişmesindeki önemli faktörlerdir.

Yeni bir teknoloji olan UV-ışınları ile sertleşebilen koruyucu kaplama tekniği hazırlanması önemli gelişmeler göstermiştir. Günümüzde, klasik koruyucu ve dekoratif amaçlı kaplamaların kullanıldığı çeşitli endüstri alanlarında yaygın olarak uygulanmaktadır [6,16].

Bu yöntemle yapılan uygulamaların başlıca avantajları şunlardır:

1. UV-ışınları ile sertleşebilen koruyucu kaplamalarda, kuruma olayı (curing) bir radikal zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda olduğu gibi, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boyutlarına ulaşırlar. Sonuç olarak üretim çok hızlı ve yüksek kapasitededir [6,10-12,17-19, 33].
2. Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturmalar, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile yürütülmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde oluşan bu film, 170-180 °C gibi sıcaklıkta 20-30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla, dayanıklı filmler yapılmaktadır Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte, harcanan enerjinin büyük kısmı, çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçaları ve kurutma tünelineki hava kitlesini gereksiz ısıtmakta kullanılmaktadır. ABD’de Westinghouse araştırma laboratuvarında, doğal gazla ısıtılan fırınlarda harcanan enerjinin, ancak %1’lik kısmının polimerik

filme çapraz bağ oluşturmakta kullanıldığı, yapılan çalışmalarla saptanmıştır [6,10-12,17-19, 33].

3. Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmiştir [6,14].
4. Uygulamada açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu yöntemde, toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür (Tablo 2.2, Tablo 2.3) [6].
5. Elde edilen filmlerin, çapraz bağ yoğunluklarının yüksekliğinden dolayı ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılığı fazladır [6,14].
6. Düşük kaliteli kağıt, polietilen ve polipropilen gibi birçok polimerik malzemeler ısıya karşı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmakta baskı işlemleri için özel tedbirlere gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları, düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV-ışınları ile çalışan sistemlerde ise yüksek kapasitede ve kalitede üretim mümkün olmaktadır [6].
7. UV-ışınları ile çalışan sistemlerde üretim yüksek kapasitede ve kalitede mümkün olmaktadır [6,14].
8. Diğer sistemlere göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı daha kolaydır. Ayrıca boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında da önemli tasarruf sağlamaktadır [6,10-12,17-19,33].

Tablo 2.2'de baskı üstü şeffaf vernik üretim sisteminin yatırım maliyeti, Tablo 2.3'de ise bu sistemin kuru film kalınlığı 25.4 μ , baskı hızı 2300 m²/saat alan olan üretimin 4000 saat çalışma/yıl için maliyeti verilmektedir.

Tablo 2.2. Baskı üstü şeffaf vernik üretim sisteminin yatırım maliyeti [6]

(25.4 μ kuru film kalınlığı, 2300 m²/saat alan ve yılda 4000 saat çalışma)

USD(X1000)

	UV	Termal	EB
Ekipman maliyeti	52	70	300
Sistemin kurulması için gerekli maliyet (ekipmanın % 25'i)	13	17.5	75
Ek bina için arazi maliyeti	--	8.64	--
TOPLAM YATIRIM MALİYETİ	65	96	375

Tablo 2.3. Şeffaf baskı üstü vernik üretim sisteminin üretim maliyeti[6]

	<u>Birim Fiyat</u>	<u>UV kaplama</u> <u>Tüketim/saat</u>	<u>\$/hr</u>	<u>Termal kaplama</u> <u>Tüketim/hr</u>	<u>\$/hr</u>	<u>EB Kaplama</u> <u>Tüketim/hr</u>	<u>\$/hr</u>
Kaplama							
Akrillenmiş akrilik, %100 "katı"	\$ 30/gal	14.96 gal	448.33	-	-	-	-
1 mil yaş, UV kaplama							
Alkid/üre, % 33 katı,	\$ 10/gal	-	-	44.88 gal	448.83	-	-
3 mils yaş, termal kaplam							
Akrillenmiş akrilik, %100 "katı",	\$ 28.50	-	-	-	-	14.96 gal	426.39
1 mil yaş, EB kaplama							
UV Lamba	\$ 155	0.003 lamp	0.47	-	-	-	-
Electric gücü	\$ 0.035/kWh	110 kWh	3.85	150 kWh	5.25	80 kWh	2.80
Azot gazı	\$ 5.20/1000 scf	-	-	-	-	2500 scf	13.00
Fırın yakma gazı	\$ 4.00/million Btu	-	-	15/million Btu	60.00	-	-
Bakım, onarım ve işçilik	-	-	0.98	-	1.44	-	5.63
yatırım maliyetinin % 6'sı							
Amortisman							
%10 yıl	-	1.63	-	2.40	-	9.38	
TOPLAM ÜRETİM MALİYETİ	--	--	455.76		517.92		457.20

2.5. UV-Işınları ile Hazırlanan Korumacı Filmlerin Sorunları

1. Bazı pigmentlerin, UV-ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV-ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçlüklerle neden olabilmektedir [4,6, 13].

2. Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Kullanılan reaktif gözcüsünün fazlası elde edilecek filmin özelliklerini aksi yönde etkileyebilmektedir [6, 17, 13].

3. Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilebilmektedir [4, 6, 13, 17].

2.6. UV-Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Kullanım Alanları

UV-ışınları ile hazırlanan kaplamaların endüstride geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Uygulama alanlarının en önemlileri aşağıda verilmektedir:

- a) UV-ışınları ile sertleşebilen kaplamaların endüstrideki ilk uygulamaları ahşap mobilya sektörü olup, 1960 yılı başlarında Almanya'da başlamıştır[4].

- b) Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır [6, 40-42].

- c) Metal mobilya ve otomotiv endüstrisinde uygulanmaktadır [6, 16, 19].

- d) Kağıt, metal, plastik film gibi malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacıyla baskı üstü lakı (overprint varnish) olarak kullanılmaktadır [6, 16, 19, 42-49].

- e) Hava koşullarından kolayca etkilenen optik elyaflar, hızlı kuruyan UV-ışınları sistemi ile kaplanmaktadır. Bu kaplamalar elyafları dış etkenlerden korumanın yanı sıra elyafların fiziksel özelliklerini de iyileştirmektedir [6, 50-54].

- f) Mobilya endüstrisinde imitasyon kaplama malzemesi olarak geniş uygulaması olan PVC filmler üzerine dekoratif baskıların yapılmasında kullanılmaktadır [4,6, 14-16].

- g) Litografik veya elek baskı yöntemleriyle karton, kağıt, metal kutu, plastik malzemeler üstüne yapılan baskı işlemlerinde mürekkep olarak kullanılmaktadır [6,14,15,48-50].
- h) PVC yer karolarının dekoratif ve fonksiyonel amaçlı kaplamalarında uygulanmaktadır [6,16, 17].
- ı) Elektronik sanayiinde önemli yeri olan sıvı kristal üretiminde [14,15, 55-57].
- j) Seramiklerin kaplanması [14, 15, 58, 59].
- k) Hassas yüzeylerin yapıştırma işlemlerinde [14, 15, 60-62].
- l) Akrilik optik lens üretiminde [14, 15, 63].
- m) Diş dolgu malzemelerinde [14, 15].
- n) Darbeye dayanıklı çok katlı (laminated) emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır [14,15,64].

2.7. UV-Işınları İle Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu

Endüstride ilk uygulanmaya başlandığı yıllarda, UV-ışınları ile hazırlanan koruyucu kaplamaların özellikleri, filmin yüzeyinin kuruluşu, çözücülere karşı olan dayanıklılığı ve band ile yapılan yapışma testleri ile belirlenmiştir. Bu teknolojinin, endüstride yaygınlaşması ile daha kapsamlı test yöntemlerinin kullanılma gereksinimi doğmuştur.

UV-ışınları ile hazırlanan koruyucu kaplamalar, değişik endüstrilerdeki kullanım amaçlarına bağlı olarak çok çeşitli özellikler gösterirler. Önemli olan klasik kaplama sistemlerinde olduğu gibi, film özelliklerinin kesin olarak ölçülebilmesidir.

Herhangi bir yöntemle kaplanmış yüzeyde oluşturulan koruyucu filminin, fiziksel özelliklerinin anlamlı olabilmesi için, filmin her defasında kontrollü şartlarda ve belli enerji harcanarak hazırlanması gerekmektedir [65].

Deney sonuçlarının duyarlı ve tekrarlanabilir olabilmesi için filmlerin homojen olarak hazırlanması ve kalınlığının her yerde aynı olması gereklidir. Gerek toz, gerekse hava kabarcıklarının film içinde kalması ile meydana gelebilecek bozukluklar önlenmelidir.

Dekoratif veya fonksiyonel kaplama amacı ile yüzeyde oluşan filmlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile iki tip örnek hazırlanmaktadır.

Ürünün performansı hakkında bilgi edinebilmek için kriterler:

1. Kalite kontrol amacı ile üretim sırasında yapılan testlerde, yüzeyleri kaplanmış test örnekleri kullanılmaktadır.
2. Bazı testlerde ise, ürünün özel performans değerlerini belirlemek amacı ile serbest film örnekleri kullanılmaktadır.

Her iki tip örnek hazırlama işleminde de örneklerin tamamen kurumuş olmasına özen gösterilmelidir.

2.7.1. IR-Spektroskopisi Yöntemi

Koruyucu filmlerin karakterizasyonu için, en çok kullanılan yöntem IR analizidir. Filmlerin IR-spektrumlarında, UV-ışınlama süresine bağlı olarak çift bağların azalışları izlenerek polimerizasyon dönüşüm oranı saptanmaktadır Feit [29]. Üretan mono ve dimetakrilatları, fotobaşlatıcı olarak benzoinmetil eter (BME) kullanarak UV ışınması ile polimerize etmiştir. Bu çalışmada, 1640 cm^{-1} 'deki C=C gerilme titreşim bandının azalışı zamanın fonksiyonu olarak izlenmiş ve 15 saniye ışınlama sonunda çift bağların % 80'nin, 30 saniye sonunda ise tamamının kaybolduğunu gözlemiştir. Diğer bir çalışmada, IPDI/PMTO 2000/10 NVP (izofuran diizosiyanat/ politetrametilendiol (mol. ağı. 2000)/ % 10 N-vinilpirolidon) örneği, 2,2'-dietoksi asetofenon fotobaşlatıcısı kullanılarak polimerize edilmiş ve IR spektrumunda, yine 1640 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandındaki değişim, ışınlama süresine göre incelenmiştir [22]. Bu çalışmada, etkin fotokimyasal reaksiyonun vinil gruplarının verdiği polimerizasyon olduğu gözlenmiştir. Bu gözlemlerde 20 dakikalık ışınlama sonunda vinil gruplarının dönüşümünün % 50 olduğu saptanmıştır. Labana [30] ise TDI/HEMA (toluen diizosiyanat/hidroksietil-metakrilat) esaslı akrillenmiş üretanları EB yöntemi ile polimerize etmiş, CH_2 grubunun 950 ve 820'de verdikleri sallama ve bükülme bandlarının azalmasını zamana karşı incelemiştir. Bu araştırmacı, fenil gruplarının 763 cm^{-1} 'de verdiği absorpsiyon bandını iç referans (internal standart) olarak almış ve "baseline" metodunu uygulayarak çifte bağların dönüşümünün % 60 civarında olduğunu gözlemiştir.

2.7.2. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi

UV-ışınlaması ile polimerizasyondaki dönüşüm oranı, Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile jel miktarı tayini yardımıyla bulunmaktadır. Yukarıda açıklanan çalışmalarda polimerizasyon sırasında C=C bağlarının dönüşümünün % 50-60 olarak bulunmasına karşın, soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile jel fazının % 100'e yakın olduğu belirtilmiştir [11,22, 29].

2.7.3 Mekanik Yöntemler

İki farklı yöntem ile hazırlanan örneklerde genellikle uygulanan testler aşağıda verilmiştir.

2.7.3.1. Filmle Kaplanmış Yüzeyde Yapılan Testler

Sertlik

Sert filmler, yüksek germe dayanımı ve yırtılma direnci sağladığından, koruyucu filmlerde film sertliği önemlidir. Film sertliği, oyulmaya karşı olan direnç olarak tanımlanmaktadır. Ölçümleri değişik şekillerde yapılmaktadır. Knoop ve Brinell yöntemlerinde, oyucu çıkarıldıktan sonra filmdeki oyuğun derinliği, Shore yönteminde ise, tam yükte içeri girme derinliği ölçülür.

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

Film sertliğini ölçmek için aşındırma (abrasion) ve kazıma (scratch) dayanıklılığı yöntemleri de kullanılmakla birlikte her zaman güvenilir sonuçlar vermemektedirler çünkü kayganlığı artırıcı katkı maddeleri test sonuçlarını etkileyebilmektedir [66].

Film Esnekliği

Film esnekliği, başlangıçtaki şekline dönmeyecek şekilde eğilebilirlik veya bükülebilirlik derecesidir. Bükülme açısı artırıldıkça, film üzerindeki gerilme de artar. Filmdeki gerilime, eğme işleminin hızını yavaşlatarak ve daha ince film hazırlayarak azaltılabilir.

Testler, uygulamanın yapılacağı yüzeylerde yapılmalı ve filmin yüzeye tamamen yapışması sağlanmalıdır. Esneklik testleri, T-eğme (T-bend veya Conical Mandrel) ve darbe direnci (Impact resistance) ile yapılabilir. Bu testte, kaplanmış malzeme bir eğme aleti ile yüzeyin kaplanmış tarafı kendi üstüne gelecek şekilde katlanır. Darbe direnci, test malzemesi üzerine bir ağırlığın düşürülmesi ile yapılmaktadır [67].

Yapışma

Pratikte, filmin kaplandığı yüzeyden koparılması için gerekli kuvvettir. Kalın film tabakası, kaplanacak malzemenin yüzeyindeki kirlilikler ve polimerizasyon sırasındaki fazla büzölmeler yapışma özelliğini bozan etkenlerdir.

Teyp yapışma testi (Tape Adhesion), kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine X işareti veya birbirini dik açı ile kesen eşit aralıklı paralellerin çizilip daha sonra çizilmiş yerlere yapışkan bir band ile yapıştırıcı yapıştırılarak, yapıştırıcının çekilmesi şeklinde yapılır ve yapışma özelliği, yüzeyden kopan film miktarı ile belirlenir [68].

2.7.3.2. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

Gerilme-Şekil Değiştirme Testleri (Stress-Strain)

Gerilme-şekil değiştirme (stress-strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın direnç ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test, boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır [69].

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

$$\sigma = F/A_0 \quad (2.8)$$

Burada;

σ = germe gerilimini (tensile stress),

F_1 = germe kuvvetini,

A_0 = Orijinal alanı

gösterir.

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

$$\sigma = F/A_1 \quad (2.9)$$

Burada;

σ = Kopma dayanıklılığını,

F_1 = Kopma anındaki kuvveti,

A_1 = Kopma anındaki kesit alanını
gösterir.

Germe sırasında numunenin kesitindeki değişmelerin belirlenmesi güç olduğundan genellikle başlangıçtaki kesit alanı kullanılarak kopma dayanıklılığı hesaplanır.

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

$$\epsilon_1 = (l_1 - l_0) / l_0 \quad (2.10)$$

Kopmadaki uzama (ultimate elongation), yukarıdaki bağıntıda l_1 yerine, örneğin koptuğu andaki uzunluğu (l) konularak hesaplanmakta olup genellikle, % olarak ifade edilmektedir.

Germe-şekil değiştirme (stress-strain) bilgileri verilirken uygulanan gerilimin hızının belirtilmesi gerekir. Çünkü filmin uzaması gerilme hızı ile ters, dayanıklılığı ise doğru orantılıdır.

Hooke kuralına göre, ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup bu sabit orana "Young modülü" denir [70].

Polimerik malzemelerde, Young modülü, gerilme-şekil değiştirme eğrisinin doğrusal kısmın eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir [71].

$$\text{Young modülü} = \sigma_L / \epsilon_L \quad (2.11)$$

Burada,

σ_L = I noktasındaki gerilmeyi,
 ϵ_L = I noktasındaki uzamayı
gösterir.

Polimerlerin mekanik özellikleri, yükün uygulama hızı, sıcaklık, şekil değiştirme miktarı (strain), gibi test şartlarına bağlıdır. Bu nedenle mekanik özelliklerine göre; camsı katı, viskoz sıvı gibi sınıflandırılmaları kolay değildir.

Literatürde, hazırlanan UV ile sertleşebilen film formülasyonlarında yapının veya değişik bileşenlerin mekanik özellikler üzerindeki etkisini açıklama üzere yapılmış değişik çalışmalar mevcuttur [20, 22-27]

2.7.3.3. Termal Karakterizasyon

Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Camsı geçiş noktası (T_g), polimerin kauçuksu halden katı hale geçtiği sıcaklığıdır. Bu noktada, moleküler hareketlilikteki değişimlerin yanında, kırılma indisi, elastik modülü, dielektrik sabiti, ısı kapasitesi ve genleşme katsayısı gibi fiziksel özelliklerde büyük değişiklikler gözlenmektedir. Bu nedenle, T_g , bu fiziksel özelliklerin ölçümü ile kolayca belirlenebilmektedir [66, 69, 70, 71].

Genelde, camsı geçiş sıcaklığı, camsı özellikteki maddenin hacminin, sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmesi ile ölçülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının altında moleküler hareket durmaktadır. T_g sıcaklığında polimer, moleküler hareketin yeniden başlayabileceği kadar genişlemektedir. Moleküler hareketlilikte bu farklılık viskozitede çok büyük değişikliklere neden olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı polimer camsı geçiş sıcaklığının üstünde viskoz sıvıdır. Eğer polimer yüksek molekül ağırlığı veya az çapraz bağ içeriyor ise T_g üstündeki sıcaklıklarda kauçuksu özellik gösterir. Camsı (katı) polimer ile kauçuk arasındaki temel fark, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) kauçukta oda sıcaklığının altında, katı polimerde ise oda sıcaklığının üstündedir. Katı camdan, erimiş sıvı polimer veya kauçuğa geçişte Young modülü yaklaşık 1000 defa azaldığı görülmüştür[71].

T_g değerleri incelendiğinde polimerin kimyasal yapısına bağlı olduğu görülmektedir. Bu değeri belirleyen en önemli etken polimer zincirinin esnekliğidir. Esnek zincirli polimerler ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), düşük T_g göstermektedir. Polimer zincirine bağlı büyük yan

gruplar veya sterik engellemeler camsı geçiş noktasını yükseltirler. Ayrıca polaritedeki veya kohesiv enerji yoğunluğundaki artış T_g 'yi arttırabilmektedir. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı, saf homopolimerlerinin geçiş sıcaklıklarının arasındadır.

Literatürde, formülasyonlarda kullanılan çeşitli bileşenlerin yapıları ve oranları ile termal özellikler arasındaki ilişkileri açıklayan çalışmalar mevcuttur [20,22, 25-28, 72-79].

2.7.4 Su absorblama Kapasitesi

Diğer kaplamalarda olduğu gibi UV ışığı ile sertleşebilen kaplamalar da çok değişik alanlarda kullanılabilmektedirler. Bu nedenle, yüzeyde oluşan polimerik filmin sıvıları absorblama özellikleri birçok uygulamalar için önemlidir. Ayrıca, polimerlerin mekanik, termal özellikleri ve raf ömrü gibi özellikleri de bu tür absorpsiyonlar nedeniyle etkilenmektedir. Bu nedenle polimerlerde su absorpsiyonu önemli bir parametredir. Kallendorf ve Woodruff üreten akrilat kaplamalarda suyun özellikler üzerinde yaptığı etkileri içeren çalışmalarında özellikle, suyun sertleşmemiş formülasyonların raf ömrü ile viskozite üzerindeki etkileri ile sertleşmiş ürünlerin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [80]. Literatürde, ayrıca polimerlerin suyu absorblama özellikleri ile ilgili geliştirilmiş değişik çalışmalar mevcuttur [80-82].

2.8 Yapı-Özellik İlişkileri

Günümüzde pekçok araştırma, polimerlerin kimyasal yapılarında değişiklik yaparak polimerlere değişik özelliklerin kazandırılması yönündedir. Mesela, polimerlerde yanma geciktirici olarak değişik inorganik dolgular kullanılmaktadır [82]. Bunların zamanla ortamdan diffüzlenerak mekanik özellikleri değiştirmesi nedeniyle, günümüzde polimer yapısında çeşitli modifikasyonlar yapılarak veya yeni monomer tasarımlarıyla polimerlere yanmayı geciktirici özellikler kazandırılmaya çalışılmaktadır. Zincir yapısına halojen esaslı bileşiklerin girmesi sağlanarak bu tür özellikler kazandırılabilir [83, 85]. Son zamanlarda, halojenli bileşiklerin çevre problemleri yaratması, kullanımına getirilen kısıtlamalar nedeniyle özellikle fosfor (P), silis (Si) veya titanyum (Ti) içeren polimerlerin sentezlerinde artışa neden olmuştur [83, 86]. Böylece polimerlerde yanmanın geciktirilmesi sağlanmaktadır.

Polimerlerde çeşitli giriş maddelerinin değişik izomerlerinin kullanımı yoluyla polimere farklı özellikler kazandırılabilir. Mesela, para izomeri yerine meta izomeri kullanıldığında T_g 'nin düştüğü, çözünürlüğün de arttığı bilinmektedir [87]. Ayrıca, aromatik halkalar arasındaki karbonil ve sülfonil gibi kuvvetli dipolar köprü gruplarının T_g 'yi yükselttiği bilinmektedir. Yine aromatik yapılar arasında $(-C(CH_3)_2)$, $(-C(CF_3)_2)$ gibi yapıların bulunması durumunda da T_g 'nin ve çözünürlüğün arttığı bilinmektedir. Flor içeren bileşenlerin kullanımı durumunda, malzemelerin düşük refraktif indeks değerlerine sahip olduğu ve optik radyasyon dayanımını da etkilediği bilinmektedir. Polimer yapısında Si ve F gibi grupların varlığı polimerin yüzey özelliklerini etkilemektedir mesela su absorblama kapasitesini düşürmektedir. Ayrıca bu grupların varlığı dielektrik sabitini düşürdüğü ve termooksidatif kararlılıkları artırdığı yönünde bilgiler mevcuttur [14].

Polimer zincirinde aromatik yapının çok olması durumunda termooksidatif kararlılıklar artarken esneklik ve çözünürlük özellikleri azalmaktadır. Ancak aromatik grupların arasına $(-CH_2, -O-)$ gibi grupların eklenmesi ile termooksidatif kararlılıkta kayıplar olurken esneklik özelliği artırılabilir. Esnek bağların kullanıldığı sistemlerde para bağları olan sistemlere göre daha düşük dielektrik sabitleri olduğu, bu durumun ise zincirlerarası elektronik etkileşimlerle ve meta bağları olan sistemlerin daha büyük entropi dereceleri nedeniyle polimerdeki serbest hacme bağlı olabileceği düşünülebilir. Epoksi gruplarının bulunması durumunda da, mekanik ve termal dayanımı yüksek, çözücülere karşı dayanıklı malzemeler elde edilmektedir [14].

Aşağıda UV ile sertleşebilen polimerlerde yapı-özellik ilişkilerini konu alan araştırmalardan çalışmanın konusu ile olan yakınlığından ötürü özetler verilecektir.

2. 8.1. Viskozite

Oligomer molekül ağırlığı, viskoziteyi belirlemede çok önemlidir ve molekül ağırlık arttığında viskozitede de artışlar olmaktadır [14,88]. Poliüretan sentezinde iki fonksiyonel gruplu diol ve diizosiyanat oranında yapılan ayarlamalar ile viskozitede değişiklik yapılabilir. Genel olarak, diizosiyanat/diol oranı 1/1 tutulursa, molekül ağırlık ve viskozite sonsuza giderken, oran 2/1 olduğunda değer minimuma, 3/1 olduğunda ise viskozitedeki düşüşler ihmal edilebilir düzeye düşmektedir. Yine, akrilat fonksiyonlu prepolimerin kullanımının da viskoziteyi belirlemede önemli olduğu bildirilmiştir ve diğer bileşenler sabit tutulup, prepolimerin akrilat

fonksiyoneliyesinin arttırılması durumunda viskozitede artışlar gözlenmiştir. Kimyasal yapı farklılıkları da viskoziteyi belirlemede etkilidir örneğin, polieter poliollerin, polyester poliollere göre daha düşük viskoziteye sahip olduğu bilinmektedir [14].

Sentezlenecek poliüretan oligomerin viskozitesi reaksiyona giren monomerlerin reaktiviteleri ile yakından ilgilidir. Genellikle yakın reaktivitedeki izosiyanatların kullanılması durumunda elde edilen ürünün viskozitesi, farklı reaktivitedeki izosiyanatların kullanılması durumunda elde edilecek olan ürünün viskozitesinden daha yüksektir [88,14].

Kaplama formülasyonlarında oligomer viskozitesi yanında, viskoziteyi düşürmek amacı ile ortama eklenen reaktif seyrelticilerin türü ve miktarı da önemlidir. Kullanılan reaktif seyrelticiler elde edilecek kaplamanın sertleşme süresini, film sertliğini, mekanik dayanımını ve esneklik gibi özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle oligomer/reaktif seyreltici oranı kaplama formülasyonu hazırlamada önemlidir. Reaktif seyrelticinin viskozite üzerindeki etkisi üzerine yapılan araştırmalarda, düşük fonksiyoneli ve düşük molekül ağırlığındaki reaktif seyrelticinin hazırlanan formülasyonun viskozitesini düşürdüğü bulunmuştur [14]. Ayrıca, aynı molekül ağırlığına sahip olmalarına rağmen yapılarında sterik engellemeler olduğu için kullanılan bazı reaktif seyrelticilerin viskozitede artışlara neden olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar eter türü seyrelticilerin daha yüksek hareket kabiliyetlerine sahip olmaları nedeniyle viskoziteyi düşürmede daha etkili olduklarını göstermiştir [14]. Özetle kullanılacak reaktif seyrelticinin yapı, polarite ve mobilite gibi özellikleri viskoziteyi etkileyen önemli parametrelerdir.

2.8.2. Sertleşme Süresi

Reaktif seyreltici/prepolimer yapısı sertleşme süresini de etkilemektedir. Decker, değişik fonksiyoneliyenin sertleşme süresini [14];



şeklinde etkilediğini saptamış ve dönüşüm limitlerini ise;



olarak saptamıştır. Poliester yapısına eter koymakla sertleşme süresinin kısaltılabildiği bilinmektedir. Bunun nedeni de, triplet durumundaki benzofenonun

eterin oksijenine bağılı hidrojeni uyarmasıdır. Ayrıca , yüksek fonksiyoneli ürean oligomerlerde çift bağların miktarı da sertleşme süresini etkilemektedir [14].

2.8.3. Morfolojinin Etkisi

Eğer oligomerin yapısında “soft segman” olarak bilinen makrodiol miktarı fazla ise düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığı görülürken yapıda yeterli miktarda düzenli ve simetrik yapı varsa kristalin yapı dolayısıyla da erime noktası gözlenir. Yapıda bunu sağlayan da “hard segman” olarak bilinen ürean gruplarıdır.

Eğer ürean veya üre yapısında NH grubu ile C=O arasında hidrojen bağlanmalar varsa, polimer zincirindeki sert ve yumuşak kısımlar ayrılır ve mikroskopik düzeyde iki faz morfolojisi ile karşılaşılabilir [88].

2.8.4. Mekanik ve termal özellikler

Kaplamalarda oluşan filmin mekanik özelliklerini etkileyen parametreler arasında;

- i) prepolimerin yapısının,
- ii) prepolimerin molekül ağırlığının,
- iii) reaktif seyreltici türü, fonksiyoneli ve miktarının,
- iv) ağ yapısındaki çapraz bağlanma miktarının

etkili olduğu görülmüştür [20, 22, 73]. Oligomerler ve reaktif çözücülerin kullanımı ile hazırlanan çeşitli filmlerin fiziksel özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Oraby ve Walsh tarafından yapılan bir çalışmada adipik asit, etilenglikol esaslı poliester diol, toluen diizosiyanat ve hidroksietil akrilat (HEA) ile reaktif oligomer hazırlanmıştır. Daha sonra, sözkonusu oligomer, elektron demeti ışıması ile polimerize edilerek hazırlanan filmlerin fiziksel özelliklerinin, kullanılan poliester poliölün molekül ağırlığı ile olan değişimi incelenmiştir. Kullanılan akrillenmiş poliüretanın molekül ağırlığının 1000’den 4600’e artması ile kopma sırasındaki uzamanın artarken, Young modülü, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kopmadaki gerilme (stress)nin azaldığı görülmüştür. Bu durumun da çapraz bağlanmalar nedeniyle olduğu açıklanmıştır. Benzer sonuçları bulan Koshiba ve arkadaşları ise bu durumun yalnızca poliölün molekül ağırlığı ile açıklanamayacağını ayrıca sert birim (“hard segman”) olarak bilinen ürean bileşenlerinden kaynaklandığını bunun ayrıca T_g’yi yükselttiğini de bildirmişlerdir [22]. Poliölün molekül ağırlığının artması ile bu birimlerin miktarları azalmakta dolayısıyla da faz ayırma neden olmakta ve

Tg'yi düşürdüğü şeklinde izah etmişlerdir. TDI ve IPDI gibi farklı izosiyanatların kullanılması durumunda ise izosiyanat farkının özellikleri çok fazla etkilemediği sonucuna varmışlardır [89].

Toluen diizosiyanat (TDI), izoforon (IPDI) ve izosiyanatoetilmetakrilat (IEM) ile aynı tür ve molekül ağırlığında poliglikol kullanılarak hazırlanan akrillenmiş poliüretanlardan elde edilen filmlerde Young modülünün, kopmadaki gerilme ve uzamaların TDI>IPDI>IEM yönünde azaldıkları gözlenmiştir [20, 22, 73].

TDI, MDI, IPDI, HDI gibi dört farklı izosiyanat kullanarak incelenen yapı-özellik çalışmalarında, MDI'nın üç boyutlu ağ yapısı oluşturması nedeniyle yüksek mekanik dayanım, düşük uzama ve yüksek termal dayanım gibi özellikler gösterdiği, HDI polimerlerinin ise, daha yüksek modulus değerleri gösterirken düşük mekanik dayanım ve kristalin bir yapı sergilediği, dolayısıyla da uygulamasının daha sınırlı olduğu bildirilmiştir. En iyi özellikleri ise TDI'dan hazırlanan polimerin gösterdiği belirtilmektedir[23].

Termal özelliklere bakıldığında ise, çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle, MDI esaslı polimerin en yüksek Tg değerine sahip olduğu, HDI esaslı polimer ise en düşük dekompozisyon sıcaklığına sahip olması nedeniyle en düşük termal stabiliteye sahip polimerin HDI olduğu bildirilmiştir [23].

TDI, IPDI ve XDI izosiyanatları, HEMA ve polipropilen oksit (PPO) ve politetrametilen oksit (PTMO) kullanarak yapılan ve izosiyanat yapı farklılıklarının özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacı ile yapılan çalışmalarda IPDI esaslı izosiyanatın TDI ve XDI'a göre yüksek modulus ve mekanik dayanım gösterdiği ve aromatik esaslı malzemelerin mekanik dayanımlarının her zaman yüksek olmadığını göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca, IPDI'nın molekül ağırlığının diğer iki izosiyanata göre yüksek olması önemlidir. TDI ve XDI'da benzer yapılar olmasına rağmen, mekanik dayanımlarında farklılık gözlenirken uzama değerleri yakın bulunmuştur [24].

Poliol yapı farklılıklarının da mekanik özellikler üzerinde çok etkili olduğu bildirilmekte ve politetrametilen oksitin ((-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)_n) kullanılması durumunda simetrik bir yapının olması ve H atomu ile bağlanmalar nedeniyle oda sıcaklığında kısmi olarak kristalindir. PPO durumunda ise (((-O-CH(CH₃)-CH₂)_n))

kiral (chiral) yapı söz konusudur yani iki farklı konfigürasyon söz konusudur. Bu iki yapı gelişigüzel (random) olduğundan moleküllerin zincir üzerinde hareketleri daha kısıtlıdır ve kristalizasyon daha zordur. Kristalin yapılar mekanik özellikleri yükseltici çapraz bağlanmalar yaptığından PTMO malzemenin mekanik özellikleri PPO'e göre çok daha iyidir.

PPO'nin Tg'si ise PTMO'e göre daha yüksektir. Bunun nedenini ise PTMO'nin daha hareketli olmasına bağlamışlardır. Yine PPO'nin molekül ağırlığının artması durumunda modulus ve kopma dayanımı düşerken uzama değeri yükselmiştir. Bu durum yapıdaki sert birim miktarının azalması ve çapraz bağlanmalar arasında zincir uzunluğunun artması ile açıklanmıştır. Tg değerleri de düşmüştür çünkü uzun zincirler arasındaki hareketlilik artmaktadır [14].

Poliolün molekül ağırlığının artması ile, izosiyanattan gelen sert birim miktarı azalmakta dolayısıyla da modulus ve kopma dayanımı düşerken kopma anındaki uzama artmıştır. Burada şöyle bir sonuca varılmıştır, UV ile sertleştirilmiş poliüretan akrilat örneklerinde sert birimin artması kopma dayanımını arttırmaktadır [14].

Diizosiyanat, rijit diol ve değişik molekül ağırlıklarında PPG kullanarak ve HEMA ile sonlanmış poliüretanlarda yapılan yapı-özellik ilişkileri çalışmalarında; 1) yumuşak ("soft segman") segman uzun, sert segman kısa ise elde edilen polimerin daha esnek ve oksijen geçirgenliğinin daha yüksek olduğu, 2) hard segman/soft segman oranı arttıkça yüksek moduluslu ve çapraz bağ yoğunluğu yüksek filmlerin elde edilebileceği bildirilmektedir [25].

Chiang ve Chan benzofenon dikarboksilik anhidrid (BTDA) ve PEG kullanarak hazırladıkları anhidrid sonlu oligomerleri, daha sonra, HEA ve GMA kullanarak BTDA esaslı UV ile sertleşebilir polyester esaslı multiakrilatlar elde etmişler ve akrilik oligomerlerin fonksiyoneliyesinin artması durumunda çapraz bağ yoğunluğunun arttığını dolayısıyla da modulus ve kopma dayanımının artarken uzama değerlerinin azaldığını bulmuşlardır [77]. Diğer taraftan PEG'ün molekül ağırlığının artırılması durumunda ise modulus ve kopma dayanımının zincir boyunun uzaması ve akrilat miktarının azalması nedeniyle azaldığını bulmuşlardır. Bu çalışmada GMA %'sinin artırılması ve PEG molekül ağırlığının değişmesi son ürün özelliklerini değiştirmektedir. % GMA oligomerinin artması durumunda ise T_g'nin daha önceki çalışmalarla uyumlu düştüğü bildirilmektedir.

2.8.5. Reaktif Seyrelticiler

Di-, tri-, tetraetilenglikol diakrilatlar ve N-vinil pirolidon gibi değişik türde ve oranlarda reaktif çözücüler (monomer) kullanılarak yapılan çalışmalarda, reaktif çözücülerin hazırlanan filmlerin özelliklerine etkileri incelenmiş ve çözücü oranının artmasının ikinci yüksek camsı geçiş sıcaklığının oluşmasına, Young modülü ve dayanıklılığın artmasına neden olduğu bulunmuştur [34, 72, 91].

Özellikle iki veya daha fazla fonksiyonel grubu olan reaktif seyreltici miktarı artırıldığında Young modülü ve kopma dayanımı artarken, uzama değeri düşmektedir. Seyrelticilerin çapraz bağ yoğunluğunu artırması, sert segman içeriğinin artmasına bağlanmıştır. Aynı zamanda T_g değeri de artmaktadır [34, 72, 90].

2.8.6. Molekül Ağırlığı

Poliüretan hazırlanmasında kullanılan poliglikolün molekül ağırlığının artması, daha düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) kaymasına ve aynı zamanda üretan gruplarının 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 artırması dolayısı ile çapraz bağ yoğunluğunun azalması ile açıklanmıştır [89]. Ayrıca poliglikollerin türlerinin etkilerini incelemek amacı ile yapılan çalışmada poliglikolün camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve oda şartlarında Young modülüne etkilerini saptamışlardır. Cooper ve çalışma arkadaşları aşağıdaki poliglikollerden hazırladıkları filmlerde, camsı geçiş sıcaklıklarının polikarbonatdiol (CB)> polikaprolaktondioli (ES)> polipropilen glikol (PPG)> politetrametilen glikol (PTMG) yönünde azalan, buna karşın Young modülünün ise daha yüksek değerlerde olduğunu göstermişlerdir [89].

Esnek zincirli oligomer molekül ağırlığının, kristalizasyon derecesinin, esnemez zincirler (rigid) içeren oligomer ve reaktif seyreltici türünün poliüretan ve üre akrilat polimerlerde mekanik ve termal özelliklere olan etkileri incelenmiştir. Esnek zincirli oligomerin molekül ağırlığı arttıkça modulus düşerken mekanik dayanım ve kopma anında uzama artmıştır. Yine esnek olmayan oligomer miktarı arttıkça modulus, kopma dayanımı ve uzama değerlerinde artışlar görülmüştür. Yu ve arkadaşlarının HEMA ve NVP kullanarak yaptıkları çalışmada; HEMA'nın modulusu ve kopma

dayanımını arttırdığını, uzamada ise % 50 konsantrasyona kadar fazla değişiklik yapmadığını ancak bu konsantrasyonun üzerinde uzamada artış olduğunu göstermişlerdir. NVP kullanıldığında ise modulusun arttığı ancak NVP miktarının % 40'ı aştığında faz ayrımı nedeniyle olumsuz etkisi gözlenmiştir [15].

2.8.7. Çapraz Bağ Yoğunluğunun Etkisi

Konvansiyonel poliüretanlarda izosiyanat grubu diol, su ve aminle reaksiyona girerek üretan veya üre oluşturur. Sertleşen polimerlerde dallanma noktası poliöl ve poliizosiyanatla yapıya girer. Çapraz bağlanma yoğunluğu, M_c , ekivalent ağırlık (atomik ağırlık cinsinden)/çapraz bağlanmada dallanma noktası ile ölçülür. M_c , 700 ise rijit kaplama, 2000'e kadarsa esnek kaplama, 25000 kadarsa yumuşak elastik malzeme anlamına gelir.

UV ile sertleşebilen sistemlerde ise, oligomer en az iki akrilik gruba sahiptir ve doymamış grubu bulunan diğer bir monomerle kopolimerizasyona uğrar ve ağ yapısı elde edilir. İki akrilik grubu bulunan 1000 molekül ağırlığına sahip bir oligomer, aynı molekül ağırlığında ancak tek fonksiyonlu bir monomerle reaksiyona uğrarsa, $M_c = (1000 + 1000) / 2$ iken, difonksiyonel bir akrilik monomer (mesela $M_w = 226$ olan 1,6-hekzandiol diakrilat) kullanımı durumunda

$$M_c = (1000 + 1000) / (2 + 2(1000/226)) = 184 \text{ t\u00fcr [88].}$$

2.8.8. Suyun Etkisi

Toluen diizosiyanat/hidroksipropil akrilat (TDI/HPA) ve izoforon diizosiyanat/hidroksipropil akrilat (IPDI/HPA) gibi oldukça basit akrillenmiş üretanlarda suyun mekanik özelliklere olan etkileri incelenmiş ve nemin hazırlanan bazı filmlerin gerilme-şekil değiştirme testlerinde, çekme mukavemetini % 95 oranında düşürebildiği bildirilmiştir. Bu azalış, su moleküllerinin polimer zincirleri arasında hidrojen bağı oluşturarak, polimer zincirleri arasındaki ilgiyi azaltmaları ile açıklanmıştır [91].

Yıldız ve arkadaşları sentezledikleri farklı yapıdaki poliüretan akrilat oligomerleri değişik miktarlar ve türde reaktif seyreltici kullanarak hazırladıkları filmlerde, farklı nem koşullarının mekanik özelliklere olan etkilerini incelemiş ve DEGDA, TDGDA gibi reaktif seyrelticilerin kullanımı durumunda relatif nemin % 50'den % 95'e

çıkması ile mekanik dayanım ve modulusun düştüğünü bildirmişler ve bu düşüş de nemin polimer zincirinde hidrojen bağı yapmalarına bağlamışlardır [26, 28].

Kallendorf ve Woodruff'un suyun film özellikleri üzerindeki etkileri ile ilgili çalışmaları dikkate alınmalıdır [80]. Üretan ve ester yapıları polar yapılar olduklarından suyun bu yapıları çözme gibi bir etkisi vardır. Bunun yanında su, üretanın (-NH) grubu ile esterin karbonili arasındaki hidrojen bağı ve karbonilin oksijeni ile karbonilin karbon atomları arasındaki dipol-dipol etkileşimleri azaltır. Bu etkilerin azalması durumunda moleküller daha rahat hareket eder dolayısıyla da viskozitede düşme gözlenir. Bu nedenle su seyreltici gibi davranabilmektedir [80].

Su polimerlerin mekanik özelliklerini de değişik şekillerde etkilemektedir. Asidik ortamda su ester bağlarının asit hidrolizine neden olmaktadır. Ayrıca polimerdeki amin ve karbonil arasındaki etkileşimleri azaltır. Polaritesi nedeniyle de bu gruplarla etkileşim söz konusu olur. Dolayısıyla ağ yapısı içinde hapsolmuş bulunan su aynı zamanda yumuşatıcı gibi davranmakta ve diğer yumuşatıcıların etkilerini azaltabilmektedir.

Suyun O atomu negatif yüklü olup benzer şekilde etoksietoksietil akrilat (EEEA), N-2-vinil pirolidon ve üretan diakrilat oligomerleri dipol momente sahiptir. O atomu (-) yüklü C atomu ise (+) yüklüdür. Aynı şekilde polimer yapısındaki aminin N atomu (-), H atomu ise (+) yüklüdür. Suyun (-) oksijeni polimer zincirindeki H ve C'la etkileşime girer. Aynı zamanda suyun H atomu karbonilin O atomu ve aminin N atomu ile etkileşir. Aslında gerçek bir bağlanma yoktur ancak dipol-dipol etkileşimler söz konusudur. Bu durumda sertleşmemiş ağ yapısı içinde söz konusu etkileşimlerin artması ile kendiliğinden çapraz bağlanma (pseudo-crosslinking) söz konusu olur ki bu da modulusu yükseltir.

Ağ yapısı içinde bulunan ve polimerize olmamış moleküllerin yumuşatma etkisinden dolayı elastikiyet artmakta modulus düşmektedir. Suyun eklenmesi ile yumuşatma etkisine sahip polimerize olmamış moleküllerin konsantrasyonu azalır dolayısıyla da modulus artar.

İçinde hapsolmuş suyun bulunduğu bir filme fazla suyun eklenmesi durumunda ise, film yumuşama eğilimi göstererek modulusu düşürebilir. Aynı zamanda bu fazla su üretanın NH'ı ile karbonili arasındaki hidrojen bağı bozma etkisine de sahiptir.

Polimerlerde uzama, polimer zincirlerinin uzunluğu ve çapraz bağlanma yoğunluğu ile yakından ilgilidir. Zincir ne kadar uzun ise uzama değerleri de o kadar yüksektir. Çapraz bağlanmanın yüksek olması ise uzamayı azaltır. Ayrıca, su miktarının artması ile ester bağlarındaki asit hidrolizi nedeniyle zincir boyu küçük yapılar elde edilir ki, bu da kopma noktasındaki uzamanın düşmesi anlamına gelir. Yine, ağ yapısındaki dipol etkileşimler çapraz bağ yoğunluğunu artırır dolayısıyla da uzama azalır. Ancak polimer ağ yapısında polimerize olmamış moleküller çapraz bağ yoğunluğunu düşürerek yumuşatma eğilimi gösterirler dolayısıyla da uzama artar. Suyun eklenmesi ile hidrojen bağı ve dipol etkileşimler azalacağı için polimer içindeki hareketlilik artacak dolayısıyla da kopma anındaki uzama artacaktır.

Kısacası, su polimer yapısı içinde farklı etkileşimlerde bulunarak, polimer özelliklerini etkilemektedir. Ester bağlarını hidroliz edebilmekte, dipol etkileşimleri ve hidrojen bağlarını bozabilmekte veya polimer içinde hapsolarak suyla dipol etkileşimler veya reaksiyona girmemiş bulunan bazı kimyasalların konsantrasyonlarını azaltabilmektedir. Hangi etkilerin daha üstün olduğu ise su miktarına ve kimyasalların bileşimine bağlıdır [80].

2.8.9. Sıcaklık

Polimerizasyonu etkileyen diğer bir etken ise polimerizasyon sıcaklığıdır. Bu konuda yapılan bir çalışmada HDDA için 40 °C'de % 77 dönüşüm sağlanırken, 100 °C'de dönüşüm % 96 olmuştur. Burada, sıcaklık viskoziteyi düşürmekte ve reaksiyona girmeye hazır bileşenlerin hareket kabiliyetini arttırmakta dolayısıyla da dönüşümü hızlandırmaktadır [14, 91].

2.8.10. Sertlik

Farklı fonksiyonelite (di-, tri-, tetra) akrilat seyrelticilerin sertlik üzerindeki etkisini incelemek üzere yapılan çalışmalarda tetraakrilatlar kullanımı durumunda, çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle, sertliği yüksek malzemelerin elde edildiği bilinmektedir [15]. Ayrıca, reaktif seyreltici fonksiyoneliyesi arttıkça sertleşme de hızlanmaktadır. Sertleşmede prepolimerin yapısı da parametre olarak incelenmiş ve üretan akrilat esaslı prepolimerlerde, TDI esaslı üretan akrilatların IPDI esaslılara göre daha hızlı sertleştiği bulunmuştur. Kullanılan poliol yapısının da etkili olduğu ve lineer polieter poliol esaslı üretan akrilatların dallanmış olanlara göre daha hızlı sertleştiği bulunmuştur [15, 88].

2.8.11. Kimyasallara Dayanım

Poliester akrilatların değişik çözücüler karşısındaki dirençlerinin üreteran akrilatlardan daha iyi, epoksi akrilatların ise orta düzeyde olduğu bildirilmektedir.

Yapılan diğer bir çalışmada ise IPDI esaslı üreteran akrilatların çözücülere dayanımının TDI esaslılardan daha iyi olduğu, yine polyester esaslı üreteran akrilatların polieter üreteran akrilatlardan daha dayanıklı, dallanmış poliester akrilatların ise en dayanıklı olduğu bildirilmiştir. Çözücülere karşı dayanım fonksiyonelitenin artması ile artan çapraz bağ yoğunluğu ile ilgilidir [15].

2.8.12. Karışımlar

PMMA, PU blendleri (karışımlar) hazırlanarak polimerlerin mekanik, termal davranışlarını incelendiğinde, % 15 PU içeriğine kadar, termal davranışlar ağıısından fazla değişiklik gözlemezken mekanik davranışlarda önemli değişiklikler gözlenmiştir. % 25 PU içeriğinde faz ayrımı olmuş, morfolojik değişiklikler görölmüş ve film camsı görünümden kauçuksu görünüme geçmiştir [74].

2.8.13. Siloksanlar

Hidroksil sonlu polisiloksan ve farklı hard segmanlar kullanılarak hazırlanan polisiloksan esaslı poliüreteran akrilat prepolimerlerde oksijen geçirgenliği yüksek ve mekanik dayanımları yüksek değişik alanlarda kullanıma elverişli UV ile sertleşebilir ürünler elde edilmiştir. Yapıdaki üreteranlar mekanik özelliklerde iyileşme sağlarken, polisiloksan fragmanlar düşük yüzey enerjisi, düşük Tg ve iyi termal dayanım, yüksek gaz geçirgenliği gibi özelliklerin kazanılmasına imkan sağlamaktadır [15].

2.8.14. Metakrilatlar

Metakrilat doymamış bileşenlerin kullanımı durumunda ise, elde edilen malzemelerin termal olarak dayanımlarının daha iyi, daha sert ve sürtünme dayanımlarının daha iyi ancak daha az esnek olduğu bildirilmektedir. Metakrilatlar daha çok dişçilik ve elektronik gibi çok özel uygulamalarda kullanılmaktadır [15, 92,-94].

Bütün bunların dışında, Cooper ve arkadaşları, keton tipi fotobaşlatıcılar kullanarak, UV ışınları ile polimerize ettikleri akrillenmiş ürethan filmlerin fiziksel özelliklerinin,

a= poliglikolün molekül ağırlığı,

b= poliglikolün türü,

c= reaktif çözücünün türü ve miktarı,

d= diizosiyanatların türü

gibi dört temel faktöre bağlı olduğunu göstermişlerdir [22,72,73].

2.9. Çevre ve Sağlık Üzerindeki Etkisi

Son zamanlarda yayınlanan dergilerde ve kitaplarda VOC miktarı oldukça düşük veya “0” olan bir teknoloji şekli olduğu için, UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların “yeşil teknolojiler” arasında gösterildiği görülmektedir. Bu sistemde sıvı çalışmaları yapıldığında, kullanılan maddelerin şu anda kullanılmakta olan bazı kimyasallardan daha tehlikeli olmadığı, belli çalışma şartlarına dikkat edilecek olursa sağlığı tehdit edecek bir yöntem olmadığı bildirilmektedir. Yine, toz UV çalışması veya su bazlı UV çalışmaları yapıldığında ise hiç bir tehlikesi olmayan bir yöntem olarak gösterilmektedir [95].

2.10. UV-Işınları İle Sertleşebilen Kaplamaların Geleceği

Çevre kuruluşlarının baskıları ve temiz teknolojilerin kullanım zorunluluğu pek çok kimya sektörünü yeşil teknoloji kullanımına itmektedir. Kaplama sektöründe söz konusu yeşil teknolojilerden biri de UV ışığı ile sertleşebilen kaplama teknolojisidir. Diğer teknolojiler ise su bazlı sistemler, yüksek katı maddeli sistemler ve toz teknolojisidir. UV ile sertleşebilen teknolojiler toz teknolojisini de kullanarak “yeşil teknolojiler” arasında önemli bir yer bulmaktadır. Çünkü bu yöntemle VOC emisyonu sıfır olurken çözücü kullanımı ortadan kalkacak ayrıca çok kısa sürelerde, çok küçük alanlarda yüksek üretim yapmak mümkün olacaktır. VOC emisyonunu sıfır yapmak için “Dual curing” adı verilen ve aynı mekanizma ile yürüyen reaksiyonda iki farklı enerji kullanımını (IR, UV) gerektiren sistemler kullanılmaktadır. Toz haldeki malzemenin yüzeye yayılması için IR enerji kaynağı kullanılırken, polimerizasyonu gerçekleştirmek için de UV enerji kaynağı kullanılmaktadır. Bu yöntem, özellikle toz teknolojisinde uygulanmakta olan fırınlama

sistemi yerine UV kullanılacağı için enerji tüketimi de en aza inecektir çünkü bu yöntemle % 20-25'lik bir termal enerji kazancının olduğu bilinmektedir. Ayrıca “corona” ve “tribo-gun” uygulamalarıyla özellikle plastik ve kağıt gibi hassas yüzeylerde uygulama avantajları yanında köşeli ve şekilli yüzeylerde uygulama kolaylıkları sağlandığı için bu teknoloji büyük önem kazanacaktır [96-97]. Son yıllarda yayınlanan bazı yayınlarda toz UV kaplama tekniğinin ticari olarak uygulama buldukları ve bunun hızla yayıldığı görülmektedir. Yıllık % 5-8 oranlarında artışlar öngörülmektedir. 1993'te % 11 olan bu üretim yönteminin 2000 yılında % 16 olması beklenmektedir [97].

İki ayrı mekanizmayı kullanan ve literatürde “Hybrid Cure” olarak isimlendirilen iki farklı foto-başlatıcı (katyonik-radikal gibi) kullanılması yoluyla değişik uygulamalar yapılmaktadır [15].

UV ile sertleşebilir su bazlı malzemelerin kullanımı artacak, bu arada katyonik kimyasının gelişmesi beklenmektedir.

Kısacası bu kaplama yöntemi geleceğin teknolojileri içinde olmaya kuvvetli bir adaydır.

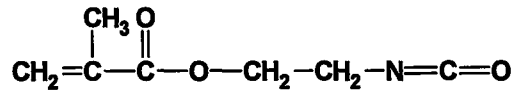
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sentez sırasında kullanılan kimyasalların bazıları, yüksek saflıkta ürün elde edebilmek için, değişik saflaştırma işlemlerine tabii tutulurken bir kısmının saflığının yüksek olması nedeniyle reaksiyonlarda doğrudan kullanılmışlardır. Kullanılan kimyasallarda yapılan saflaştırma işlemleri aşağıda belirtilmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddelerin Saflaştırılması

İzosiyanatoetil Metakrilat (IEM)

Sağlandığı Firma	: Dow Chemical (ABD)
Kapalı formülü	: C ₇ H ₉ O ₃ N
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 155
Saflık (%)	: 90.1
Açık formülü	:

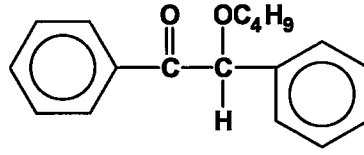


Kullanım şekli : IEM, 200 ppm (2,6-dibütil, 4-metilfenol) radikal polimerizasyon önleyicisi ile stabilize edilmiş olup, hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan, olduğu gibi kullanılmıştır. İzosiyanat analizi ile saflığının % 90.1'den yüksek olduğu bulunmuş, kuru hava atmosferi altında, +4 °C'de buzdolabında tutulmuştur.

İzobütil benzoin eter

Sağlandığı Firma	: Stauffer Chemicals (ABD)
Kapalı formülü	: C ₁₈ H ₂₀ O ₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 268

Açık formülü :



Kullanım şekli : Vicure® 10 ticari ismi ile pazarlanmakta olan fotobaşlatıcı, oda sıcaklığında, karanlıkta tutulmuştur. Bu maddenin ışık absorpsiyon eğrisi, UV-spektrofotometresi ile belirlendi ve maddenin teknik bültenindeki sonuçla karşılaştırmalı olarak absorpsiyon eğrisi verilmiştir (Şekil 3.1).

Dibütil kalay dilaurat (T-12)

Sağlandığı Firma : Merck (Almanya)

Kapalı formülü : $C_{32}H_{64}O_4Sn$

Safılık (%) : 97

Yoğunluk (g/cm³) : 1.05

Kullanım şekli : Poliüretan sentezlerinde katalizör olarak kullanılmış olup hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

N-vinil-2-pirolidon (NVP)

Sağlandığı Firma : GAF Corporation (İngiltere)

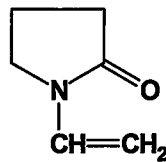
Kapalı formülü : C_6H_9ON

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 111.14

Safılık (%) : 99.5

Yoğunluk (g/cm³) : 1.04

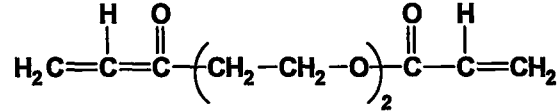
Açık formülü :



Kullanım şekli : V-Pyrol /RC (Radiation curable) ticari ismi ile pazarlanan yüksek saflıktaki NVP, buzdolabında tutulmuş ve olduğu gibi kullanılmıştır.

Dietilenglikol diakrilat (DEGDA)

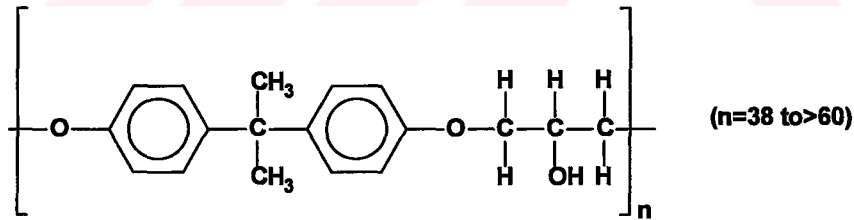
Sağlandığı Firma : Alcolac Int. Inc
Kapalı formülü : C₁₀H₁₄O₄
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 214.22
Safılık (%) : 99
Açık formülü :



Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

PAPEN-301

Sağlandığı Firma : Phenoxy Associates
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 10 000-16,000
Th. OH eqv. ağırlık : 499
Spesifik yoğunluk : 1.15-1.19
Açık formülü :

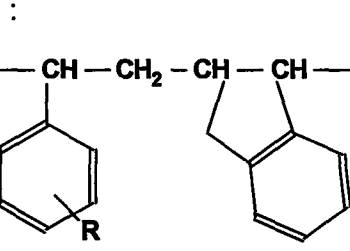


Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Petroleum Resin

Sağlandığı Firma : Gibaka Trading Inc.
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 1100
Safılık (%) : 99
Spesifik yoğunluk : 1.05-1.1

Açık formülü



Kullanım şekli

: Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Politetahidrofuran diol (PTHF)

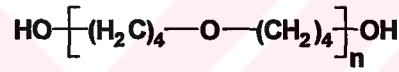
Sağlandığı Firma : BASF

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 1000

OH sayısı : 56.35

Asit sayısı (mg KOH/g) : 0.02

Açık formülü



Kullanım şekli

: 10^{-3} mmHg vakum altında, 40 °C'de 8 saat süre ile kurutulmuştur. Analitik yöntemle hidroksil içeriği % 3.7 ortalama molekül ağırlığı 1000 olarak bulunmuştur [98, 99].

5-Tersiyer butil izoftalik asit (TBIFA)

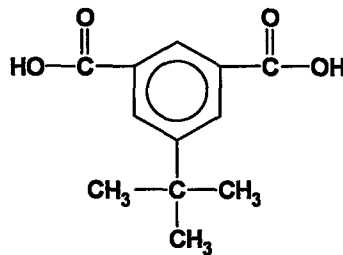
Sağlandığı Firma : Amoco

Kapalı formülü : $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 222.13

Safılık (%) : 99

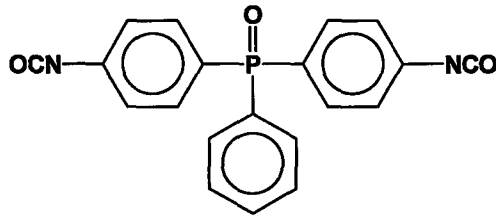
Açık formülü



Kullanım şekli : Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit (BIPPPPO)

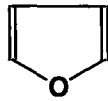
Sağlandığı Firma : Tez kapsamında sentezlendi
Kapalı formülü : $C_{20}H_{13}O_3N_2P$
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 360
Saflık (%) : 99
Açık formülü :



Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran (THF)

Sağlandığı Firma : Merck (Almanya)
Kapalı formülü : C_4H_8O
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 72.11
Saflık (%) : 99
Yoğunluk (g/cm³) : 0.88
Açık formülü :



Kullanım şekli : Metalik sodyum üzerinde kurutulduktan sonra, destillenerek kullanılmıştır.

Trietilamin (TEA)

Sağlandığı Firma : Fluka AG
Kapalı formülü : $(C_2H_5)_3N$

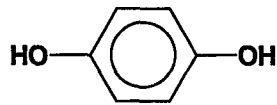
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 101.19
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 0.73
Kullanım şekli	:Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Sodyum azid

Sağlandığı Firma	: Aldrich Company (ABD)
Kapalı formülü	: NaN ₃
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 65.01
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.850
Kullanım şekli	:Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Hidrokinon

Sağlandığı Firma	: Merck
Kapalı formülü	: C ₆ H ₆ O ₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 110.11
Safılık (%)	: 99
Açık formülü	:



Kullanım şekli	: Asetonda kristallendirilerek saflaştırılmıştır.
----------------	---

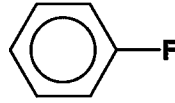
Tiyonil klorür

Sağlandığı Firma	: Merck AG
Kapalı formülü	: SOCl ₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 118.97
Kaynama noktası (°C)	: 76/760 mmHg
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.64

Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Florobenzen

Sağlandığı Firma : Mallinckrodt
Kapalı formülü : C_6H_5F
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 96.11
Kaynama noktası (°C) : 85 / (760 mmHg)
Saflık (%) : 99.5
Yoğunluk (g/cm³) : 1.03
Açık formülü :



Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Aluminyum klorür

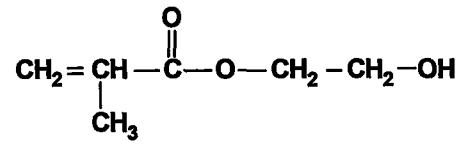
Sağlandığı Firma : Merck AG
Kapalı formülü : $AlCl_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 133.34
Saflık (%) : >98

Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

2-Hidroksietil metakrilat (HEMA)

Sağlandığı Firma : Polyscience Inc.
Kapalı formülü : $C_6H_{10}O_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 130.14
Yoğunluk (g/cm³) : 1.07

Açık formülü :



Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

Etilen karbonat

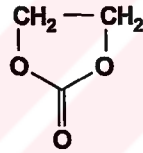
Sağlandığı Firma : Fluka

Kapalı formülü : $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 88.06

Safılık (%) : 99.5

Açık formülü :



Kullanım şekli :Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

4,4'-İzopropiliden difenol (Bisfenol A)

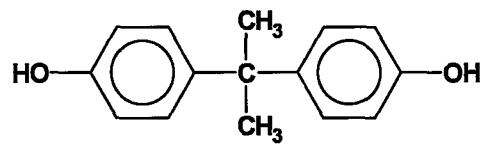
Sağlandığı Firma : Dow Chemical Company

Kapalı formülü : $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 228.29

Safılık (%) : 99

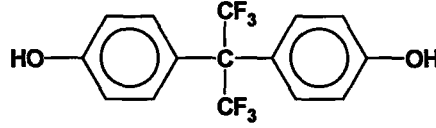
Açık formülü :



Kullanım şekli : Toluen'den kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

4,4'-(Hekzafloropropiliden)difenol (6F-Bisfenol A)

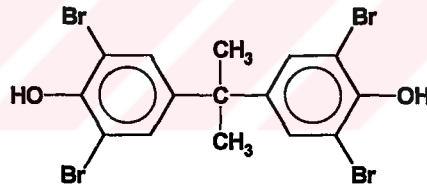
Sağlandığı Firma : Riedel de Haen
Kapalı formülü : $C_{15}H_{10}O_2F_6$
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 336.24
Saflık (%) : 99
Açık formülü :



Kullanım şekli : Süblimasyon yolu ile saflaştırılmıştır.

2,2', 6,6'-tetrabromo-4,4'-izopropiliden difenol (TBPA)

Sağlandığı Firma : Albemarle (Europe)
Kapalı formülü : $C_{15}H_4O_2Br_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 544
Saflık (%) : 99
Açık formülü :

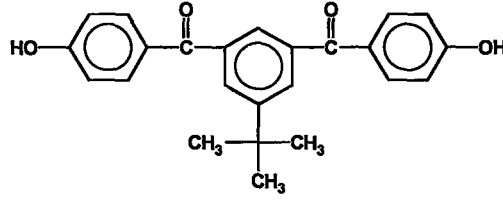


Kullanım şekli : Saytex genel ticari adı altında pazarlanmakta olan ürünlerden biri olup, HP-800 kodu ile geçmektedir. Saflaştırma işlemi uygulanmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

5-Tersiyerbütil-1,3 bis(4-hidroksibenzoil) benzen

Sağlandığı Firma : Tez çalışması kapsamında TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında sentezlenmiştir
Kapalı formülü : $C_{24}H_{22}O_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 374.44
Saflık (%) : >99

Açık formülü :



Kullanım şekli : Metanolden kristallendirilerek kullanılmıştır.

Toluen

Sağlandığı Firma : Merck AG
Kapalı formülü : C₇H₈
Molekül Ağırlığı (g/mol) : 92.14
Kaynama Noktası (°C) : 111/760 mmHg
Saflık (%) : 99
Yoğunluk : 0.87
Açık formülü :



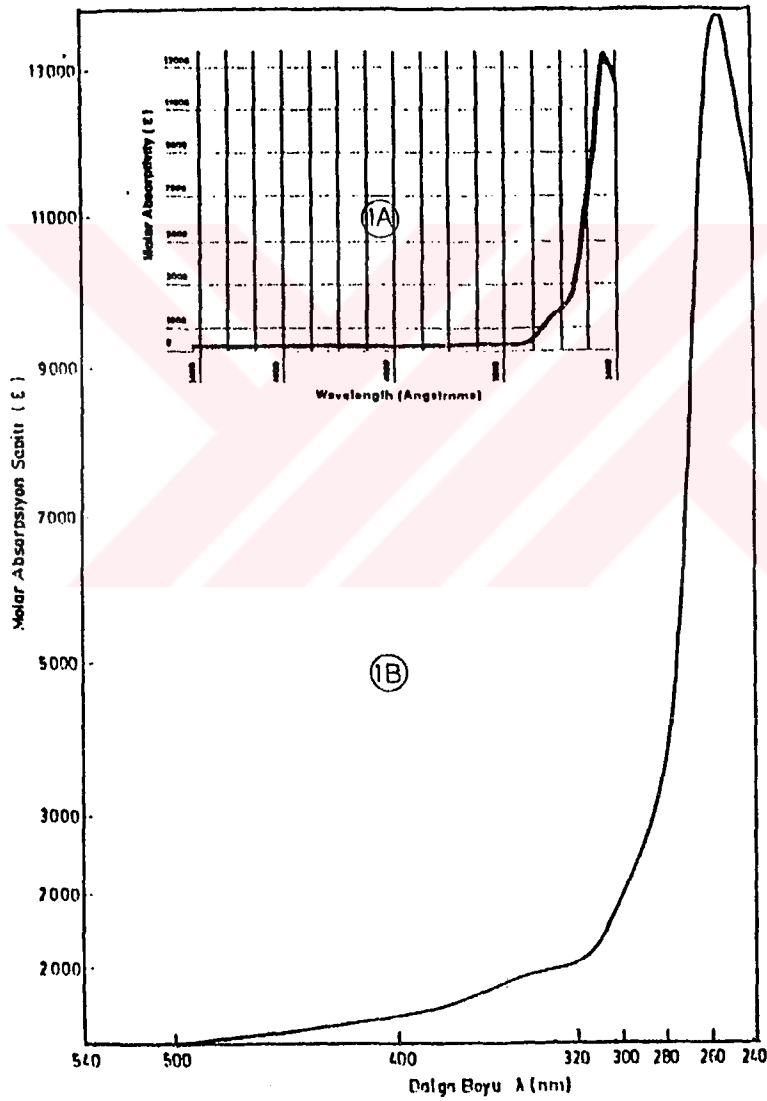
Kullanım şekli :Toluendeki mevcut tiyofen bileşiklerinin uzaklaştırılması amacıyla, önce H₂SO₄ ile 5 dakika karıştırıldıktan sonra, ayrılan toluen fazı önce saf su ile, daha sonra % 10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. Öncelikle NaSO₄ ile kurutulmuş ve sıkça kullanılan metalik sodyum üzerinde geri soğutucu yardımı ile 2 saat geriye akış (reflux) uygulandıktan sonra destile edilmiştir. Septum ile kapatılmış balon içinde, azot atmosferi altında saklanmıştır.

Genel Kimyasal Maddeler

Aseton : >%99.7 Riedel de Haen
Benzen : >%99.7 Riedel de Haen
Metanol : % 98, Teknik
Hidroklorik asit : % 98, Merck A.G
DMSO : % 99.5 Riedel de Haen
Sodyum Karbonat : % 98, Merck A.G

Diklormetan	: % 99, Merck A.G
Etanol	: % 99, Tekel
Hekzan	: % 98, Teknik
Dietil eter	: % 98, Merck A.G
MgSO ₄	: % 98, Aldrich
Azot gazı	: % 99.9 min., Birleşik Oksijen Sanayii (BOS)

Yukarıdaki kimyasal maddelerin hepsi, hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan olduğu gibi kullanılmıştır.

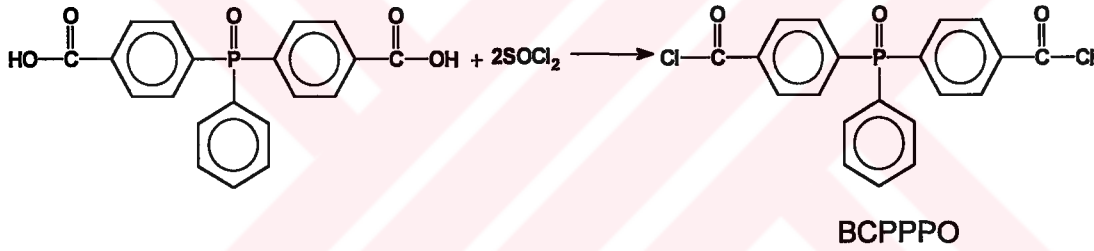


Şekil 3.1 : İzobütıl benzoin eterin absorpsiyon spektrumu (1A-Bültende verilen, 1B-Deneysel olarak bulunan)

3.2. Monomerlerin Sentezleri

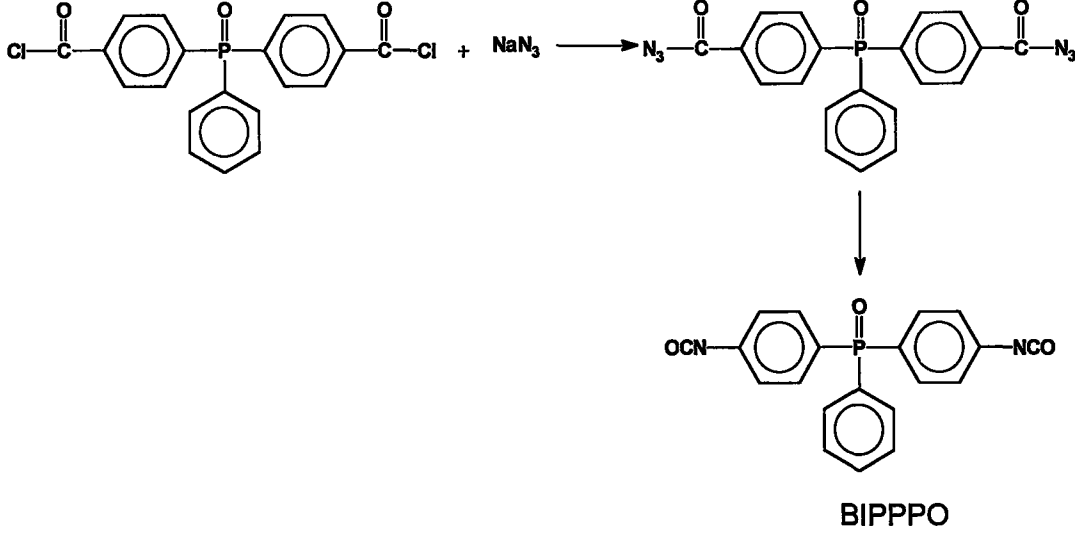
3.2.1. Bis(4-kloroformil fenil)fenil fosfinoksit (BCPPPO) Sentezi

BCPPPO, karboksilik asit türevinden çıkılarak, sıkça kullanılan asit klorür yöntemiyle hazırlanmıştır. Azot girişi, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu ile donatılmış üç boyunlu 500 ml'lik bir balona, 82 gr (0.2249 mol) difenil fosfinoksit dikarboksilik asit, 240 ml (3.3084 mol) SOCl_2 ve katalitik miktarda DMF yüklenmiştir. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında ve azot atmosferi altında, 10 saat süre ile devam edilmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuştur. Reaksiyon gereği fazla kullanılan, reaksiyona girmemiş, SOCl_2 , azot atmosferi altında, destilasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. % 98 verimle elde edilen ve vakumda kurutulan asit klorür, azot atmosferi altında muhafaza edilmiştir [100].



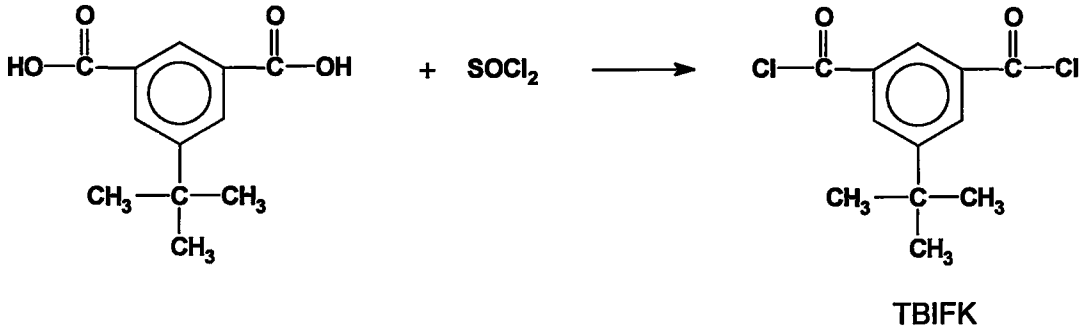
3.2.2. Bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit (BIPPPPO) Sentezi [101]

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve basınç dengeli damlatma hunisi ile donatılmış üç boyunlu bir balona 20 ml aseton içinde 4.49 gr (0.0693 mol) sodyum azid yüklenmiş ve buz banyosunda soğuması sağlanmıştır. Daha sonra, 20 ml aseton içinde, yukarıda hazırlanma yöntemi verilen asit klorür 10 g (0.0247 mol) (BCPPPO) balon içinde karıştırılmakta olan çözeltiye sıcaklık 10-15 °C 'yi geçmeyecek şekilde damla damla eklenmiştir. Karışım 2 saat daha karıştırıldıktan sonra, faz ayrımı oluşmuş ve dikkatlice iki faz birbirinden ayrılmıştır. Daha sonra üstteki organik faz 60 °C'deki 200 ml benzene yavaş yavaş eklenmiş ve eklemeye 60-70 °C'de, azot çıkışı bitinceye kadar devam edilmiştir. Çöken katı madde süzülerek ayrılmış ve yağmsı, yaklaşık 7.28 gr (75 %) ürün elde edilmiştir. Ürünün karakterizasyonu, FTIR, ^1H -NMR ve kütle spektroskopisi analiz yöntemleri ile yapılmıştır. Gerçekleştirilen sentezin reaksiyon yürüyüşü aşağıdaki gibidir.



3.2.3. 5-Tersiyer bütıl izoftaloil klorür (TBIFK) Sentezi [102]

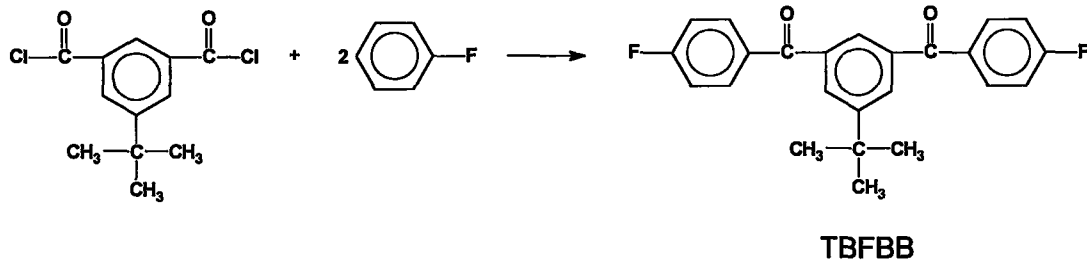
Azot girişı, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ile donatılmış üç boyunlu 500 ml'lik bir balona 50 gr (0.2249) 4-terciyerbütıl izoftalik asit, 240 ml (3.3084 mol) SOCl_2 ve birkaç damla (katalitik miktarda) DMF yüklenmiştir. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında ve azot atmosferi altında, 10 saat süre ile devam edilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş, reaksiyona girmemiş SOCl_2 azot atmosferi altında, destilasyon işlemi ile ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Aşağıda reaksiyon yürüyüşü verilen ve % 98 verim ile gerçekleşen asit klorür, vakumda kurutulmuş ve azot atmosferi altında muhafaza edilmiştir.



3.2.4. 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis(4-florobenzoil)benzen (TBFBB) Sentezi

Azot girişı, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu ile donatılmış üç boyunlu 1 litrelik bir balona 59.44 g (0.2293 mol) yukarıda hazırlanan asit klorür TBIFK, 430 ml (0.4286 mol) florobenzen ve 63.65 g (0.4773 mol) AlCl_3 yüklenmiştir. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 18 saat devam edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/ HCl /diklor metan (hacimsel olarak

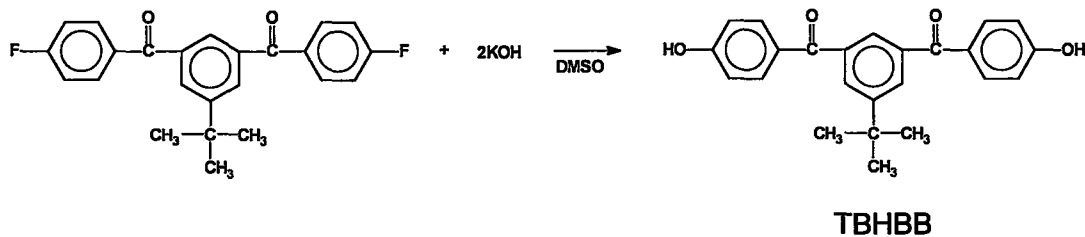
200/40/350 ml) karışımı içinde hidroliz edilmiş ve ayırma hunisi yardımı ile ayrılan diklor metan fazı, üç kez saf su ile yıkanmıştır. Diklormetan fazının pH'ı %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile 7'ye ayarlanmıştır.



Ayırma hunisinde tekrar üç kez saf su ile yıkanmış ve su fazından ayrılan diklor metan fazı, Na_2SO_4 üzerinden kurutulmuştur. Diklor metan, buharlaştırıcıda (rotoevaporatorde) uzaklaştırılmış, hekzandan üç kez kristallendirilerek saflaştırılan ürünün verimi % 97 olmuştur. Sentezlenen ürün, FTIR, ^1H -NMR, kütle spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.5. 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis(4-hidroksibenzoil)benzen (TBHBB) Sentezi

Manyetik karıştırıcı, azot girişi, geri soğutucu, termometre ile donatılmış üç boyunlu, 500 ml'lik bir balon içine 30.0 g (0.0792 mol) 5-tersiyer bütıl-1,3-bis(4-florobenzoil)benzen, 200 ml 2N KOH çözeltisi ve 200 ml DMSO yüklenmiştir. Karışım 100-110 °C'a ısıtıldı ve 8 saat süre ile, yüklenen tüm katı madde çözünene kadar reaksiyona devam edilmiştir. Karışıma 400 ml saf su eklendi ve karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve elde edilen kavuniçi renkteki berrak reaksiyon karışımı filtrasyon işlemi ile süzölmüştür. Süzöntü, sıcak asetik asit içine, karıştırılarak, damla damla ilave edilmiş ve oda sıcaklığına soğutulduğunda çöken kısım, vakum filtrasyon işlemi ile süzölerek ayrılmıştır. Sıcak saf su ile yıkandı, 105 °C'deki vakum etüvünde kurutulmuş ve metanol/su karışımından üç kez kristallendirilerek saflaştırılmıştır. % 85 verimle sentezlenen bisfenol, FTIR, ^1H -NMR, kütle spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

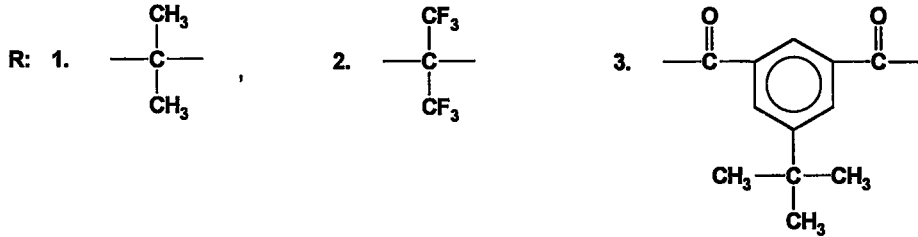
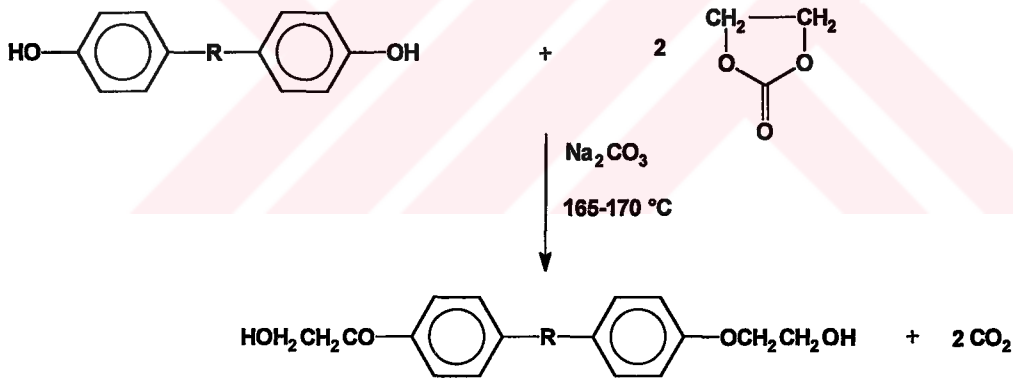


3.2.6. Dihidroksi Bileşiklerinin Sentezi [103]

Bu kapsamda,

- 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksi)fenil propan (HEPA)
- 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksi)fenil 6Fpropan (HEPFA)
- 4-terciyer bütül-1,3 bis(4-hidroksietoksi)fenil benzoil benzen (TBHEPB)

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve soğutucu ile donatılmış üç boyunlu 500 ml'lik bir balona Bisfenoller (BisfenolA, 6FBisA, TBHBB), etilen karbonat ve sodyum karbonat kataliz olarak balona yüklenmiştir. Karışım 165-170 °C'de azot atmosferi altında 2 saat daha tutulmuş ve elde edilen ham ürün birkaç kez suyla yıkanarak reaksiyona girmemiş etilen karbonatın uzaklaştırılması sağlanmış sonra metanolden kristallendirilmiştir. Son ürünlerin karakterizasyonlarında FTIR, ¹H-NMR, Kütle spektrofotometresi ve Elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Ürünlerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin oranları, ürünlerin görünüşleri ve verimleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

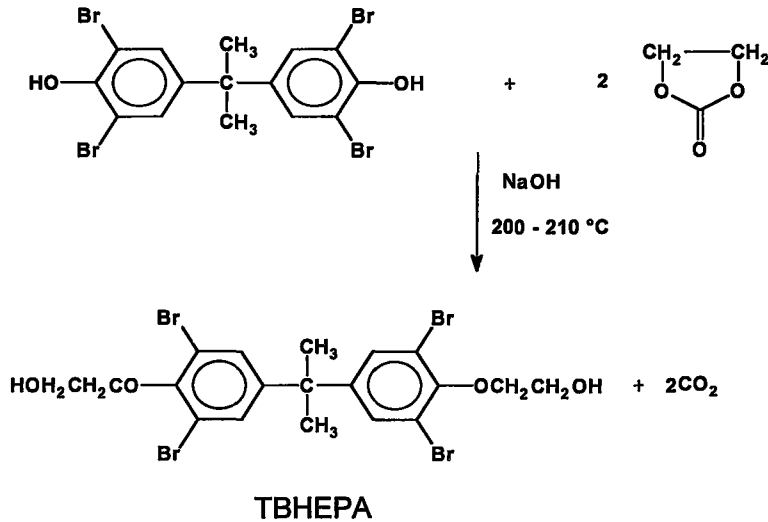


Tablo 3.1. HEPA, HEPFA ve TBHEPB sentezlenme reçeteleri

Dihidroksi Bile�i�i	Bisfenol g (mol)	Etilen Karbonat g (mol)	Sodyum Karbonat g	G�r�n���	Verim (%)
HEPA	BisA 45.6 (0.2)	35.2 (0.4)	0.2	beyaz i�ne kristal	82
HEPFA	6FBisA 16.8 (0.05)	8.8 (0.1)	0.05	kahverengi viskoz sıvı	95
TBHBBHEE	TBHBB 18 (0.048 mol)	8.5 (0.096 mol)	0.37	beyaz toz	75

3.2.7. 2,2-Bis(4- -hidroksietoksi,3,5-dibromo)fenil propan (TBHEPA) Sentezi

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve soğutucu ile donatılmış üç boyunlu 500 ml'lik bir balona 54.4 g (0.1 mol) TBPA, 17.9 g (0.2 mol) etilen karbonat ve 0.12 g sodyum hidroksit kataliz olarak yüklenmiştir. Karışım 200-210  C'de azot altında 4 saat daha tutulmuş elde edilen kahverengi ham ürün birkaç kez suyla yıkanarak reaksiyona girmemiş etilen karbonatın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra, toluen ile beyaz kristaller halinde % 85 verimle ürün elde edilmiştir. Karakterizasyon için FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır[103].



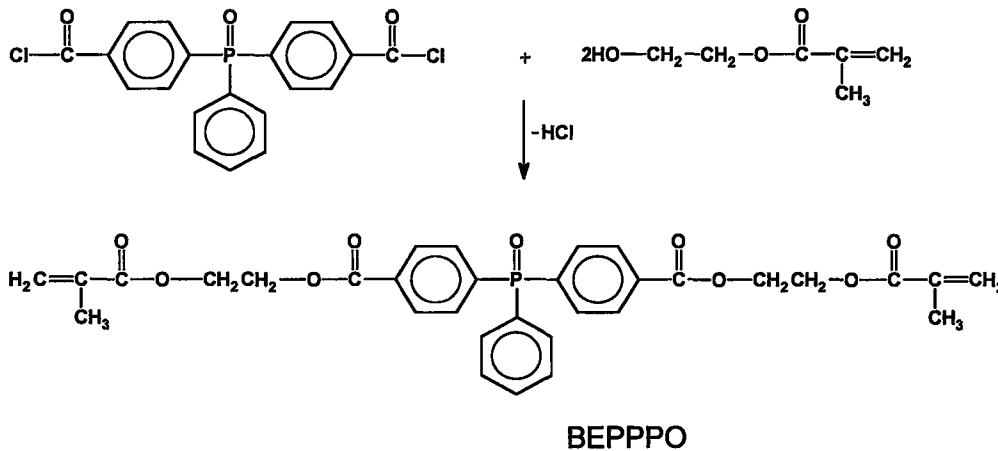
3.3. İki Fonksiyonel Grublu Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi

Günümüzde pekçok araştırma, polimerlerin kimyasal yapılarında değişiklik yaparak polimerlere değişik özelliklerin kazandırılması yönündedir. Polimerlerde sıklıkla kullanılan yanma geciktirici inorganik dolguların zamanla ortamdan diffüzenerek mekanik özellikleri değiştirmesi nedeniyle, polimer yapısında çeşitli modifikasyonlar yapılarak veya yeni monomer tasarımlarıyla polimerlere yanmayı geciktirici özellikler kazandırılmaya çalışılmaktadır. Burada da iki yeni monomer sentezi verilmektedir.

3.3.1. Fosfor İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi

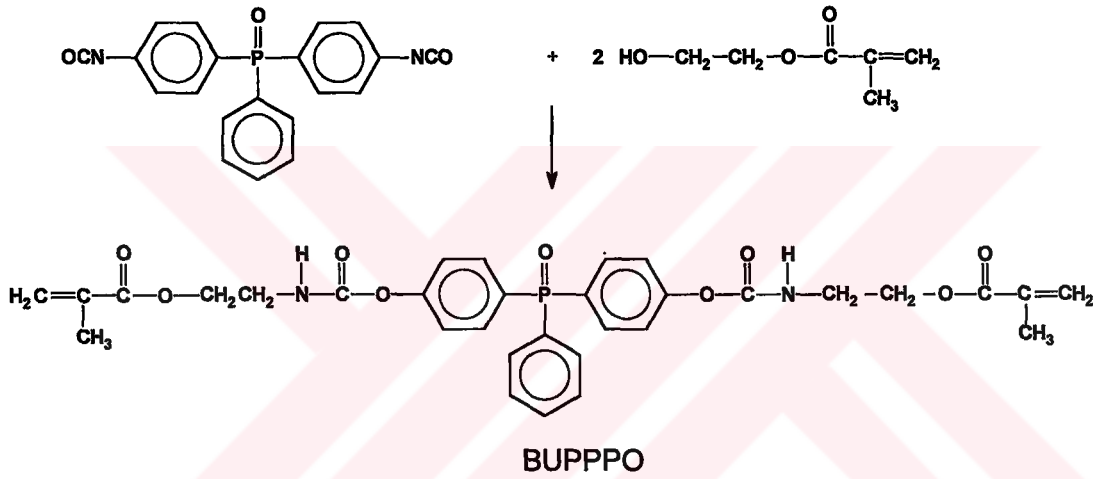
3.3.1.1. Bis(4-(2-metakriloiloksi)etil karboksifenil)fenil fosfinoksit (BEPPPO)

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve damlatma hunisi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu bir balona az miktarda, inhibitör olarak, 15-20 mg kadar hidrokinon, 9.5 g (0.15 mol) HEMA 30 ml kuru THF'de çözülerek yüklenmiştir. Damlatma hunisi ışık etkisi ile oluşabilecek, istenmeyen polimerizasyonu engellemek amacı ile alüminyum folyo ile sarılmış, daha sonra, 60 ml kuru THF içinde 20.2 g (0.05 mol) asit klorür (BCPPPO) 25 °C'de reaksiyon ortamına damlatılmıştır. 5 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra katalitik miktarda Et₃N kullanılmıştır. Karışım 2 saat bu şekilde karıştırılmış, daha sonra oluşan trietilaminhidroklorür filtre edilerek uzaklaştırılmıştır. Süzüntü 150 ml distile suya eklenmiş ve yağimsı kahverengi bir ürün elde edilmiştir. Reaksiyona girmemiş olan HEMA ve suda çözünebilir diğer safsızlıklar en az üç kez 150 ml destile su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürün THF'de çözülmuş, MgSO₄ üzerinden kurutulmuş ve evaporatörde THF uzaklaştırılmıştır. Yaklaşık 26 g monomer % 90 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ürün karanlıkta ve serin yerde, oksijen altında muhafaza edilmiştir [104].



3.3.1.2. Bis(4-(2-metakrioloksi)etilkarbonilaminofenil)fenil fosfinoksit(BUPPPO)

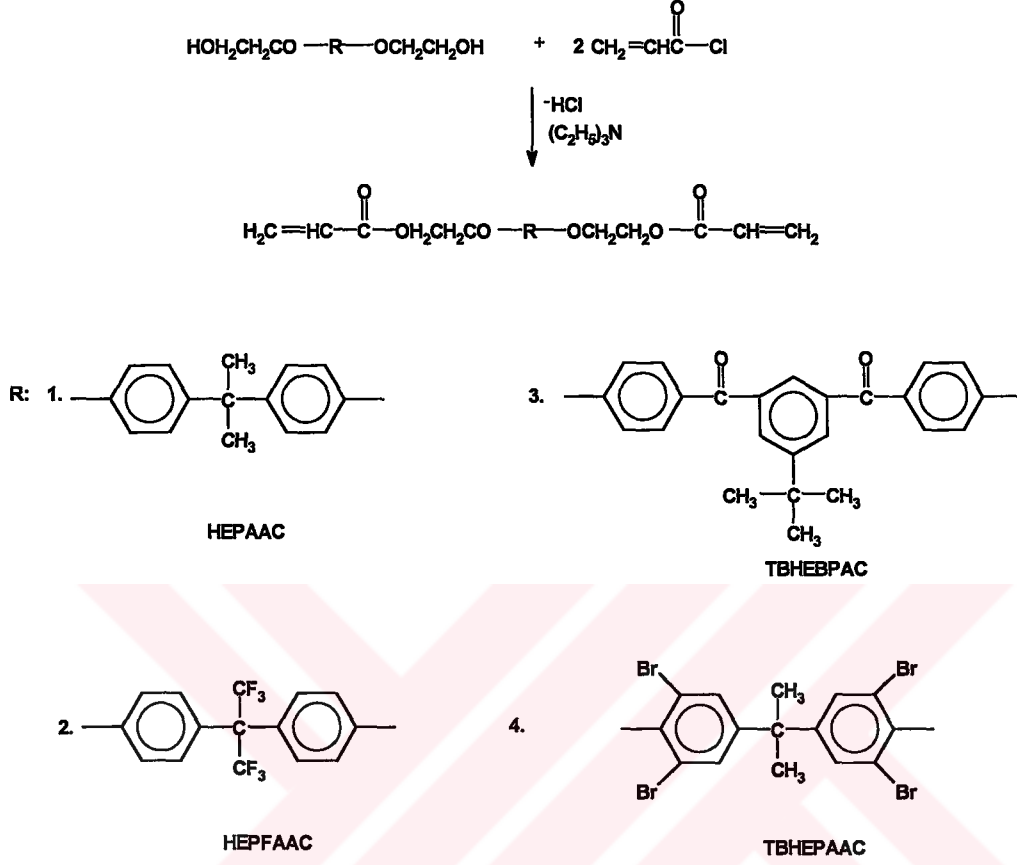
Azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve damlatma hunisi ile donatılmış üç boyunlu bir balona THF içindeki 13.96 g (0.0384 mol) bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit yüklenmiştir. DBTDL (% 0.08 ağırlıkça) katalizör olarak eklenmiş, 10.0 g (0.0769 mol) hidroksietil metakrilat (HEMA) damlatma hunisinden yavaş yavaş eklenmiş ve reaksiyon karışımı kuru hava atmosferi altında 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon yürüyüşü aşağıda gösterilen ürünün reaksiyon ilerleyişi, FTIR ile 2261 cm⁻¹'deki karakteristik -NCO pikinin kaybolması ile izlenmiştir. Verimi % 99 (13.0 gr) civarında olan ürünün saflığı, FTIR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi analiz yöntemleri ile saptanmıştır [104].



3.3.2. Akrilik Ester Grubları İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi

Söz konusu monomerler sentez yöntemleri Bölüm 3.2.6 ve 3.2.7'de detaylı olarak verilen dioller, HEPA, HETA, TBHEPA, TBHEPB ve akrilol klorürden çıkılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve damlatma hunisi ile donatılmış önceden dikkatlice kurutulmuş kuru hava atmosferi altındaki üç boyunlu bir balona diol, TEA ve 10 ml THF yüklenmiştir. Daha sonra akrilol klorür, ışık etkisi ile oluşabilecek, istenmeyen polimerizasyonu engellemek için, aliminyum folyo ile sarılmış damlatma hunisinden balona eklenmiş ve 4 saat karıştırılmıştır. Ekleme başladığında trietilaminhidroklorür oluşumu çökme şeklinde gözlenmiştir. Elde edilen üründe, öncelikle oluşan trietilaminhidroklorür filtre edilerek uzaklaştırılmış daha sonra ise su-eter karışımı ile ürün ekstrakte edilmiş, MgSO₄ üzerinden kurutulmuş ve evaporatörde eter uzaklaştırılarak ürün elde edilmiştir. Reaksiyon yürüyüşleri aşağıda verilen ürünlerin karakterizasyonları için FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz

yöntemleri kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcıların sentezinde kullanılan diol, TEA, akrilolil klorür, THF oranları ve elde edilen ürünlerin görünüşleri ve verimleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

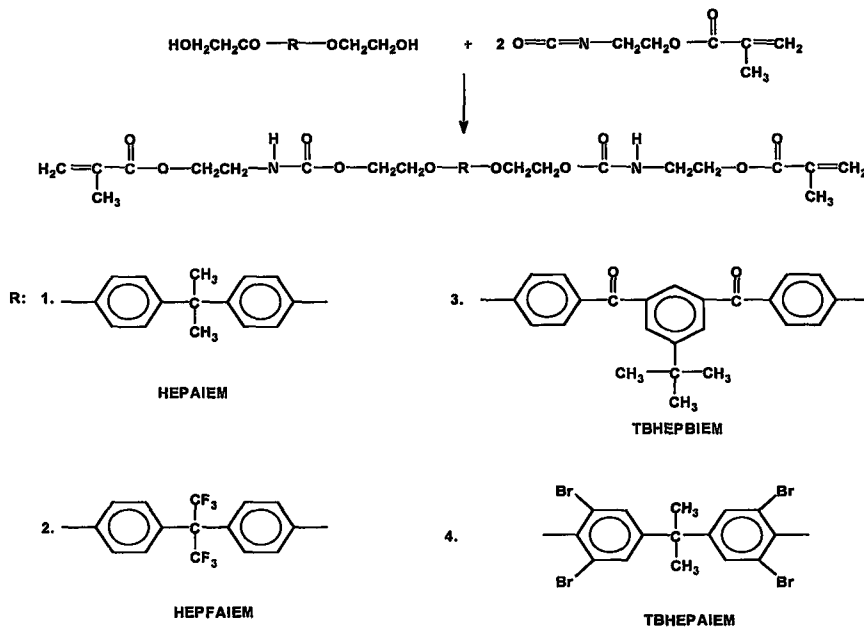


Tablo 3.2. Ester esaslı çapraz bağlayıcıların hazırlanma reçeteleri

Çapraz bağlayıcı monomer	Kullanılan Akrilolil Klorür g (mol)	Kullanılan Diol g (mol)	Katalizör g (mol)	Kullanılan çözücü (ml)	Görünüş	VERİM (%)
HEPAAC	3 (0.0332)	HEPA 5 (0.0158)	TEA 3.2 (0.0316 mol)	THF 10	açık sarı viskoz sıvı	74
HEPFAAC	2.24 (0.0247)	HEPFA 5 (0.01179)	TEA 2.38 (0.0236)	THF 10	açık kahve viskoz sıvı	98
TBHEPAAC	1.5 (0.0166)	TBHEPA 5 (0.00791)	TEA 1.6 (0.0158)	THF 10	beyaz kristal	51
TBHEPBAC	2.93 (0.0178)	TBHEPB 7.5 (0.0162)	TEA 3.27 (0.0324)	THF 10	beyaz kristal	48

3.3.3. Üretan ve Doymamış Metakrilat Fonksiyonel Grubu İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Sentezi

Söz konusu monomerler, sentez yöntemleri Bölüm 3.2.6 ve Bölüm 3.2.7'de detaylı olarak verilen dioller, HEPA, HETA, TBHEPA, TBHEPB ve IEM'den çıkılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, kuru hava ve azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve damlatma hunisi ile donatılmış önceden dikkatlice kurutulmuş kuru hava atmosferi altındaki üç boyunlu bir balona diol ve 10 ml THF yüklenmiştir. Daha sonra, ışık etkisi ile oluşabilecek, istenmeyen polimerizasyonu engellemek için alüminyum folyo ile sarılmış damlatma hunisinden IEM kuru azot atmosferi altında 2 saat içinde ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, termal polimerizasyonu önlemek amacı ile 35 ± 2 °C'de tutulmuştur. IEM ilavesi bittikten sonra, katalizör olarak ortama yaklaşık % 0.08 (ağırlıkça, toplam miktarın) oranında dibütil kalay dilaurat (T-12) ilavesinden sonra reaksiyona sekiz saat daha devam edilmiş, izosiyanat grubunun reaksiyonu, değişik zamanlarda reaksiyon ortamından alınan örneklerde, FTIR-spektrofotometresi ve analitik yöntemler ile izlenmiştir. Reaksiyon tamamlandığında THF'i rotavapor kullanılarak uzaklaştırılmış (25 °C, 45 mmHg) ve ürünün raf ömrünü arttırmak amacı ile çok az miktarda hidrokinon (HQ, 20-30 mg), radikal polimerizasyonu önleyici olarak, ilave edilmiştir. Elde edilen ürünleri ışıktan korumak amacı ile renkli şişelerde buzdolabında saklanmıştır. Reaksiyon yürüyüşleri aşağıda verilen ürünlerin karakterizasyonları için FTIR, $^1\text{H-NMR}$, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcıların sentezinde kullanılan diol, IEM, katalizör ve THF oranları, ve elde edilen ürünlerin görünüşleri ve verimleri Tablo 3.3'de verilmiştir.



Tablo 3.3. Üretan esaslı çapraz bağlayıcıların hazırlanma reçeteleri

Çapraz bağlayıcı monomer	Kullanılan IEM g (mol)	Kullanılan diol g (mol)	Katalizör T-12 g	Kullanılan çözücü (ml)	Görünüş	VERİM (%)
HEPAIEM	3.24 (0.00189)	HEPA 3 (0.00949)	0.012	THF 10	beyaz iğne kristal	100
HEPFAIEM	4.02 (0.02358)	HETA 5 (0.01179)	0.014	THF 10	krem iğne kristal	100
TBHEPAIEM	1.82 (0.00948)	TBHEPA 3 (0.00474)	0.011	THF 10	beyaz toz	100
TBHEPBIEM	5.53 (0.0324)	TBHEPB 7.5 (0.0162)	0.017	THF 10	beyaz iğne kristal	100

3.4. Akrillenmiş Poliüretanların Sentezi

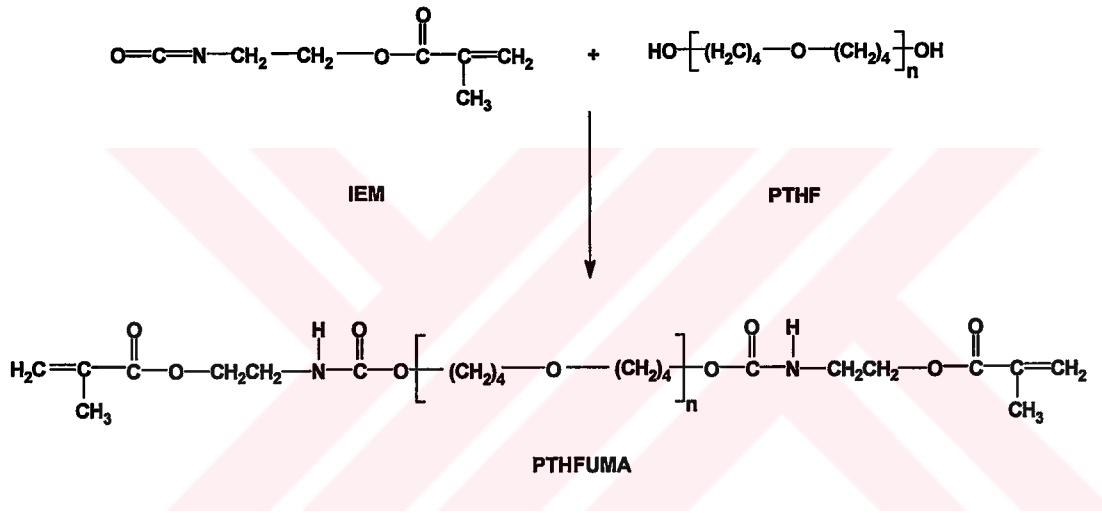
Bu çalışmada, izosiyanatoetil metakrilat (IEM) ile politetrahidrofuran diol (PTHF) ve PAPHEN-301 ticari adı ile pazarlanan fenoksi reçineden çıkılarak iki değişik akrilik poliüretan oligomer hazırlanmıştır. Sentezlenen ürünler, spektrofotometrik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu oligomerlerin sentezinde poliüretanlar için literatürde verilen genel sentez yöntemleri modifiye edilerek uygulanmıştır [32, 105-110].

Akrillenmiş poliüretanların sentezinde Şekil.3.2’de görülen sistemden yararlanılmıştır. Vakum altında tamamen kurutulmuş poliollere stokiometrik miktarda IEM, kuru azot atmosferi altında iki saat içinde ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında, oluşabilecek istenilmeyen termal polimerizasyonu önlemek amacı ile reaksiyon sıcaklığı 35±2 °C’de tutulmuş, IEM ilavesi bittikten sonra, katalizör olarak, ortama yaklaşık % 0.08 (ağırlıkça) oranında dibütilkalay dilaurat (T-12) ilavesinden sonra reaksiyona sekiz saat devam edilmiştir. Isı ve ışık etkisi ile oluşabilecek polimerizasyon reaksiyonlarını önlemek amacı ile alınan örnekler ilave olarak reaksiyona kuru hava atmosferi altında devam edilmiştir. Reaksiyonun yürüyüşü, değişik zamanlarda reaksiyon ortamından alınan örneklerde, izosiyanat grubunun reaksiyonu FTIR spektrofotometresi ve analitik yöntemler ile takip edilerek izlenmiştir. Bu amaçla, izosiyanat (-N=C=O) grubunun FTIR-spektrofotometresinde

2275 cm⁻¹'de verdiği asimetrik gerilme titreşim (asymmetric stretching vibration) bandından yararlanılmıştır. Reaksiyon sonunda ürünün raf ömrünü (shelf life) arttırmak amacı ile çok az miktarda (20-30 ppm) hidrokinon (HQ) radikal polimerizasyonu önleyici olarak katılmış elde edilen ürünler, buzdolabında renkli şişeler içinde saklanmıştır.

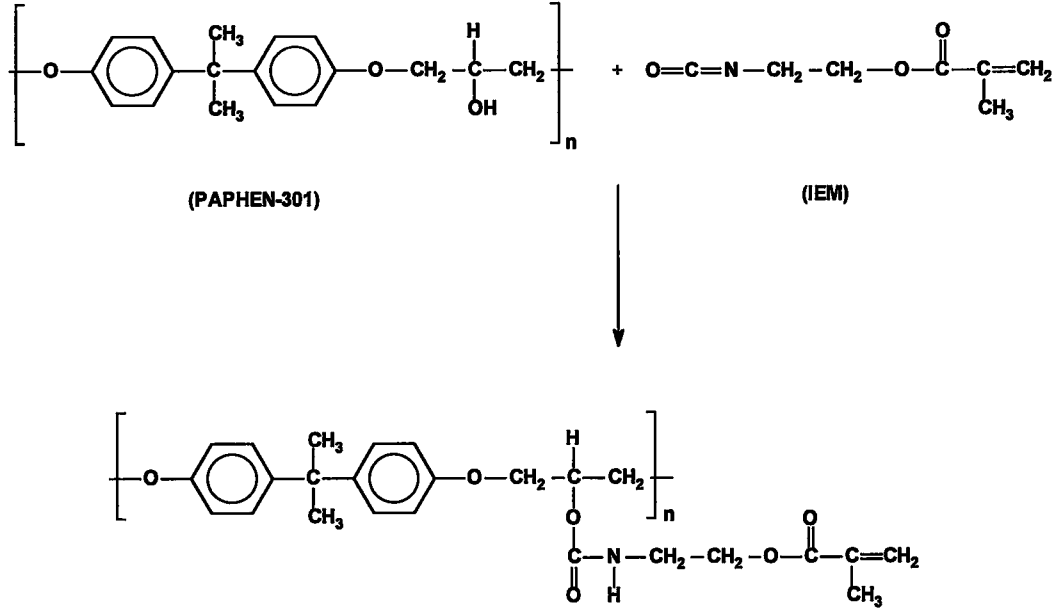
3.4.1. Politetrahidrofuran üretan metakrilat (PTHFUMA) Sentezi [79]

Reaksiyon yürüyüşü aşağıda verilen söz konusu oligomer Bölüm 3.4'de verilen yöntemle göre 20 g PTHF ve 6.76 g (0.0396mol) IEM'den çıkılarak sentezlenmiştir. Kullanılan PTHF diolün düşük viskoziteli bir ürün olması nedeni ile reaksiyonda çözücü kullanımına gerek kalmamıştır.



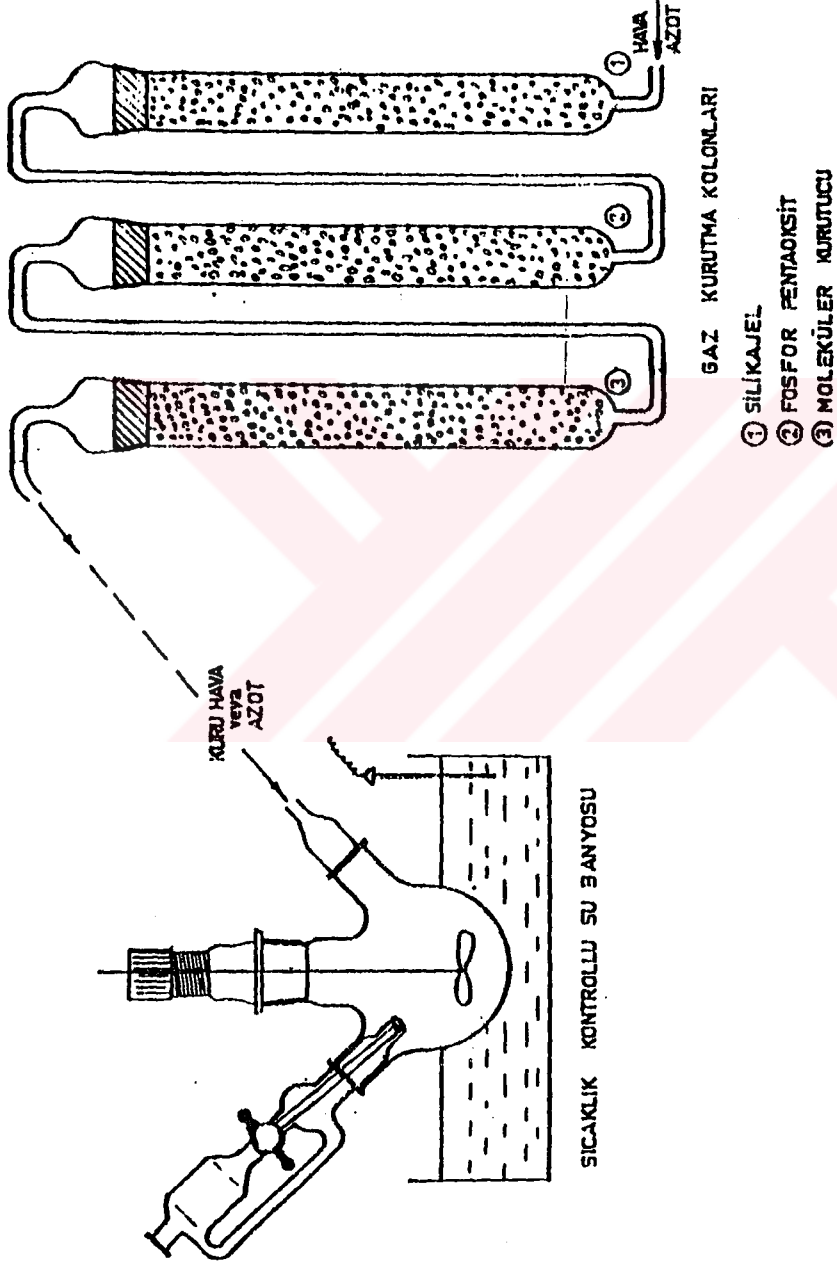
3.4.2. PAPHEN-XIEM Prepolimerlerinin Sentezi (X= %10, 20,30 modifikasyon)

Reaksiyon yürüyüşü aşağıda verilen söz konusu oligomerler, Bölüm 3.1'de açık formülü verilen PAPHEN-301 ve IEM 'den çıkılarak Bölüm 3.4.'deki yöntemle göre hazırlanmıştır. Burada X, modifikasyonda kullanılan IEM'in % ağırlıkça miktarını göstermektedir. Reaksiyonda n-vinil prolidon monomeri (NVP) reaktif çözücü olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, PAPHEN-301'in NVP içinde öncelikle % 40'lık çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan oligomerlerin sentezinde kullanılan PAPHEN-301, NVP, IEM oranları, modifikasyon %'si, ürünün görünüşleri ve verimleri Tablo 3.4'de verilmiştir.



Tablo 3.4. PAPHEN/IEM esaslı poliüretanların hazırlanma reçetesi

Modifikasyon (%)	PAPHEN g	IEM g (mol)	NVP g (ml)	Görünüş	Verim (%)
10	40	1.367 (0.00801)	60 (57.14)	Viskoz sıvı	100
20		2.059 (0.01602)			
30		4.102 (0.02403)			



Şekil 3.2 : Poliüretan Sentezlerinde Kullanılan Düzenek

3.5. Karakterizasyon Yöntemleri

3.5.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen monomer ve polimerlerin IR spektrumları, Nicolet 510P FTIR Spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. Katı örneklerin spektrumları, ağırlıkça % 5 örnek içeren KBr tabletler hazırlanarak çekilmiştir.

3.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Monomerlerin ve polimerlerin, ^1H -NMR spektrumları 200.132 MHz'de, ^{13}C -NMR spektrumları ise 50.323 MHz'de çalışan Bruker AC 200L FT-NMR Spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Örnekler CDCl_3 , aseton- d_6 , ve DMSO- d_6 gibi dötoro çözücülerde hazırlanmış ve bütün proton kimyasal kayma değerlerinde (δ) tetrametilsilan (TMS) iç referans olarak kullanılmıştır.

3.5.3. Kütle Spektroskopisi (MS)

Monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların Yüksek Ayırmalı (High Resolution) ve Elektron Impact (EI+) kütle spektrumları Fission Instruments VG ZabSpec Kütle Spektrofotometresinde ölçülmüştür.

3.5.4. Su Absorplama Kapasitesi [112]

Bölüm 4.4'de anlatılan yöntemle göre hazırlanan polimer örneklerinin ASTM D 570-81 metoduna göre su absorplama kapasiteleri saptanmıştır. Bu amaçla örnekler önce 50 °C'de 24 saat şartlandırılmış, daha sonra 24 saat süre ile $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'lik deiyonize su içinde bekletilmiş ve sonuçlar ağırlık farklarının %'leri olarak verilmiştir.

3.5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) değerleri DuPont Model 910 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazında, azot atmosferi altında, $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı uygulanarak ölçülmüştür. Belirtilen camısı geçiş sıcaklıkları, sıvı azot ile yapılan şok soğutmadan sonra iki aşamada elde edilen değerlerdir. DSC ölçümleri -70 - 250°C arasında yapılmıştır.

3.5.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Polimerlerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla, DuPont Model 951 Termal Gravimetrik Analiz cihazı kullanılmıştır. Örneklerin termogramları, hava atmosferinde, 10 °C/dak ısıtma hızı uygulanarak çekilmiştir.

3.5.7. İzosiyanat İçeriğinin Belirlenmesi [113, 114]

İzosiyanat örnekleri belirli miktarlarda tartılarak, kuru azot atmosferi altındaki şilifli erlenlere konuldu. Bu örneklerle, duyarlı hacimde ve moleküler kurutucu (molecular sieve) üzerinde kurutulmuş, 0.2 N'lik n-dibütil aminin toluendeki çözeltisi katılmış, 15 dakika bekletilmiştir. Aminin fazlası ayarlı 0.1 N 'lik hidroklorik asit çözeltisi ile geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi aşağıdaki bağıntı ile saptanmıştır.

$$\text{Yüzde-NCO} = (0.042 (B-A)N)/W \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

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

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

N= 0.1 N HCl çözeltisinin normalitesini,

W= gram olarak alınan örnek miktarını

gösterir

3.5.8. Hidroksil İçeriğinin Belirlenmesi [98, 99]

250 ml'lik kuru ve temiz şilifli erlene 0.001 gr duyarlılıkla tartılmış, 0.5-2.5 gr arasında hidroksil değeri belirlenecek poliöl örnekleri alınmıştır. Bu örneklerle, ftalik anhidrid üzerinden destillenmiş pridinin % 17 ftalik anhidrid ve % 2.5 imidazol ile hazırlanmış esterleme çözeltisinden duyarlı olarak 25.00 ml katılmıştır. Şilifler sızıntıya olanak vermeyecek şekilde önlem alınarak erlenler kapatılmış, 98±2 °C'a ayarlı su banyosunda bir saat tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, belirteç olarak fenolftaleinin pridindeki % 1'lik çözeltisi ilave edildikten sonra ayarlı 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. Aşağıdaki bağıntılardan poliölün hidroksil içeriği, sayısı ve ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Hidroksil İçeriği} = ((B-A) * N * 1.701)/W \quad (3.2)$$

$$\text{Hidroksil Sayısı} = ((B-A)*N*56.1)/W \quad (3.3)$$

$$\text{Ortalama Molekül Ağırlığı} = (W*C*1000)/((B-A)*N) \quad (3.4)$$

Yukarıdaki bağıntılarda;

A = ml olarak örnek için harcanan 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisini,

B= ml olarak şahit için harcanan 0.5 N sodyum hidroksit çözeltisini,

C = OH gruplarının molekül sayısını,

N = Sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesini,

W = gr olarak alınan örnek miktarını

gösterir.

3.5.9. Jel Miktarı Tayini [114]

Elde edilen polimerik filmler Soxhlet cihazında 8 saat süre ile aseton/toluen (1/1 hacimce) ile ekstrakte edilmiştir. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (10^{-1} mmHg, 35 °C) 24 saat kurutuldu ve tartıldı. Kalan kısım (%) jel miktarı olarak ifade edilmiştir.

3.5.10. Germe-Gerilme Mukavemetlerinin Ölçümü [115]

Polimerlerin germe-gerilme mukavemeti ve % uzama değerleri Instron 4505 model Tensilon Cihazı kullanılarak ASTM D 882 metoduna göre ölçülmüştür. Değişik kimyasal yapıdaki polimerik filmlerden hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları mikrometre ile beş değişik noktadan ölçülerek ortalaması alınmış ve tensilon cihazının çeneleri arasında tutturulmuş, iki çene arasındaki uzaklık hassas şekilde ayarlanmıştır. Çenelerin birbirinden ayrılma hızı (HS) örneğe göre 12.5 mm/dak ile 50 mm/dak arasında ayarlandı, çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Uygulanan gerilmeye karşı, örneğin gösterdiği uzama kaydedilmiştir. Mekanik testler değişik kompozisyondaki her bir örnek için dört defa tekrarlanmış, bunların ortalaması alınmış ve ölçümler, laboratuvar şartlarında yapılmıştır. Tensilon cihazında gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen verilerden, kopma mukavemeti, kopma anındaki yük, % uzama, kopma anındaki uzama ve Young modulus gibi değerler hesaplanmıştır.

3.5.11. Elementel Analiz (EA)

Örneklerin elementel analizleri (C, H, N) Carlo Erba Model 1106 Elementel Analiz cihazı ile yapılmıştır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, bir önceki bölümde hazırlanışları anlatılan ürünlerin sırasıyla; monomerlerin, çapraz bağlayıcıların ve metakrillenmiş poliüretanların karakterizasyonları konusundaki değerlendirmeler tartışması yapılmıştır.

4.1. Monomerlerin Karakterizasyonu

4.1.1. Bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit (BIPPPPO)

Fosfor içeren diizosiyanat BIPPPPO Şema 4.1'de gösterildiği gibi iki aşamalı reaksiyon ile sentezlenmiştir. BIPPPPO sentezinin ilk aşamasında Bölüm 3.2.1'de verilen yöntemle göre, dikarboksilik asit difenil fosfin oksit, SOCl_2 ile reaksiyona girerek bis(4-kloroformil fenil)fenil fosfinoksit (BCPPPO) hazırlanmıştır. Elde edilen asit klorür, ortam neminden kolaylıkla hidrolizlenerek tekrar dikarboksilik asitine dönüştüğü için bu ürünün spektroskopik analizleri yapılamamıştır. Ancak reaksiyonun son aşamasında diizosiyanatın başarıyla sentezlenmiş olması, hazırlanan asit klorürün yüksek saflık ve verimle sentezlendiğini göstermektedir.

Reaksiyonun ikinci aşamasında, BIPPPPO'nun sentezi için Bölüm 3.2.2'de anlatılan yöntem izlendi ve elde edilen diasit klorürün NaN_3 ile, reaksiyonu sonucunda, fosfor grubu içeren diizosiyanat BIPPPPO sentezlenmiştir. Hedeflenen ürünün sentezlendiği FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve Kütle spektroskopisi uygulanarak kanıtlanmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü Şema 4.1'de verildiği gibidir.

BIPPPPO'nun yapı aydınlatılması

BIPPPPO'nun Şekil 4.1'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik izosiyanat ($-\text{NCO}$) grubunun 2261 cm^{-1} 'de verdiği asimetrik titreşim piki görülmektedir. Ayrıca, 1190 cm^{-1} ($-\text{P=O}$) ve $1434\text{-}1437\text{ cm}^{-1}$ (P-Ph)'deki pikler ise

fenil fosfinoksit yapısının varlığını, 1620 cm⁻¹'de ise C=C gerilme bandı görülmektedir.

BIPPPO'nun ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2'de görülmektedir. Bu bileşiğin spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

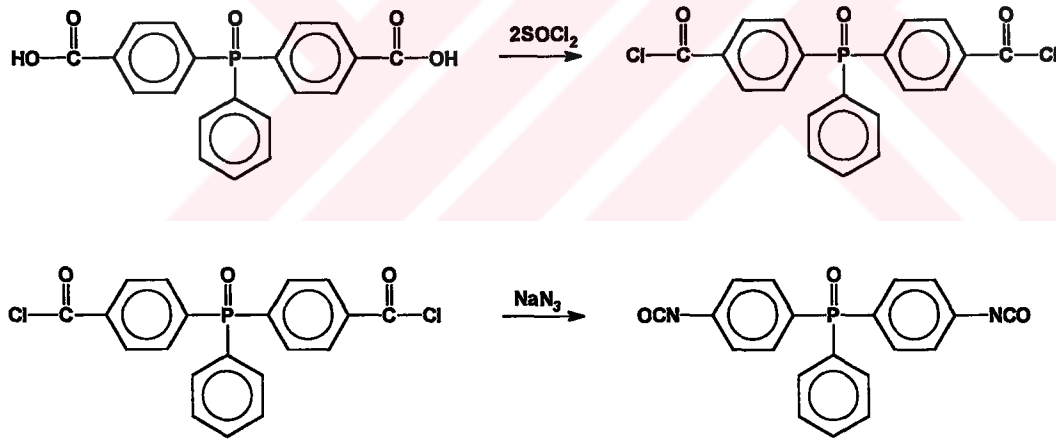
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.4-7.6 (8H, d, C₆H₄-NCO)
8.15 (5H ,t, P-C₆H₅)

BIPPPO'ya ait aromatik halkadaki protonlar, sırasıyla 7.4-7.6 ve 8.15 ppm'de görülmektedir.

Ürüne ait yüksek ayırmalı (high resolution) kütle spektrometresi ile elektron bombardımanı (Elektron Impact) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir. Karakteristik kütle değerleri ise aşağıda verilmiştir.

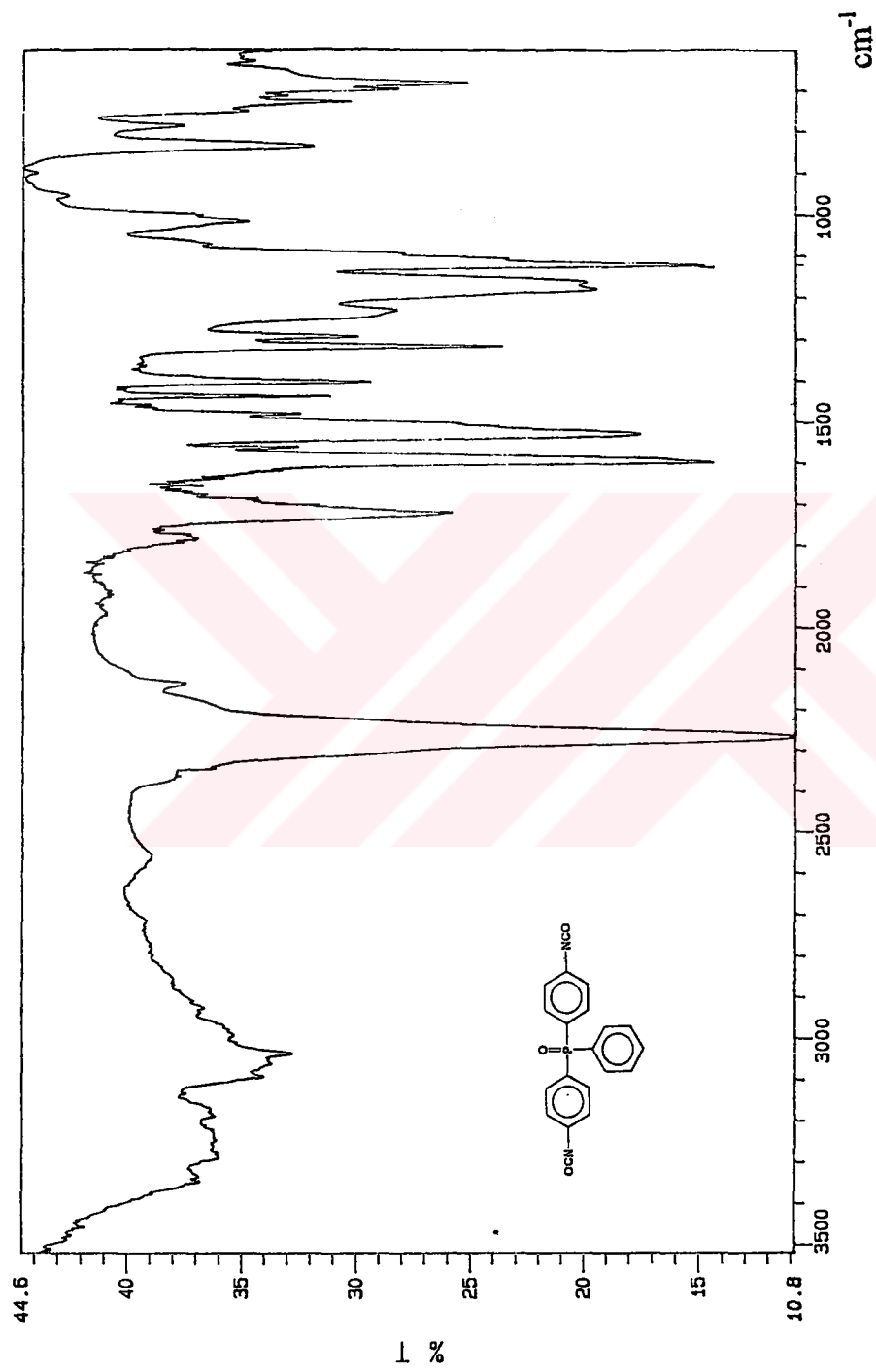
HR-MS: m/z 359, C₂₀H₁₃O₃N₂P için teorik 360

.EI-MS: m/z 359 (M⁺, 100 %), 283 (M⁺-C₆H₅, 7 %), 242 (M⁺-C₆H₅-NCO, 17 %), 226 (% 30).



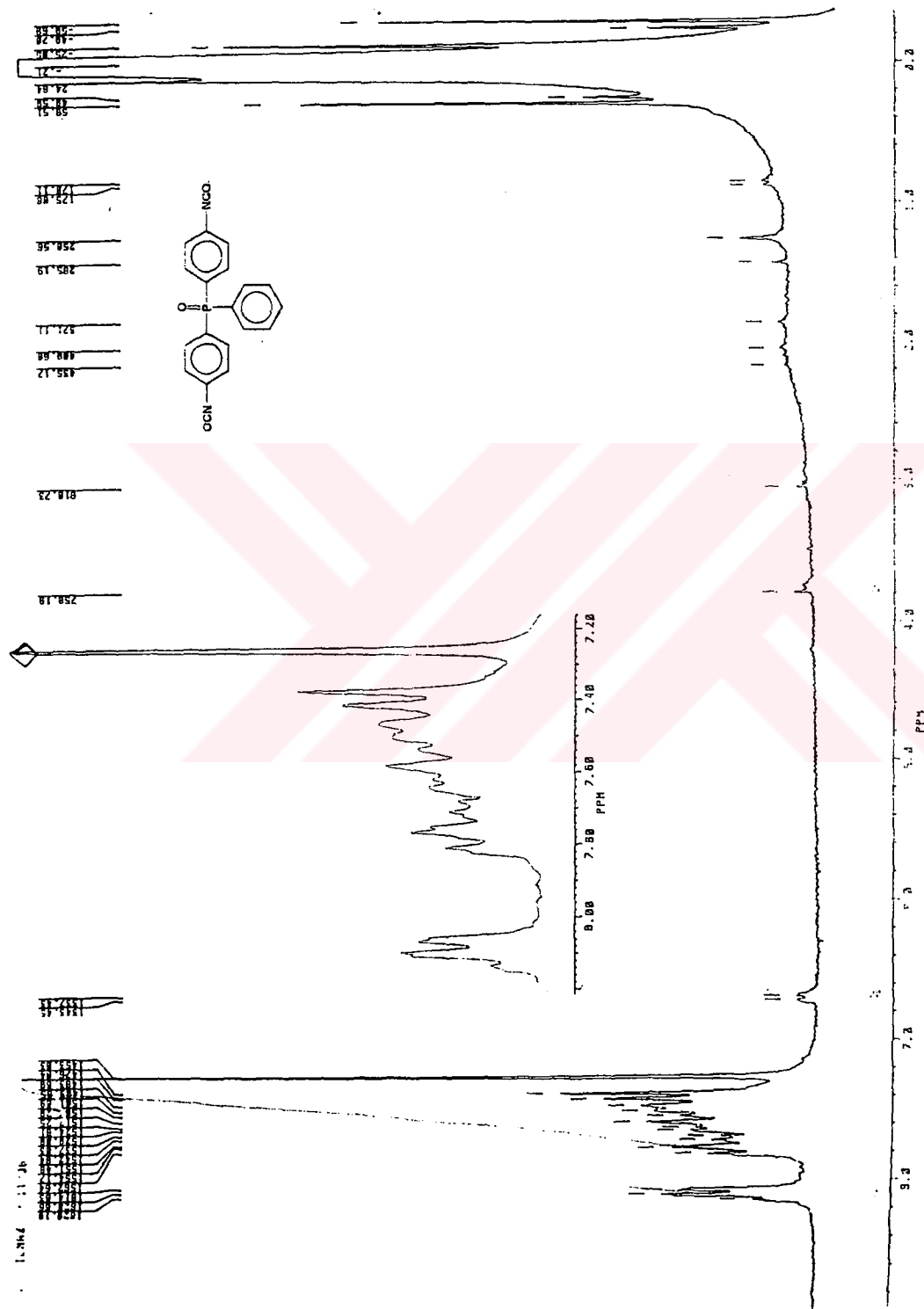
Şema 4.1. BIPPPO Sentez Yöntemi

Elde edilen tüm bulgular, BIPPPO'nun yüksek saflık ve verimde elde edildiğini kanıtlamaktadır.

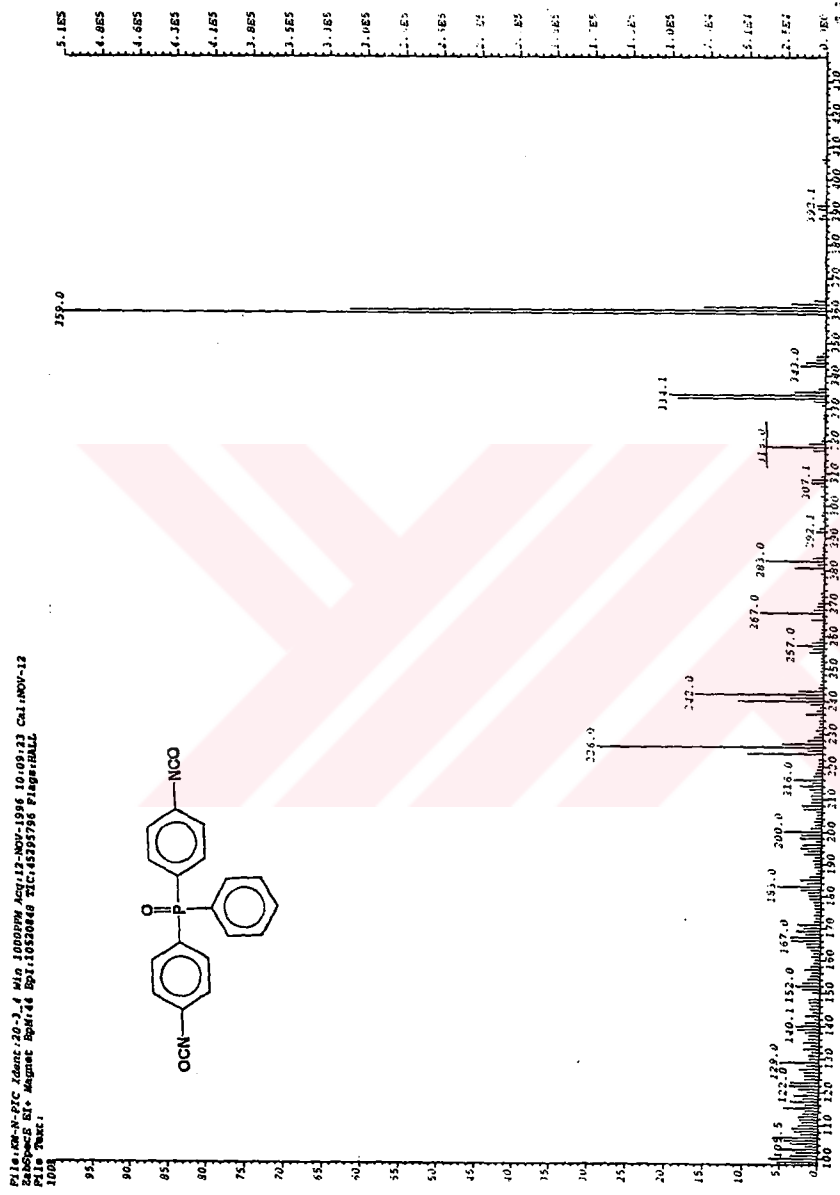


Şekil 4.1 : BIPPPPO FTIR Spektrumu

TC YÜKSEKÖĞRETİM
BİLİM VE TEKNOLOJİ
BİLİMİ



Şekil 4.2 : BIPPO ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.3 : BIPPO Kütle (MS) Spektrumu

4.1.2. 5 -Tersiyer bütül-1,3 bis(4-hidroksibenzoil)benzen (TBHBB)

Karakterizasyonu

TBHBB üç aşamada sentezlenmiştir. Bu sentez ile ilgili aşamalar Şema 4.2'de verilmiştir. Butil grupları içeren dihalajenür TBFBB, Şema 4.2'de gösterildiği gibi iki aşamada sentezlenmiştir.

Bu amaçla Bölüm 3.2.3'de anlatılan yöntemle göre ilk aşamada 5-terciyer bütül izohtalik asit'in (TBIFA) tiyonil klorür (SOCl_2) ile reaksiyonundan 5-terciyer bütül izohtalik asitklorür hazırlanmıştır. Bu tür asit klorür sentezlerinde verimin yüksek olması, asit klorürün ortam neminden kolaylıkla etkilenecek tekrar dikarboksilik asidine dönüşmesi nedeni ile, sentezlenen ürünün karakterizasyonu ile ilgili olarak bir girişimde bulunulmamıştır. Ayrıca, ikinci aşamada Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu ile TBFBB'in yüksek verim ve saflıkta elde edilmiş olması, sentezlenen söz konusu asit klorürün reaksiyon denkleminde gösterilen yapıda ve yüksek saflıkta olduğunu kanıtlamaktadır.

Bölüm 3.2.4'de anlatılan yöntemle göre, TBHBB sentezinin ikinci aşamasında, elde edilen diasit klorürün, florobenzen ile AlCl_3 katalizörü varlığında Friedel Crafts açılasyon reaksiyonundan, terciyer bütül grubu içeren dihalajenür bileşiği TBFBB sentezlenmiştir. TBFBB'in sentezlendiği FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve Kütle spektroskopisi teknikleri uygulanarak kanıtlanmıştır.

TBFBB'nın yapı aydınlatılması

TBFBB'in Şekil 4.4'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik $3070\text{-}3047\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme, 2964 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1668 cm^{-1} C=O gerilme, 1251 cm^{-1} C_{Ar}-F, 1620 cm^{-1} C=C gerilme bandları görülmektedir.

TBFBB'in Şekil 4.5'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	1.40 (9H, s, t-bütül)
	7.18 (4H,t, orto F)
	7.87 (4H,t , meta F)
	7.86 (1H,s ,iç halka para t-bütül)
	8.04 (2H,s ,iç halka orto t-bütül)

TBFBB'e ait alifatik terciyer grubuna ait protonlar 1.40 ppm'de görülmektedir. Bu grubun bağlı olduğu aromatik halkadaki para ve orto konumlarındaki protonlar,

karbonil grubunun elektron çekici etkisiyle düşük alanda singlet olarak sırasıyla 7.86 ve 8.04 ppm'de görülmektedir. Flor grubunun bağlı olduğu aromatik halkalardaki, karbonil grubuna orto konumundaki protonlar 7.87 ppm'de ve flor grubuna orto konumunda olan protonlar ise 7.18 ppm'de dublet olarak izlenmektedir.

TBFBB'nin yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri ise aşağıda verilmiştir.

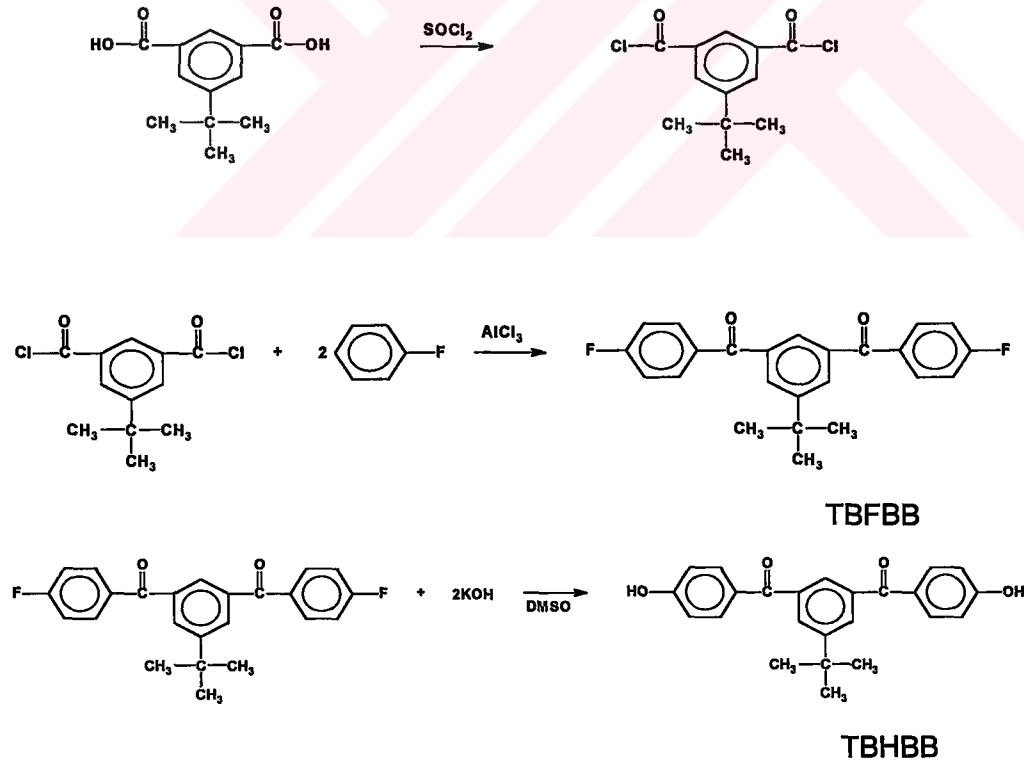
HR-MS: m/z 378.4157, $C_{24}H_{20}O_2F_2$ için teorik 378.4160

EI-MS: m/z 378 (M^+ , 100 %), 364.2, 335.0, 321.0, 283.1, 240.1, 123.1, 95.1, 75.0

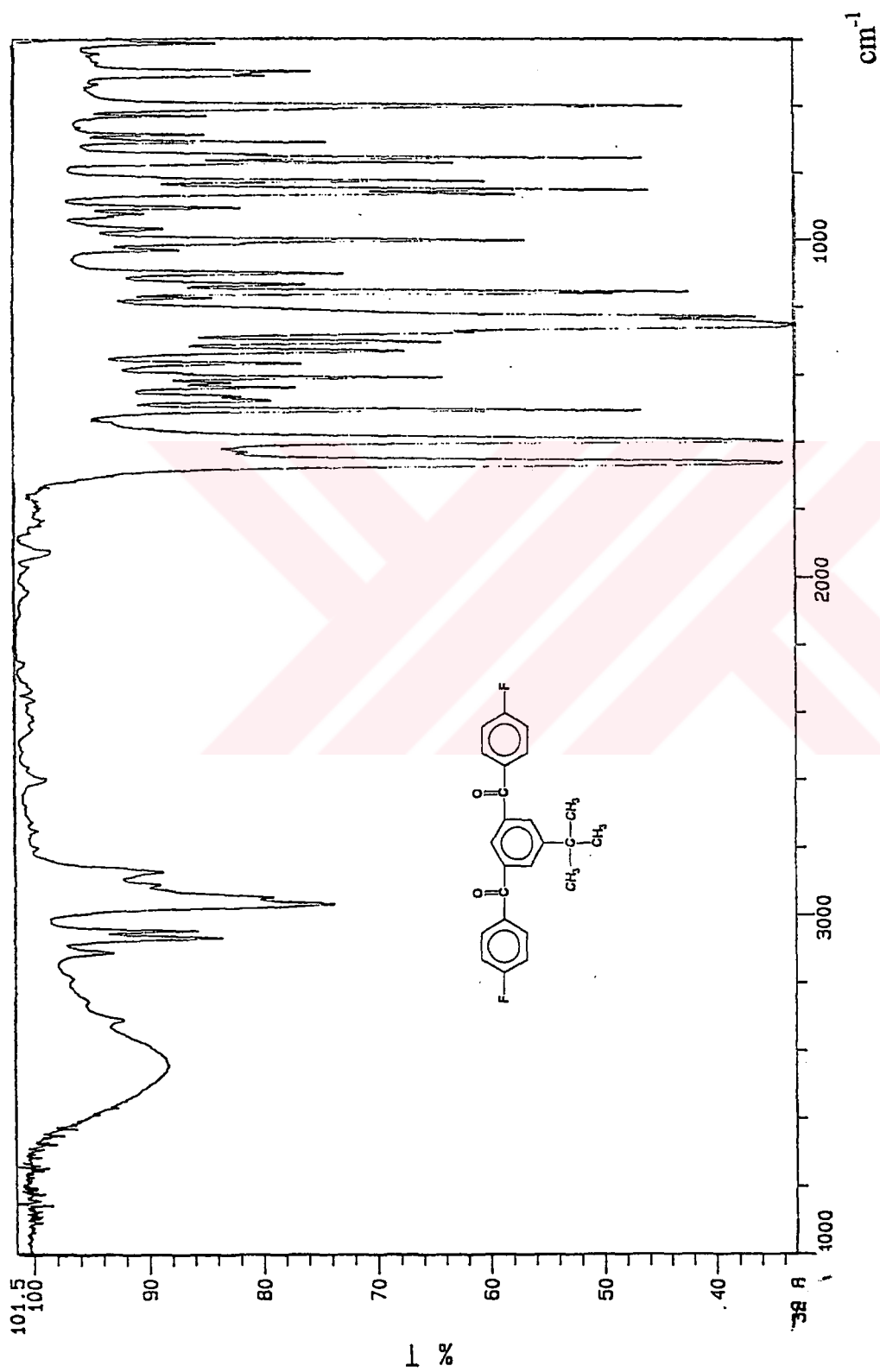
Elementel Analiz sonuçları da aşağıda belirtildiği şekilde elde edilmiştir:

	<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	: 76.17	5.32
Deneysel	: 76.10	5.30

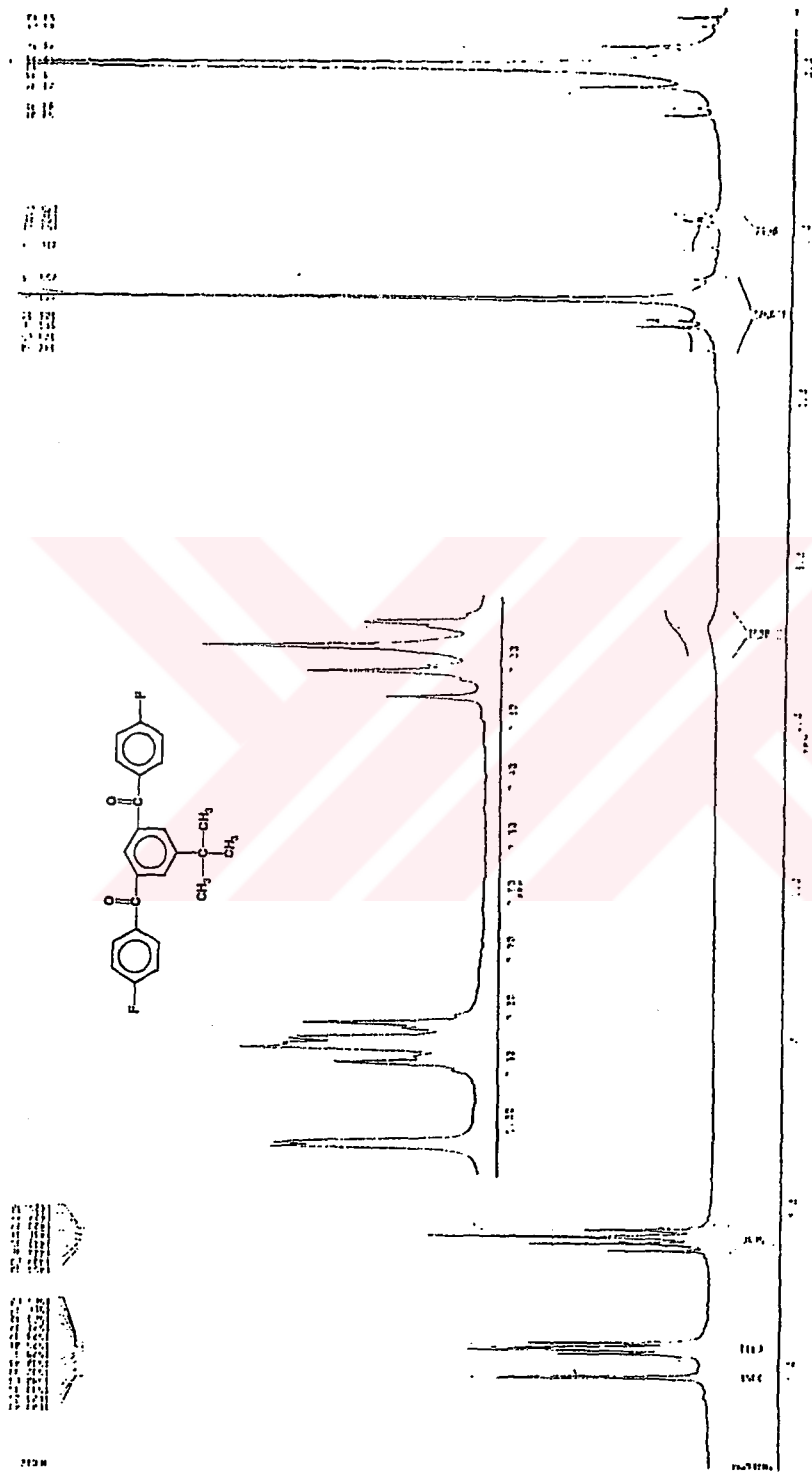
Görüldüğü gibi kullanılan tekniklerden elde edilen bulgular açık formülü Şema 4.2'de verilen TBFBB'nin yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şema 4.2. TBFBB Sentez Yöntemi

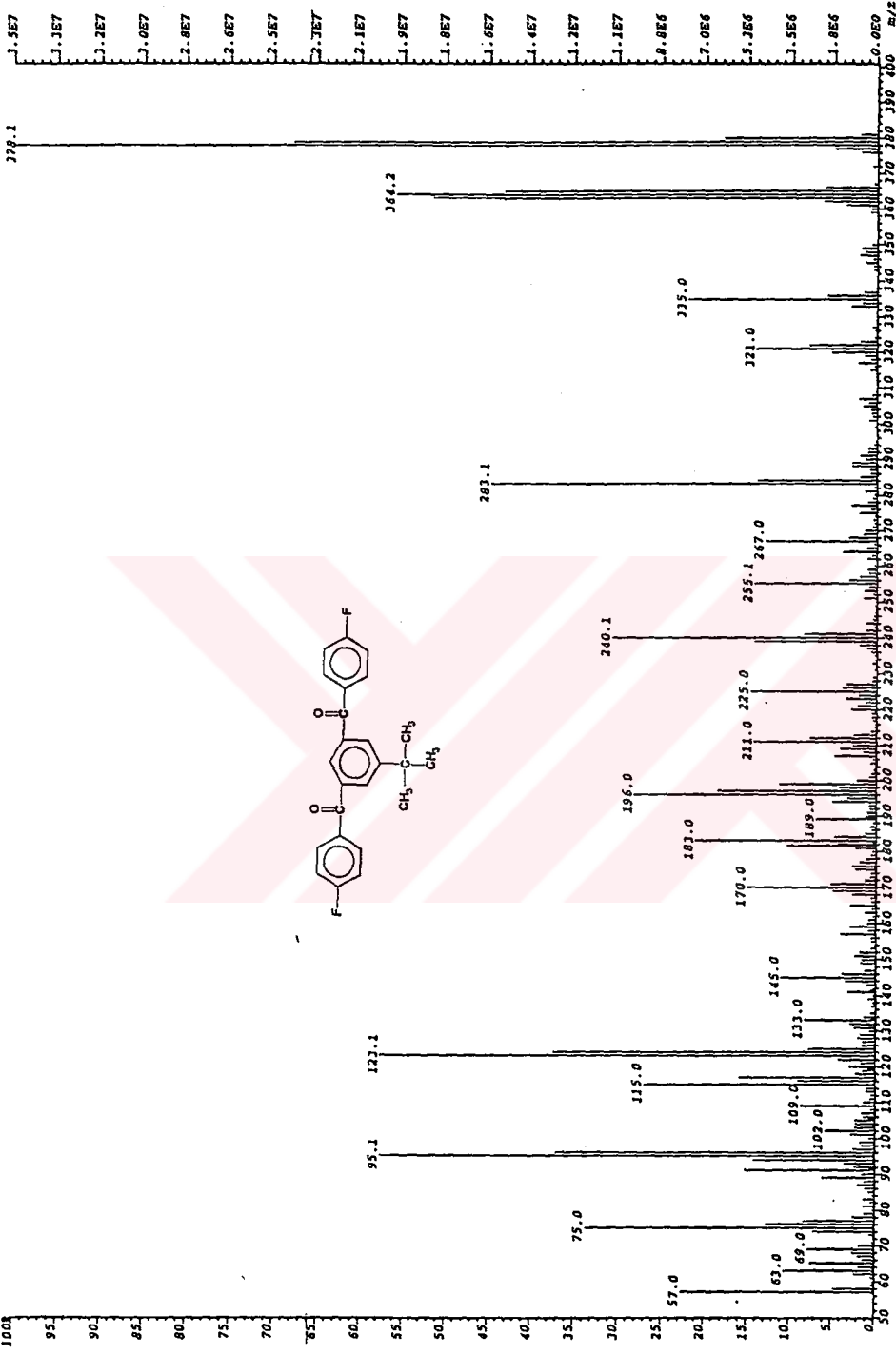


Şekil 4.4 : TBFBFB FTIR Spektrumu



Şekil 4.5 : TBFB $^1\text{H-NMR}$ Spektumu

File: KN-M-TBDF Identi: 22 Acq: 129-MAY-1995 15:58:44 *1.06 CAL: MAY29
 240Spec El: NaOMe: Epi: 3194872 TIC: 602275072 FLAG: HALL
 File Name: TUBITAK-MAY (EAL)



Şekil 4.6 : TBFBFB Kütile (MS) Spektumu

Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.2'de gösterilen, TBHBB sentezinin son aşamasında Bölüm 3.2.5'de anlatılan yöntem izlenmiştir. Hazırlanan TBFBB'nin DMSO ortamında KOH'le reaksiyonu ile florür grupları hidroksil grupları ile yer değiştirerek (substitution) yeni bir bisfenol olan ve tersiyer butil içeren TBHBB elde edilmiştir. Sentezlenen ürün FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektrometrik ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

TBHBB'nin yapı aydınlatılması

TBHBB'in Şekil 4.7'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde; 3462 cm^{-1} OH gerilme, 2963 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1630 cm^{-1} C=O gerilme, 1260 cm^{-1} C_{Ar}-F gerilme, 1340 cm^{-1} OH bükülme bandları izlenmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.8 'de verilen TBHBB'nin karakteristik bandları aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	1.36 (9H, s, t-bütil)
	6.90 (4H,d, orto OH)
	7.65 (2H, s, orto t-butyl)
	7.92 (1H,s , iç halka)
	7.71 (4H,d , meta OH)
	10.50 (1H,s ,hidroksil)

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, TBFBB'e ait alifatik tersiyer butil grubuna ait protonlar 1.36 ppm'de, tersiyerbutil grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki para ve orto konumlarındaki protonlar, karbonil grubunun elektron çekici etkisiyle düşük alanda singlet olarak sırasıyla 7.65 ve 7.92 ppm'de görülmektedir. Hidroksilin bağlı olduğu aromatik halkalardaki karbonil grubuna orto konumundaki protonlar 7.71 ppm'de ve hidroksil grubuna orto konumundaki protonlar ise 6.90 ppm'de dublet olarak izlenmektedir.

TBHBB'nin yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen spektrumu da Şekil 4.9'de verilmiştir ve elde edilen karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 374.4351, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ için teorik 374.4354

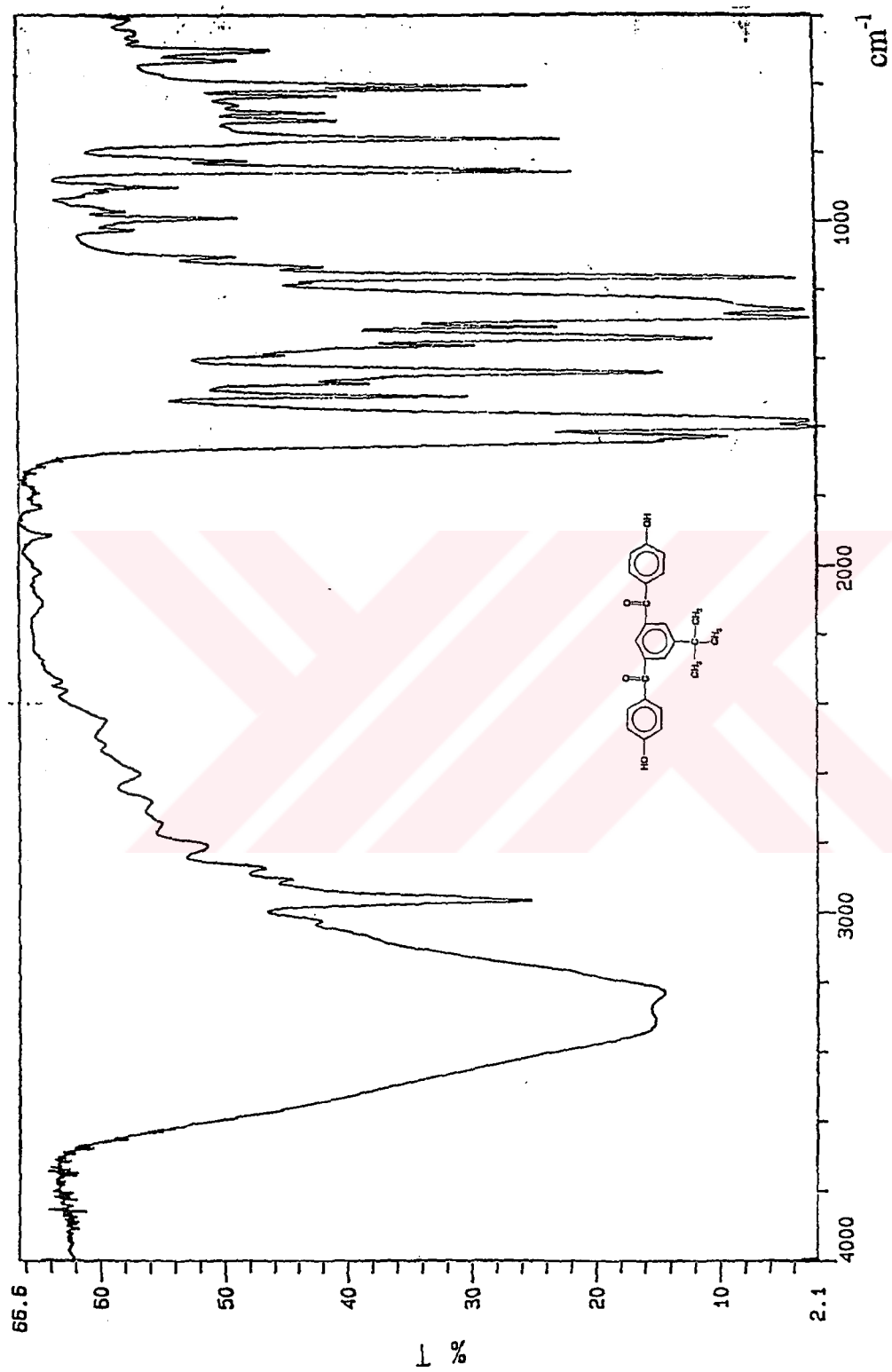
EI-MS: m/z 374.2 (M^+ , 100 %), 359.1, 345.1, 317.1, 281.1, 121.0, 93.0, 65.0

Elementel Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir:

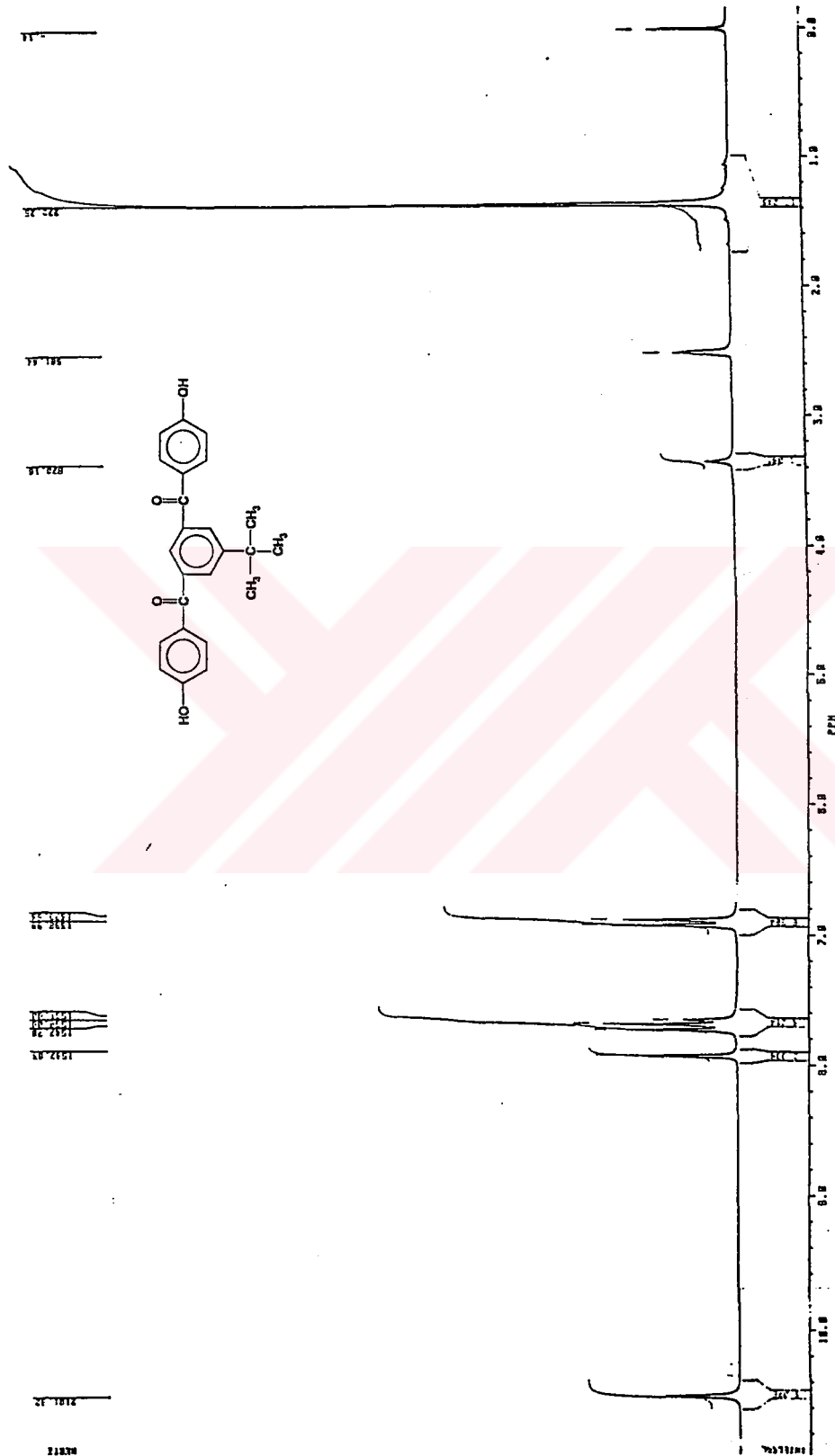
		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	76.98	5.92
Deneysel	:	76.95	5.90

Tüm spektroskopik ve elementel analiz bulguları, TBHBB'nin yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



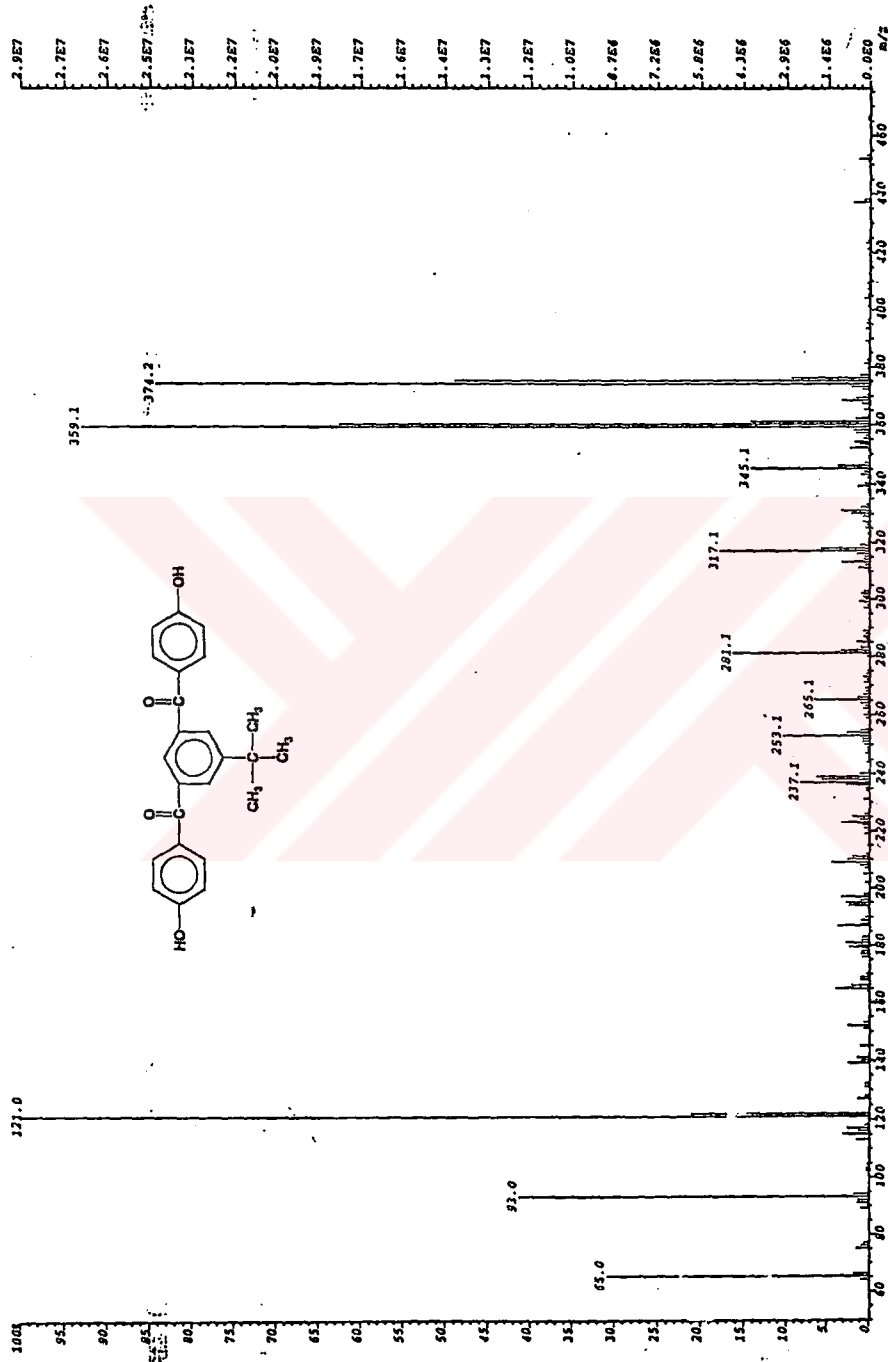


Şekil 4.7 : TBHBB FTIR Spektrumu



Şekil 4.8 : TBHBB ¹H-NMR Spektumu

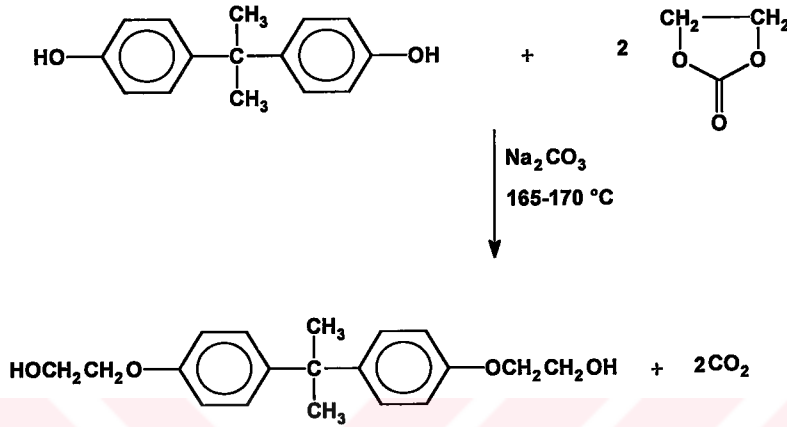
File: EW-4-TBHSIP Ident:118-179-2 6 Min 1000000 Ag1 8-DEC-1995 10:37:23 +7.44 Cal:48
 244Spec Et: Magnet BpW1123 Bp1:238.0036 TIC:24437776 Flag:HALL



Şekil 4.9 : TBHBB Kütü (MS) Spektümü

4.1.3. 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksi)fenil propan (HEPA) Karakterizasyonu

HEPA, Bölüm 3.2.6'da anlatılan yöntemle göre bisfenol A ve etilen karbonattan çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon yürüyüşü Şekil 4.3'de gösterilen HEPA'nın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS (kütle spektrometresi) ve elementel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.



Şema 4.3. HEPA Sentez yöntemi

HEPA'nın yapı aydınlatılması

HEPA'nın Şekil 4.10'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3387 cm⁻¹ OH gerilme, 2972 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme ve 1383 cm⁻¹ OH bükülme, 1020-1130 cm⁻¹ C-O-C simetrik gerilme, 1608 cm⁻¹ C=C gerilme, ve 1458 cm⁻¹ C-H düzlem içi eğilme bandları görülmektedir.

¹H-NMR spektrumu Şekil 4.11'de verilen HEPA'nın karaktersitik bandları aşağıda verilmiştir.

- ¹H-NMR (200 MHz,aseton-d₆) δ (ppm): 1.6 (6H, s, 2CH₃)
6.8 (4H, d, orto-C(CH₃)₂)
7.1 (4H, d, orto-OH)
3.3 (2H, s, OH)
3.8 (2H, m , -CH₂OH)
4.0 (2H, m, OCH₂)

HEPA'ya ait alifatik propan grubuna ait protonlar 1.6 ppm'de izlenmektedir. Tersiyer propan grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki orto ve meta konumlarındaki protonlar, sırasıyla 6.8 ve 7.1 ppm'de dublet olarak görülmektedir. İlki propan

grubuna yakın olan protonları, diğeri ise eter grubuna yakın protonları göstermektedir. Hidroksil grubuna ait proton ise 3.30 ppm'de singlet olarak görülürken, etoksi grubundaki alifatik protonlardan hidroksil grubuna yakın olan 3.8 ppm'de, eter grubuna bağlı olan ise 4.0 ppm'de multipleret olarak izlenmektedir.

HEPA'nın yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

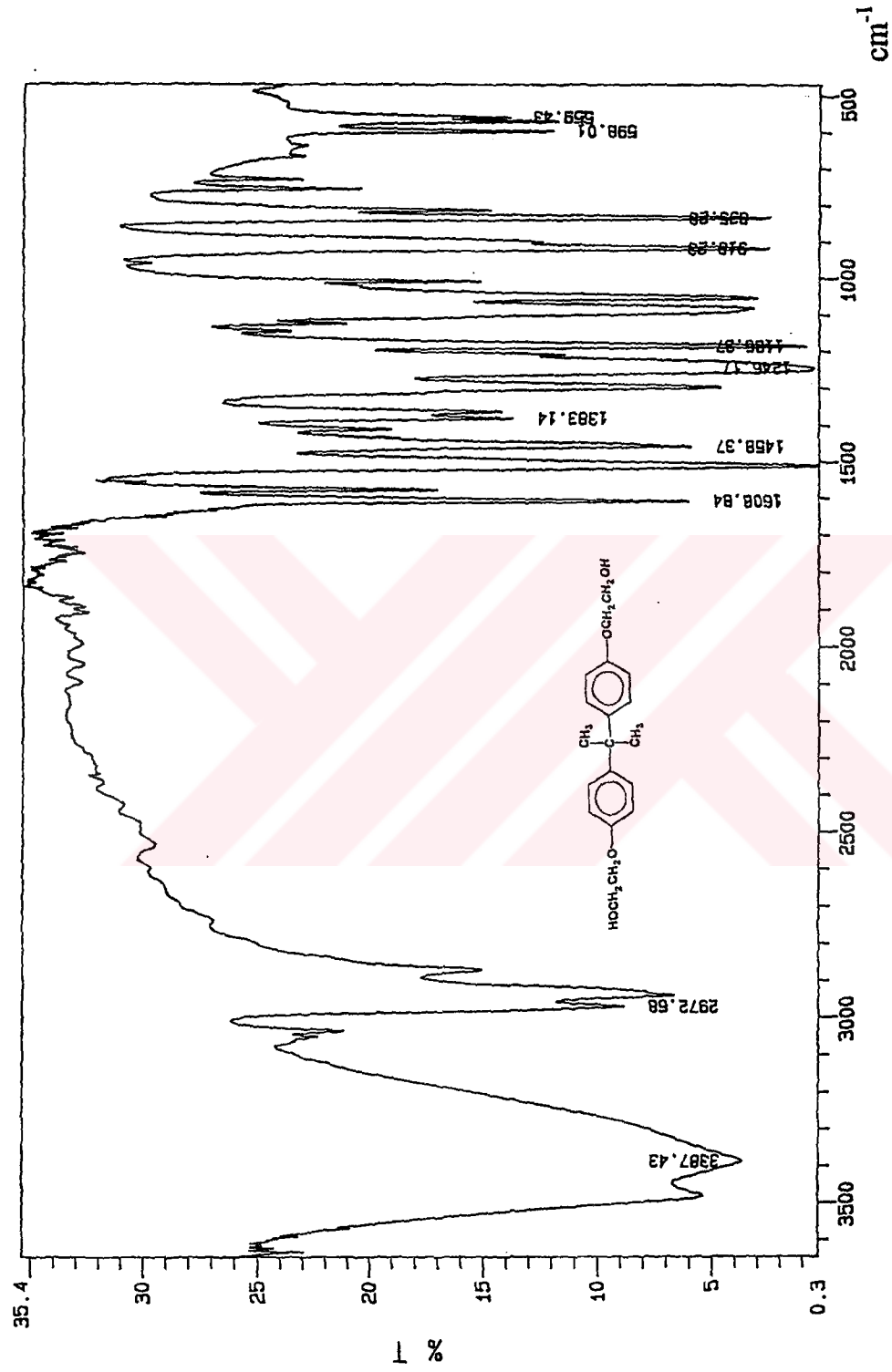
HR-MS: m/z 316, $C_{19}H_{24}O_4$ için teorik 316

EI-MS: m/z 316 (M^+ , 100 %), 301 ($M^+ - CH_3$), 257 ($M^+ - CH_3CH_2CH_2OH$), 213 ($M^+ - CH_3 2(CH_2CH_2OH)$), 197 ($M^+ - CH_3 2(CH_2CH_2OH)O$), 91 ($C_7H_7^+$), 77($C_6H_5^+$)

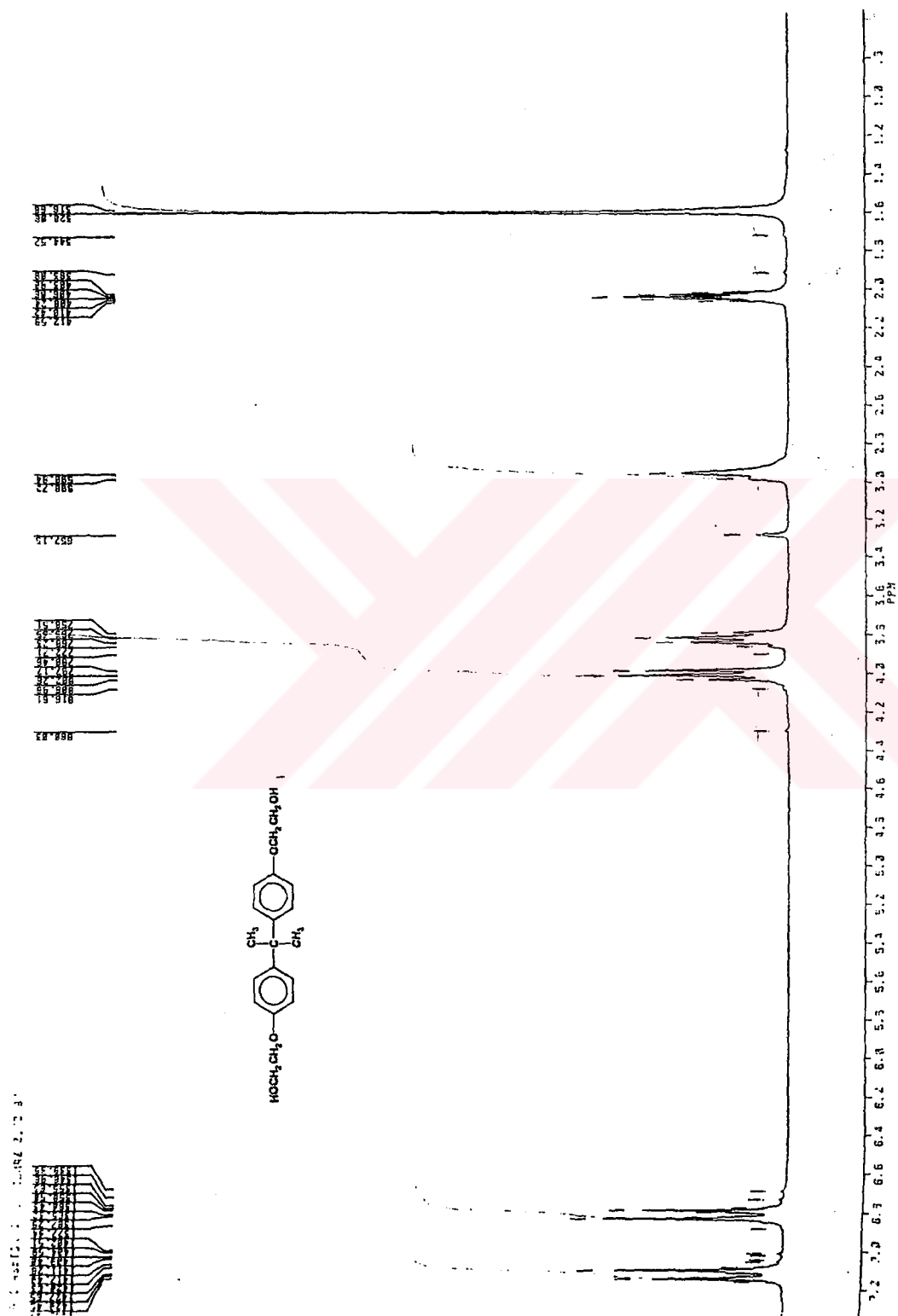
Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	72.15	7.59
Deneysel	:	72.10	7.60

Görüldüğü gibi söz konusu karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen bulgular açık formülü Şema 4.3'de verilen HEPA'nın yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

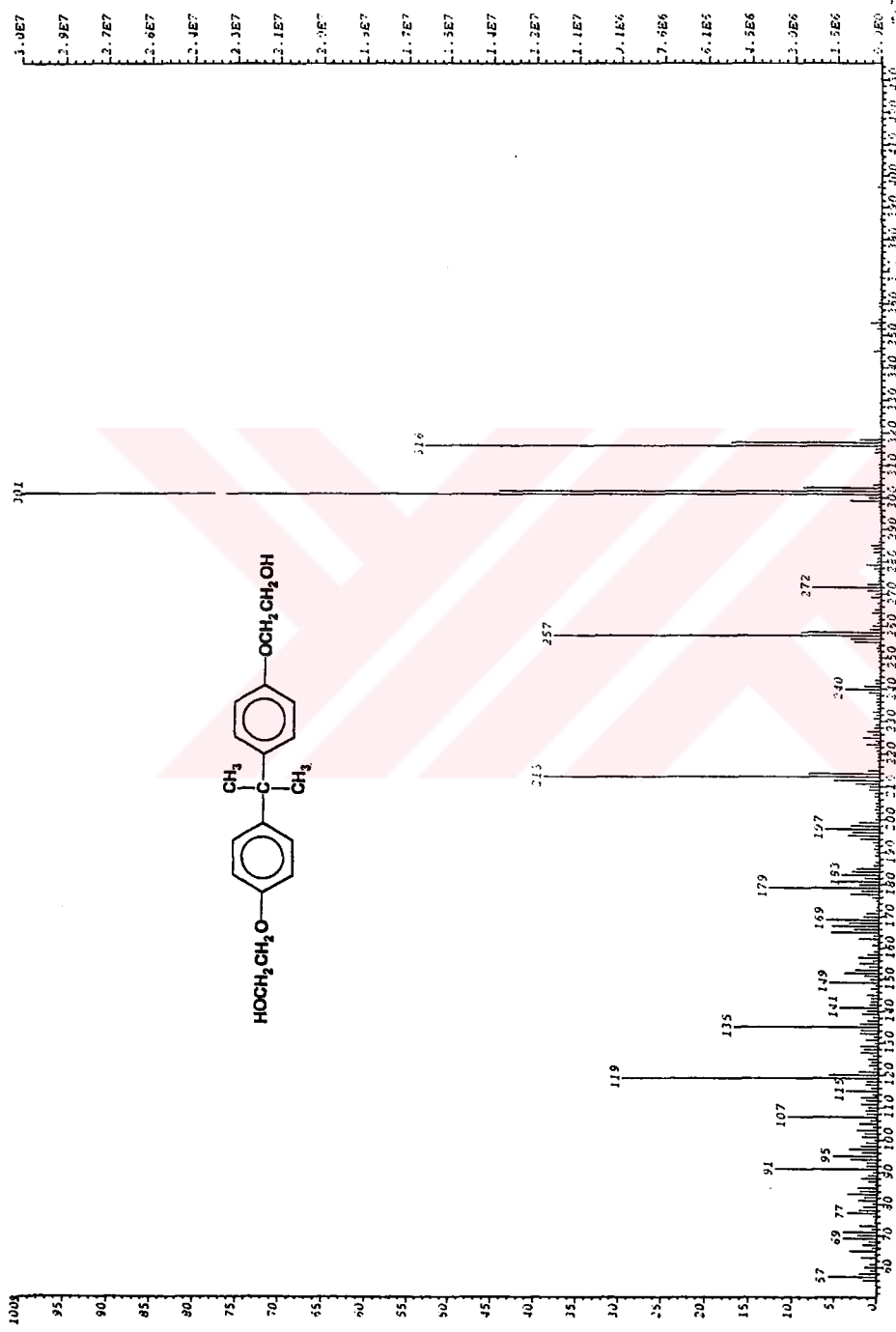


Şekil 4.10 : HEPA FTIR Spektrumu



Şekil 4.11 : HEPA ¹H-NMR Spektumu

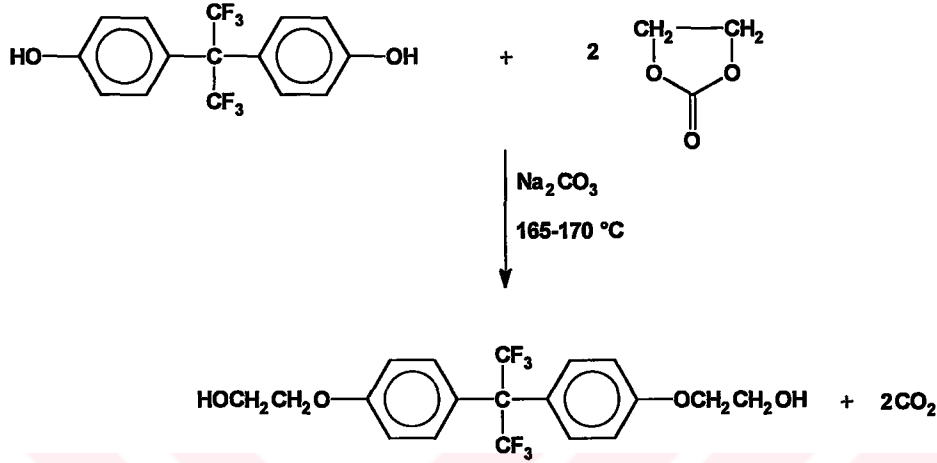
File: F-HEPA_1denr_18_19-4_5 Min. 1000000V Acq: 17-FEB-1997 14:02:50 -0.51 Cal: F-17-1
 24000000 E1, Magnet BpM: 301 BpI: 30265824 TIC: 247932066 Flag: HALL



Şekil 4.12 : HEPA Kütile (MS) Spektumu

4.1.4. 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksi)fenil 6Fpropan (HEPFA) Karakterizasyonu

HEPFA, Bölüm 3.2.6'da anlatılan yöntemle göre hekzaflor bisfenol A ve etilen karbonattan çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon yürüyüşü aşağıda gösterilen HEPFA'nın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.



Şema 4.4. HEPFA Sentez Yöntemi

HEPFA'nın yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.13'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, 3380 cm^{-1} 'de OH gerilme, 2960 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme, 1380 cm^{-1} 'de OH bükülme, $1200-1350\text{ cm}^{-1}$ 'de C-F bükülme, 1450 cm^{-1} 'de ise CH_2 için düzlem içi eğilme karakteristik bandlarının varlığı saptanmıştır.

HEPFA'nın Şekil 4.14'deki, ¹H-NMR spektrumu değerlendirildiğinde ürüne ait aşağıdaki karakteristik sinyaller saptanmıştır.

- ¹H-NMR (200 MHz,aseton- d_6) δ (ppm): 3.4 (2H, s, OH)
3.9-4.1 (4H, m , $-\text{CH}_2\text{OH}$)
4.3 (4H, m, OCH_2)
7.1 (4H, d, meta- $\text{C}(\text{CF}_3)_2$)
7.3 (4H, d, orto- $\text{C}(\text{CF}_3)_2$)

6F propan grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki orto ve meta konumlarındaki protonlar, sırasıyla 7.1 ve 7.3 ppm'de dublet olarak görülmektedir. İlki 6Fpropan grubuna yakın olan protonları, diğeri ise eter grubuna yakın protonları göstermektedir. Bu protonlar flor grubunun elektron çekici etkisiyle daha düşük alanda izlenmektedir. 4-konumundaki etoksietanol grubundaki hidroksil protonu 3.4

ppm'de singlet olarak görülürken, bu gruptaki alifatik protonlardan hidroksil grubuna yakın olan 3.9-4.1 ppm'de, eter grubuna bağlı olan ise 4.3 ppm'de multipler olarak izlenmektedir.

Yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen HEPFA'ya ait kütle spektrumu Şekil 4.15'de verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

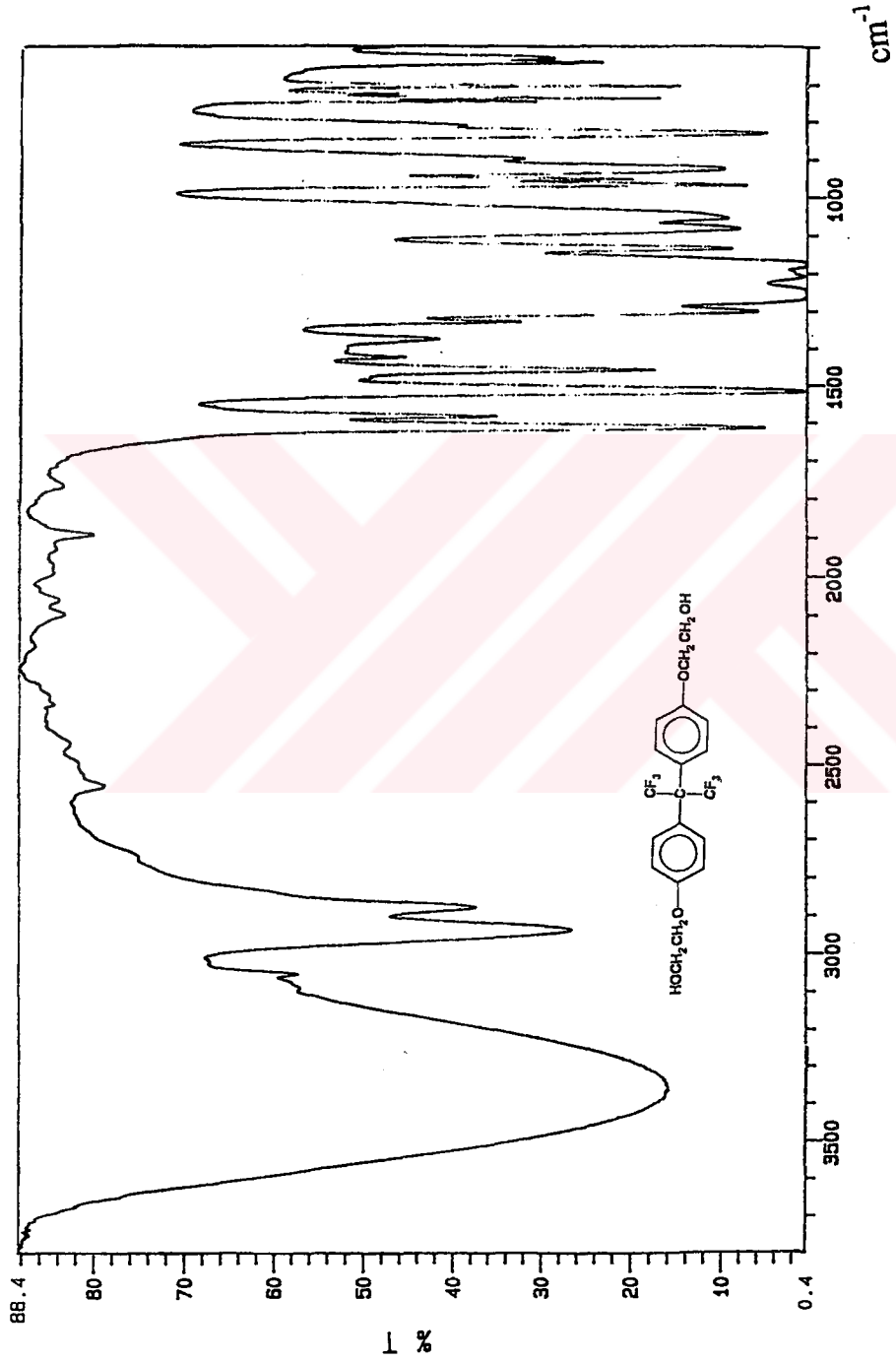
HR-MS: m/z 424, $C_{19}H_{18}O_4F_6$ için teorik 424

EI-MS: m/z 424 (M^+ , 100 %), 405 (M^+-F), 379 ($M^+-CH_2CH_2OH$), 355(M^+-CF_3), 267 ($M^+-(CF_3)(CH_2CH_2OH)_2$), 311 ($M^+-CF_3CH_2CH_2OH$), 65($C_5H_5^+$).

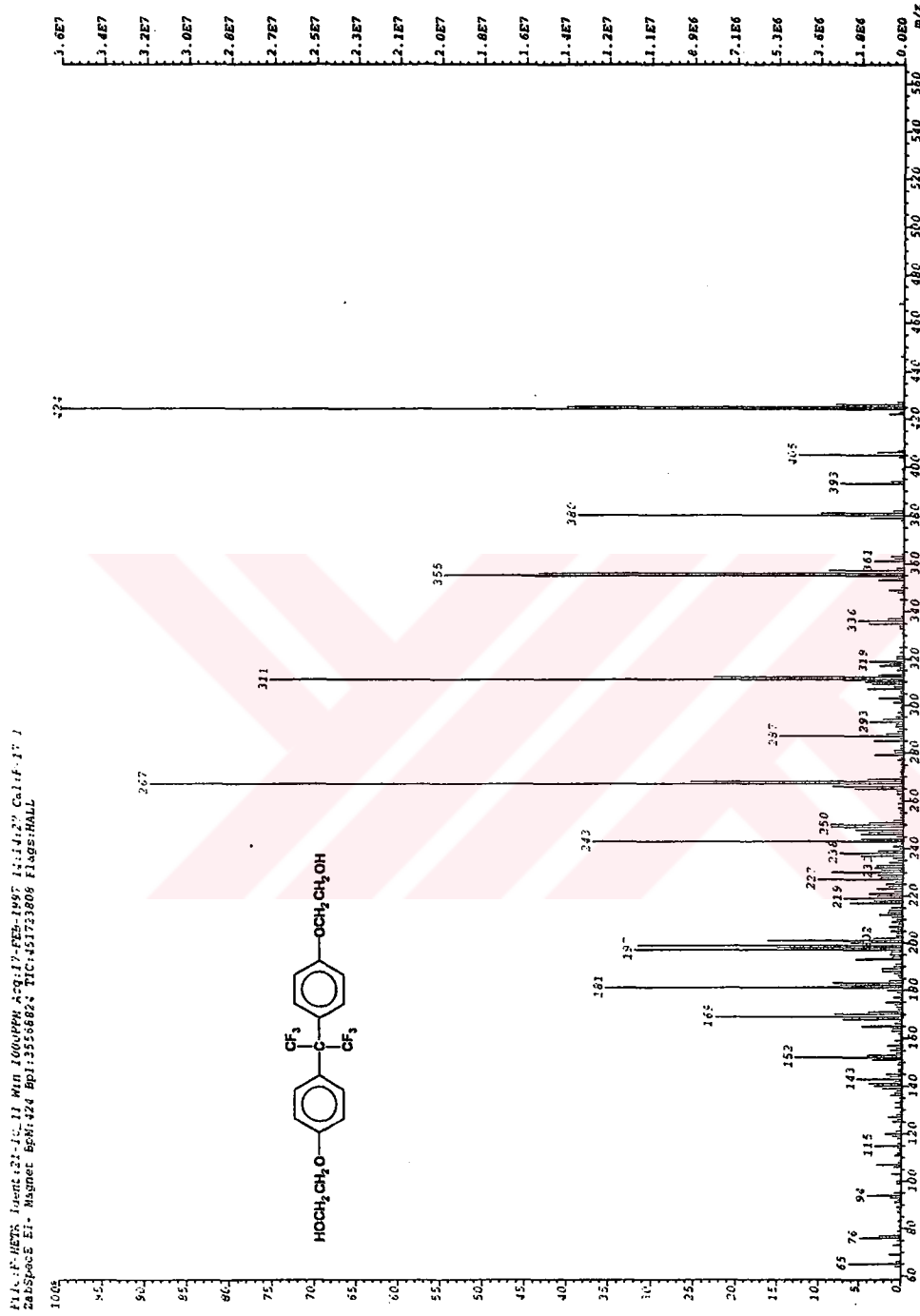
Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	53.77	4.24
Deneysel	:	53.78	4.23

Gerçekleştirilen spektroskopik bulgular ve elementel analiz değerleri sentezlenen ancak kristallendirilerek saflaştırma işlemi uygulanmayan HEPFA'nın yapısını doğrulamaktadır.



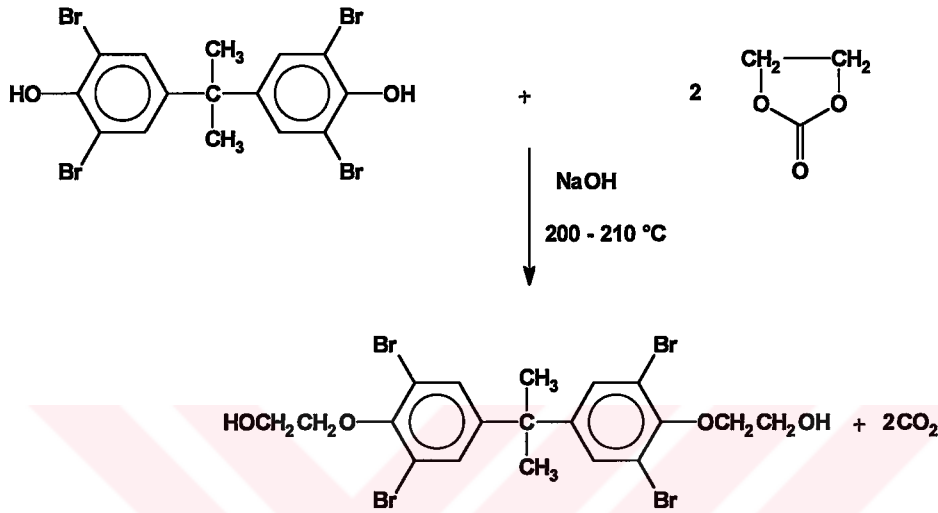
Şekil 4.13 : HEPFA FTIR Spektrumu



4.1.5. 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksi,3,5 dibromo)fenil propan (TBHEPA)

Karakterizasyonu

TBHEPA, Bölüm 3.2.7’de anlatılan yöntemle göre tetrabromo bisfenol A ve etilen karbonattan çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon yürüyüşü aşağıda gösterilen (Şema 4.5) HEPFA’nın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.



Şema 4.5. TBHEPA Sentez Yöntemi

TBHEPA’nın yapı aydınlatılması

TBHEPA’nın Şekil 4.16’da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3387 cm⁻¹ OH gerilme, 2966 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1363 cm⁻¹ OH bükülme, 1020-1130 cm⁻¹ C-O-C gerilme, 1600 cm⁻¹ C=C gerilme 700 cm⁻¹ C-Br gerilme ve 1353 cm⁻¹’de propandan dolayı C-H bükülme bandları görülmektedir.

TBHEPA’nın Şekil 4.17’de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde ürüne ait aşağıdaki karakteristik sinyaller saptanmıştır.

¹H-NMR (200 MHz,aseton-d₆) δ (ppm): 1.59 (6H, s, 2CH₃)
2.8 (2H, s, OH)
3.8 (4H, m ,-CH₂OH)
3.9 (4H, m, OCH₂)
7.3 (4H, s, Ar-H)

TBHEPA’ya ait alifatik propan grubundaki protonlara ait sinyaller 1.59 ppm’de görülmektedir. Yapıda tek tip aromatik protonlar mevcuttur. Tersiyer propan grubunun bağlı olduğu aromatik halkada orto konumlarındaki bu protonlar 7.3

ppm'de singlet olarak görülmekte ve yapıyı doğrulamaktadır. Hidroksil gruplarına ait protonlar ise 2.8 ppm'de singlet olarak görülürken, etoksi grubuna bağlı alifatik protonlardan hidroksil grubuna yakın olan 3.8 ppm'de, eter grubuna bağlı olan ise 3.9 ppm'de multipleret olarak görülmektedir.

Yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen TBHEPA'ya ait kütle spektrumu ise Şekil 4.18'de verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri de aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 632, C₁₉H₂₀Br₄O₄ için teorik 632

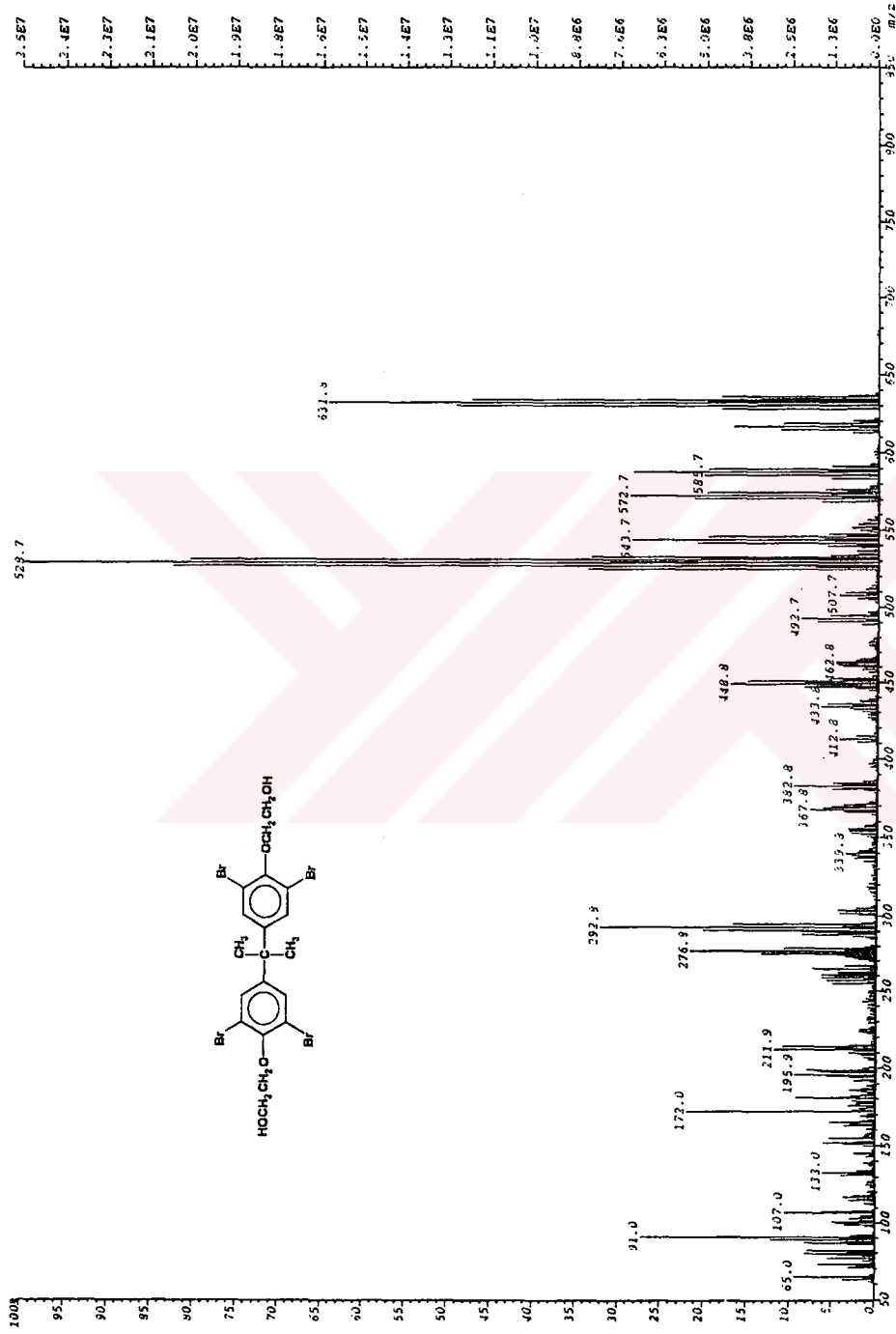
EI-MS: m/z 632 (M⁺, 100 %), 529 (M⁺-Br(CH₃)₂OH), 507 (M⁺-BrCH₂CH₂OH), 448 (M⁺-Br₂(H₃)₂OH), 368 (M⁺-Br₃(H₃)₂OH), 107(C₇H₇⁺), 91 (C₇H₇⁺), 65(C₅H₅⁺)

Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir.

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	36.07	3.16
Deneyisel	:	36.10	3.18

TBHEPA'ya ait gerek FTIR ve ¹H-NMR spektral bulgular, gerekse kütle spektrometre ve elementel analiz değerleri birbirlerini desteklemekte ve ürünün yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

File:M-TBHEPA Idont:24-8-3 Wn 1000000 Acq:21-WN-1997 15:01:29 Çi:M-21
 CalSpec-E El+ Magnet BpM:529 BpI:23206794 TIC:532645536 Flag:SHALL

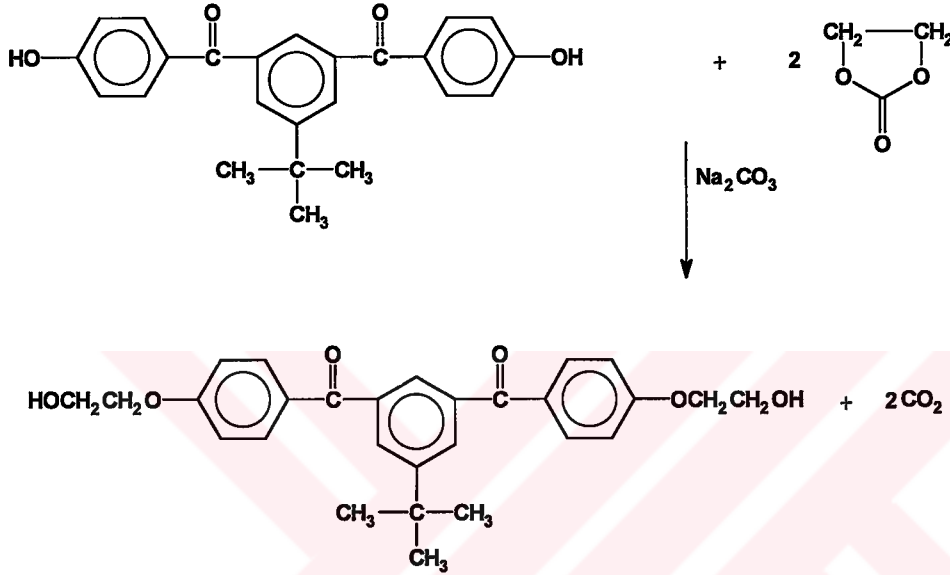


Şekil 4.18 : TBHEPA Kütle (MS) Spektumu

4.1.6. 5-tertiyer butil-1,3-bis(4-β-hidroksietoksi)fenil benzoil benzen (TBHEPB)

Karakterizasyonu

TBHEPB, Bölüm 3.2.6'da anlatılan yöntemle göre TBHBB ve etilen karbonattan çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon yürüyüşü aşağıda gösterilen (Şema 4.6) TBHBBEA'nın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.



Şema 4.6. TBHEPB Sentez Yöntemi

TBHEPB yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.19'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3426 cm^{-1} OH gerilme, 2961 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1367 cm^{-1} OH bükülme ve 1649 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$, 1600 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ gerilme, 1045 cm^{-1} 'de C-O-C bandları görülmektedir.

TBHEPB'nın Şekil 4.20'de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde ürüne ait aşağıdaki karakteristik sinyaller saptanmıştır.

¹H-NMR (200 MHz,aseton- d_6) δ (ppm): 1.4 (9H, s, 3CH₃)
2.9 (2H, s, OH)
3.8 (4H, t, -CH₂OH)
4.1 (4H, t, OCH₂)
7.1 (4H, d, Ar-CO)
7.8 (4H, d, Ar-O)
8.0 (1H, s, CO-Ar-CO)

Tersiyer butil grubunun bağılı olduğu aromatik halkadaki karbonil grubuna göre orto konumlarındaki protonlar 8 ppm'de singlet olarak görülmektedir. ¹H-NMR spektrumunda 1.4 ppm'de görülen singlet sinyal TBHEPB'daki tersiyer butil grubuna ait protonlara aittir. Yapıda diğer etoksi etanolün bağılı olduğu aromatik halkadaki protonlardan karbonil grubuna yakın olan 7.1 ppm'de, etoksi gruba yakın olan ise 7.8 ppm'de dublet olarak görülmektedir. Hidroksil gruplarına ait protonlar, 2.9 ppm'de singlet olarak görülürken, etoksi grubundaki alifatik protonlardan hidroksil grubuna yakın olan 3.8 ppm'de, eter grubuna bağılı olan ise 4.1 ppm'de triplet olarak izlenmektedir.

Yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen TBHEPB'ya ait kütle spektrumu Şekil 4.21'de verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik değerleri de aşağıda verilmiştir.

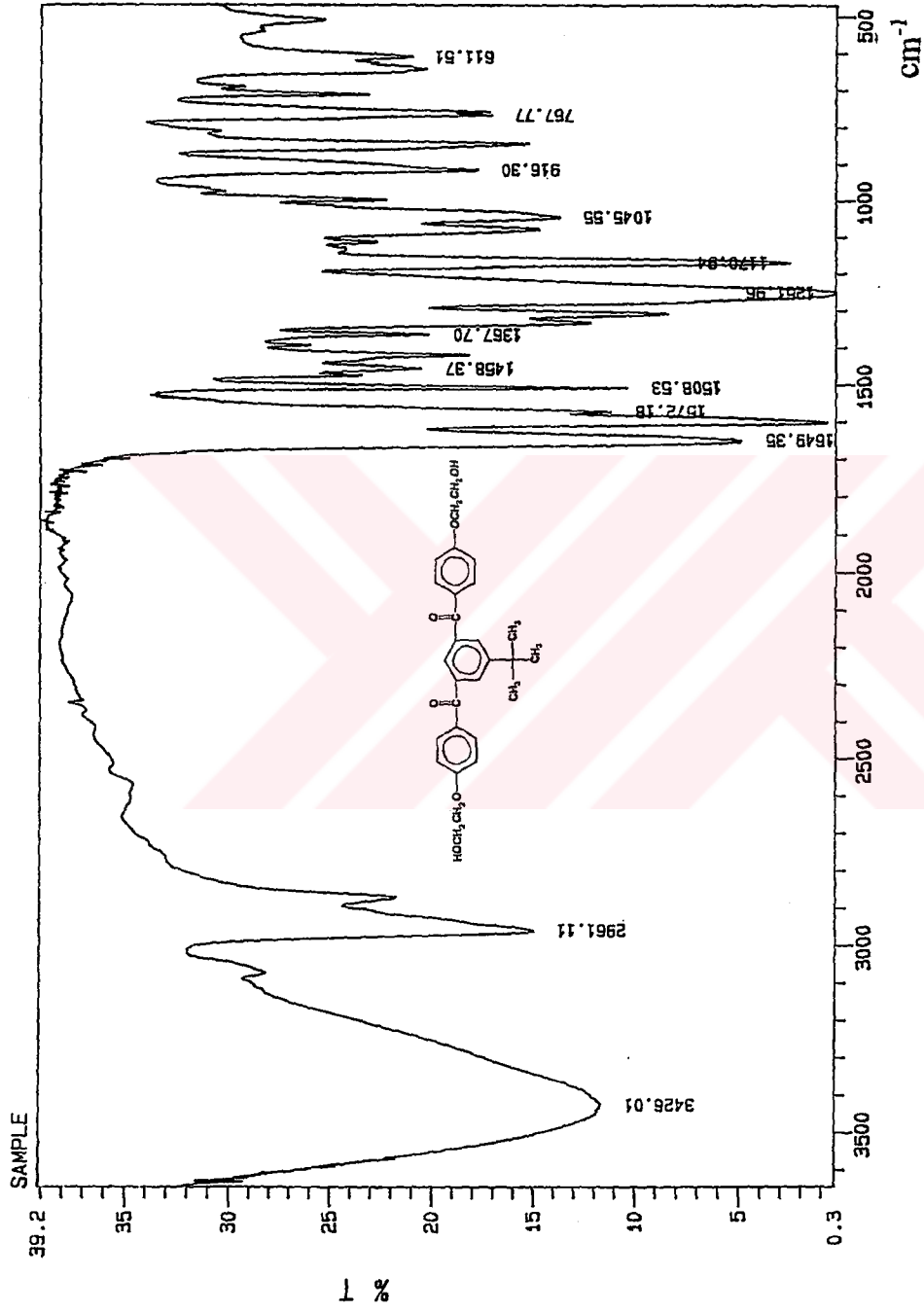
HR-MS: m/z 462, C₂₈H₃₀O₈ için teorik 462

El-MS: m/z 462 (M⁺, 100 %), 447 (M⁺-CH₃), 432 (M⁺-(CH₃)₂), 417 (M⁺-(CH₃)₃), 388 (M⁺-(CH₃)₃CH₂OH), 359 (M⁺-CH₃(CH₂OH)₂), 195 (M⁺-CO-Ar-OCH₂CH₂OH), 91 (C₇H₇⁺), 77, 65 (C₅H₅⁺), 57

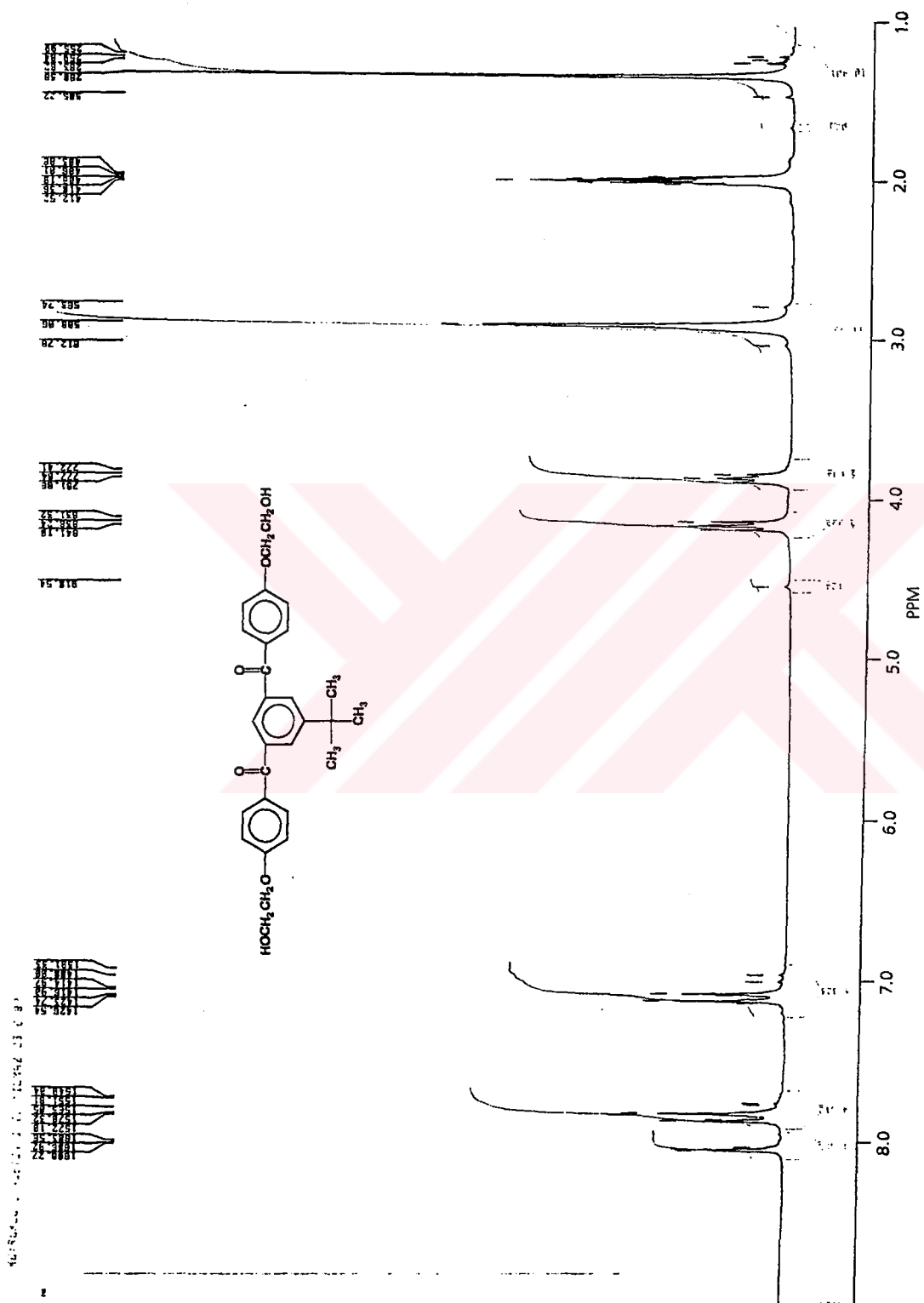
Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir.

	<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik :	49.35	4.33
Deneyisel :	49.50	4.31

Tüm bulgular TBHEPB'in yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.19 : TBHEPB FTIR Spektrumu



Şekil 4.20 : TBHEPB ¹H-NMR Spektumu

4.2. İki Fonksiyonel Gruplu Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Karakterizasyonu

4.2.1. Fosfor İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Karakterizasyonu

4.2.1.1. Bis[4-(2-metakriloiloksi)etil karboksifenil]fenil fosfinoksit (BEPPPO)

Bölüm 3.3.1.1'de detaylı olarak verilen yöntemle göre, Bölüm 3.2.1'de hazırlanışı verilen bis(4-kloroformil fenil)fenil fosfinoksit (BCPPPO) ile hidroksietil metakrilat (HEMA)'nın kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.7'de verilen BEPPPO'nun karakterizasyonunda FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR spektroskopisi, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

BEPPPO'nun yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.22'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde; 1720 cm^{-1} 'de aromatik ve alifatik C=O gerilme, 1640 cm^{-1} C=C gerilme, $1520\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin olmak üzere, $1100\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ C-O-C gerilme, 1620 cm^{-1} 'de C=C gerilme, 1180 cm^{-1} 'de

P-O-Ph gerilme, 1240 cm^{-1} 'de P=O ve 1439 cm^{-1} 'de P-Ph karakteristik bandlarının oluştuğu saptanmıştır.

BEPPPO'nun Şekil 4.23'deki ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde ürüne ait aşağıda verilen karakteristik kimyasal kayma değerlerinin oluştuğu izlenmiştir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	1.95 (6H, s, 2CH_3)
	4.50 (4H, m, $\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{C}$)
	4.64 (4H, m, $\text{CH}_2\text{OCO-Ar}$)
	5.6-6.15 (4H, s, $=\text{CH}_2$)
	7.4-8.15 (13H, m, arom)

BEPPPO'nun Şekil 4.24'de verilen ^{13}C -NMR spektrumunun karakteristik kimyasal kayma değerleri de aşağıda verilmiştir.

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	167.09 ($\text{Ar-C}=\text{O}$)
	165.33 ($\text{Akril-C}=\text{O}$)
	137.93 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{P}$, substitüe olan)
	135.83 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{P}$)
	133.21 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}=\text{O}$)
	132.24 (C-meta)
	131.88 (C-para)

129.77 (C-Ar, süstitüe)
128.98 (C-Ar, süstitüe)
126.20 (-C=)
120.83 (H₂C=)
63.17, 62.22 (C,etilenik)
18.23 (CH₃)

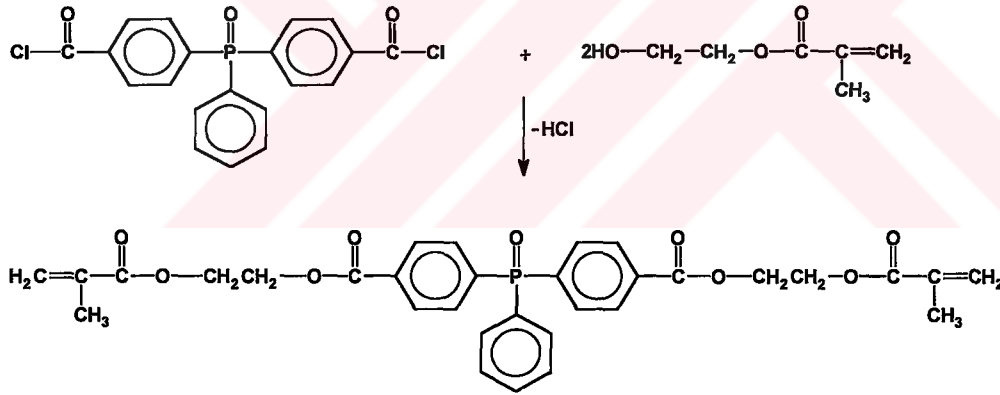
BEPPPO'nun Şekil 4.25'de verilen ³¹P-NMR spektrumuna ait karakteristik kimyasal kayma değeri aşağıdaki gibidir.

³¹P-NMR (200 MHz,CDCl₃) δ (ppm): 28.26

Yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen BEPPPO'a ait kütle spektrumu Şekil 4.26'da verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karaktersitik kütle değeri de aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 590, C₃₂H₃₁O₉P için teorik 590

EI-MS: m/z 590 (M⁺, 100 %), 461(M⁺,OCH₂CH₂OCOCH₂CH₃, 52%), 341(27 %), 113 (79 %, etilmetakrilat grubu), 69 (81 %, metakriloil grubu)

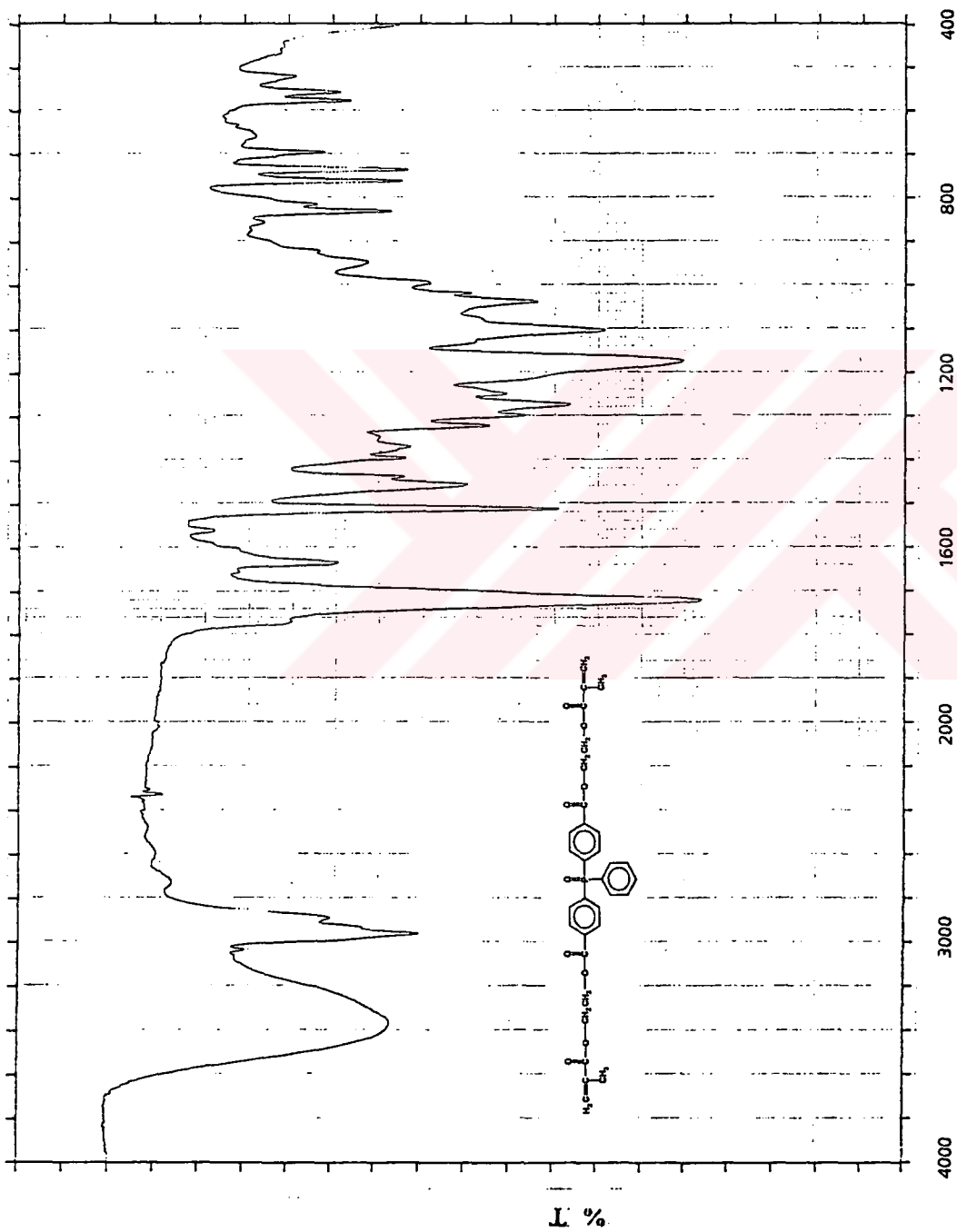


Şema 4.7. BEPPPO Sentez Yöntemi

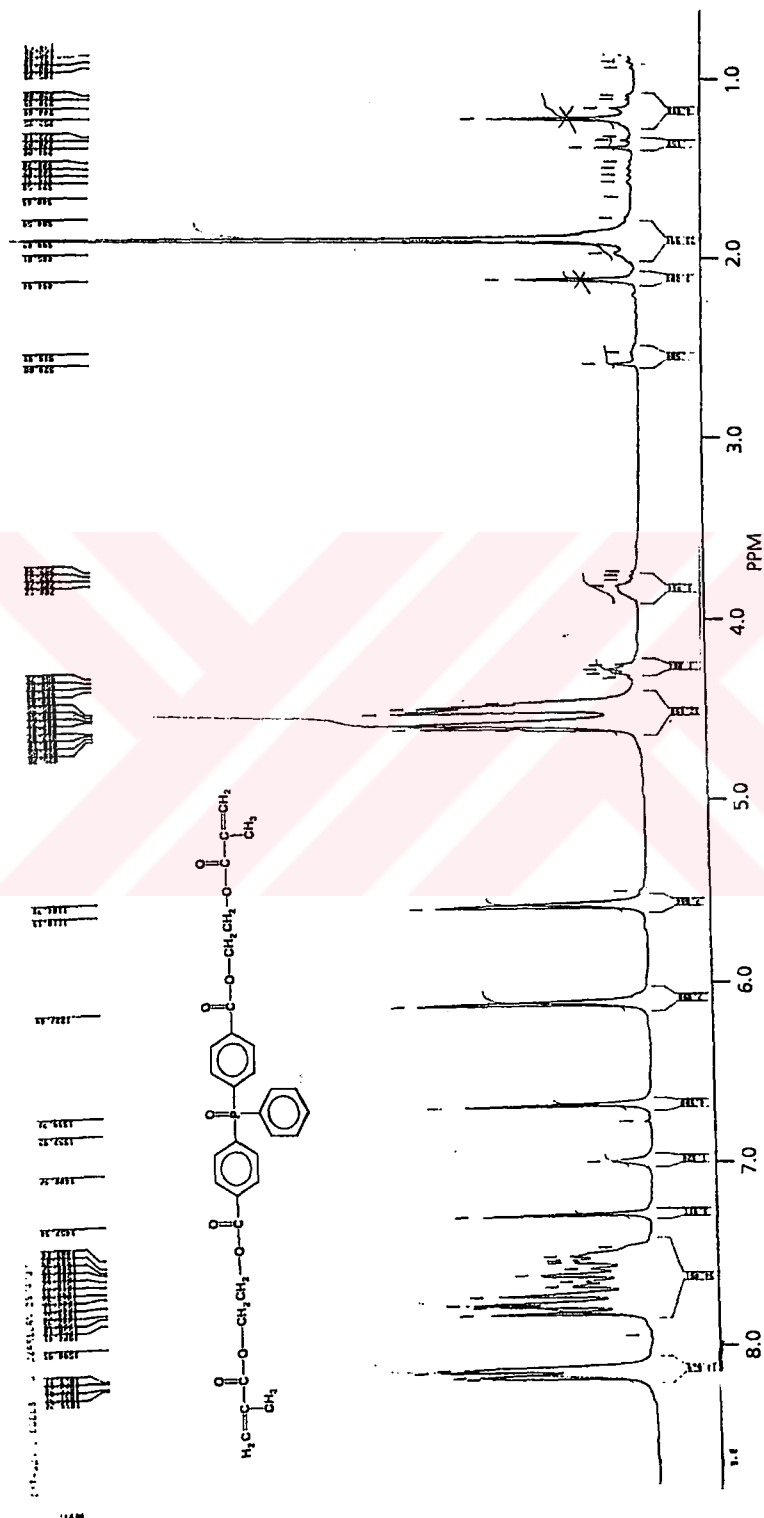
Elementel analiz değeri ise aşağıda verilmiştir

	<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	65.08	5.25
Deneysel	65.00	5.22

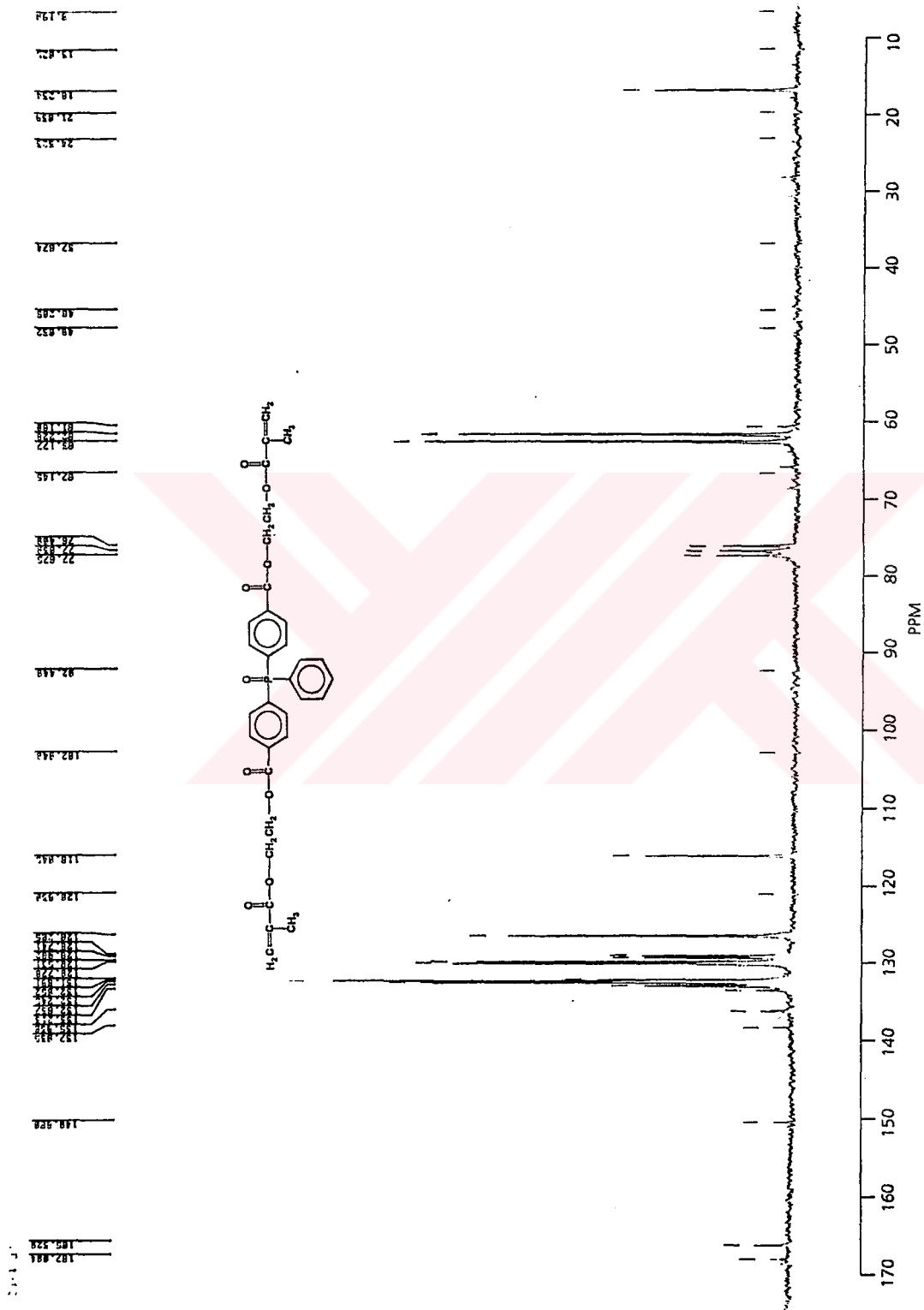
Üç değişik ¹H, ¹³C ve ³¹P-NMR spektroskopisi tekniklerinin yanısıra, diğer analiz bulguları da BEPPPO yapısındaki ürünün yüksek saflıkta sentezlendiğini net bir şekilde kanıtlamaktadır.

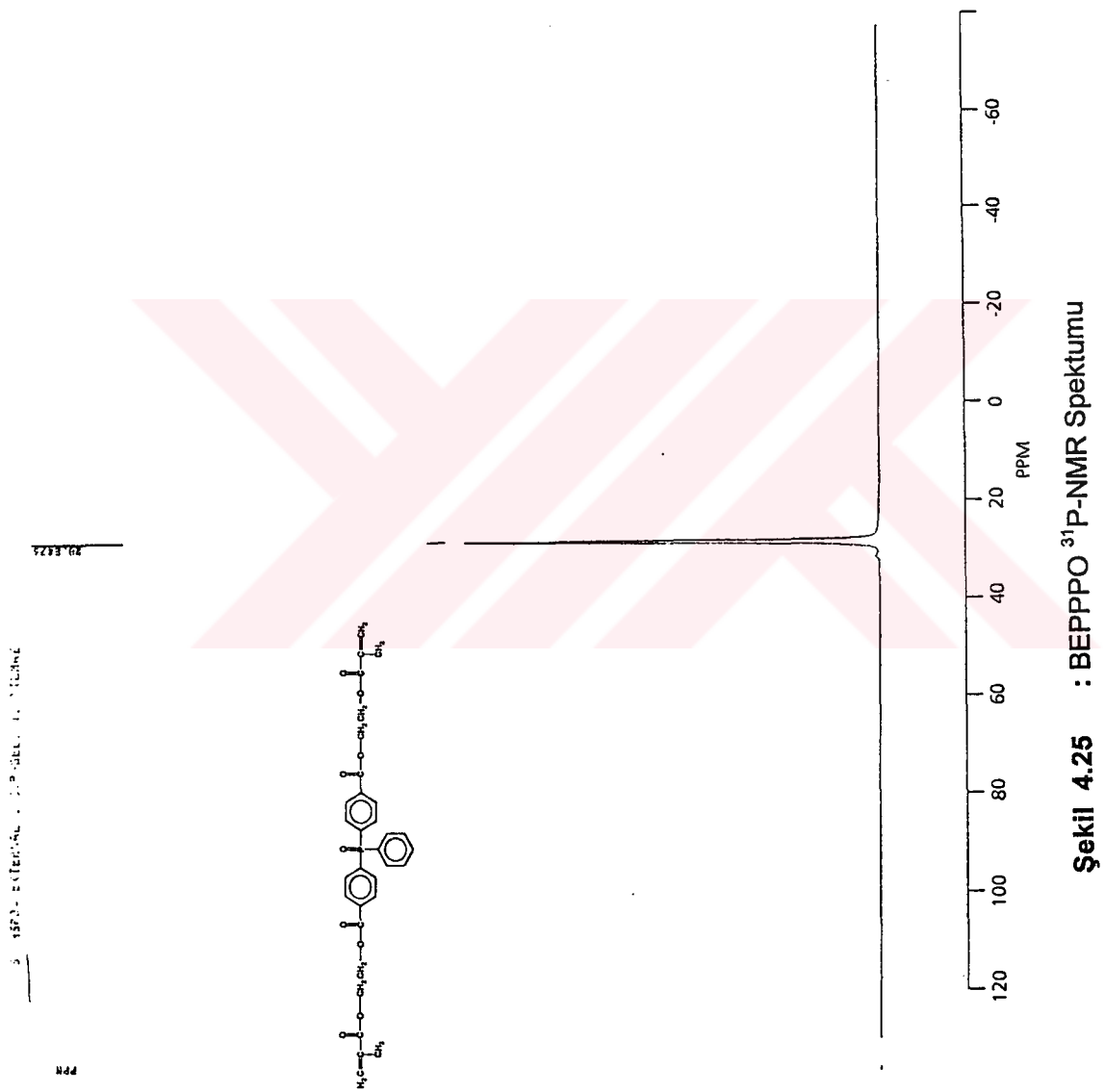


Şekil 4.22 : BEPPPO FTIR Spektrumu



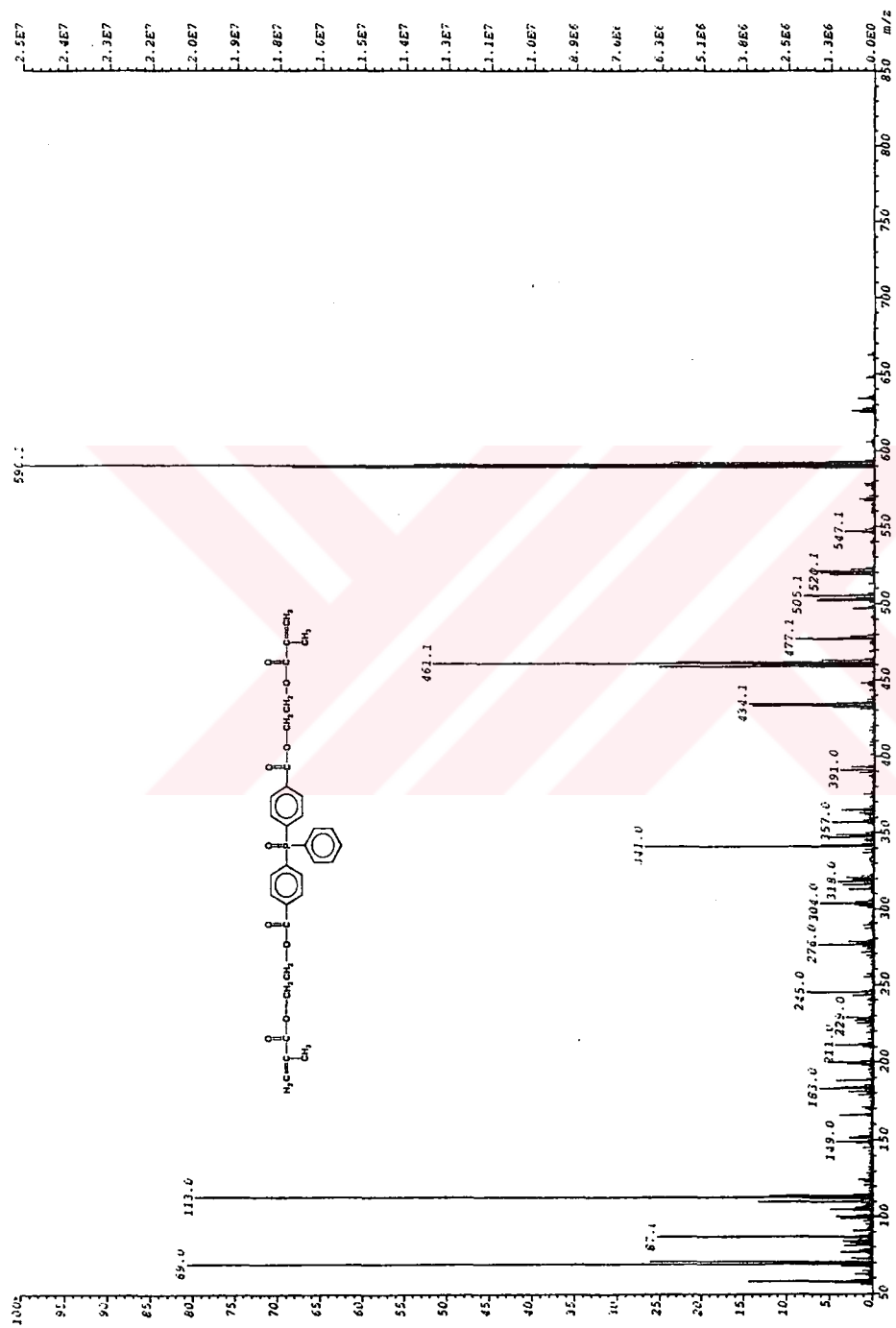
Şekil 4.23 : BEPPPO ^1H -NMR Spektumu





Şekil 4.25 : BEPPPO ^{31}P -NMR Spektumu

File: MCKT-HENK Ident.15-16 k1r 1000EPH Acq:21-MAR-1957 10:47:18 Cal.M-21
ZabSpec.EI- Magnet BpH:590 Bf1:2529686 TIC:308160928 Flags:HAL



Şekil 4.26 : BEPPO Kütü (MS) Spektümü

4.2.1.2. Bis(4-(2-metakriloiloksi)etilakarbonilaminofenil)fenil fosfinoksit (BUPPPO)

Bölüm 3.3.1.2’de detaylı olarak verilen sentez yöntemine göre, hazırlanışı Bölüm 3.2.2’de verilen bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit (BIPPPO) ile hidroksietil-metakrilat (HEMA)’ın kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.8’de verilen BUPPPO’nun karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR , MS ve elementel analiz teknikleri kullanılmıştır.

BUPPPO’nun yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.27’de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik bandlarının olduğu gözlenmiştir.

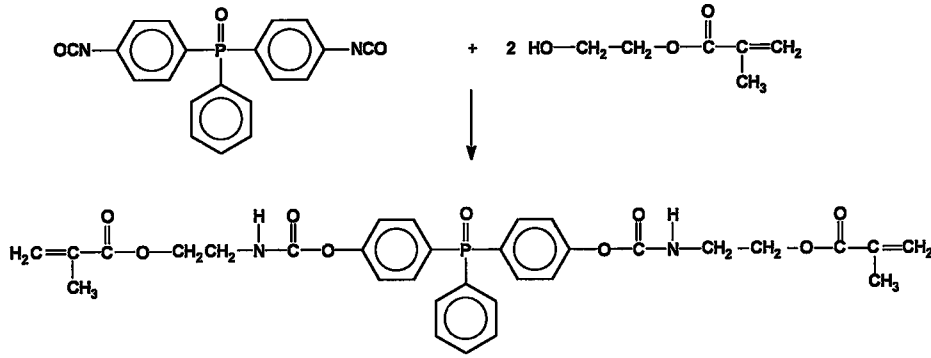
3400 cm⁻¹ (N-H gerilme),
1530 cm⁻¹ (N-H deformasyon),
1725 cm⁻¹ (C=O gerilme), pikleri ürean yapısının varlığını göstermektedir.

Bunun yanında,

1184 cm⁻¹ (P-O-Ph gerilme),
1240 cm⁻¹ (P=O) ve
1439 cm⁻¹’de (P-Ph fosfinoksit) grubu gözlenmiştir.

BUPPPO’nun Şekil 4.28’de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde ise ürüne ait aşağıda verilen karakteristik kimyasal kayma değerlerinin olduğu saptanmıştır.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.88 (6H, s, 2CH₃)
 4.23 (4H, m, CH₂OCOC=C)
 4.8 (4H,m, CH₂OCO-Ar)
 4.7 (2H,s , NH)
 5.49-6.0 (4H, s, =CH₂)
 7.4-7.7 (13H, m, arom)



Şema 4.8. BUPPPO Sentez Yöntemi

Yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen BUPPPO'ya ait kütle spektrumu Şekil 4.29'da verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri de aşağıda verilmiştir.

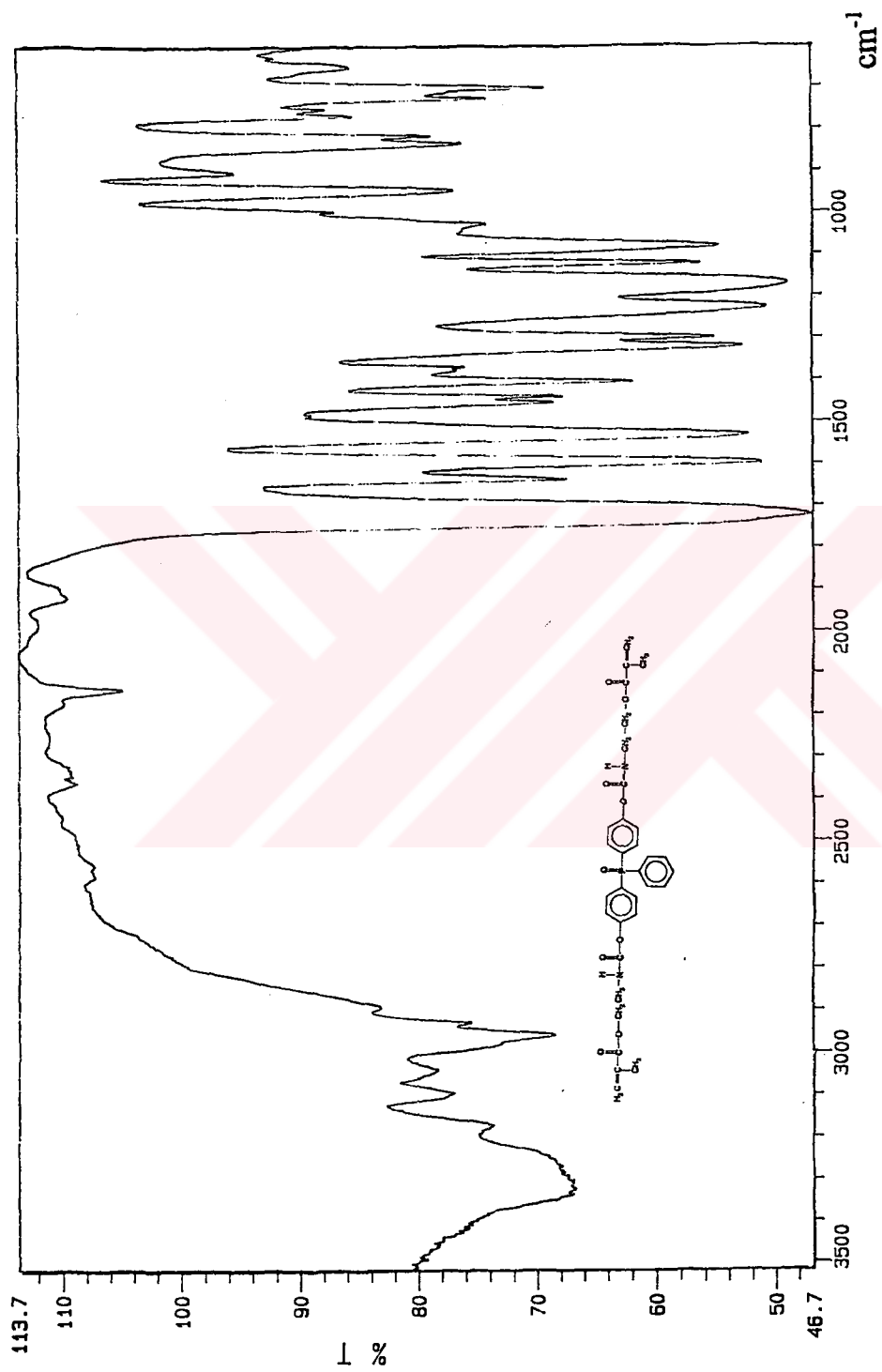
HR-MS: m/z 620, $C_{32}H_{33}N_2O_9P$ için teorik 620

El-MS: m/z 620 (M^+ , 100 %), 559(M^+ -OCCCH₂(CH₃), 490(100 %, etilmetakrilat grubu), 446 (M^+ -OCOetilmetakrilat)

Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>	<u>N (%)</u>
Teorik	:	61.93	5.32	4.51
Deneysel	:	61.95	5.30	4.52

Görüldüğü gibi yukarıda verilen analiz yöntemlerinden elde edilen sonuçlar birbirlerini desteklemekte ve ürünün yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.27 : BUPPO FTIR Spektrumu



4.2.2. Akrilik Ester Grupları İçeren Monomerlerin Karakterizasyonu

4.2.2.1. 2,2-Bis(4-etoksiakrilat)fenil propan (HEPAAC) Karakterizasyonu

Bölüm 3.3.2'de verilen yöntemle göre, Bölüm 3.2.6'da sentezi anlatılan 2,2-bis(4-β-hidroksietoksi)fenil propan (HEPA) ile akrilolil klorürün kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.9'da gösterilen HEPAAC'ın karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

HEPAAC yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.30'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, hidroksil pikinin kaybolması ve karakteristik 3070-3047 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2964 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1730 cm⁻¹ C=O gerilme, 1045 C-O-C gerilme, 1368 cm⁻¹ propandan gelen C-H bükülme bandlarının görülmesi reaksiyonun yürüdüğünü göstermektedir.

HEPAAC'ın Şekil 4.31'de verilen ¹H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

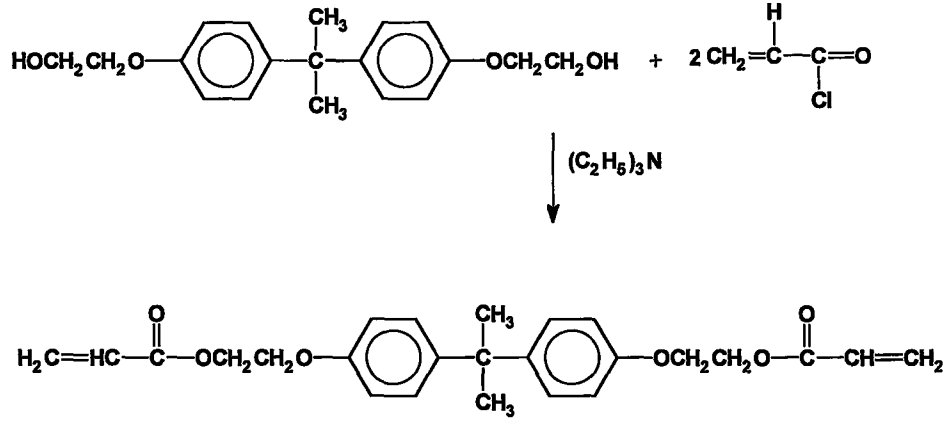
¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	1.50 (6H, s, 2CH ₃)
	4.1 (4H, m, CH ₂ CO)
	4.3 (4H, m, ArOCH ₂)
	5.8-6.4 (4H, d, =CH ₂)
	6.4 (2H, d, =CH ₂)
	6.5 (2H, t, CH)
	6.8-7.2 (8H, m, arom)

Yüksek ayırmalı kütle spektrometrede elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen HEPAAC'e ait kütle spektrumu Şekil 4.32'de verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri de aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 424, C₂₆H₂₈O₆ için teorik 424

EI-MS: m/z 424 (M⁺, 100 %), 409 (M⁺-CH₃), 370 (M⁺-(CHCH₂)₂), 355.0

(M⁺-CH₃(CHCH₂)₂), 99, 91, 77, 65

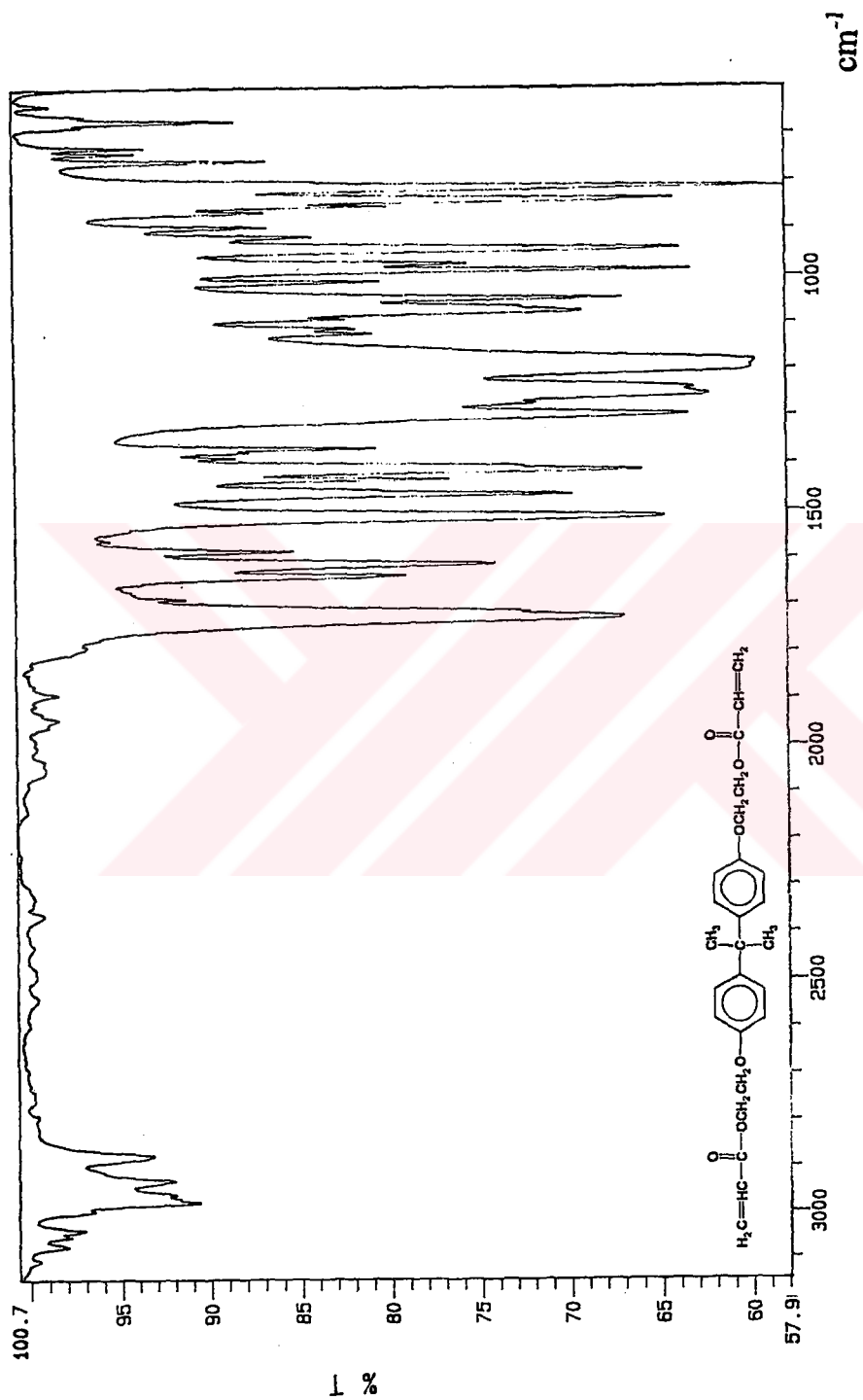


Şema 4.9. HEPAAC Sentez Yöntemi

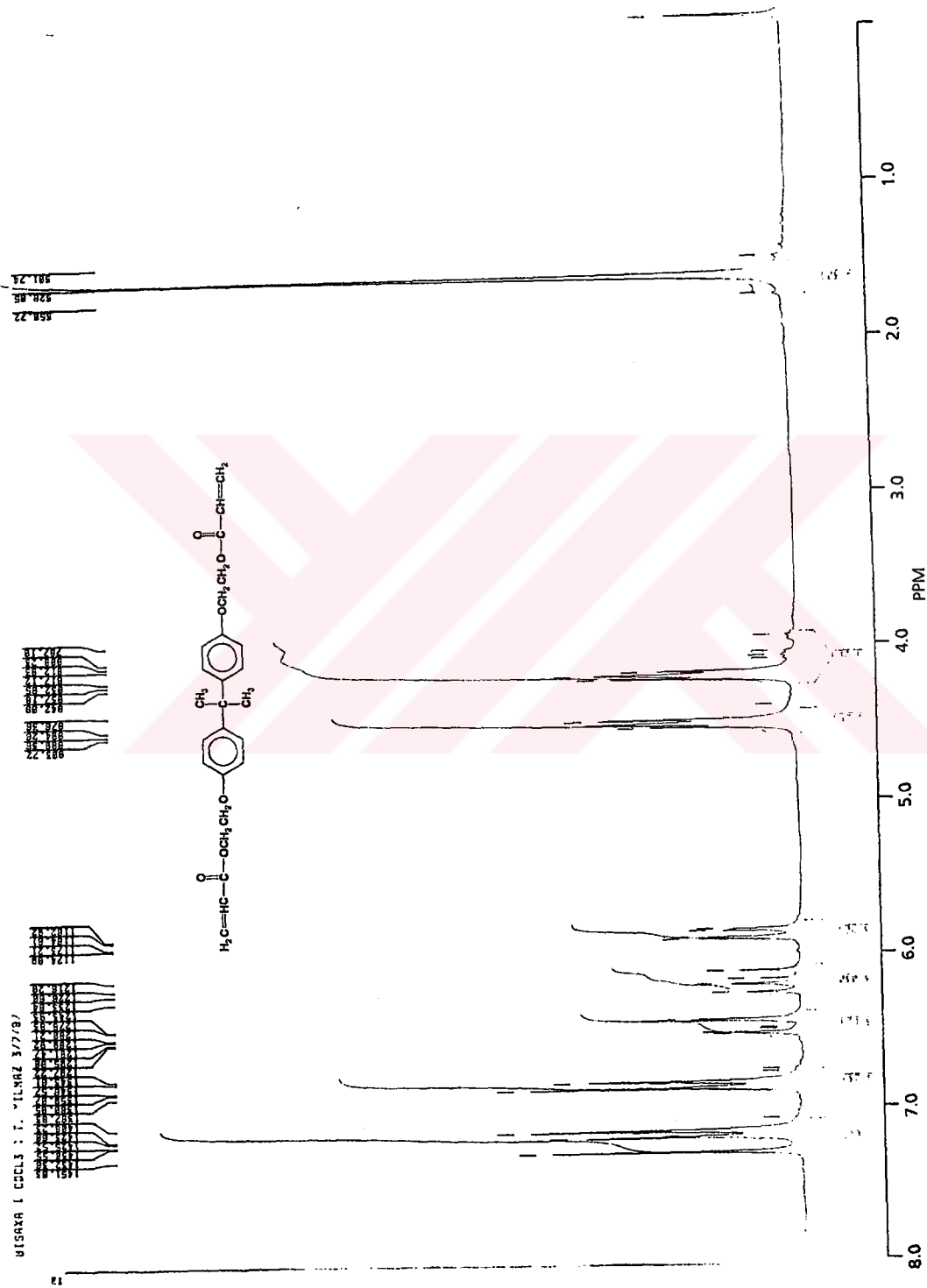
Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir.

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	73.58	6.60
Deneysel	:	73.60	6.60

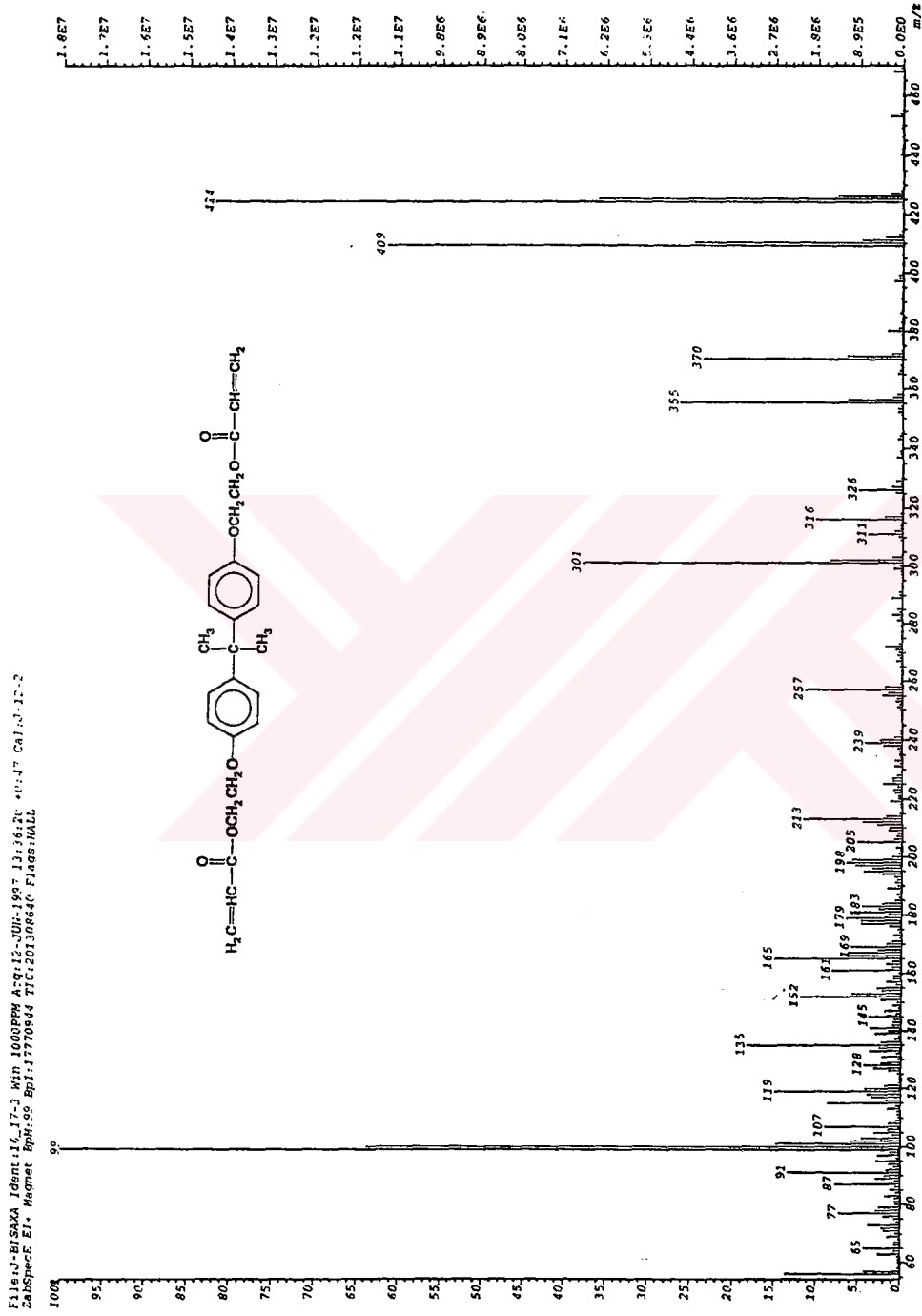
Yukarıda ayrı ayrı irdelenen her bir analiz sonucu birbirini destekler ve tamamlayıcı nitelikte olup, söz konusu HEPAAC'ın yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.30 : HEPAAC FTIR Spektrumu



Şekil 4.31 : HEPAAC ¹H-NMR Spektumu



Şekil 4.32 : HEPAAC Kütle (MS) Spektumu

4.2.2.2. 2,2-Bis(4-etoksiakrilat)fenil 6Fpropan (HEPFAAC) Karakterizasyonu

Bölüm 3.3.2'de detaylı olarak verilen yönteme göre, Bölüm 3.2.6'da sentezi anlatılan 2,2-bis(4-β-hidroksietoksi)fenil 6Fpropan (HEPFA)'nın akriloil klorür ile kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.10'da gösterilen HEPFAAC'nin karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

HEPFAAC yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.33'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3070-3047 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2964 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1720 cm⁻¹ C=O gerilme, 1020-1130 cm⁻¹ C-O-C, 1600 cm⁻¹ C=C bükülme, 1251 cm⁻¹ C_{Ar}-F bandları görülmektedir.

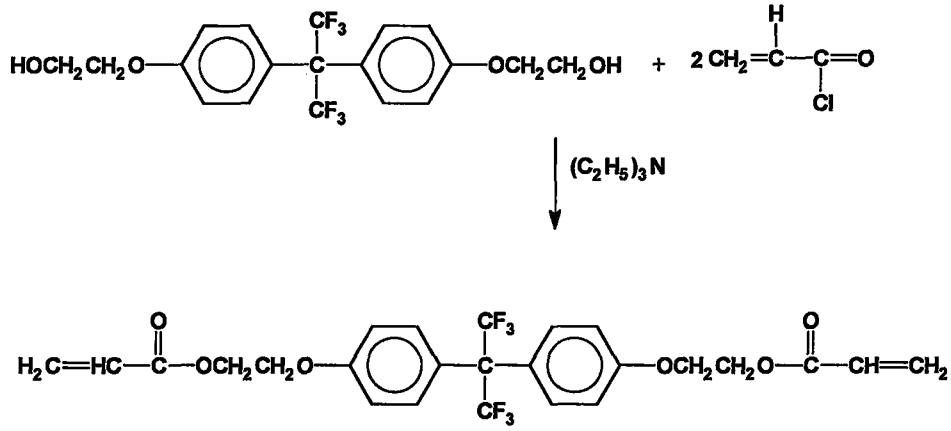
HEPFAAC'in Şekil 4.34'de verilen ¹H-NMR spektrumunda gözlenen karakteristik kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	4.3-4.4 (4H, m, CH ₂ COO)
	4.4-4.6 (4H, m, Ar-OCH ₂)
	5.9 (2H, d, =CH ₂)
	6.1 (2H, t, CH)
	6.5 (2H, d, =CH ₂)
	7.1-7.4 (8H, m, arom)

Yüksek ayırmalı kütle spektrometre ile elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen HEPFAAC'e ait kütle spektrumu Şekil 4.35'de verilmiştir. Ürünün kütle spektrumunda gözlenen karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 532, C₂₅H₂₂O₆F₆ için teorik 532

EI-MS: m/z 532 (M⁺, 100 %), 478 (M⁺-(CH=CH₂)₂), 434 ((M⁺-(CH₂=CH)₂COO), 355 (M⁺-(CH=CH)₂COO)CF₃), 321(M⁺-(CH=CH)₂ (COO)₂)CF₃), 252(M⁺-(CH₂=CH)₂ (COO)₂)2CF₃), 99, 65.

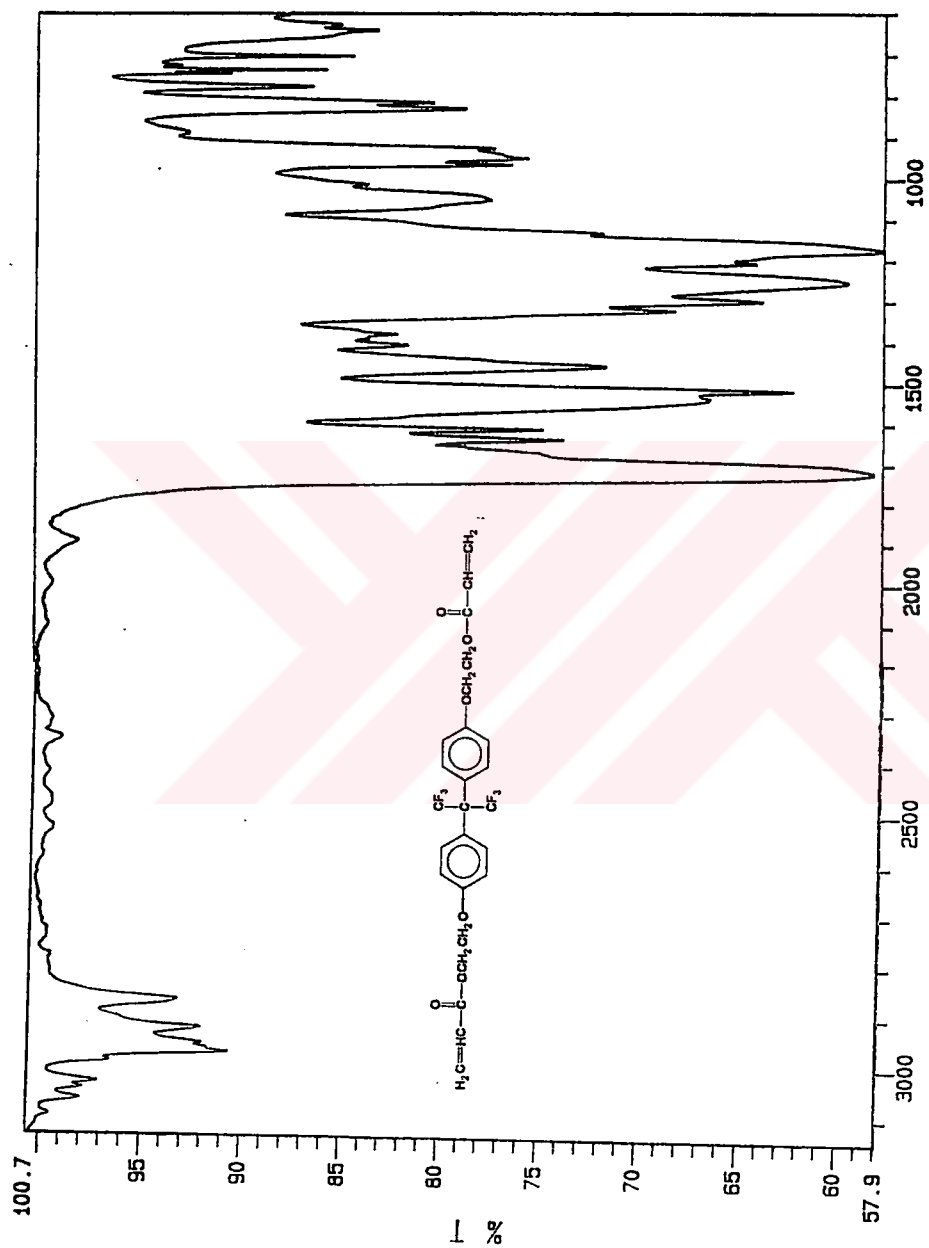


Şema 4.10. HEPFAAC Sentez Yöntemi

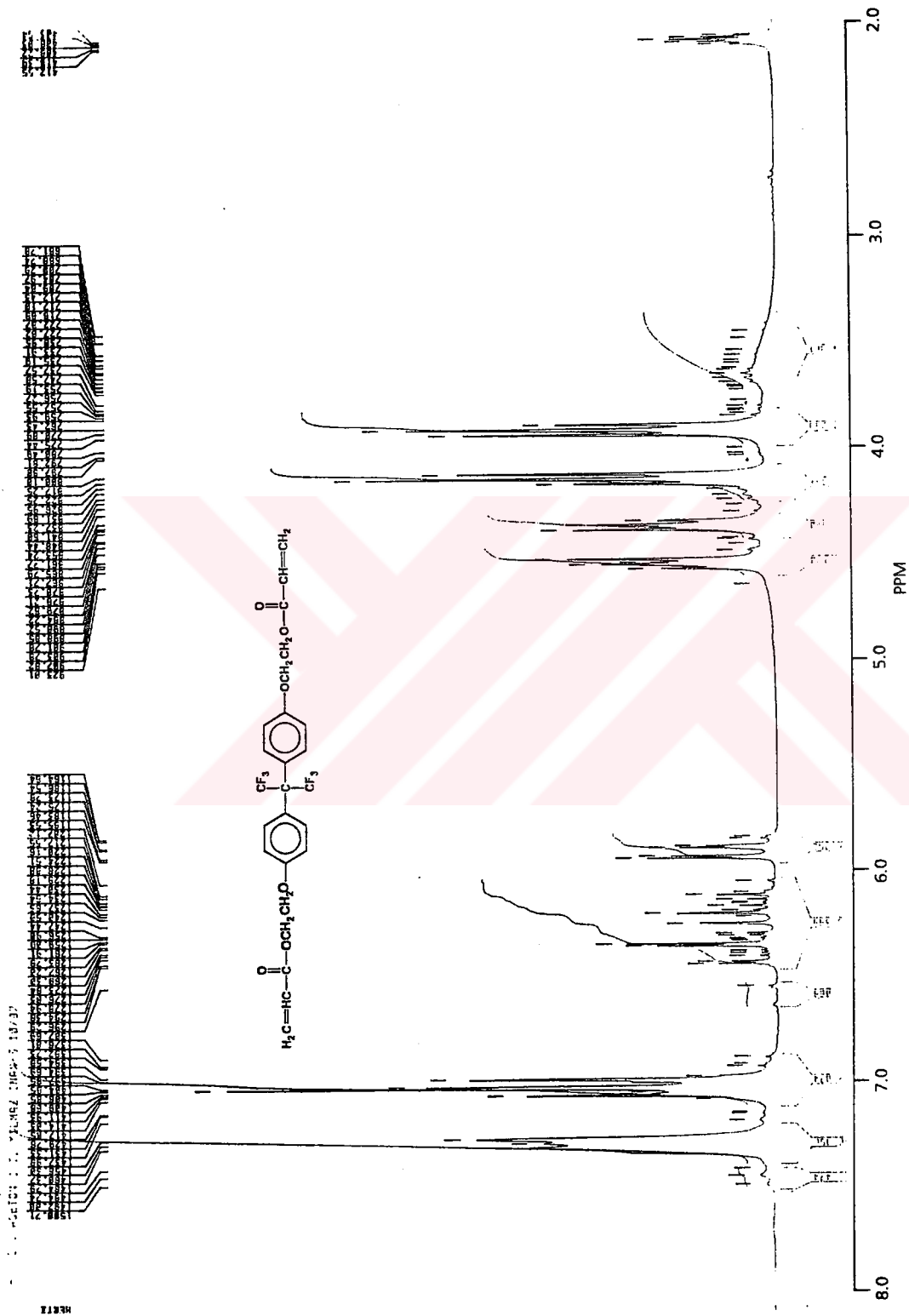
Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir.

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	56.40	4.13
Deneyisel	:	56.50	4.10

Tüm spektroskopik bulgular, HEPFAAC'nin yapısını doğrulamaktadır.

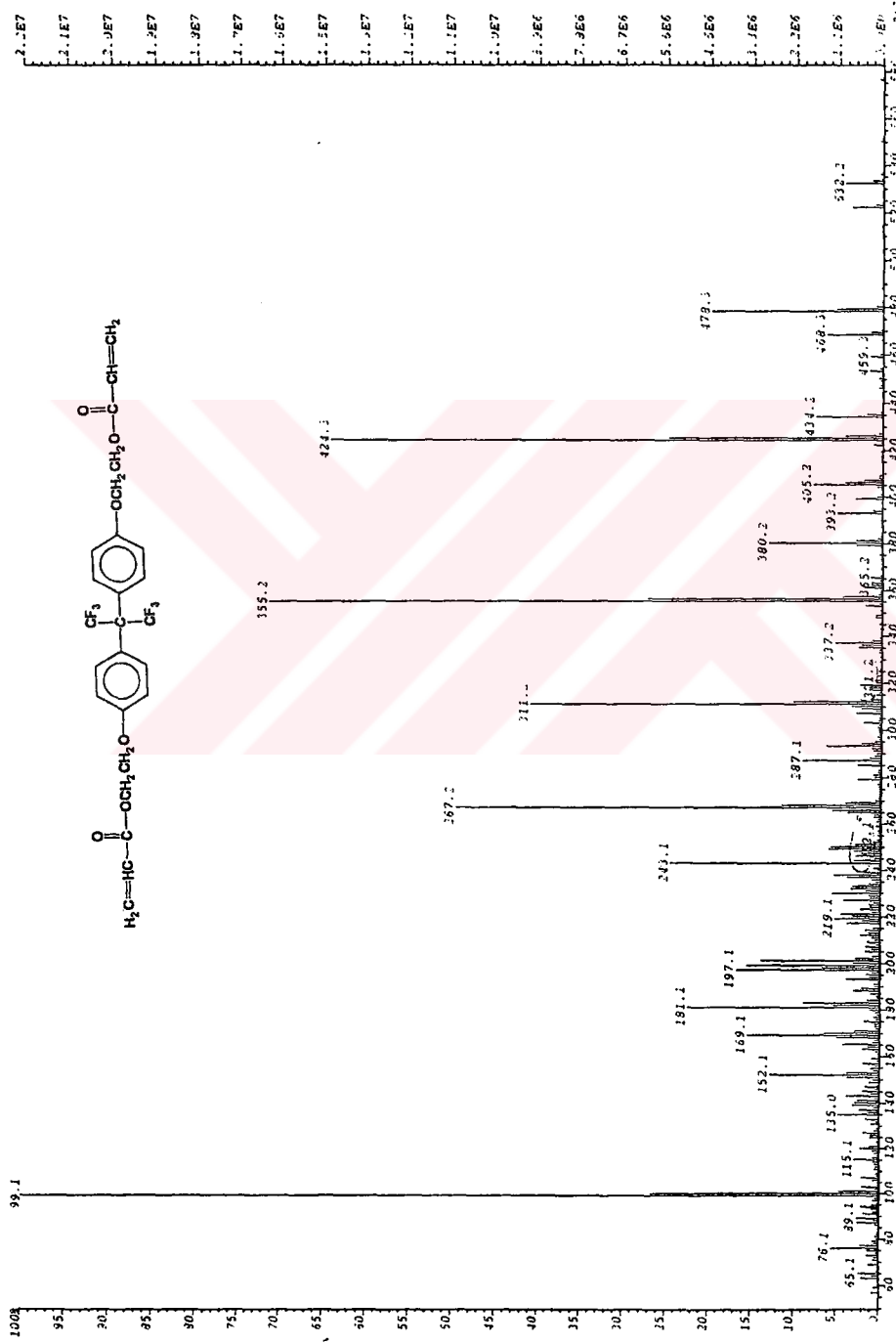


Şekil 4.33 : HEPFAAC FTIR Spektrumu



Şekil 4.34 : HEPFAAC ¹H-NMR Spektumu

File:SEP-OFAC Ident:15-19-7-9 Win 1000PM Ac9: J-SEP-1997 14.44:49 0.152 Cal:SEP-3
 2MSpecE1, Magnet BpM:99 BpI:2210258 TIC:24889104 Flags:HALL



Şekil 4.35 : HEPAFAC Kütü (MS) Spektumu

4.2.2.3. 2,2-Bis(etoksiakrilat,3,5 dibromo)fenil propan (TBHEPAAC)

Karakterizasyonu

Bölüm 3.3.2’de detaylı olarak verilen yöntemle göre, Bölüm 3.2.7’de sentezi anlatılan 2,2-bis(4-β-hidroksietoksi,3,5 dibromo)fenil propan (TBHEPA)’nın akriloil klorür ile kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.11’de gösterilen TBHEPAAC’nin karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

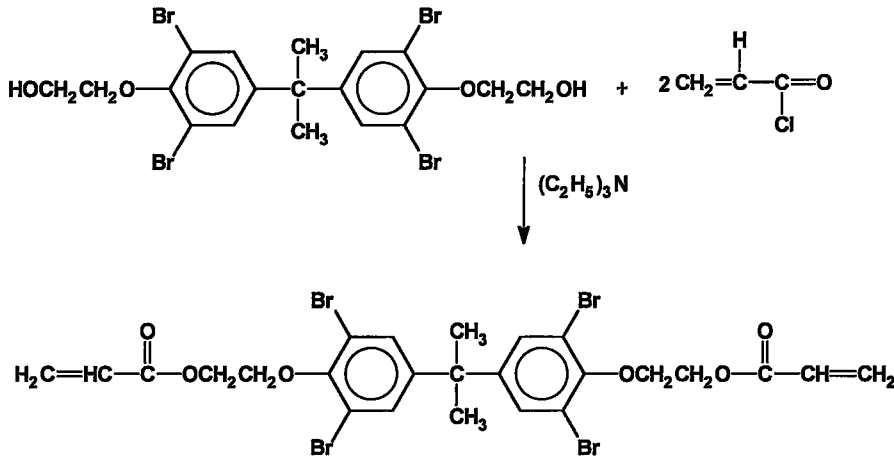
TBHEPAAC yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.36’da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3070-3047 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2964 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1730 cm⁻¹ C=O gerilme, 700 cm⁻¹’de C-Br gerilme, 1600 cm⁻¹’de C=C, 1375 cm⁻¹’de propandan gelen C-H bükülme ve 1020-1130’ cm⁻¹’de C-O-C bandları görülmektedir.

TBHEPAAC’in Şekil 4.37’de verilen ¹H-NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹H-NMR (200 MHz,CDCl₃) δ (ppm):

- 1.6 (6H, s, 2CH₃)
- 4.3 (4H, m, CH₂COO)
- 4.6 (4H, m, Ar-OCH₂)
- 5.9 (2H, d, =CH₂)
- 6.2 (2H, t, CH)
- 6.5 (2H, d, =CH₂)
- 7.3 (4H, m , arom)



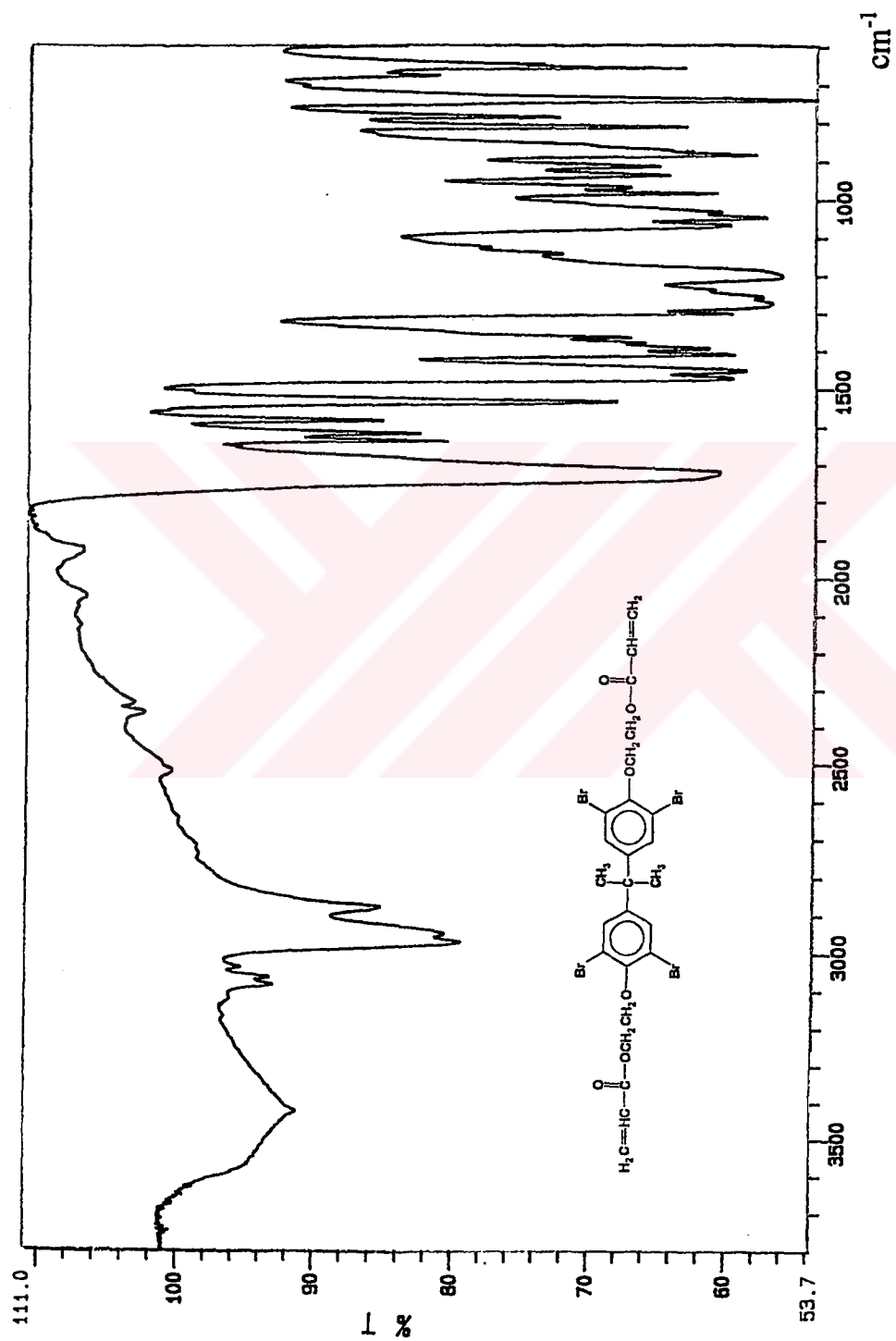
Şema 4.11. TBHEPAAC Sentez Yöntemi

Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir.

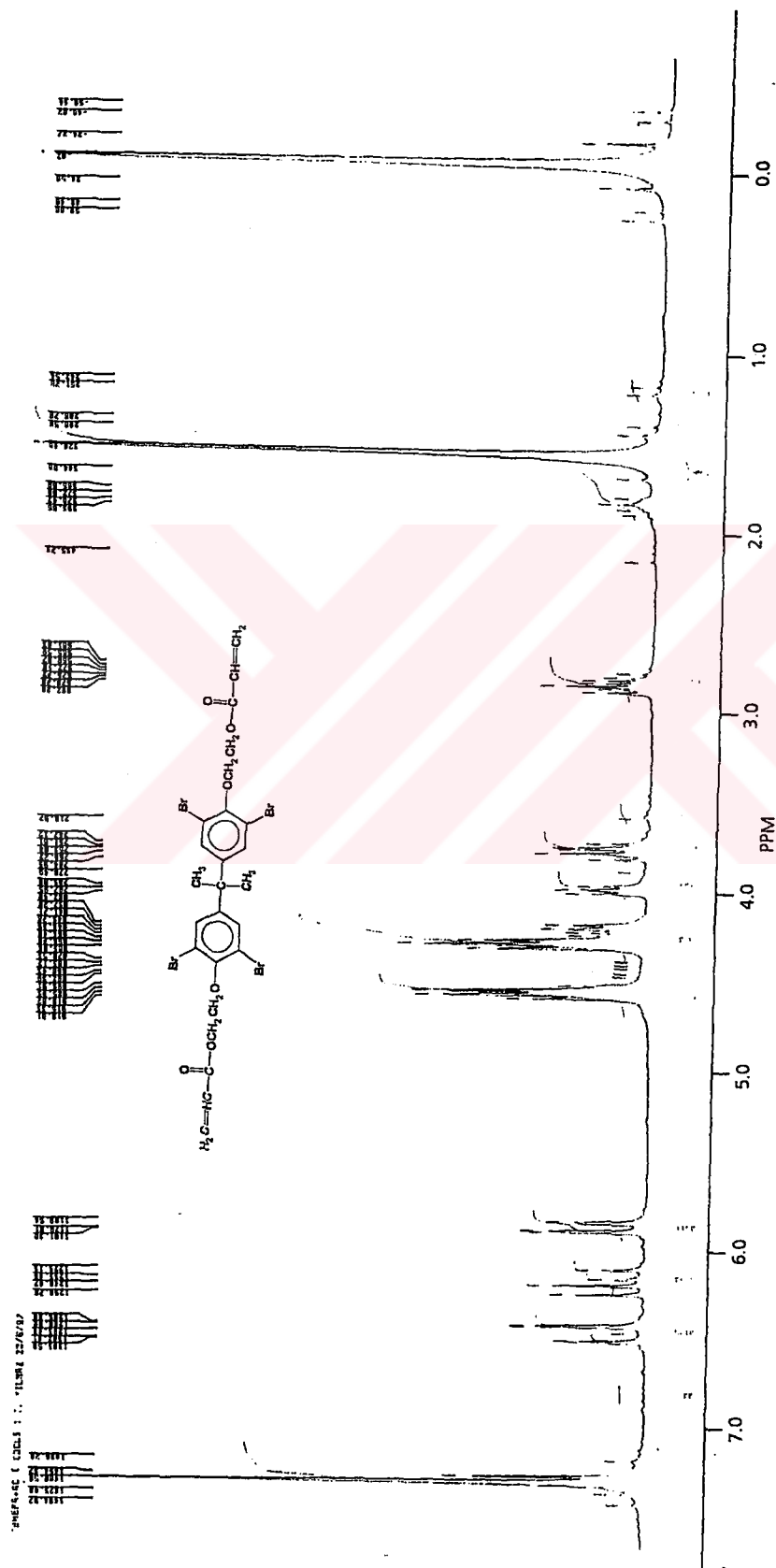
	<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik :	40.55	3.24
Deneysel :	40.01	3.28

Tüm bulgular, TBHEPAAC yapısını doğrulamaktadır.





Şekil 4.36 : TBHEPAAC FTIR Spektrumu



Şekil 4.37 : TBHEPAAC ¹H-NMR Spektumu

4.2.2.4. 5-tersiyer butil-1,3-bis(etoksiakrilat)fenil benzoil benzen (TBHEPBAC)

Karakterizasyonu

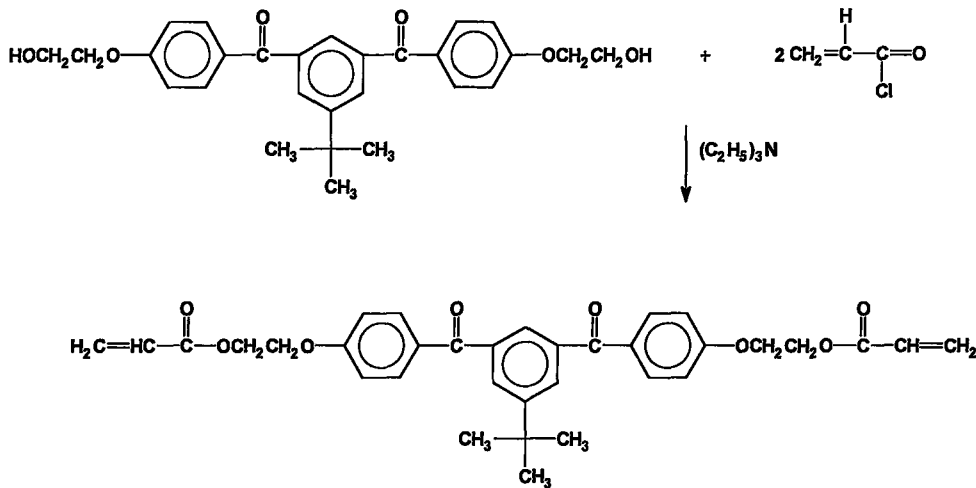
Yeni ve iki doymamış akrilik fonksiyonel gruplu TBHEPBAC momomeri Bölüm 3.3.2'de ayrıntılı olarak verilen yöntemle göre, Bölüm 3.2.6'da sentezi anlatılan (TBHEPB)'nin akriloil klorür ile kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.12'de gösterilen TBHEPBAC'nin karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

TBHEPBAC'nin yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.38'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3070-3047 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme, 2966 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme, 1728 cm⁻¹ C=O gerilme, 1600 cm⁻¹'de C=C, 1375 cm⁻¹'de propandan gelen C-H bükülme ve 1020-1130 cm⁻¹'de C-O-C bandları görülmektedir.

TBHEPBAC'nin Şekil 4.39'da verilen ¹H-NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	1.40 (9H, s, t-bütil)
	4.2 (4H, m, CH ₂ COO)
	5.8 (2H, d, =CH ₂)
	6.1 (2H, t, CH)
	6.5 (2H, d, =CH ₂)
	7.1 (4H, d, Ar-OCH ₂)
	7.3 (2H, s, Ar-C(CH ₃) ₃)
	7.9 (4H, d Ar-CO)
	8.0 (1H, s, CO-Ar-CO)



Şema 4.12. TBHEPBAC Sentez Yöntemi

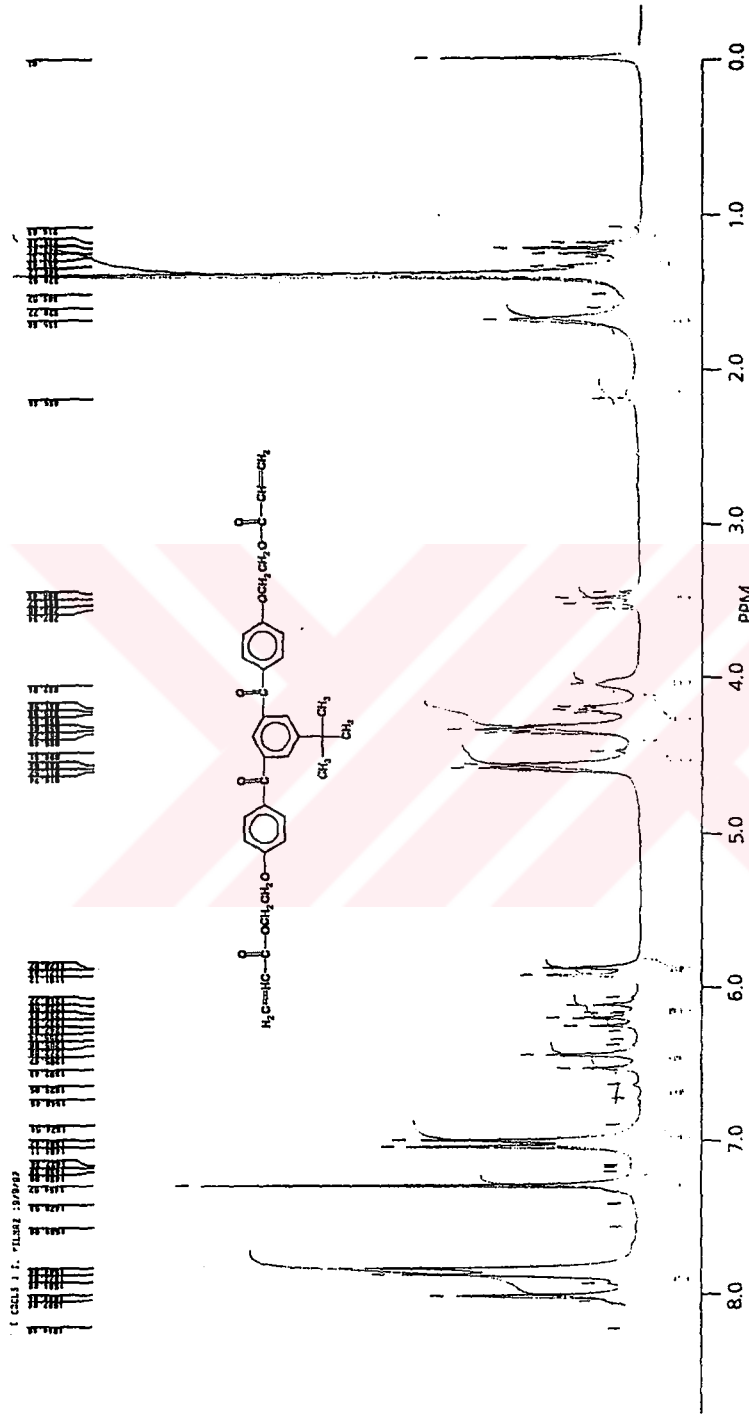
Elementel analiz sonuçları ise aşağıda verilmiştir.

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>
Teorik	:	71.8	5.96
Deneyisel	:	71.9	5.89

Tüm bulgular, TBHEPBAC yapısını doğrulamaktadır.







Şekil 4.39 : TBHEPBAC ¹H-NMR Spektumu

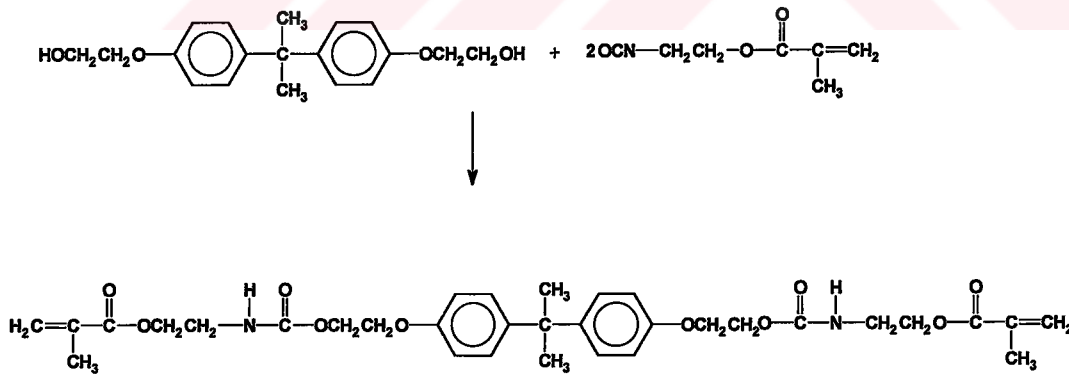
4.2.3. Üretan ve Doymamış Metakrilat Fonksiyonel Grubu İçeren Çapraz Bağlayıcı Monomerlerin Karakterizasyonu

4.2.3.1. 2,2-Bis(4-etoksiüretanetilmetakrilatfenil) propan (HEPAIEM) Karakterizasyonu

Yeni ve iki doymamış metakrilat fonksiyonel gruplu HEPAIEM monomeri Bölüm 3.3.3'de detaylı olarak anlatılan yöntemle göre, Bölüm 3.2.6'da hazırlanışı verilen aromatik diol 2,2-bis(4-β-hidroksietoksifenil) propan (HEPA)'nın izosiyanatoetil metakrilat (IEM)'la olan kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.13'de gösterilen HEPAIEM'in karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

HEPAIEM yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.40'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik (-NCO) grubunun 2270 cm⁻¹'de verdiği asimetric gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu, üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3340 cm⁻¹ 'de oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, 1720 cm⁻¹ C=O gerilme bandı, 1640 cm⁻¹ N-H gerilme 1690 cm⁻¹ C-N gerilme, 1020-1130 C-O-C bükülme bandları görülmüştür.



Şema 4.13. HEPAIEM Sentez Yöntemi

HEPAIEM'in Şekil 4.41'de verilen ¹H-NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.6 (6H, s, 2CH₃ t-propan)
1.88 (6H, s, 2CH₃-alifatik)

4.1-4.4 (8H, m, CH₂CH₂ OAr)

5.1 (2H, çatallı, NH)

5.6 (2H, s, =CH₂)

6.1 (2H, s, =CH₂)

6.9-7.2 (8H, d, arom)

Yüksek ayırmalı kütle spektrometresinde elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen HEPAIEM'e ait kütle spektrumu Şekil 4.42'de verilmiştir. Ürünün karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

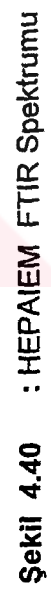
HR-MS: m/z 626, C₃₃H₄₂O₁₀N₂ için teorik 626

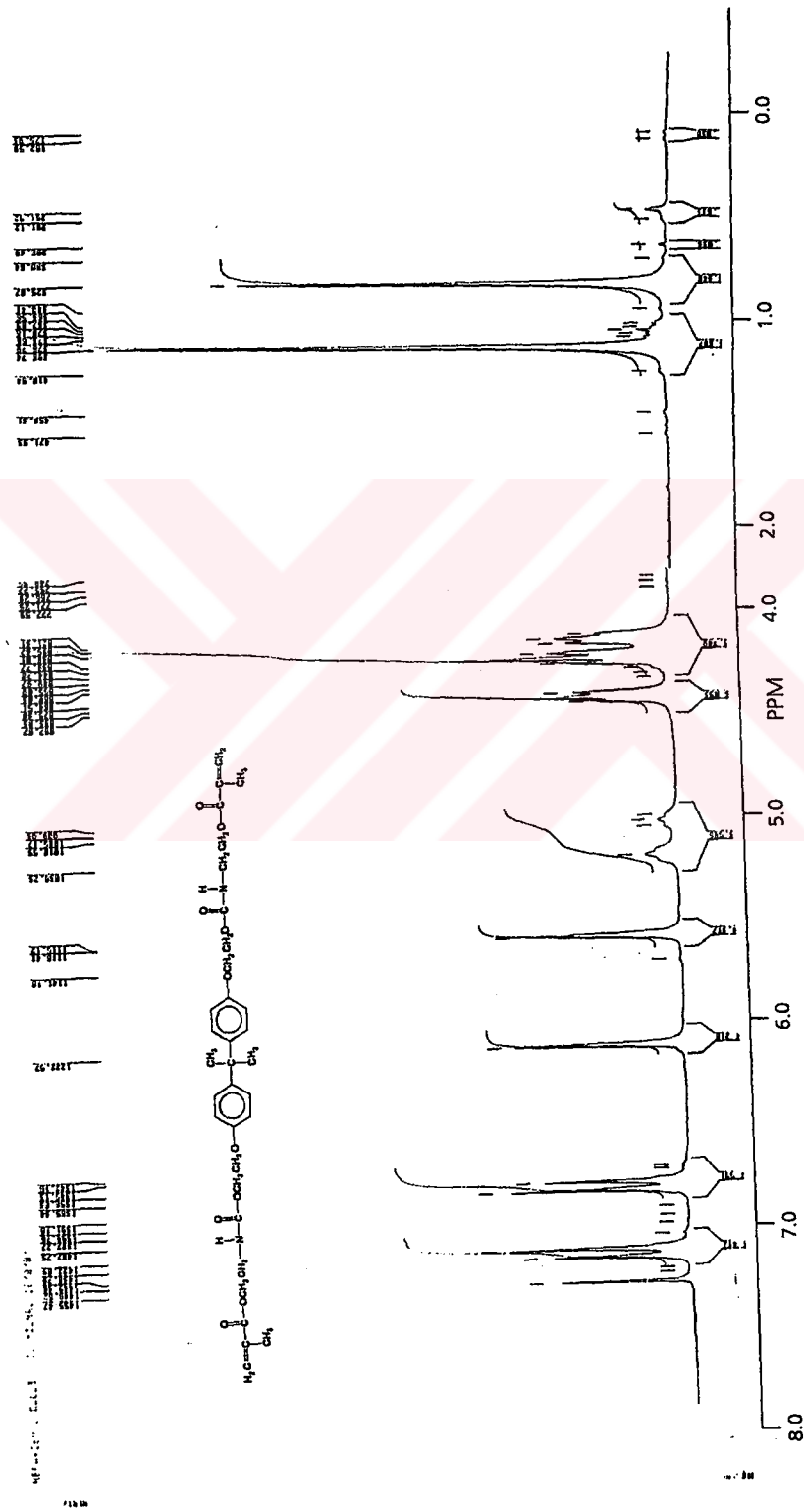
EI-MS: m/z 626 (M⁺, 100 %), 541(M⁺ -OCOCCH₃CH₂), 456(M⁺ -(OCOCCH₃CH₂)₂), 385 (M⁺ - CH₂CH₂ OCOCCH₃CH₂)₂)CH₃).

Elementel analiz değerleri ise aşağıda verilmiştir.

	<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>	<u>N (%)</u>
Teorik :	63.26	6.70	4.47
Deneysel :	63.20	6.75	4.50

Tüm bulgular, HEPAIEM'in yüksek saflıkta ve verimde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.





Şekil 4.41 : HEPAIEM ^1H -NMR Spektumu

4.2.3.2. 2,2-Bis(4-etoksiüretanetilmetakrilatfenil) 6Fpropan (HEPFAIEM)

Karakterizasyonu

HEPFAIEM monomeri Bölüm 3.3.3'de detaylı olarak anlatılan yöntemle göre, Bölüm 3.2.6'da hazırlanışı verilen aromatik diol 2,2-Bis(4-β-hidroksietoksifenil) 6Fpropan (HEPFA)'nın IEM ile kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.14'de gösterilen HEPFAIEM'in karakterizasyonunda FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

HEPFAIEM yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.43'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik (-NCO) grubunun 2270 cm⁻¹'de verdiği asimetric gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu, üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3340 cm⁻¹'de oluştuğu gözlenmiştir. 1720 cm⁻¹ C=O gerilme bandı, 1251cm⁻¹'de C_{Ar}-F bükülme, 1020-1130 cm⁻¹'de C-O-C bükülme, 1100 cm⁻¹'de C-N gerilme ve 1620-1680 cm⁻¹'de N-H bükülme bandları da görülen diğer piklerdir.

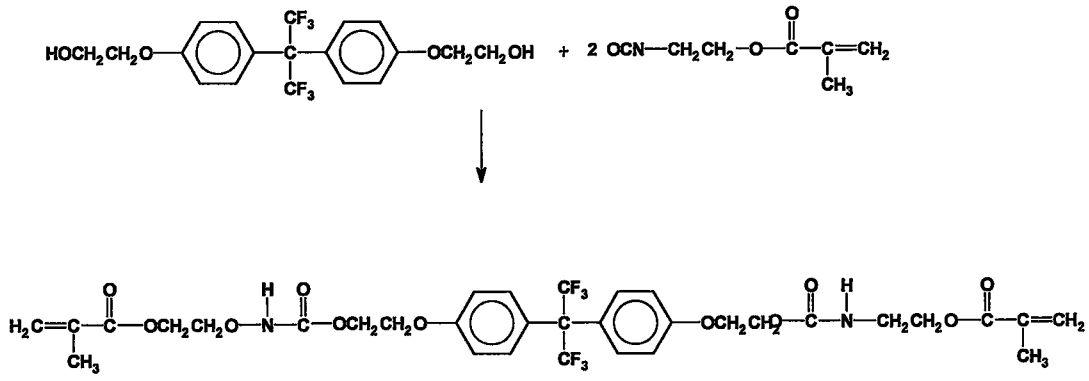
HEPFAIEM'in Şekil 4.44'de verilen ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	1.9 (6H, s, 2CH ₃ -alifatik)
	3.4-3.8 (8H, m, CH ₂ CH ₂ OCO)
	4.1-4.4 (8H, m, CH ₂ CH ₂ OAr)
	5.1 (2H, çatallı, NH)
	5.6 (2H, s, =CH ₂)
	6.1 (2H, s, =CH ₂)
	6.9-7.2 (8H, d, arom)

Yüksek ayırmalı kütle spektrometresinde elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen HEPFAIEM'e ait kütle spektrumu Şekil 4.45'de verilmiştir. Ürünün karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 734, C₃₃H₃₆O₁₀N₂F₆ için teorik 734

EI-MS: m/z 734 (M⁺, 100 %), 649 (M⁺-OCOCCH₃CH₂), 579(M⁺-ONH(CO)₂CCH₃(CH₂)₂), 424 (M⁺-2IEM), 355 (M⁺-2(IEM,CH₃)), 267 (M⁺-2(IEM, OCH₂CH₂COCH₃)),

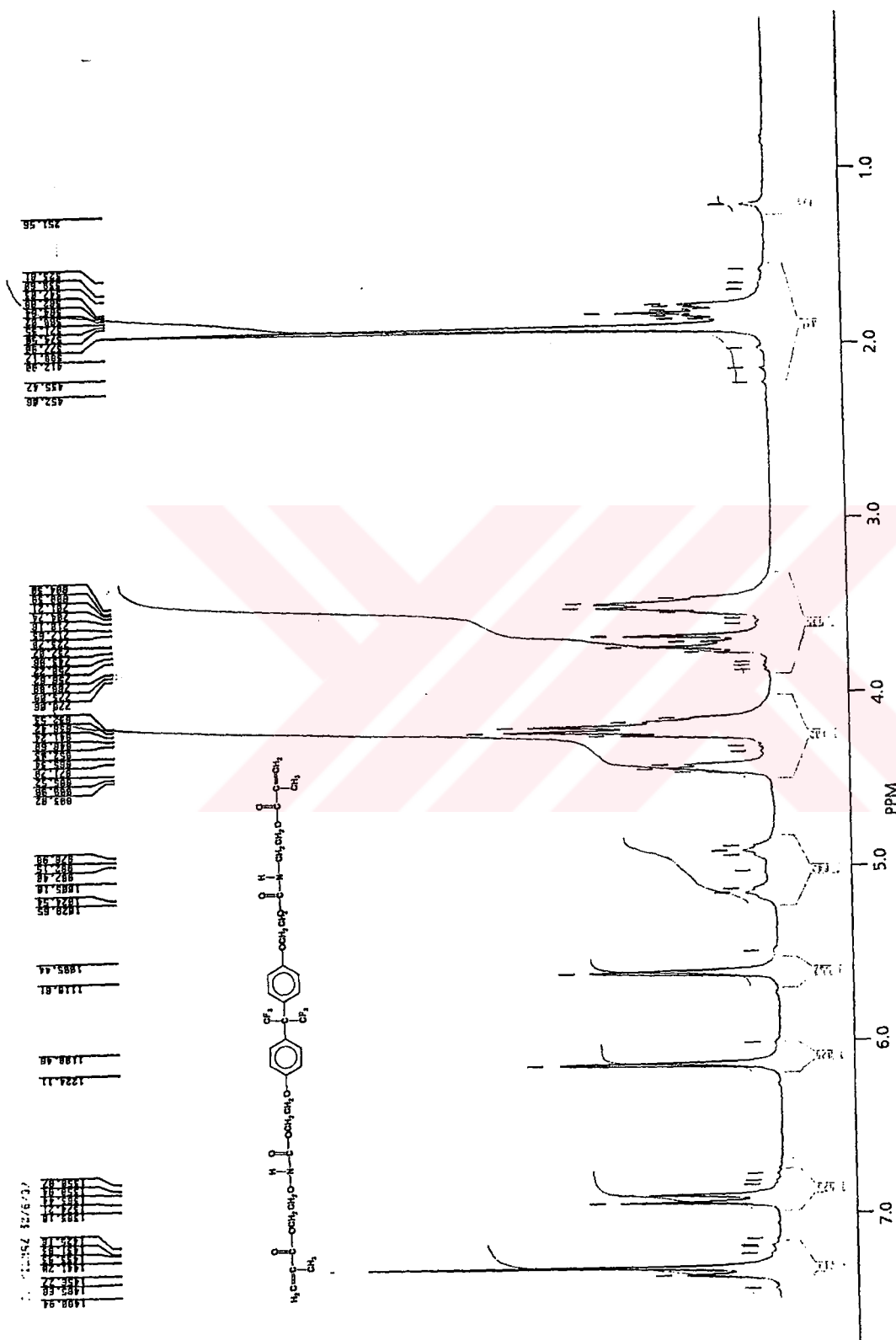


Şema 4.14. HEPFAIEM Sentez Yöntemi

Elementel analiz sonuçları ise aşağıda verilmiştir.

		<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>	<u>N (%)</u>
Teorik	:	53.95	4.90	3.81
Deneysel	:	53.96	4.91	3.85

Tüm bulgular, HEPFAIEM yüksek saflık ve verimde elde edildiğini kanıtlamaktadır.



4.2.3.3. 2,2-bis(etoksiüretanetilmetakrilat,3,5 dibromofenil) propan (TBHEPAIEM) Karakterizasyonu

TBHEPAIEM, Bölüm 3.3.3'de detaylı olarak anlatılan yöntemle göre, Bölüm 3.2.6'da hazırlanışı verilen aromatik diol TBHEPA'nın IEM ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.15'de gösterilen ürünün karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

TBHEPAIEM yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.46'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, Bölüm 4.2.3.1 ve 2'de olduğu gibi karakteristik (-NCO) grubunun 2270 cm⁻¹'de verdiği asimetrik gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu, üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3340 cm⁻¹'de oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, 1720 cm⁻¹'de C=O gerilme bandı, 700 cm⁻¹'de C-Br, 1600 cm⁻¹'de C=C gerilme, 1375 cm⁻¹'de propan C-H bükülme ve 1550-1650 cm⁻¹'de N-H bükülme bandları görülmüştür.

TBHEPAIEM'in Şekil 4.47'de verilen ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

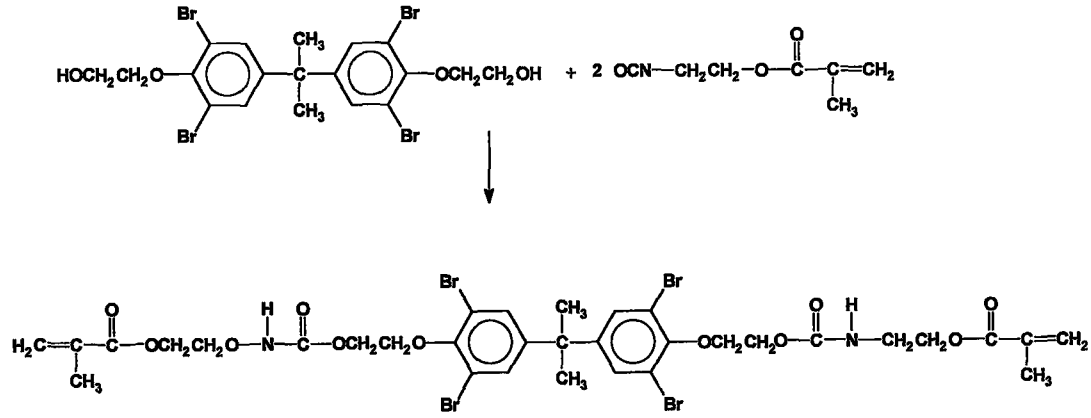
¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	1.6 (6H, s, t-propan)
	1.9 (6H, s, 2CH ₃ -alifatik)
	3.4-3.8 (8H, m, CH ₂ CH ₂ OCO)
	4.2-4.5 (8H, m, CH ₂ CH ₂ OAr)
	5.1 (2H, çatallı, NH)
	5.6 (2H, s, =CH ₂)
	6.1 (2H, s, =CH ₂)
	7.3 (4H, d, arom)

Yüksek ayırmalı kütle spektrometresi ile elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen TBHEPAIEM'e ait kütle spektrumu Şekil 4.48'de verilmiştir. Ürünün karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 942, C₃₃H₃₈O₁₀N₂Br₄için teorik 942

El-MS: m/z 942(M⁺, 100 %), 857 (M⁺-OCOCCH₃CH₂),

446 (M⁺-Br(OCH₂CH₂OCONHCH₂CH₂OCOCCH₃CH₂))



Şema 4.15. TBHEPAIEM Sentez Yöntemi

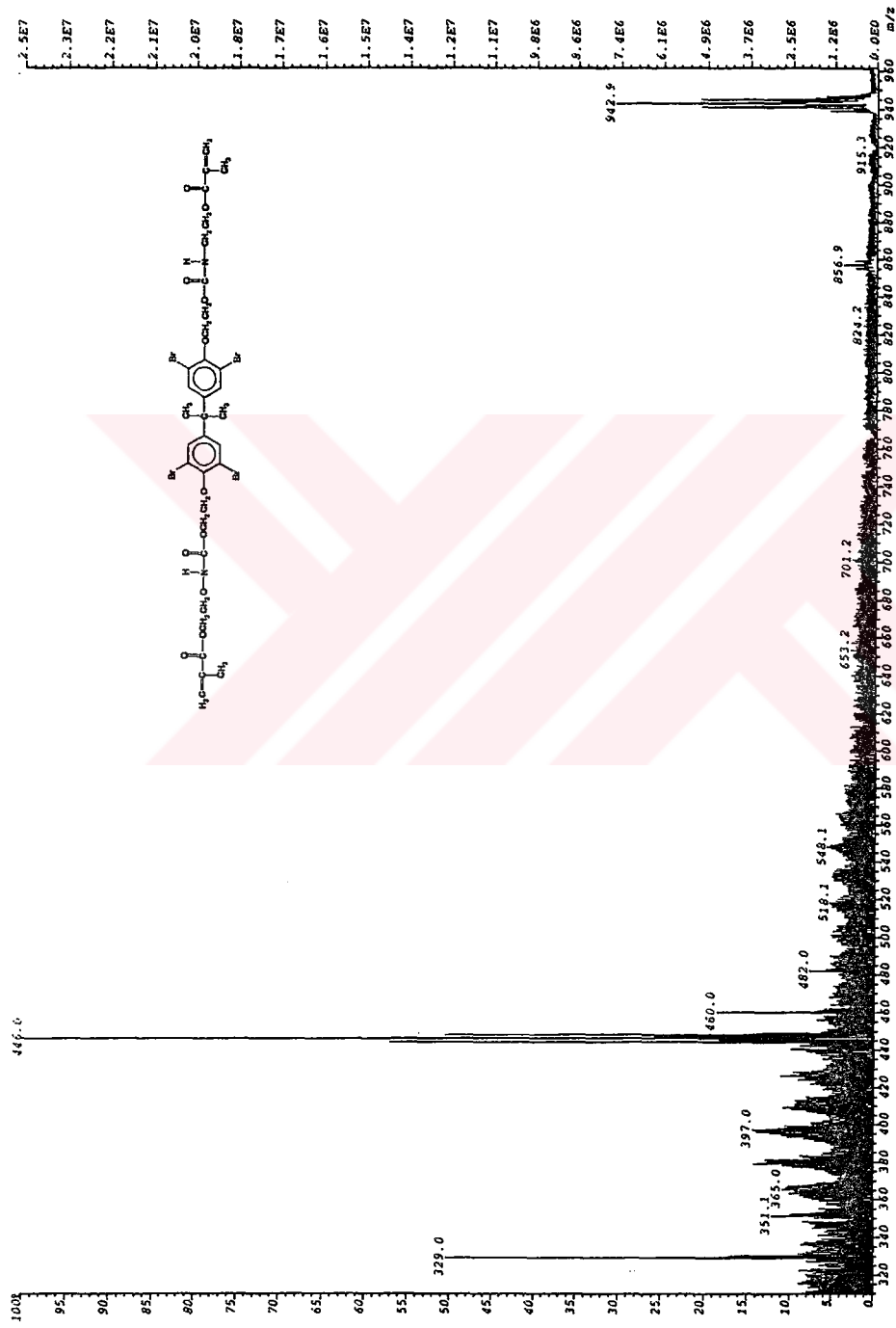
Elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

	<u>C (%)</u>	<u>H (%)</u>	<u>N (%)</u>
Teorik :	42.04	4.03	2.97
Deneysel :	42.00	4.05	2.98

Tüm bulgular, TBHEPAIEM'in yüksek saflık ve verimde elde edildiğini kanıtlamaktadır.



FILE:SEP-TBHEPA-1EM Ident.11.25-3.4 Acq: 1-SEP-1997 15:39:17 +0:47 Cal:SEP-1
 ZABSpec FAB+ Magnet Bp1.32538240 TIC:11975677246



Şekil 4.48 : TBHEPA1EM Kütle (MS) Spektumu

4.2.3.4. 4-terciyer butil-1,3-bis(etoksiüretanetilmetakrilat)fenil benzoil benzen (TBHEPBIEM) Karakterizasyonu

TBHEPBIEM, Bölüm 3.3.3'de detaylı olarak anlatılan yöntemle göre, Bölüm 3.2.6'da hazırlanışı verilen aromatik diol 4-terciyer butil-1,3 bis(4-hidroksietoksi)fenil benzoil benzen (TBHEPB)'nin IEM ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.16'da gösterilen ürünün karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR, MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

TBHEPBIEM yapı aydınlatılması

Ürünün Şekil 4.49'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik (-NCO) grubunun 2270 cm⁻¹'de verdiği asimetric gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu, üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3340 cm⁻¹'de oluştuğu gözlenmiştir. 1720 cm⁻¹ C=O gerilme piki 1600 cm⁻¹'de C=C gerilme, ve 1550-1650 cm⁻¹'de N-H bükülme bandları da görülen diğer piklerdir.

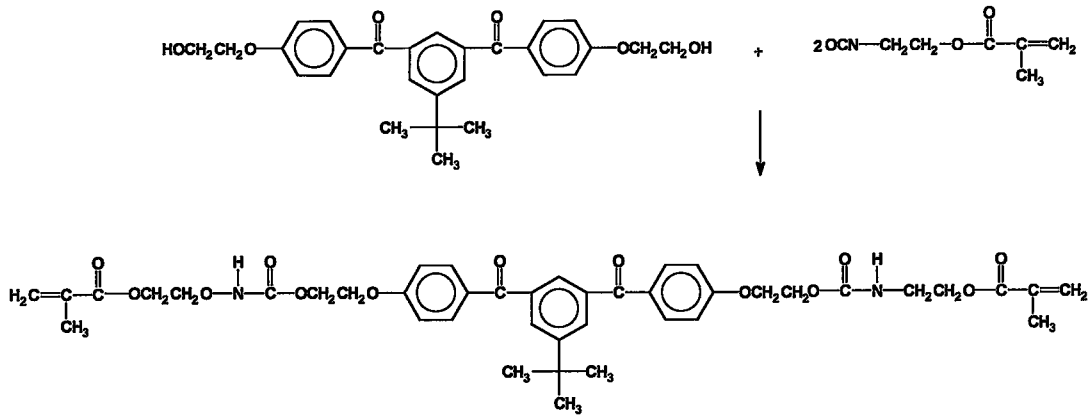
TBHEPBIEM'in Şekil 4.50'de verilen ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	1.5 (9H, s, t-bütil)
	1.88 (6H, s, 2CH ₃ -alifatik)
	3.4-3.8 (8H, m, CH ₂ CH ₂ OCO)
	4.2-4.4 (8H, m, CH ₂ CH ₂ OAr)
	5.1 (2H, çatallı, NH)
	5.6 (2H, s, =CH ₂)
	6.1 (2H, s, =CH ₂)
	7.1 (4H, d, ArOCH ₂)
	7.3 (2H, s, ArCH ₃)
	7.9 (4H, d, ArCO)
	8.0 (1H, s, CO-Ar-CO)

Yüksek ayırmalı kütle spektrometresi ile elektron bombardımanı tekniği kullanılarak elde edilen TBHEPBIEM'a ait kütle spektrumu Şekil 4.51'de verilmiştir. Ürünün karakteristik kütle değerleri aşağıda verilmiştir.

HR-MS: m/z 772, C₄₂H₄₈O₁₂N₂ için teorik 772

EI-MS: m/z 772 (M⁺, 100 %),

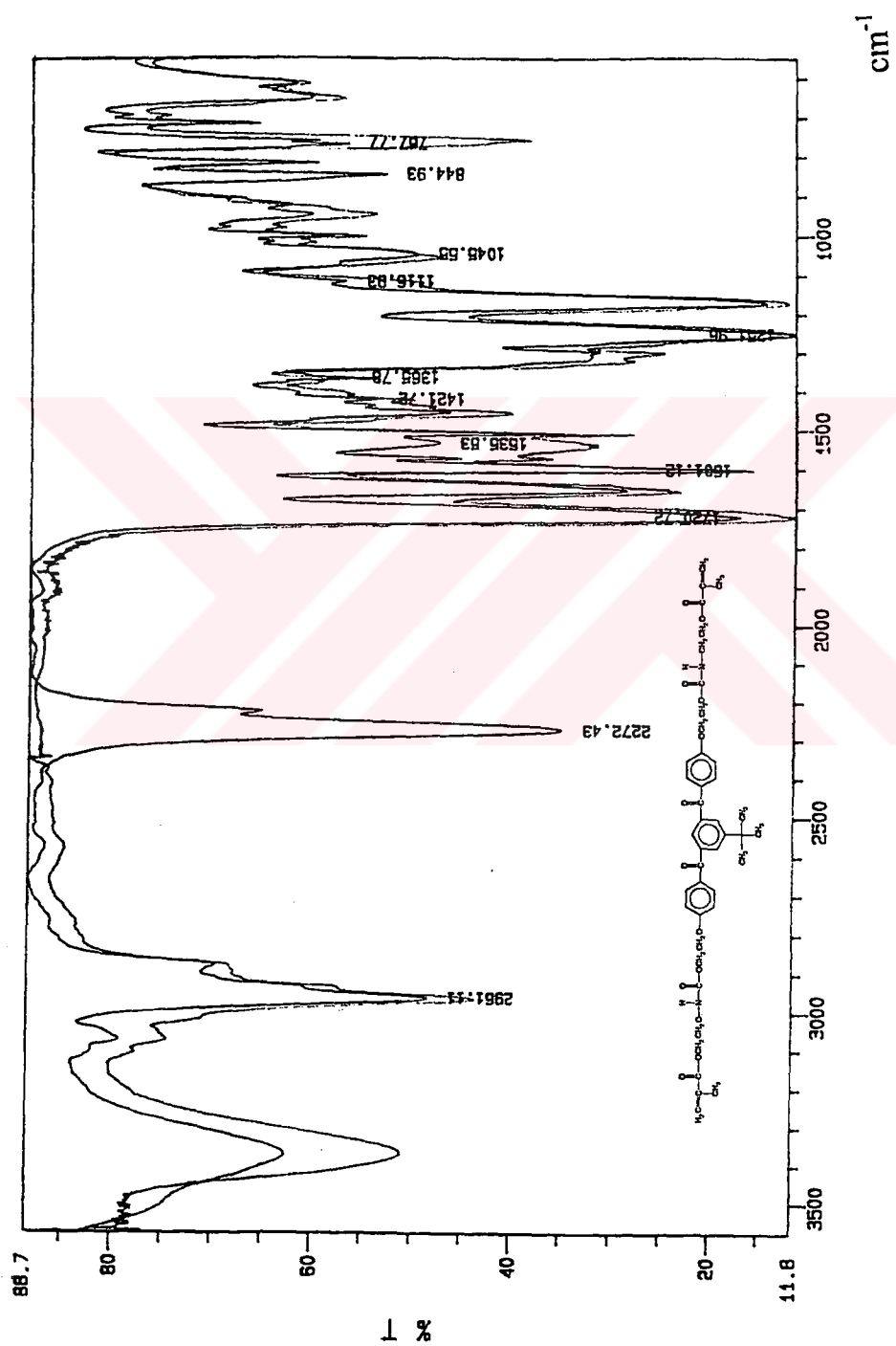


Şema 4.16. TBHEPBIEM Sentez Yöntemi

Elementel analiz sonuçları ise aşağıda verilmiştir.

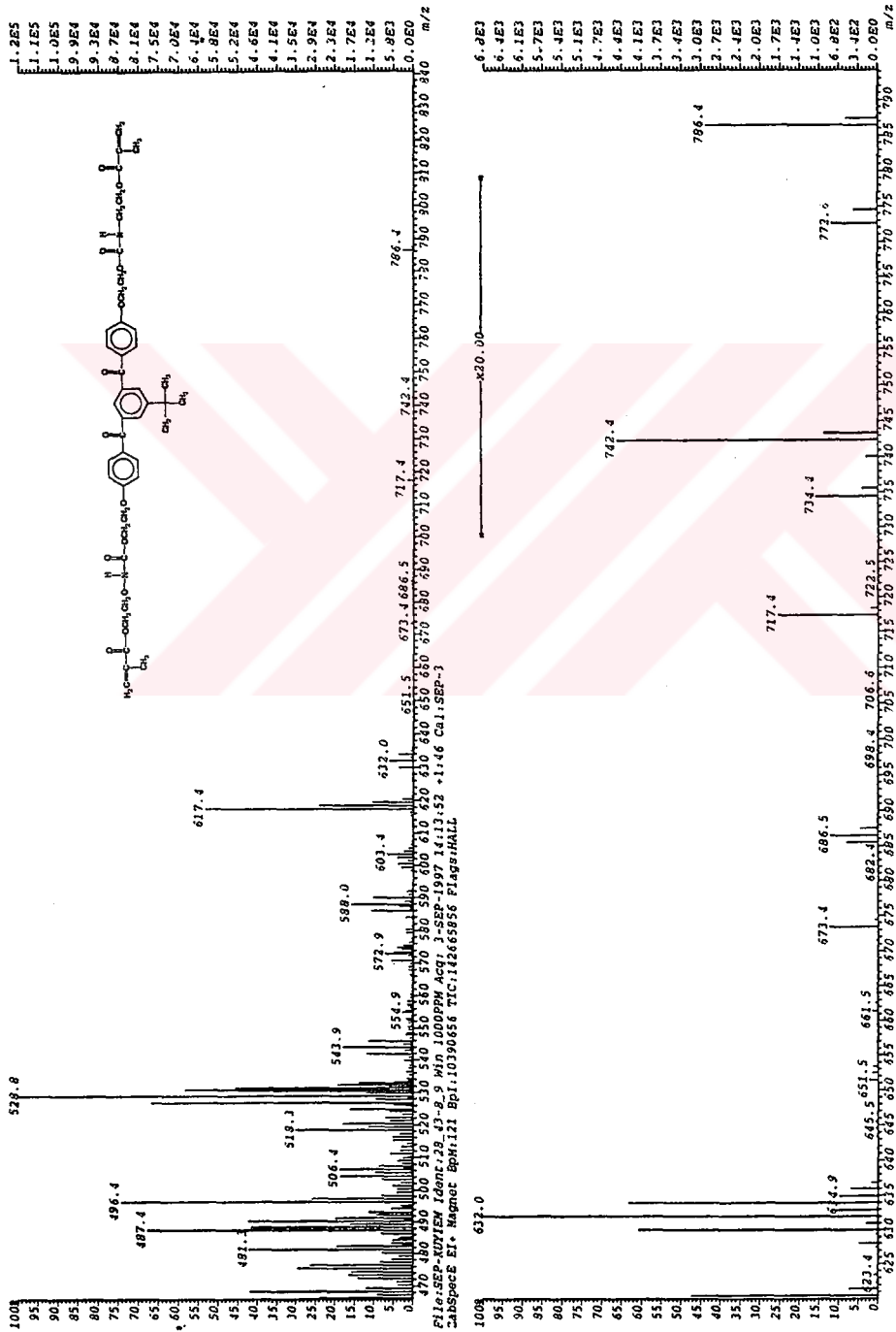
		<u>C (%)</u>	<u>H(%)</u>	<u>N (%)</u>
Teorik	:	65.28	6.22	3.62
Deneysel	:	65.30	6.20	3.65

Tüm bulgular, TBHEPBIEM'in yüksek saflık ve verimde elde edildiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.49 : TBHEPBIEM FTIR Spektrumu

File: SEP-KUVIEM Ident: 28-43-0-9 Win 1000PPM Acq: 3-SEP-1997 14:13:52 +1:46 Cal:SEP-3
ZabSpecE El+ Magnet BpM:121 BpI:10390656 TIC:142665856 Flags:HALL

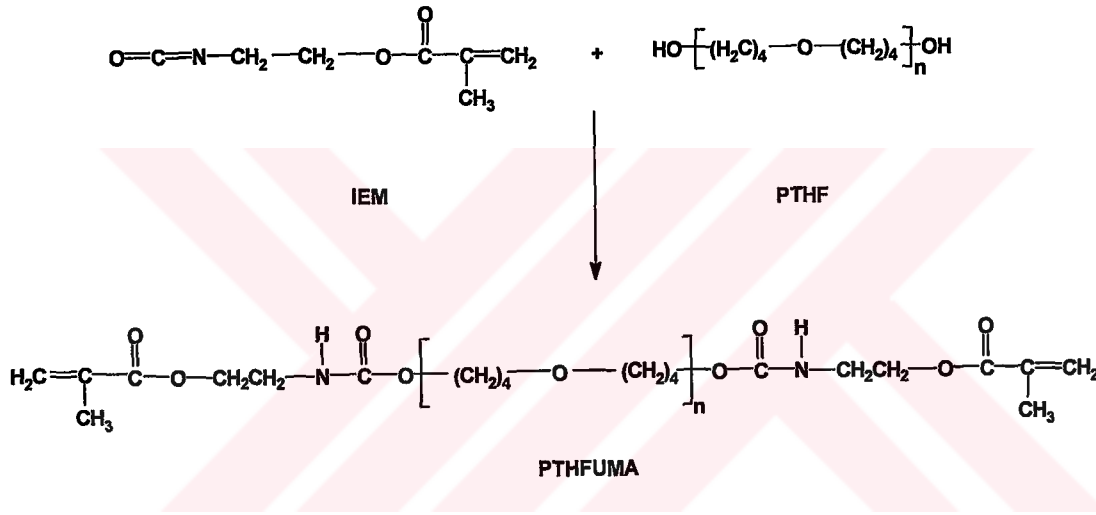


Şekil 4.51 : TBHEPBIEM Kütile (MS) Spektumu

4.3 Akrillenmiş Poliüretan Prepolimerin Karakterizasyonu

4.3.1 PTHFUMA Karakterizasyonu

Bölüm 3.4 ve Bölüm 4.1’de anlatılan yöntemle göre izosiyanat analizi ile saflığı % 90.1 bulunan izosiyanatoetilmetakrilat (IEM)’in , hidroksil içeriği % 3.7 olarak saptanan politetrahidrofurandiol (PTHF) ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda PTHF’in her iki ucundaki hidroksil (OH) gruplarının, IEM’in izosiyanat (-NCO) grupları ile reaksiyona girerek üretan bağı oluşturduğu ve dolayısı ile doymamış metakrilat grupları ile örtüldüğü FTIR (Şekil 4.52) ve ¹H-NMR-Spektroskopisi (Şekil 4.53) yöntemleri ile kanıtlanmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü aşağıdaki gibidir:



Şema 4.17. PTHFUMA Sentez Yöntemi

PTHFUMA’nın yapı aydınlatılması

PTHFUMA’nın Şekil.4.52’de verilen FTIR -Spektrumu incelendiğinde;

- Izosiyanat (-N=C=O) grubunun 2270 cm^{-1} ’de verdiği asimetrik gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu görülmüştür,
- Üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3337 cm^{-1} ’de olduğu gözlenmiştir,
- 1720 cm^{-1} ’deki karbonil (C=O) gerilme titreşim bandı (Amid I bandı), metakrilat grubunun (C=O) gerilme titreşim bandı ile çakıştığı için ayırt edilememiştir.

d) -NH deformasyon (deformation) ve -CON gerilme titreşim bandı (Amid II bandı)'nın kombinasyonu olan ve 1539 cm⁻¹'de oluşan -CNH grubu bandı, izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlanmıştır.

Aynı spektrumda, molekülün uçlarındaki α - β doymamış ester ($>C=C-COO$) metakrilat gruplarının varlığı aşağıda belirtilen karakteristik bandlar ile saptanmıştır.

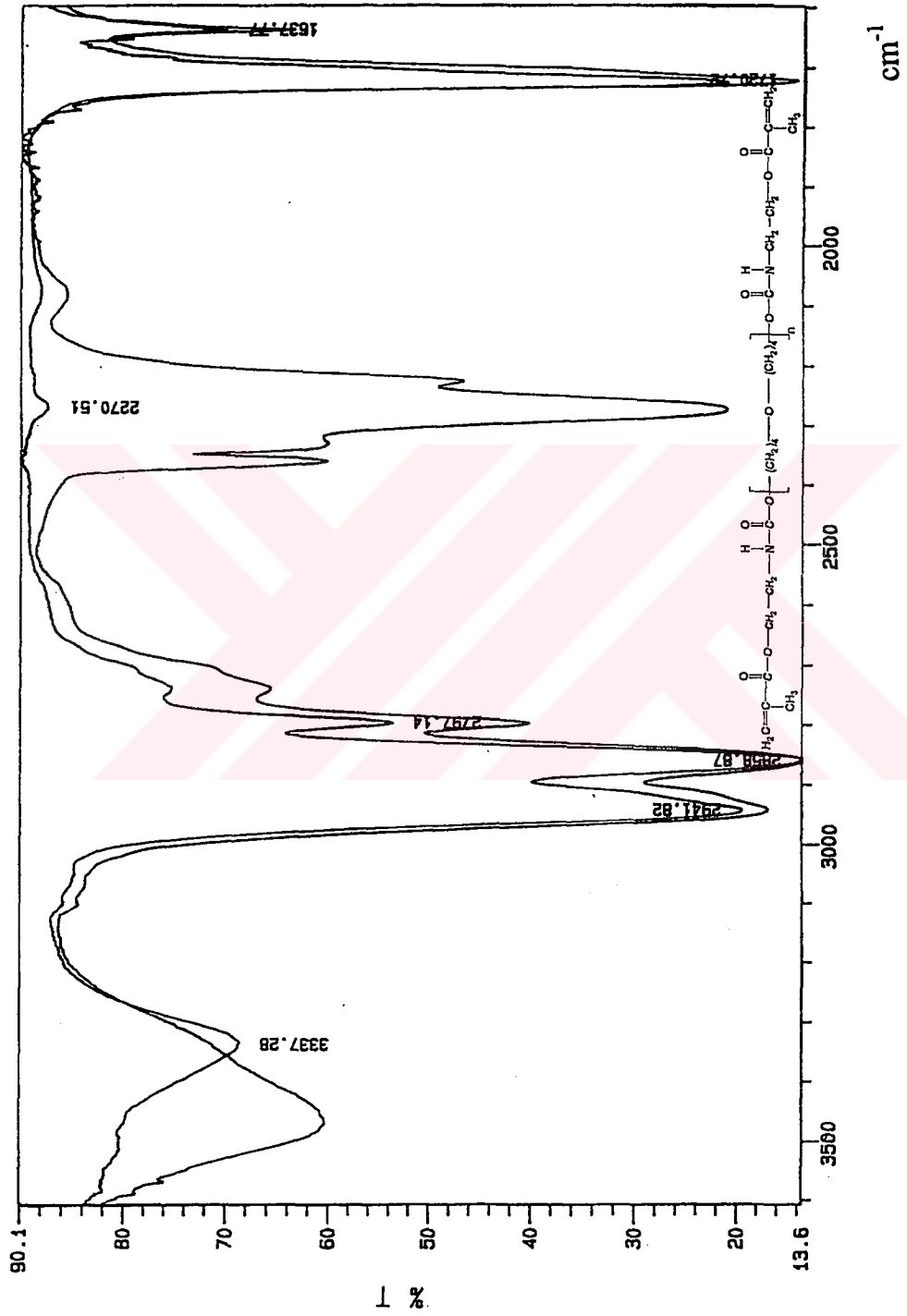
- a) $>CH_2$ grubunun 950 cm⁻¹ ve 820 cm⁻¹'de verdiği sallanma ve bükülme bandlarının gözlenmesi,
- b) $>C=C$ grubunun 1640 cm⁻¹'de verdiği titreşim bandının saptanması,
- c) Daha az karakteristik olan $>CH_2$ ve $>CH$ gruplarının 3090-3000 cm⁻¹ arasında verdikleri gerilme titreşim bandlarının görülmesi metakrilat gruplarının varlığını açıkça gösterir.

¹H-NMR spektrumu Şekil 4.53'de verilen PTHFUMA'nın karakteristik kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

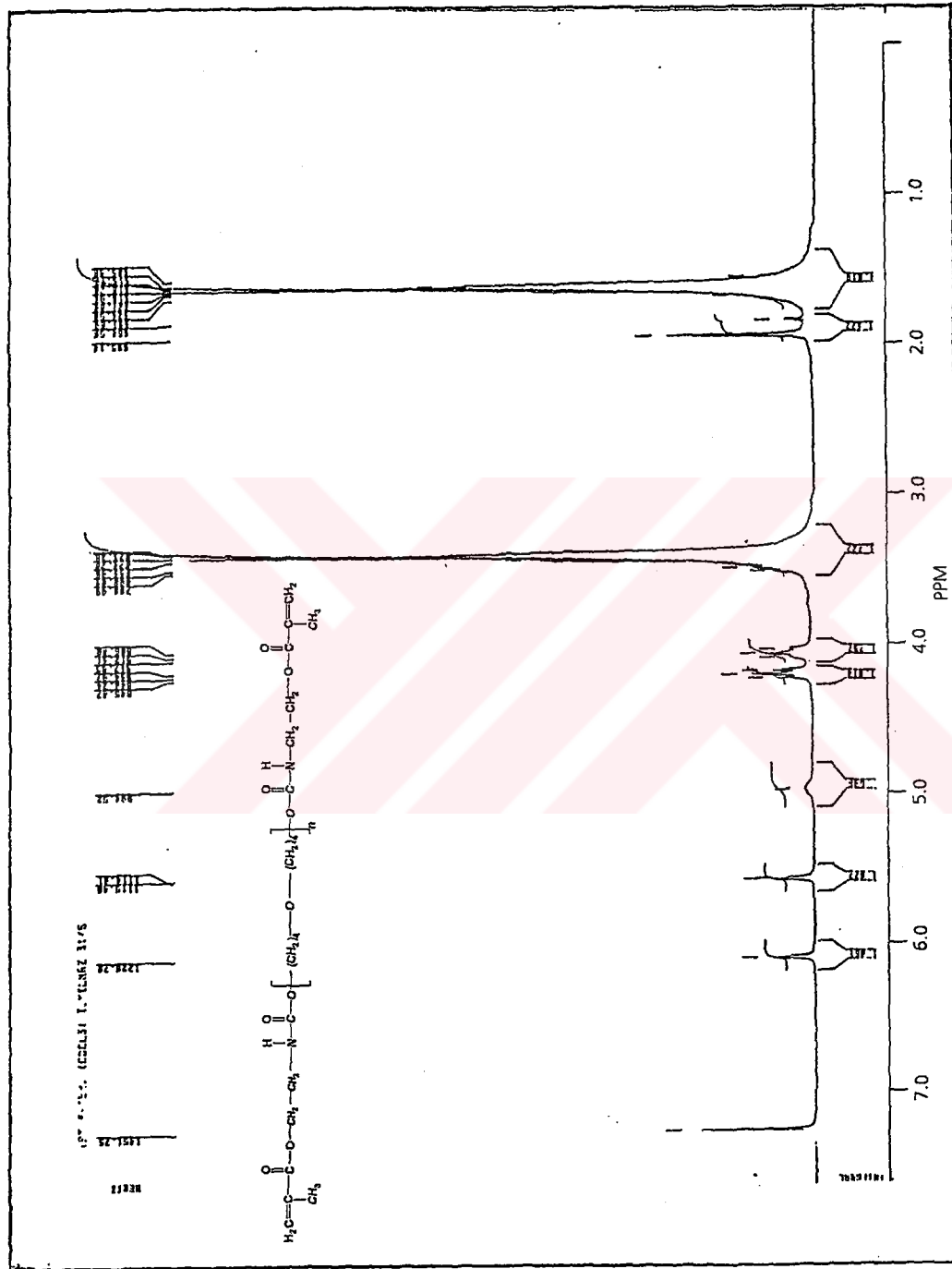
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.6 (6H, s, CH₃,)
3.16 (16 H, m, (CH₂)₄)
4.07 (4H, t, CH₂-NH)
4.22 (4H, t, CH₂-O)
5.2 (2H, s, NH)
5.6 ve 6 (4H, =CH₂)

Zayıf manyetik alanda oluşan, OH protonlarına ait sinyalin kaybolup, 6 ppm'de NH protonundan gelen sinyalin görülmesi, PTHF'in bütün -OH gruplarının -IEM grupları ile reaksiyona girerek üretan (karbamat) oluşturduğunu kanıtlar.

Gerek FTIR, gerekse ¹H-NMR analiz sonuçları yapısı Şekil 4.17'de verilen prepolimerin yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



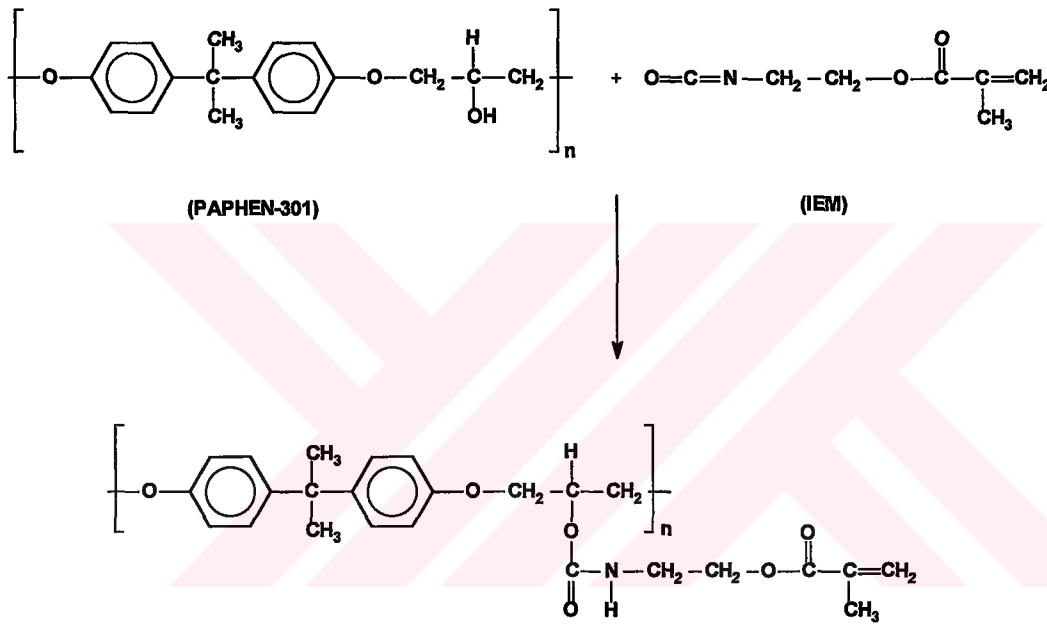
Şekil 4.52 : PTHFUMA FTIR Spektrumu



Şekil 4.53 : PTHFUMA ¹H-NMR Spektumu

4.3.2 PAPHEN-10IEM Karakterizasyonu

Bölüm 3.4 ve 3.4.2'de anlatılan yöntemle göre saflığı % 90.1 bulunan izosiyanatoetil metakrilat (IEM)'in, ekivalent ağırlığı 499 olarak bildirilen PAPHEN-301 ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Bölüm 3.4.2'de verilen Tablodan da görüleceği gibi IEM PAPHEN-301'in hidroksil gruplarının % 10'unu örtecek kadar kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda PAPHEN-301'in (-OH) gruplarının, IEM'in (-NCO) grupları ile reaksiyona girerek ürethan bağı oluşturduğu ve doymamış metakrilat grupları ile örtüldüğü FTIR (Şekil 4.54) ve ¹H-NMR-Spektroskopisi (Şekil 4.55) yöntemleri ile kanıtlanmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü aşağıdaki gibidir:



Şema 4.18. PAPHEN-XIEM Sentez Yöntemi

PAPHENUMA'nın yapı aydınlatılması

Hidroksil gruplarının % 10'u IEM ile modifiye edilmiş PAPHEN'in Şekil.4.54'de FTIR Spektrumu incelendiğinde;

- İzosiyanat (-N=C=O) grubunun 2275 cm⁻¹'de verdiği asimetric gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu görülmüştür,
- Ürethanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3350 cm⁻¹'de olduğu gözlenmiştir,
- 1730 cm⁻¹'deki karbonil (C=O) gerilme titreşim bandı (Amid I bandı), metakrilat grubunun (C=O) gerilme titreşim bandı ile çakıştığı için ayırt edilememiştir.

d) -NH deformasyon ve -CON gerilme titreşim bandı (Amid II bandı)'nın kombinasyonu olan ve 1520 cm^{-1} 'de oluşan -CNH grubu bandı, izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlanmıştır.

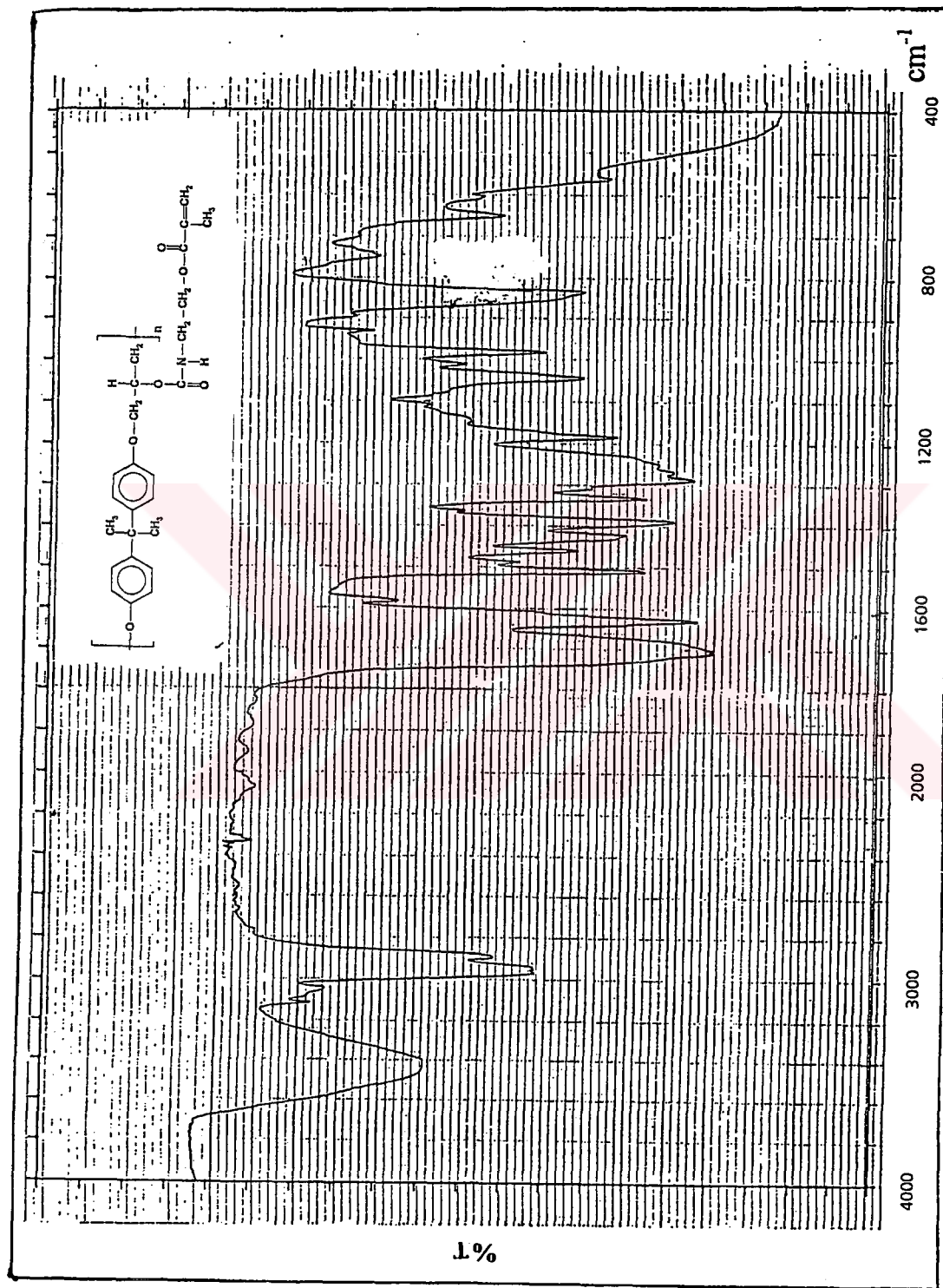
Aynı spektrumda, molekülün uçlarındaki α - β doymamış ester ($>\text{C}=\text{COO}$) metakrilat gruplarının varlığı aşağıda belirtilen karakteristik bandlar ile saptanmıştır.

- a) $>\text{CH}_2$ grubunun 950 cm^{-1} ve 820 cm^{-1} 'de verdiği sallanma ve bükülme bandlarının gözlenmesi,
- b) $>\text{C}=\text{C}$ grubunun 1640 cm^{-1} 'de verdiği titreşim bandının saptanması,
- c) Daha az karakteristik olan $>\text{CH}_2$ ve $>\text{CH}$ gruplarının $3090\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında verdikleri gerilme titreşim bandlarının görülmesi metakrilat gruplarının varlığını açıkça gösterir.

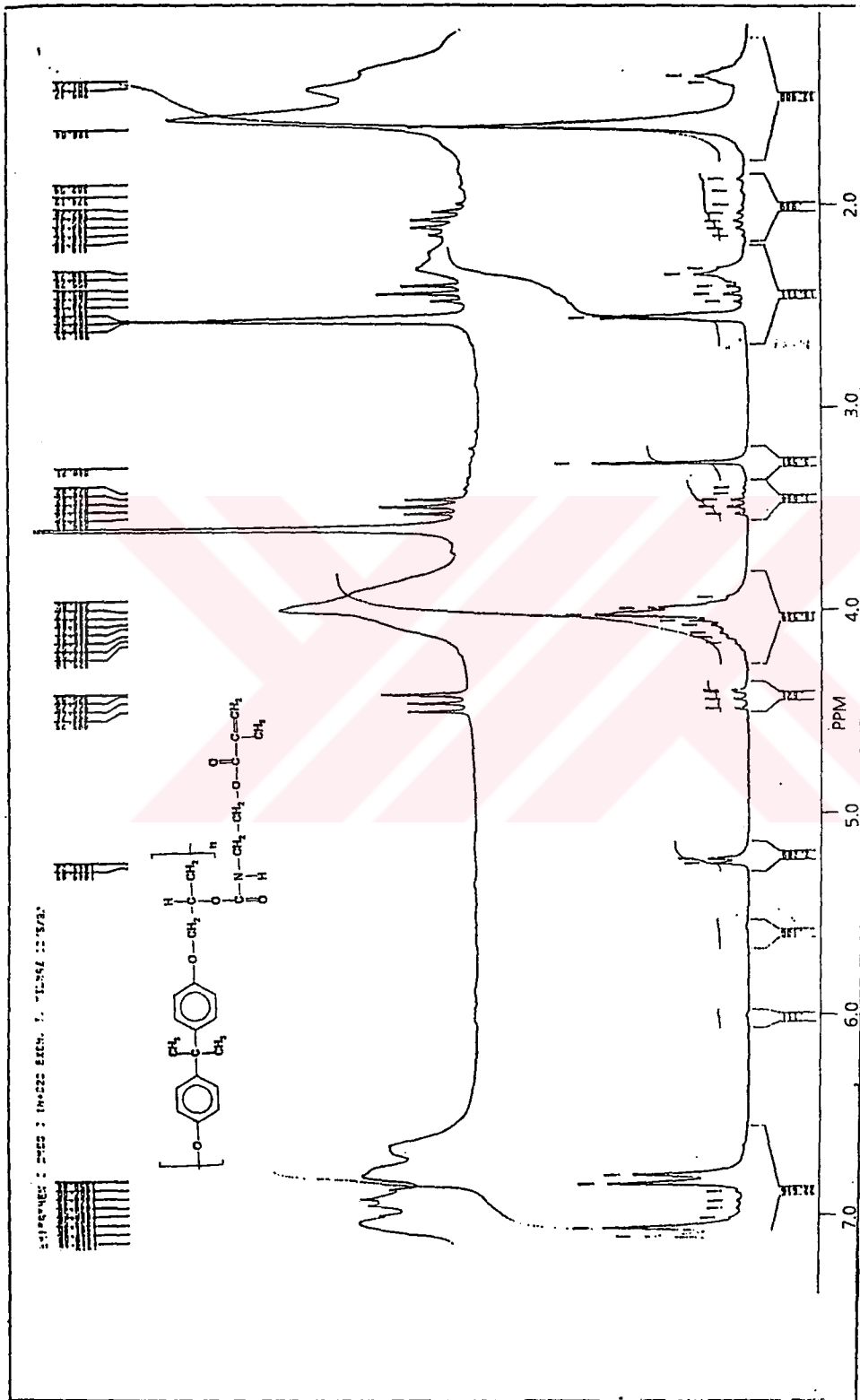
PAPHEN'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.55'de, verilen modifiye ürünün karakteristik kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.6 (s, 3H, CH_3 ,)
4.0 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$)
5.2 (s, 1H, NH)
5.36 (m, 2H, CH_2)

6 ppm'de NH protonundan gelen sinyalin görülmesi, PAPHEN'in modifiye edilmiş -OH gruplarının -IEM grupları ile reaksiyona girerek üretan (karbamat) oluşturduğunu kanıtlar. NMR analizinden önce reaktif çözücü olarak kullanılan NVP'yi uzaklaştırmak amacı ile örnekler metanolde çöktürülerek hazırlanmıştır. Ancak, NVP'nin tamamı uzaklaştırılamadığı için örneğin Şekil 4.55'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda NVP'dan kaynaklanan sinyaller görülmektedir.



Şekil 4.54 : PAPHEN-10IEM FTIR Spektrumu



Şekil 4.55 : PAPHEN-10IEM $^1\text{H-NMR}$ Spektumu

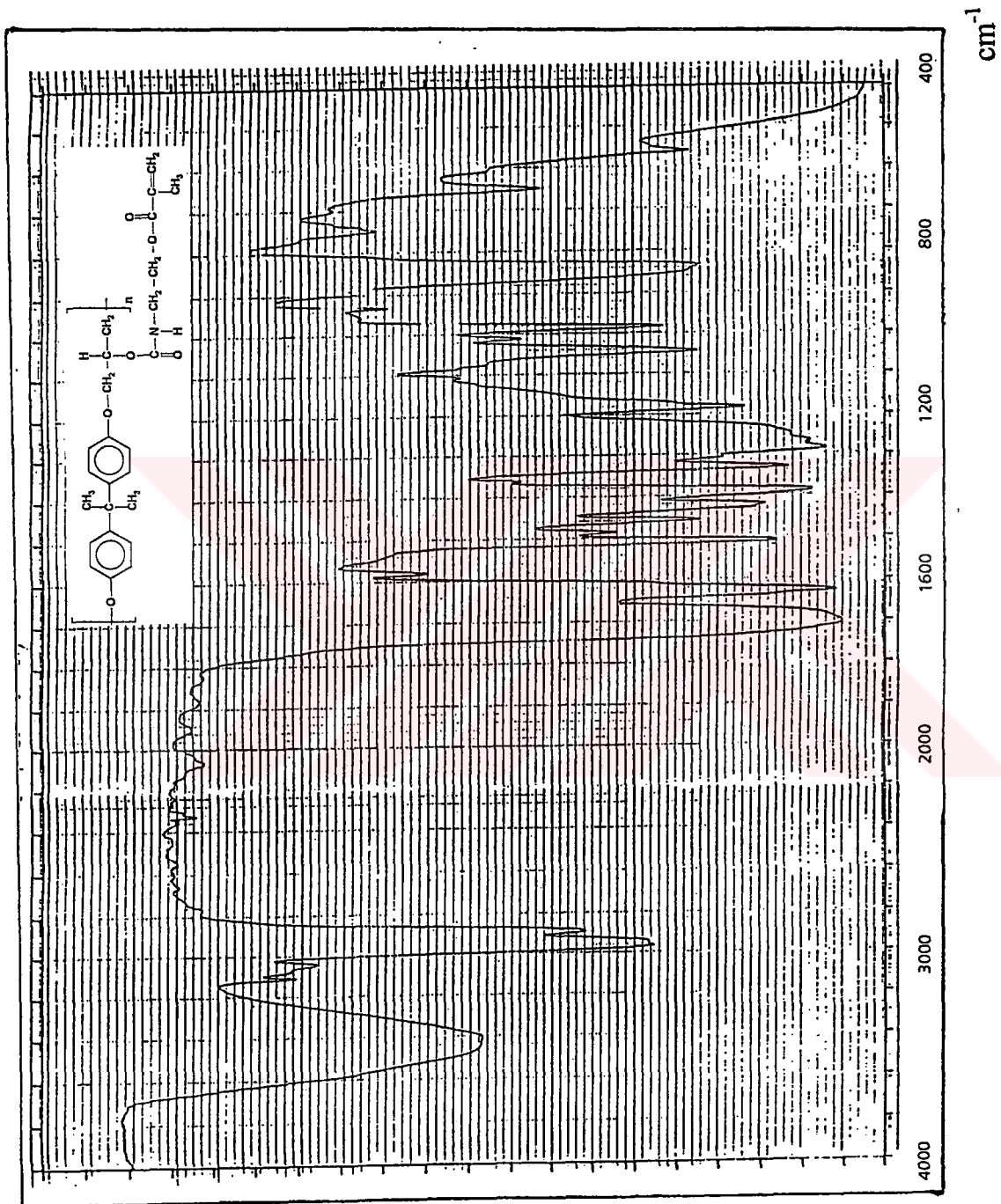
4.3.3 PAPHEN-20IEM ve PAPHEN-30IEM Karakterizasyonu

Bölüm 3.4.2’de anlatılan yöntemle göre, IEM ve PAPHEN-301’den çıkılarak sentezlenmiştir. PAPHEN-20IEM için kullanılacak IEM miktarı, PAPHEN-301’in toplam hidroksil gruplarının % 20’sini örtecek, PAPHEN-30IEM için ise, % 30’unu örtecek kadar hesaplanmıştır. Reaksiyon yürüyüşü Şema 4.18’de gösterildiği gibi olan PAPHEN-20IEM’in karakterizasyonunda FTIR (Şekil 4.56) ve ¹H-NMR (Şekil 4.57) spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Ürünün FTIR ve ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, % 10 daha fazla IEM ile örtülmeden kaynaklanan sinyallerin şiddetlerindeki artış dışında, PAPHEN-20IEM’in her iki spektrumu da PAPHEN-10 IEM’in FTIR ve ¹H-NMR ile aynıdır. Bu nedenle, Bölüm 4.3.2’de PAPHEN-10IEM’in spektral incelemesinde elde edilen bulgular PAPHEN-20IEM içinde geçerlidir.

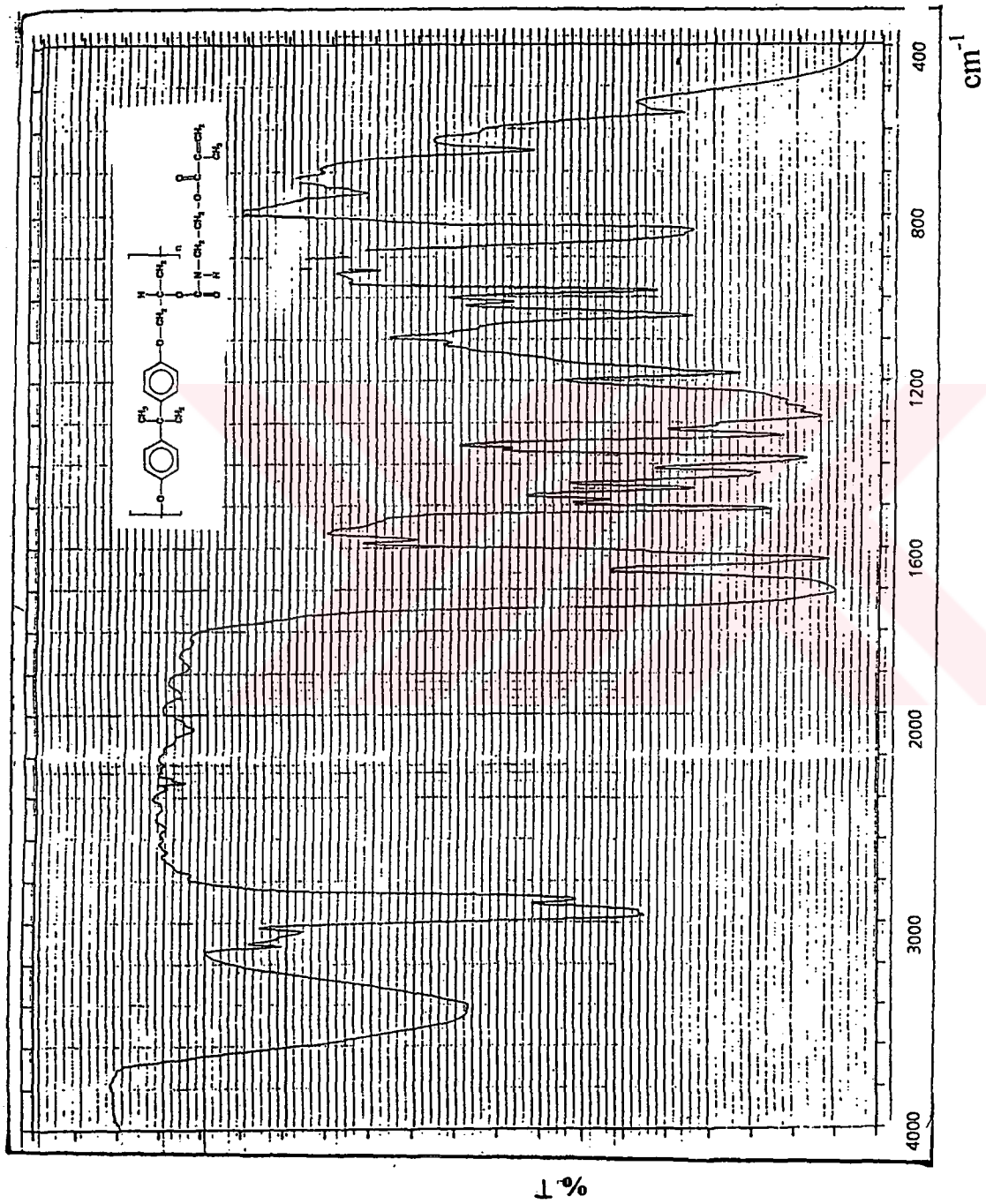
Spektroskopik bulgular, yapısı Şema 4.18’de verilen prepolimerin sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

Aynı şekilde sentezlenen PAPHEN-30IEM’in FTIR’ı Şekil 4.58’de NMR’ı ise Şekil 4.59’da görülmektedir.



Şekil 4.56 : PAPHEN-20IEM FTIR Spektrumu





Şekil 4.58 : PAPHEN-30IEM FTIR Spektrumu

4.4. Polimerik Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Sentez ve karakterizasyon yöntemleri Bölüm 3.2 ve 4.3 arasında verilen değişik yapılardaki çapraz bağlayıcı monomerler, akrillenmiş poliüretan prepolimer ve reaktif olmayan reçinelerden reaktif çözücü olarak bilinen monofonksiyonel NVP ve iki fonksiyonel gruplu (doymamış) monomerlerinden değişik bileşimlerde karışımlar hazırlanmıştır. Bunlara fotobaşlatıcı olarak izobütil benzoin eter katılarak elde edilen UV-ışınlarına duyarlı karışımlar, polimerik serbest film örneklerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Filmlerin hazırlanma reçeteleri tablolarda kodları ile verilmiştir. Herbir polimerik filmlerdeki bileşenlerin kodları beş ayrı bileşeni göstermektedir. I / II / III / IV / V'te I poliüretan oligomeri, II, NRR (reaktif olmayan reçine-PAPHEN-301 veya Petroleum Resin) veya modifiye edilmiş PAPHEN'leri (% 10, % 20, % 30) , III, çapraz bağlayıcıyı (DEGDA, BEPPPO, BUPPPO, HEPAAC, HETAAC, TBHEPAAC, KUYAC, HEPAIEM, HETAIEM, HETAIEM, TBHEPAIEM, KUYIEM), IV, reaktif seyrelticiyi (NVP) ve V fotobaşlatıcıyı (IBuBE) gösterir. Önlerinde bulunan rakamlar ise bu bileşiklerin % ağırlıklarını belirtmektedir.

Formülasyon karışımları hazırlanırken bir balon içerisine yüklenen bileşenlerin homojen karışımlarını sağlamak amacı ile 2-3 dakika karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bütün bu işlemler sırasında, çevreden gelen ışınların hazırlanan örneklerde arzu edilmeyen bir polimerizasyona neden olmamaları için, önlem olarak, balon alüminyum folyo ile sarılarak ışıktan korunmuştur. Hazırlanan karışım örneklerinin viskoz olmaları nedeni ile karıştırma işlemi sırasında oluşan hava kabarcıkları hatalı film hazırlanmasına neden olmaktadır, bunları gidermek amacı ile balona, oda sıcaklığında 10 dakika, 10^{-2} mmHg vakum uygulanmıştır.

Yukarıda hazırlanışı anlatılan örnekten yaklaşık 2-2.5 gr alınarak, Şekil 4.60'da gösterilen teflon ile kaplanmış kalıba dökülmüştür. Elde edilecek filmin cama yapışmasını önlemek amacı ile 0.1 mm kalınlığındaki saydam teflon film, kalıbı örtecek şekilde kalıp üstüne serilmiş, en üste 100X155X2 mm boyutlarında cam plaka yerleştirilerek örneğin kalıp içinde homojen yayılması sağlanmıştır. Kalıbın tamamı alüminyum folyo ile sarılarak çevreden gelen ışığın etkisinden korunmuştur.

Spektral enerji akısı Şekil 4.61'de gösterilen yüksek basınçlı OSRAM marka, 300 Watt'lık UV-lambası kullanılmış, lamba 2.5 dakika çalıştırılarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda alüminyum folyo çıkarılarak, lambadan 15 cm

uzaklıkta, 2.5 dakika süre ile UV-ışınlarının etkisine bırakılmıştır. Elde edilen, yaklaşık 107X62X0.025 mm boyutlarındaki filmler kalıptan çıkarılarak mekanik test örnekleri hazırlanmasında kullanılmıştır.

Bölüm 4.4'de belirtildiği şekilde, UV-ışınları ile sertleştirilerek hazırlanan bu örnekler, serbest film olarak elde edilmiştir. Bu sırada polimerizasyonun yürüyüşü FTIR-spektroskopisi yöntemi ile izlenmiştir.(Şekil 4.62). Örneklerin UV-ışınmasına bırakılmadan önce ve sonraki spektrumları incelendiğinde akrilik grubundan gelen ($-CH_2$) son gruplarının 950 cm^{-1} ve 820 cm^{-1} 'de verdiği sallanma ve bükülme bandları ile ($C=C$) grubunun 1640 cm^{-1} 'de verdiği gerilme titreşim bandlarının bulunduğu görülmektedir. Karışımın UV-ışınlarına tutulması ve polimerleşmenin başlaması nedeni ile yukarıda belirtilen bandlarda küçülme olmaktadır. Bandların ışınlandırma süresi ile küçüldüğü görülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan camın, UV-ışınlarını geçirgenliği Perkin-Elmer 330 UV-VIS-NIR spektrofotometresine takılan, Hitachi 60 mm çapında tamamlayıcı küre aksesuarı (60 mm dia Integrating Sphere Accessory) yardımı ile ölçülmüştür.

4.4.1. NRR (Non Reactive Resin) İçeren Polimerik Filmlerin Hazırlanması

Çalışmanın ilk aşamasında PTHFUMA esaslı UV ışığına duyarlı oligomere reaktif olmayan iki değişik ticari reçine sırasıyla eklenmiştir (PAPHEN-301 ve PETROLEUM RESIN). Formül içeriği toplu olarak Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. NRR içeren poliüretan filmlerin hazırlanma reçeteleri

KOMPOZİSYON	Oligomer % Ağ.	1	2	DEGDA	RD % Ağ.	IBuBE % Ağ.
68PTHFUMA/0NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	68	-				
63PTHFUMA/5NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	63	5				
58PTHFUMA/10NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	58	10		10	20	2
53PTHFUMA/15NRR/10DEGDA20/RD/2IBuBE	53	15				
48PTHFUMA/20NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	48	20				

1: PAPHEN-301, 2: PETROLEUM RESIN, RD: NVP

4.4.2. PAPHEN-XIEM İçeren Polimerik Filmlerin Hazırlanması

Çalışmanın ikinci aşmasında PAPHEN-301 esaslı ticari reçine % 10, % 20 ve % 30 Bölüm 3.4.2'de anlatıldığı şekilde IEM ile modifiye edilmiştir. PAPHEN-301 modifiye edilmeden önce NVP içinde % 40'lık çözeltisi hazırlanmış o şekilde reaksiyona sokulmuştur. Modifiye edilen bu üç reçine önce PTHFUMA esaslı, UV-ışığına duyarlı, reçine ile birlikte kullanılmıştır daha sonra reçinenin kendisi oligomer olarak kullanılmıştır. Bu örneklerin içeriğini gösteren değerler toplu olarak Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Modifiye PAPHEN-301 içeren poliüretan filmlerin hazırlanma reçeteleri

KOMPOZİSYON	Oligomer İçeriği	Modifiye* PAPHEN	DEGDA	RD	IBuBE
63PTHFUMA/5PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	63	5			
58PTHFUMA/10PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	58	10	10	20	2
55PTHFUMA/13PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	55	13			
0PTHFUMA/35PAPHEN/10DEGDA/53RD/2IBuBE	0	35		53	

4.4.3. Yapısında Fosfor Bulunan (FB) Polimerik Filmlerin Hazırlanması

Çalışmanın üçüncü aşamasında, Tablo 4.1'de DEGDA olarak görülen iki fonksiyonel gruplu çapraz bağlayıcı bileşen yerine sentezi Bölüm 3.3.1'de belirtilen ve yapısında fosfor bulunan iki yeni çapraz bağlayıcı BUPPPO ve BEPPPO değişik oranlarda formülasyonda kullanılarak fosforun termal kararlılığa olan etkisi görülmeye çalışılmıştır. Formül içerikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Yapısında Fosfor bulunan (FB) çapraz bağlayıcıların film hazırlama reçeteleri

KOMPOZİSYON	DEGDA % Ağ.	Oligomer % Ağ.	1 % Ağ.	2 %	RD % Ağ.	IBuBE % Ağ.
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuB	10	68	-			
68PTHFUMA/10FB/20RD/2IBE	-	68	10			
68PTHFUMA/20FB/20RD/2IBuBE	-	58	20		20	2
68PTHFUMA/30FB//20RD/2IBuBE	-	48	30			

RD: NVP * %10,20,30

1:BEPPPO, 2: BUPPPO

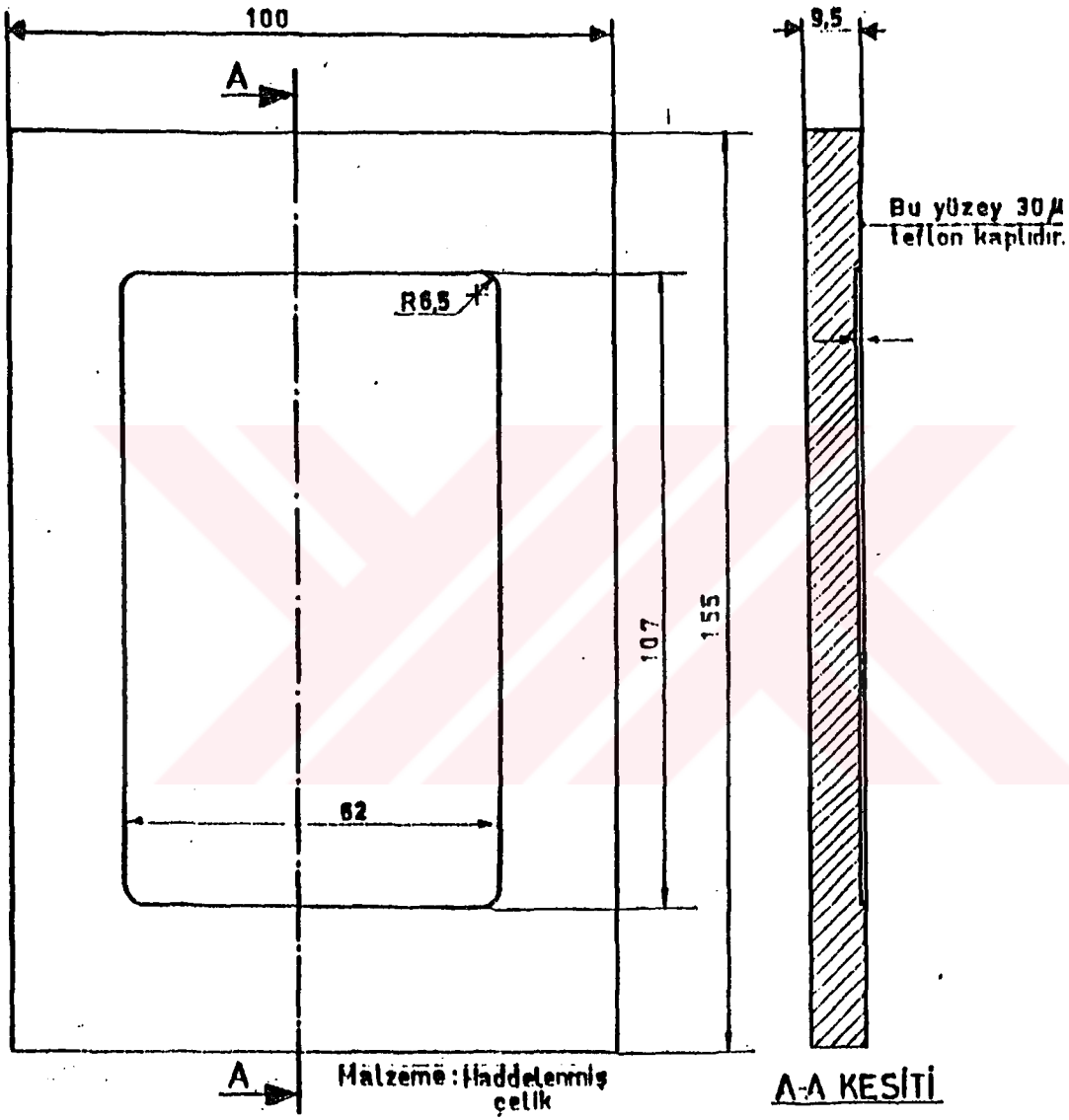
4.4.4. Akrilik Ester veya Üretan Metakrilat Çapraz Bağlayıcı İçeren Polimerik Filmlerin Hazırlanması

Çalışmanın dördüncü aşamasında, Tablo 4.1'de DEGDA olarak görülen çapraz bağlayıcı bileşen yerine sentezi Bölüm 3.3.2'de belirtilen ve yapısında üretan veya ester akrilat içeren değişik yapılarda çapraz bağlayıcılar sentezlenmiş ve formülasyonda DEGDA yerine kullanılarak çapraz bağlayıcılardaki yapı farklılıklarının etkisi görülmeye çalışılmıştır. Formül içerikleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

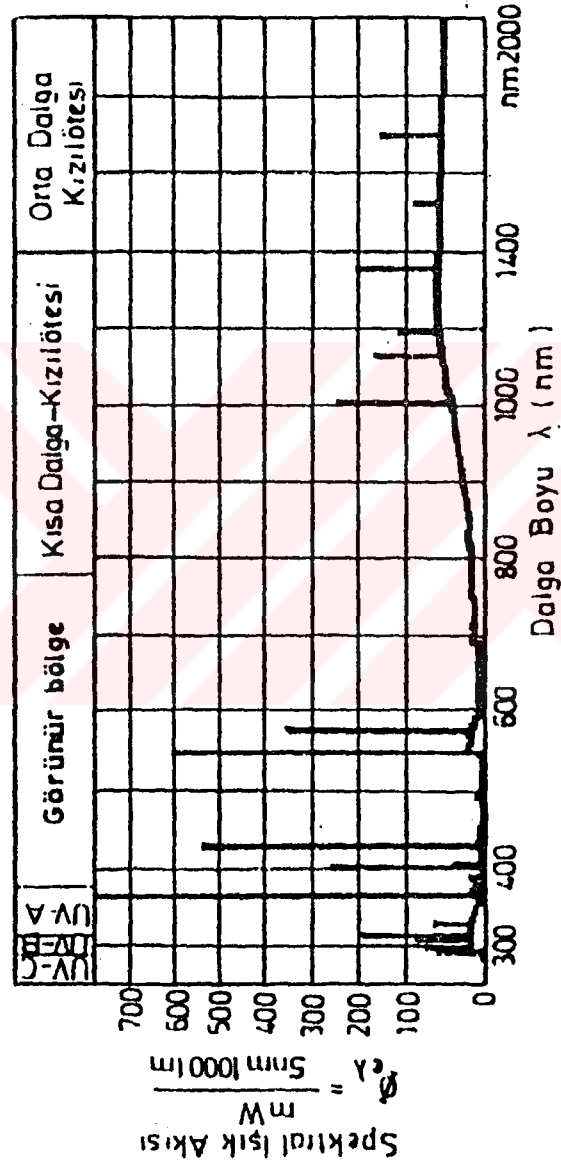
Tablo 4.4. Değişik yapılardaki çapraz bağlayıcıların film hazırlama reçeteleri

KOMPOZİSYON	YÇB* % Ağ.	Oligomer % Ağ.	RD (%)	IBuBE (% Ağ.)
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10HEPAAC/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10HEPFAC/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10TBHEPAC/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10TBHEPBAC/20RD/2IBuBE	10	68	20	2
68PTHFUMA/10HEPAIEM/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10HEPFAIEM/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10TBHEPAIEM/20RD/2IBuBE 68PTHFUMA/10TBHEPBIEM//20RD/2IBuB	10	68	20	2

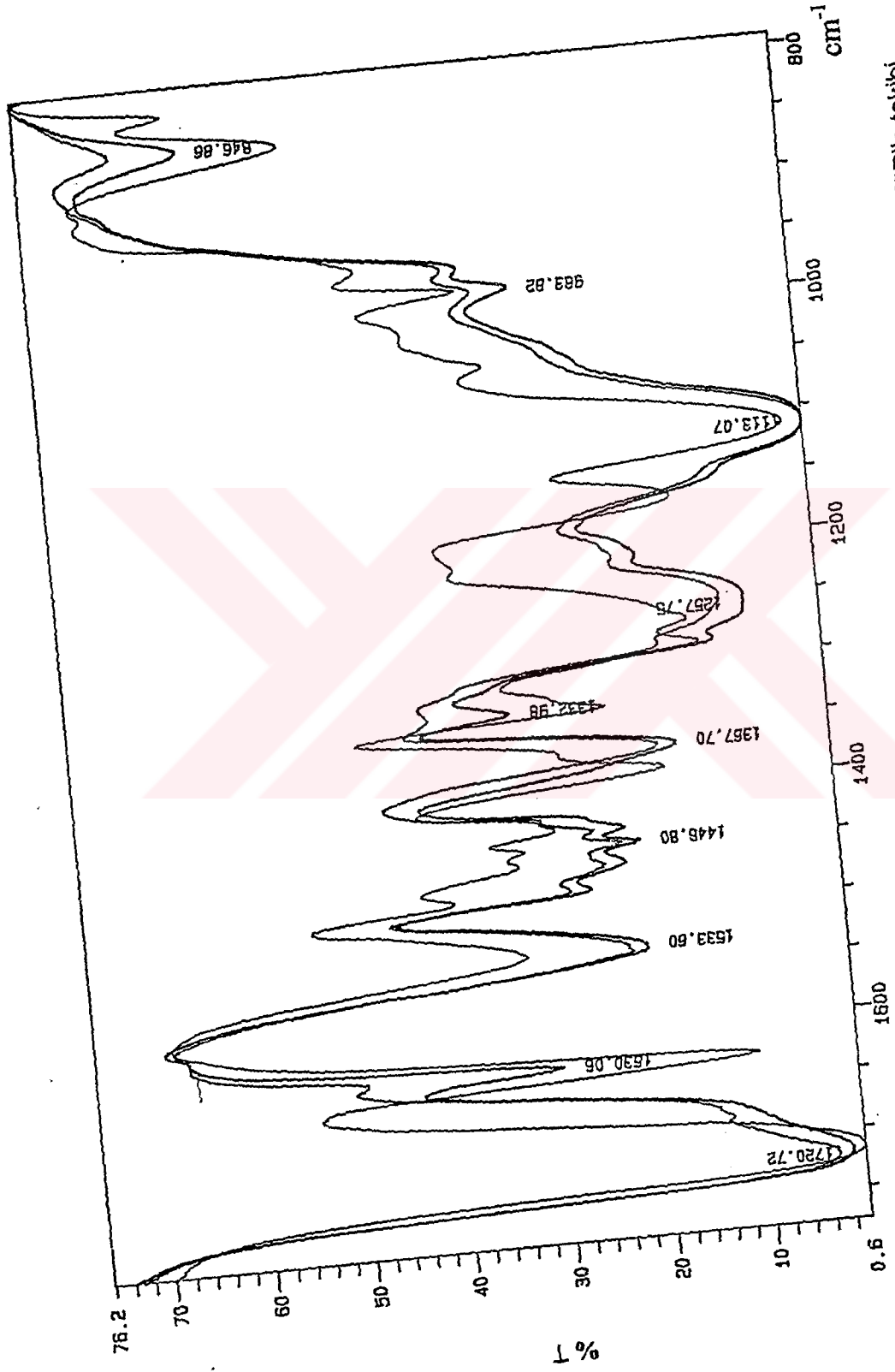
*YÇB: Değişik yapılardaki çapraz bağlayıcılar



Şekil 4.60 : Polimerik Film Hazırlama Kalıbı



Şekil 4.61 : Spektral Enerji Akısı



Şekil 4.62 : PTHFUMA esaslı polimerde UV-ışması ile çifte bağların zamanla azalışının FTIR'la takibi

4.5. Polimerlerin Karakterizasyonu

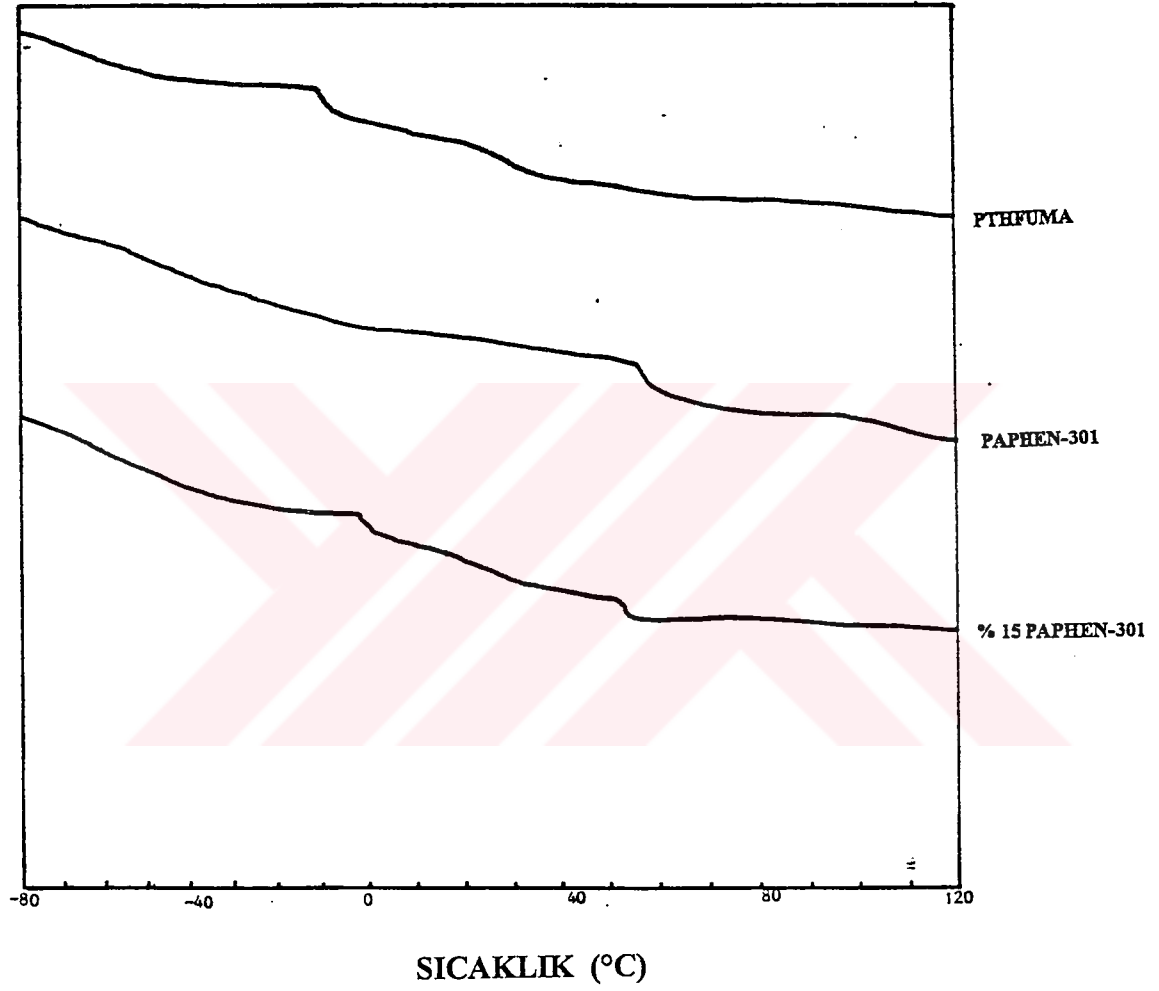
4.5.1. NRR içeren polimerlerin karakterizasyonu

PTHFUMA esaslı polimer Şema 4.17'de gösterildiği gibi ve Bölüm 3.4.1'de anlatılan yöntemle göre sentezlenmiştir.

Hazırlanan polimerik filmlerin jel içeriği, % 20 PETROLEUM RESIN içeren filmlerde % 80 iken, PAPHEN-301 resin içerenlerde % 96 olarak bulunmuştur. Bunun sebebi, PAPHEN-301'in yüksek molekül ağırlığı (PAPHEN-301: $M_n=10,000-16,000$ g/mol, PETROLEUM RESIN: $M_n=1100$ g/mol) ve yüksek polariteye sahip olması gösterilebilir ki, bu sebeple, PAPHEN-301'in ağ yapısında daha iyi hapsediği ve/veya tutunabildiği düşünülebilir. Bu durumu DSC sonuçları da desteklemektedir (Şekil 4.63), PTHFUMA, PAPHEN-301, % 15 PAPHEN-301'in camsı geçiş sıcaklıklarına bakılacak olursa, PTHFUMA'nın T_g 'si -11 iken % 15 PAPHEN-301 formülasyona eklendiğinde elde edilen filmin T_g 'si +2 °C'ye çıkarken PAPHEN-301'in T_g 'si değişmemiştir.

Hazırlanan polimerik filmlerin mekanik özellikleri ise, tensilonda yapılan çekme kopma ölçümleri ile belirlenmiştir. Tensilonda elde edilen grafiklerden, kopma dayanımı ve yüzde uzama değerleri ile Young modülü, Bölüm 2.6.3.2'de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanmıştır. NRR içeren filmler; (PAPHEN-301 ve PETROLEUM RESIN) için bulunan sonuçlar Tablo 4.5, Tablo 4.6 ile Şekil 4.64, Şekil 4.65'te verilmiştir.

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi hazırlanan formülasyon karışımına % 20'ye kadar reaktif olmayan reçine eklenebilmekte ve de farklı davranışlar gözlenebilmektedir. Kompozisyon içinde PAPHEN-301 oranının artması ile hem kopma dayanımı hem de kopma uzamasında artışlar gözlenirken PETROLEUM RESIN'de ise tam tersi bir etki gözlenmiştir (Şekil 4.64, Şekil 4.65). Ancak, % 15 PETROLEUM RESIN içeren filmde sebebi açıklanamayan ve diğer filmlerin aksine kopma dayanımı ve kopmada uzama değeri artmıştır.



Şekil 4.63 : PTHFUMA, PAPHEN-301 ve % 15 PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin DSC termogramları

Tablo 4.5. NRR (PAPHEN-301) içeren filmlerin mekanik özellikleri

KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Su abs. Kapasitesi (%)
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuBE	3.04	18.73	8.8
63PTHFUMA/10DEGDA/5PAPHEN/20RD/2IBuBE	3.34	18.43	9.2
58PTHFUMA/10DEGDA/10PAPHEN/20RD/2IBuBE	4.12	23.20	14.1
53PTHFUMA/10DEGDA/15PAPHEN/20RD/2IBuBE	7.54	44.23	17.2
48PTHFUMA/10DEGDA/20PAPHEN/20RD/2IBuBE	8.48	51.96	18.8

Tablo 4.6. NRR (Petroleum Resin) içeren filmlerin mekanik özellikleri

KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Su abs. kapasitesi (%)
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuBE	3.04	18.73	8.8
63PTHFUMA/10DEGDA/5PET.RES/20RD/2IBuBE	2.65	17.89	8.6
58PTHFUMA/10DEGDA/10PET.RES/20RD/2IBuBE	2.33	15.86	8.6
53PTHFUMA/10DEGDA/15PET.RES/20RD/2IBuBE	2.36	19.69	8.6
48PTHFUMA/10DEGDA/20PET.RES/20RD/2IBuBE	2.06	15.97	8.6

Hazırlanan polimerik filmlerin ayrıca su absorpsiyonu özellikleri incelenmiş ve bu testler ASTM D 570'e göre yapılmıştır. NRR içeren filmler için (PAPHEN-301, PETROLEUM RESIN) bulunan sonuçlar Tablo 4.5-4.6'da görülmektedir. Formülasyon içinde PAPHEN-301 oranı artarken su absorpsiyonu da artmıştır. Ancak PETROLEUM RESIN'de bu etki gözlenmemiştir. Bu durum PAPHEN-301'de bulunan hidroksil ve eter gibi hidrofil grupların hidrofilik özelliği artırarak güçlü hidrojen bağlarına neden olup su absorpsiyonunu arttırdığı düşünülebilir. PETROLEUM RESIN'in yapısı incelendiğinde yapıda polar fonksiyonel gruplar bulunmamakta, dolayısıyla da güçlü hidrojen bağı verebilecek ve de su absorpsiyonunu arttıracak bir özellik, tahmin edileceği gibi, görülmemektedir.

NRR içeren polimerlerin termal davranışları ise Termal Analiz cihazları ile incelenmiş olup DSC'den elde edilen T_g sonuçları Tablo 4.7'de Termogravimetrik analiz sonuçları ise Tablo 4.8'de verilmiştir. (Şekil 4.66, Şekil.4.67)

Tablo 4.7 NRR içeren filmlerin Erime ve Camsı Geçiş Sıcaklıları

KOMPOZİSYON	DSC (°C)	
	PAPHEN-301 (T _g , T _m)	Petroleum Resin (T _g)
63PTHFUMA/5NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-2, 52	-5,
58PTHFUMA/10NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-2, 52	11
53PTHFUMA/15 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-1, 52	13
48PTHFUMA/20 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	2, 53	12
PTHFUMA (T _g)	-11	
PETROLEUM RESIN (T _m)	70	
PAPHEN (T _m)	56	

DSC ölçümleri iki aşamada yapılmakta olup, ilk aşamada programlanan koşullarda ısıtılan örneklerde T_g sıcaklığını duyarlı saptayabilmek için katı karbondioksit (CO₂) veya sıvı azotla hızlı soğutulduktan sonra ilk programdaki koşullara göre, ikinci defa ölçüm yapılmaktadır. Bu çalışmada verilen bütün değerler ikinci ölçüm sonunda bulunan değerlerdir. Tablo 4.7'den de görüldüğü gibi PAPHEN-301 içeren sistemlerde bir T_g ve bir de T_m gözlenmektedir. Burada camsı geçiş sıcaklığı, T_g, PTHFUMA'dan, erime sıcaklığı, T_m, ise PAPHEN'den kaynaklanmaktadır. Ancak, PAPHEN-301, 56 °C'de bir erime (T_m) gösterirken bu değer formülasyonda biraz düşmüş, PTHFUMA'ın T_g'si ise yükselmiştir. Yani, PAPHEN PTHFUMA ile, dikkate alınmayacak kadar, az oranda karışabilmektedir. Diğer yandan, PETROLEUM RESIN içeren formülasyonda ise tek erime piki vardır, bunun anlamı formülasyonda kullanılan her iki reçine birbiri ile tam olarak karışabilmekte, diğer bir ifade ile faz ayrımı söz konusu değildir. Bu nedenle de 70 °C'de gözlenen PETROLEUM RESIN'e ait erime sıcaklığı (T_m) yerine homojen karışıma ait 11-13°C'ler arasında yeni bir erime (T_m) noktası gözlenmektedir.

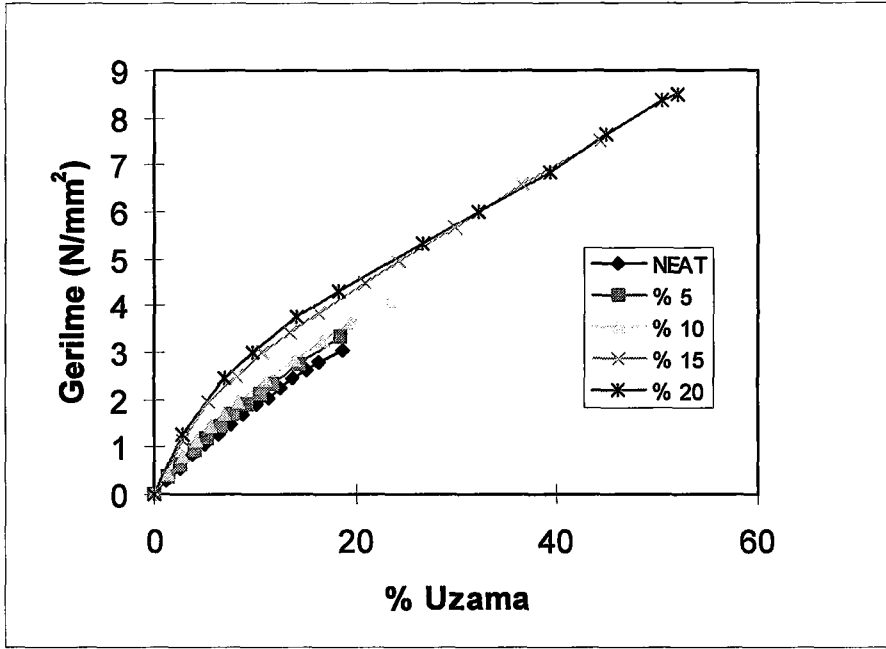
NRR içeren polimerlerin Tablo 4.8'de verilen dinamik termogravimetrik analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi her iki sistemde benzer termooksidatif kararlılık göstermektedir. İlk %5 ağırlık kaybı PAPHEN içeren formülasyonda'de 250 °C iken, PETROLEUM RESIN içeren formülasyonda bu değer 300°C 'dir. Her iki sistemde de en fazla ağırlık kaybı 400 °C'de olmaktadır. PAPHEN'in 550 °C'deki bakiye oranı ise % 0.5-2 arasında olup bu değer PETROLEUM RESIN'den biraz daha fazladır.

Bu grupta yapılan çalışmalar literatür ile karşılaştırıldığında, Yıldız ve arkadaşlarının konvansiyonel nitroseluloz reçinesini reaktif olmayan reçine olarak kullandıkları

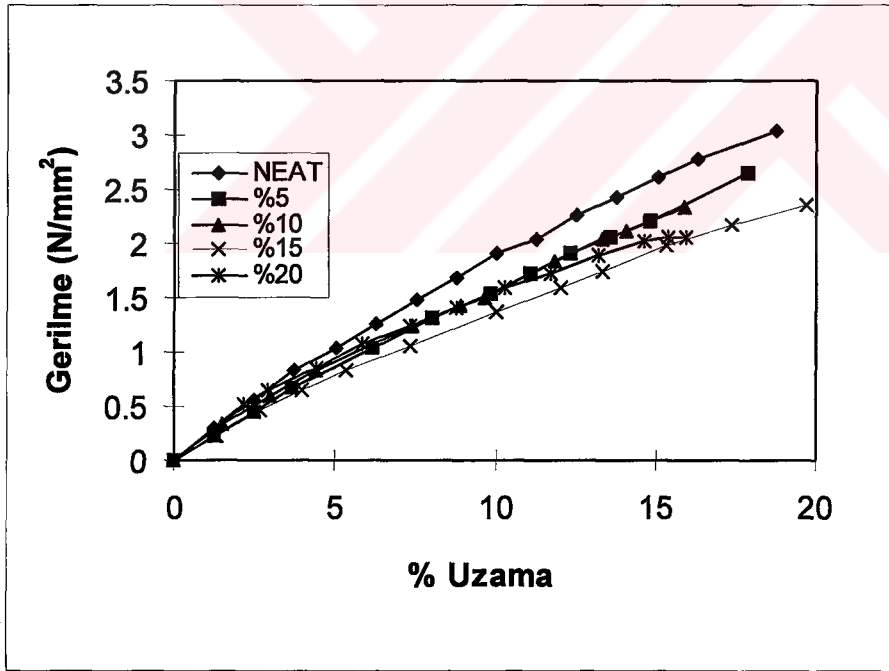
Çalışma sonuçları ile benzerlikler göstermektedir. Bu yöntemle hazırlanan filmlerin mekanik ve termal özelliklerde önemli değişikliklerin yapılması sağlanmıştır [118]

Diğer yandan reaktif olmayan her iki reçinenin molekül yapıları da özellikleri belirlemede etkili olabilmektedir. Formülasyonda PETROLEUM RESIN'in kullanılması durumunda elde edilen polimerik filmlerin mekanik dayanımı düşerken uzama değerlerinde fazla değişiklik gözlenmemektedir. Ancak, PAPHEN'in kullanılması durumunda ise hem uzama hemde kopma dayanımı artmıştır ki mekanik özelliklerde gözlenen bu farklılık kimyasal yapılardaki farklılık ile açıklanabilir [89].

Özetle, bu grupta yapılan çalışmalar ile özellikleri önceden bilinen ve UV-ışığına duyarlı grupları olmayan, konvansiyonel kaplama yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan reçineleri, UV-ışığı ile sertleşebilen kaplama formlasyonlarında kullanarak elde edilen yeni malzemelerin özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak formülasyonlar hazırlanırken, eklenecek reaktif olmayan reçinenin kimyasal yapısı (alifatik veya aromatik olması veya içerdiği ara grupların türü), molekül ağırlığı ve formülasyona ilave oranı gibi parametreler önemlidir. Bu şekilde, polimerik filmlere istenen özellikler kazandırılırken klasik sistemlere göre daha ekonomik olan bu sistemde maliyeti daha da düşürmek imkanı olabilecektir.



Şekil 4.64 : PAPHEN-301'in PTFE esaslı polimer üzerinde mekanik etkisi

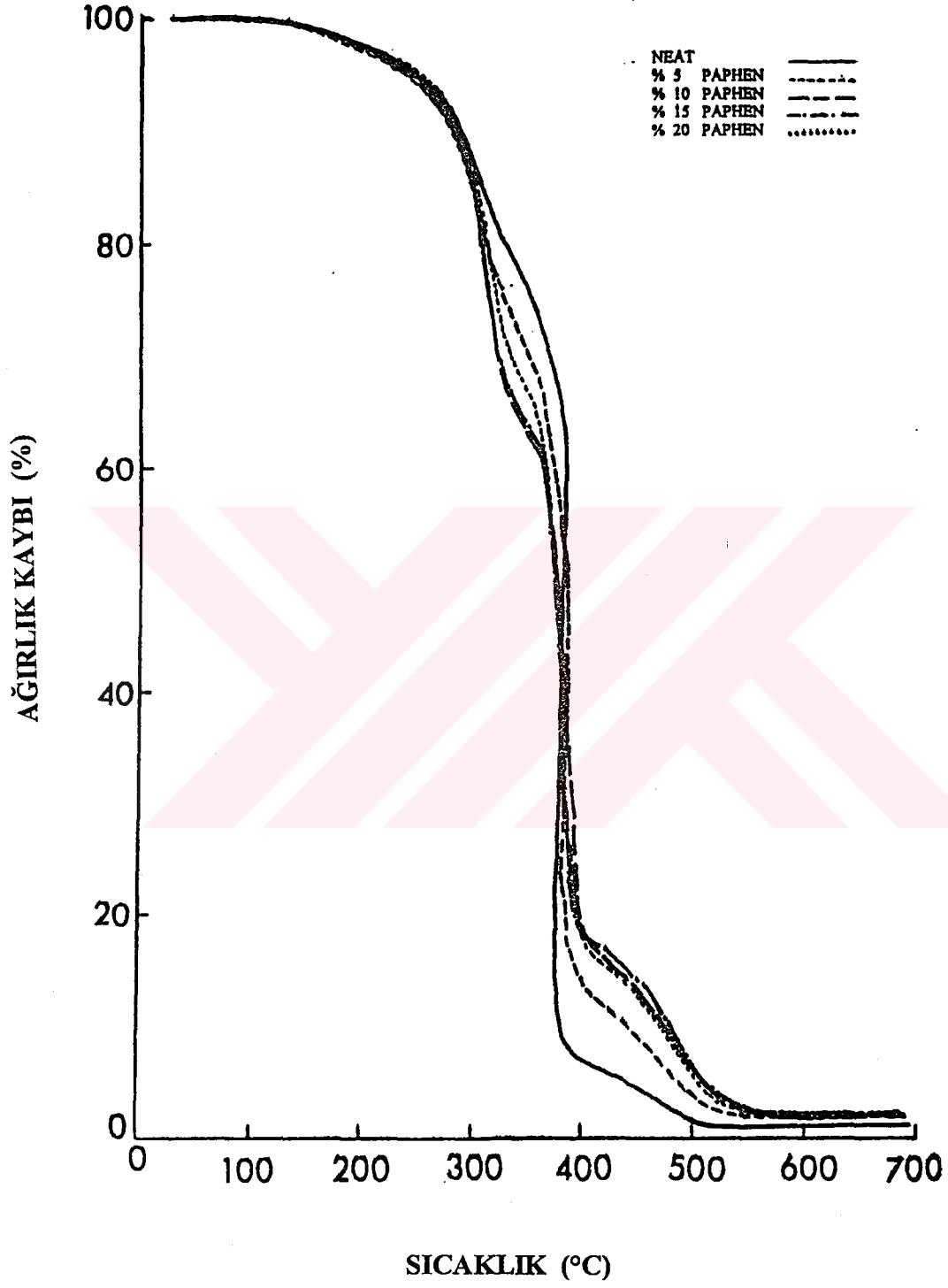


Şekil 4.65 : PETROLEUM RESIN'in PTFE esaslı polimer üzerinde mekanik etkisi

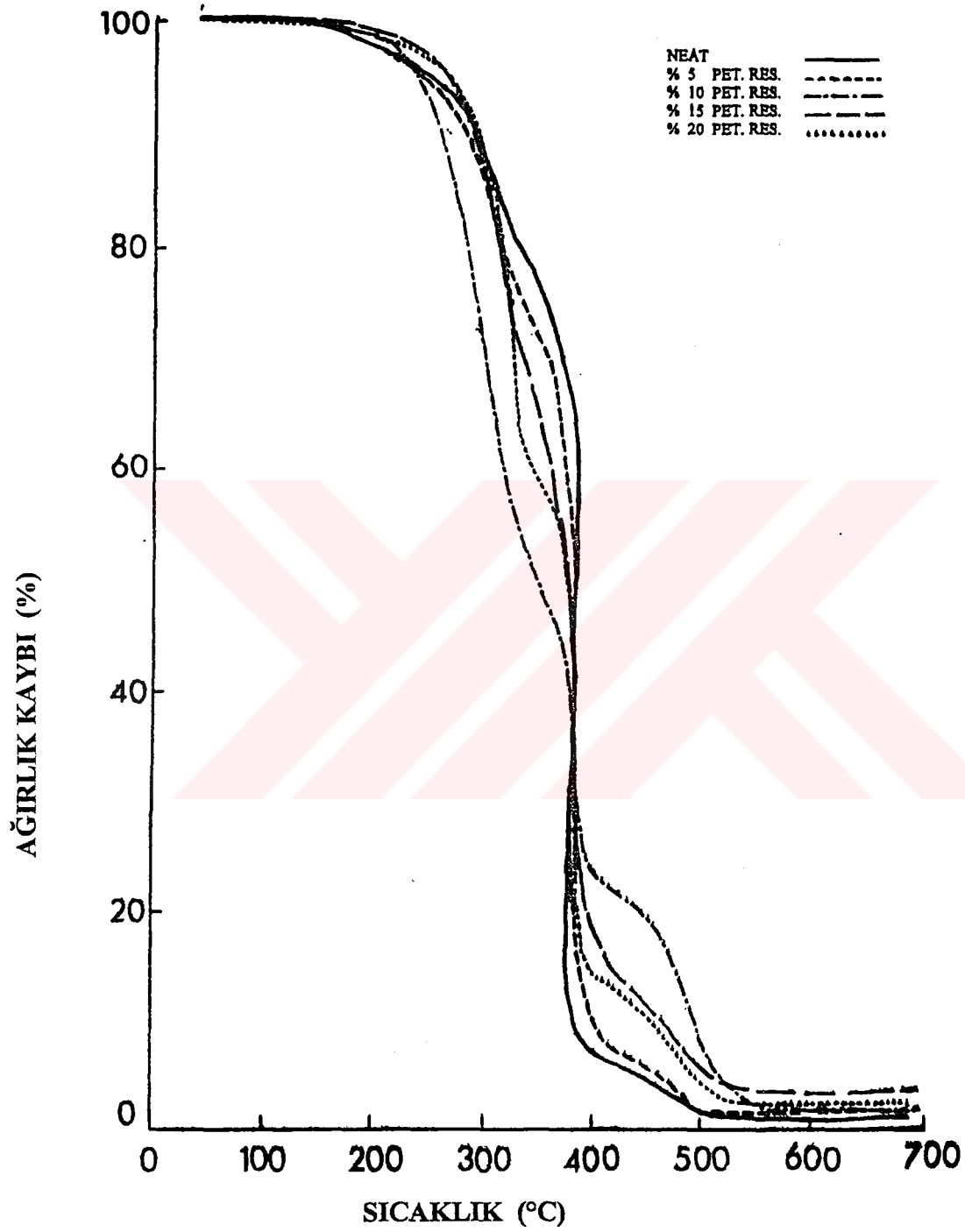
NEAT: Hiç PETROLEUM RESIN veya PAPHEN-301 içermeyen örnek

Tablo 4.8. NRR içeren filmlerin termogravimetrik analiz sonuçları

KOMPOZİSYON	% 5 Ağ. kaybı (°C)	
	PAPHEN-301	Petroleum Resin
68PTHFUMA/0NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	250	250
63PTHFUMA/5NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	250	300
58PTHFUMA/10 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	250	300
53PTHFUMA/15 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	250	300
KOMPOZİSYON	T_d	
	PAPHEN-301	Petroleum Resin
68PTHFUMA/0NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	400	400
63PTHFUMA/5NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	400	400
58PTHFUMA/10 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	400	400
53PTHFUMA/15 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	400	400
KOMPOZİSYON	% Bakiye (550 °C)	
	PAPHEN-301	Petroleum Resin
68PTHFUMA/0NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	0.5	0.5
63PTHFUMA/5NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	0.5	0.5
58PTHFUMA/10 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	0.5	2
53PTHFUMA/15 NRR/10DEGDA/20RD/2IBuBE	0.5	1.5



Şekil 4.66 : PAPHEN-301 içeren polimerik filmlerin TGA termogramları



Şekil 4.67 : PETROLEUM RESIN içeren polimerik filmlerin TGA termogramları

4.5.2. PAPHEN-XIEM içeren polimerlerin karakterizasyonu

PAPHEN-XIEM (X= % 10, 20, 30), Şema 4.18'de gösterildiği gibi ve Bölüm 3.4.2'de anlatılan yöntemle sentezlenmiştir. Hazırlanan polimerlerin tümünde jel içeriği % 95'in üzerinde bulunmuştur. Diğer bir ifade ile, elde edilen filmlerin hepsinde çapraz bağlanma oranı oldukça yüksektir. Mekanik özellikleri ise, Tablo 4.9'dan görüldüğü gibi, PTHFUMA içeren formülasyonlarda (4,8,12 numaralı örnekler hariç) kopma dayanımı IEM modifikasyonu ile doğru orantılı iken kopmada uzamada önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Yine, 1,2,3 - 5,6,7- 9,10,11 numaralı örneklerde formülasyon içindeki modifiye PAPHEN oranı (% ağırlık) arttıkça kopma dayanımı, kopmada uzama ve modulus değerleri artmıştır. Buna karşın, % 20 IEM ile modifiye edilmiş 5,6,7 numaralı örneklerde, formülasyon içindeki modifiye reçine oranı arttığında (% 5, 10,13 gibi), kendi içinde kopma dayanımı, kopmada uzama ve modulus değerleri artış gösterirken değerler 1,2,3 ve 9,10,11 numaralı örneklerden daha küçüktür. İki fonksiyonel gruplu çapraz bağlayıcıların etkisini görmek üzere Güngör'ün yaptığı çalışmalarda da çapraz bağlayıcı oranı artırıldığında mekanik değerlerde bir artış olmasına rağmen, çapraz bağlayıcı oranı % 10 olduğunda önce bir düşüş, % 20 ilave edildiğinde ise yükselme eğilimi gözlenmiştir [32].

PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda ise (4,8,12) IEM'le modifikasyon miktarı arttıkça (% 10, 20, 30), % uzama değeri artarken modulus ve kopma dayanımı değerleri düşmüştür. Bunun nedeni şöyle izah edilebilir; modifikasyon arttıkça fonksiyonelite artmakta, mobilite azalmaktadır ve ortamda doymamış akrilat grupları çok olmasına rağmen radikallerin reaksiyona girmesi zorlaşmaktadır. Gerek büyümekte olan radikallerin, gerekse fotobaşlatıcıların oluşturduğu radikallerin hareketliliği azaldığı için doymamış akrilat gruplarının reaksiyona girmesi zorlaşmaktadır.

Literatürde Bölüm 2.7'de de belirtildiği gibi, üretan miktarının sabit kaldığı ve esnek birimin molekül ağırlığı artırıldığında Young modülü, ve kopma dayanımının düştüğü Cooper ve arkadaşları [20], Oraby ve Walsh[89] tarafından bildirilmektedir. Yine Dai ve arkadaşları [24] ile Yu ve arkadaşları [78] da poliüretan akrilat örneklerde sert birimin (üretan) artmasının kopma dayanımını arttırdığına dair çalışmaları mevcuttur. Burada da modifikasyon derecesi arttıkça, fonksiyonelite artmakta, molekül ağırlık artmakta, sert birim miktarı da artmaktadır ancak literatürde belirtilen çalışmalardan farklı bir kimyasal yapı söz konusu olup aynı zamanda mobilite de düşmektedir dolayısıyla da çok farklı davranışlar gözlenmiştir.

PAPHEN'in IEM ile modifikasyon oranı arttıkça su absorblama kapasitelerinde düşme gözlenmiştir (4,8,12). Bunun nedeni olarak PAPHEN üzerindeki hidrofilik OH gruplarının azalması buna karşın hidrofobik akrilat gruplarının artması gösterilebilir. Ayrıca diğer bir neden de fonksiyonelitenin artması ile birlikte molekül ağırlık artması, aynı zamanda sterik engellerin artması da gösterilebilir.

Gerek modifiye edilmiş PAPHEN, gerekse modifiye edilmemiş PAPHEN kullanımı durumunda kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde artış görülmüştür. Su absorpsiyonu durumunda ise modifiye edilmiş PAPHEN'de su absorpsiyon değerleri daha düşüktür (Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.9). Modifiye edilmemiş reçine kullanımı durumunda yapıda OH grupları fazladır, hidrofilik yapı daha etkilidir dolayısıyla su absorpsiyonu yüksektir.

Modifiye PAPHEN içeren filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 4.10'da, termogravimetrik analiz sonuçları ise Tablo 4.11'de verilmiştir. TGA ile yapılan termooksidatif kararlılıklarına bakılacak olursa modifiye PTFUMA'lı sistemlerin tümünde (1,2,3; 5,6,7; 9,10,11) benzer termooksidatif kararlılıklar gözlenmektedir (Tablo 4.11 ve Şekil 4.68-Şekil 4.70). İlk %5 ağırlık kaybı 200-280 °C civarında gözlenmekte ve en fazla ağırlık kaybı 390 °C'de olmaktadır. 550°C'deki bakiye oranı ise %1-3 arasında değişmektedir. Bu davranış modifiye edilmemiş PAPHEN kullanımı durumunda elde edilen sonuçlarla benzerlikler göstermektedir (Şekil 4.66). PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda ise (4,8,12) ilk ağırlık kayıpları diğer örneklerle göre daha fazla olmuştur. Söz konusu durum, IEM modifikasyon oranı ile ilgili olup, sistem içindeki akrilat miktarı arttığı için 160 °C'de başlayan depolimerizasyon nedeni ile termal dayanım etkilenmektedir (Tablo 4.10 ve Şekil 4.71).

Tablo 4.9. PAPHEN-XIEM içeren filmlerin mekanik özellikleri

NO	KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Modulus (N/mm)	Su abs. (%)
1	63PTHFUMA/5(PAPHEN-10IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	6.67	42	3.13	9.0
2	58PTHFUMA/10(PAPHEN-10IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	7.76	44	3.32	8.9
3	55PTHFUMA/13(PAPHEN-10IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	8.05	46	3.99	9.1
4	0PTHFUMA/35(PAPHEN-10IEM)/10DEGDA/53RD/2IBuBE	13.55	36	66.07	33.7
5	63PTHFUMA/5(PAPHEN-20IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	6.05	34	2.72	8.3
6	58PTHFUMA/10(PAPHEN-20IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	7.39	39	2.82	8.1
7	55PTHFUMA/13(PAPHEN-20IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	7.22	39	3.38	7.4
8	0PTHFUMA/35(PAPHEN-20IEM)/10DEGDA/53RD/2IBuBE	9.14	59	24.33	20.6
9	63PTHFUMA/5(PAPHEN-30IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	8.33	43	2.22	8.6
10	58PTHFUMA/10(PAPHEN-30IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	8.43	44	3.59	8.0
11	55PTHFUMA/13(PAPHEN-30IEM)/10DEGDA/20RD/2IBuBE	8.72	45	5.34	7.6
12	0PTHFUMA/35(PAPHEN-30IEM)/10DEGDA/53RD/2IBuBE	7.49	69	20.99	19.5

Tablo 4.10 PAPHEN-XIEM içeren filmlerin Camısı Geçiş Sıcaklıkları

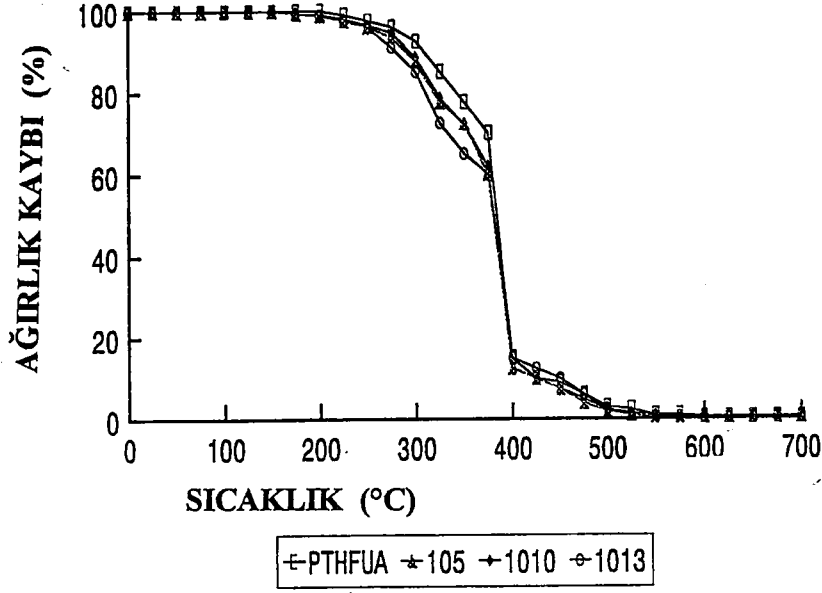
KOMPOZİSYON	T _g , DSC (°C)		
	% 10 Modifiye PAPHEN (T _g , T _m)	% 20 Modifiye PAPHEN (T _g , T _m)	% 30 Modified PAPHEN (T _g , T _m)
63PTHFUMA/5PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-8, 48	-4, 42	-3, 42
58PTHFUMA/10PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-5, 45	-8, 46	-6, 46
55PTHFUMA/13PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-4, 45	-4, 43	-1, 40
0PTHFUMA/35PAPHEN/10DEGDA/53RD/2IBuBE	-, 43	-, 38	-, 40

Tablo 4.10'daki camısı geçiş sıcaklıklarına bakılacak olursa, PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda IEM modifikasyonu genel olarak PAPHEN-301'in T_m'ni düşürmüştür . Ancak, IEM modifikasyonu ile birebir ilişki kurmak zordur. Diğer formülasyonlarda ise hem T_g hem de T_m gözlenmiştir ki, T_g PTHFUMA'dan T_m ise PAPHEN-301'den kaynaklanmaktadır. Diğer bir ifade ile iki reçinenin tam bir karışım göstermediği söylenebilir.

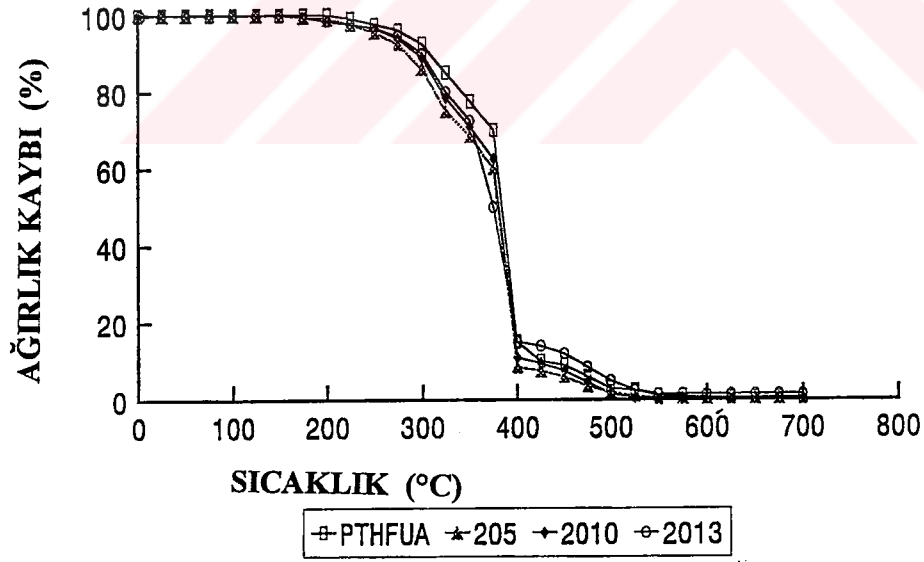
Tablo 4.11. PAPHEN-XIEM içeren filmlerin termogravimetrik analiz sonuçları

KOMPOZİSYON	% 5 Ağırlık Kaybı (°C)		
	% 10 Modifiye PAPHEN	% 20 Modifiye PAPHEN	% 30 Modified PAPHEN
63PTHFUMA/5PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	260	255	265
58PTHFUMA/10PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	245	265	275
55PTHFUMA/13PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	240	270	250
0PTHFUMA/35PAPHEN/10DEGDA/53RD/2IBuBE	190	165	160
	Td* (°C)		
	% 10 Modifiye PAPHEN	% 20 Modifiye PAPHEN	% 30 Modified PAPHEN
63PTHFUMA/5PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	375	390	390
58PTHFUMA/10PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	390	390	390
55PTHFUMA/13PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	395	390	395
0PTHFUMA/35PAPHEN/10DEGDA/53RD/2IBuBE	410	400	395
	Bakiye, (%), 550 °C		
	% 10 Modifiye PAPHEN	% 20 Modifiye PAPHEN	% 30 Modified PAPHEN
63PTHFUMA/5PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	0.5	0.5	0.5
58PTHFUMA/10PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	2	-	-
55PTHFUMA/13PAPHEN/10DEGDA/20RD/2IBuBE	1.5	2	2.5
0PTHFUMA/35PAPHEN/10DEGDA/53RD/2IBuBE	1	3	1.5
PAPHEN-301	1		
PTHFUMA	0.5		

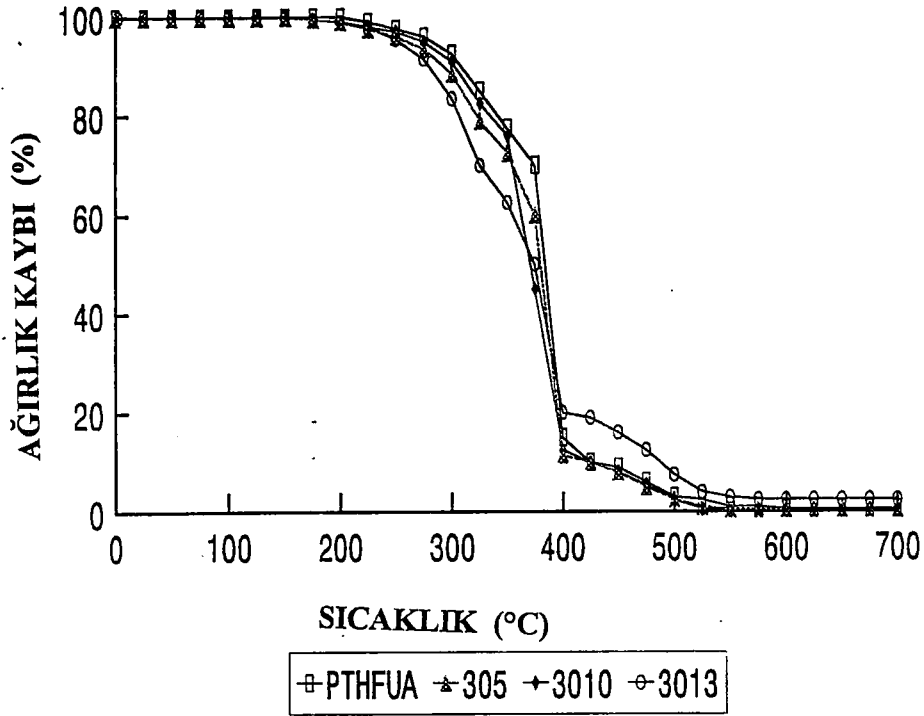
* Maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık



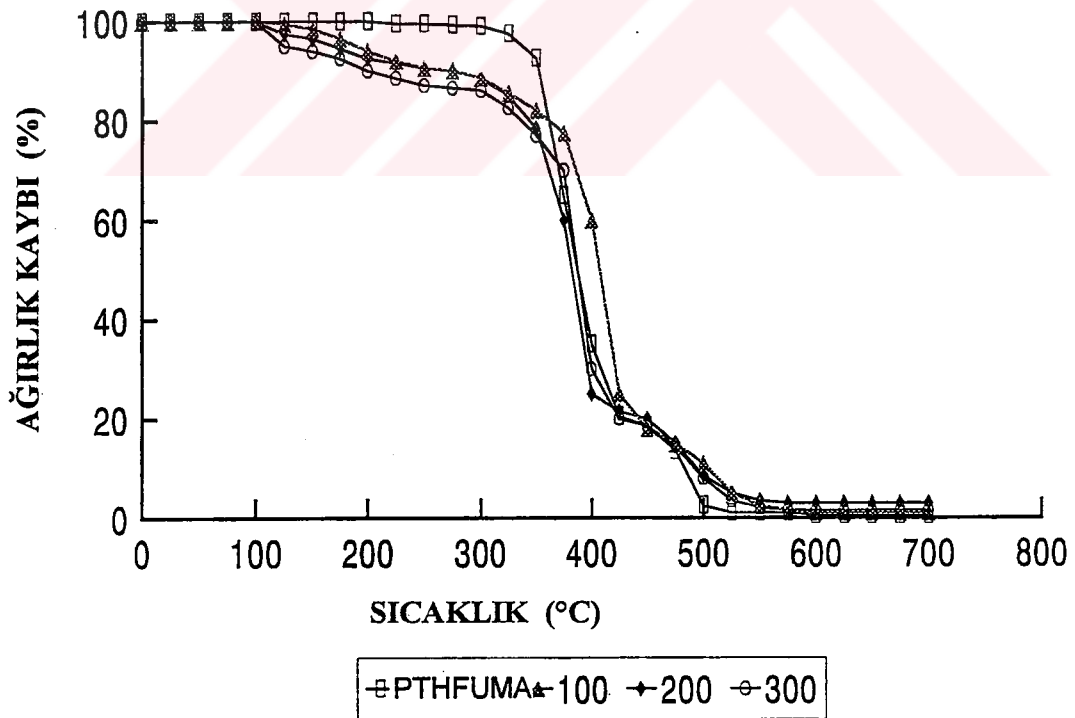
Şekil 4.68 % 10 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerlerin TGA termogramları



Şekil 4.69 % 20 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerlerin TGA termogramları



Şekil 4.70 % 30 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerlerin TGA termogramları



Şekil 4.71 Modifiye PAPHEN-301 içeren polimerlerin TGA termogramları

4.5.3. Fosfor İçeren Çapraz Bağlayıcılardan Hazırlanan Polimerlerin Karakterizasyonu

Bölüm 2.7’de de belirtildiği gibi polimerlerde yanmayı geciktirici olarak değişik inorganik katkıları kullanılmakla birlikte, bunların zamanla ortamdan diffüzyonuyla olumsuzluklar gözlenmektedir. Bunu gidermek amacı ile polimer yapısında çeşitli modifikasyonlar yapılarak veya yeni monomer tasarımlarıyla polimerlere yanmayı geciktirici özellikler kazandırmak mümkün olup bunlar arasında fosforlu bileşikler sıkça kullanılmaktadır.

Bu amaçla, Bölüm 3.3’de sentezi anlatılan, UV ışığına duyarlı fosfor içeren bir ester esaslı (BEPPO) diğeri ürean esaslı (BUPPO) iki yeni çapraz bağlayıcı kullanılarak UV ışığına hassas çeşitli formülasyonlar hazırlanmış ve bunların formülasyon içindeki %’leri 10-30 arasında değiştirilmiştir.

Hazırlanan polimerlerin mekanik özellikleri ve su absorblama kapasiteleri Tablo 4.12 ve Tablo 4.13’de verilmektedir. BUPPO ve BEPPO içeren polimerlerde yapı değişikliği ve miktarının nihai polimer üzerinde etkili olduğu tablolardan görülmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarı arttırıldığında tüm filmlerde çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlı olarak kopma dayanımı artmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Cooper ve arkadaşlarının bulguları ile uyumludur [20].

BUPPO esaslı polimerlerin gerek kopma dayanımı gerekse kopmada uzama oranları BEPPO içerenlere göre daha yüksektir. Bu durum, BUPPO’nun yapısında bulunan ürean gruplarının polimer zincirindeki diğeri ürean grupları ile, kuvvetli hidrojen bağı yapabilmesi ile açıklanabilir [104]. Tablo 4.12 ve Tablo 4.13 incelendiğinde gerek BUPPO gerekse BEPPO’nun formülasyon içindeki oranı % 10’dan % 20’ye çıkarıldığında kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Bu durum daha önce Bölüm 4.5.2’de de belirtildiği gibi Güngör’ün çalışmalarında da gözlenmiştir [32].

Ester ve ürean yapı farklılığının etkileri incelendiğinde ise su sonuçları çıkarılabilir. Ürean esaslı BUPPO’nun gerek kopmada uzama ve kopma dayanımı gerekse su absorpsiyonu ester esaslı BEPPO’dan daha yüksektir.

BUPPO esaslı filmlerin su absorblama kapasiteleri BEPPO esaslılara göre daha yüksektir. Bunun nedeni, ürean gruplarının su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak su moleküllerini kuvvetli bir şekilde yapısına bağlayabilmesidir. Bu durum, her iki

formülasyonda da kullanılan PTHFUMA'nın yapısında bulunan üretan gruplarına ilaveten BUPPPO'dan gelen üretan gruplarının eklenmesi ile açıklanabilir.

Tablo 4.12. PTHFUMA esaslı polimerde BUPPPO'nun mekanik özellikler üzerindeki etkisi

KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (Mpa) ± 0.6	Kopmada Uzama (% Ağ.) ± 4	Su absorpsiyonu (% Ağ.) ± 0.1
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	3.0	19.0	8.8
68PTHFUMA/10BUPPPO/20NVP/2IBuBE	7.9	53.0	8.7
58PTHFUMA/20BUPPPO/20NVP/2IBuBE	6.8	50.0	8.9
48PTHFUMA/30BUPPPO/20NVP/2IBuBE	15.5	52.0	8.8

Tablo 4.13. PTHFUMA esaslı polimerde BEPPPO'nun Mekanik özellikler üzerindeki etkisi

KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (Mpa) ± 0.6	Kopmada Uzama (% Ağ.) ± 4	Su absorpsiyonu (% Ağ.) ± 0.1
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	3.0	19.0	8.8
68PTHFUMA/10BEPPPO/20NVP/2IBuBE	5.5	46.0	2.5
58PTHFUMA/20BEPPPO/20NVP/2IBuBE	5.0	40.0	5.0
48PTHFUMA/30BEPPPO/20NVP/2IBuBE	8.0	49.0	4.4

Fosfor içeren polimerlerin (BUPPPO ve BEPPPO), TGA sonuçları Tablo 4.14'de (Şekil 4.72-Şekil 4.73) verilmiştir. DSC sonuçları ise Tablo 4.15'de verilmiştir. TGA kullanılarak termooksidatif kararlılıkları incelendiğinde, formülasyon içinde fosfor içeren çapraz bağlayıcı miktarı arttığında genel olarak % bakiye miktarları da artmıştır. Kullanılan fosfor içerikli çapraz bağlayıcıların molekül ağırlıklarının büyük olması nedeni ile formülasyon içindeki fosfor miktarı düşük kalmaktadır. Bu nedenle, fosforun yanmazlık üzerindeki etkisi az olmaktadır. Buna karşın, yalnız çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan filmlerde TGA ile yapılan çalışmalarda, 600 °C'de bakiye değeri BEPPPO için % 24.5 ve BUPPPO için % 20 olarak bulunmuştur. Fosfor oranının BEPPPO için %1.56 ve BUPPPO için %1.5 olduğu düşünülürse elde edilen sonuçların oldukça çarpıcı olduğu söylenebilir.

Tablo 4.14. Fosfor esaslı çapraz bağlayıcı bulunduran polimerlerin TGA sonuçları

KOMPOZİSYON	400 °C'de % bakiye	
	BEPPPO	BUPPPO
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-	-
68PTHFUMA/10CLA/20RD/2IBuBE	19.0	22.5
58PTHFUMA/20CLA/20RD/2IBuBE	19.0	25.0
48PTHFUMA/30CLA/20RD/2IBuBE	16.5	21.5
98CLA/IBuBE	37.5	30.5
KOMPOZİSYON	500 °C'de % bakiye	
	BEPPPO	BUPPPO
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuBE	-	-
68PTHFUMA/10CLA/20RD/2IBuBE	6.0	10.0
58PTHFUMA/20CLA/20RD/2IBuBE	11.0	12.5
48PTHFUMA/30CLA/20RD/2IBuBE	9.0	6.5
98CLA/IBuBE	28.5	26.0
KOMPOZİSYON	600°C'de % bakiye	
	BEPPPO	BUPPPO
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IBuBE	0.5	0.5
68PTHFUMA/10CLA/20RD/2IBuBE	2.0	3.5
58PTHFUMA/20CLA/20RD/2IBuBE	4.5	5.5
53PTHFUMA/30CLA/20RD/2IBuBE	5.5	5.5
98CLA/IBuBE	24.5	20.0

Table 4.15. Fosfor esaslı çapraz bağlayıcı bulunduran polimerlerin DSC sonuçları

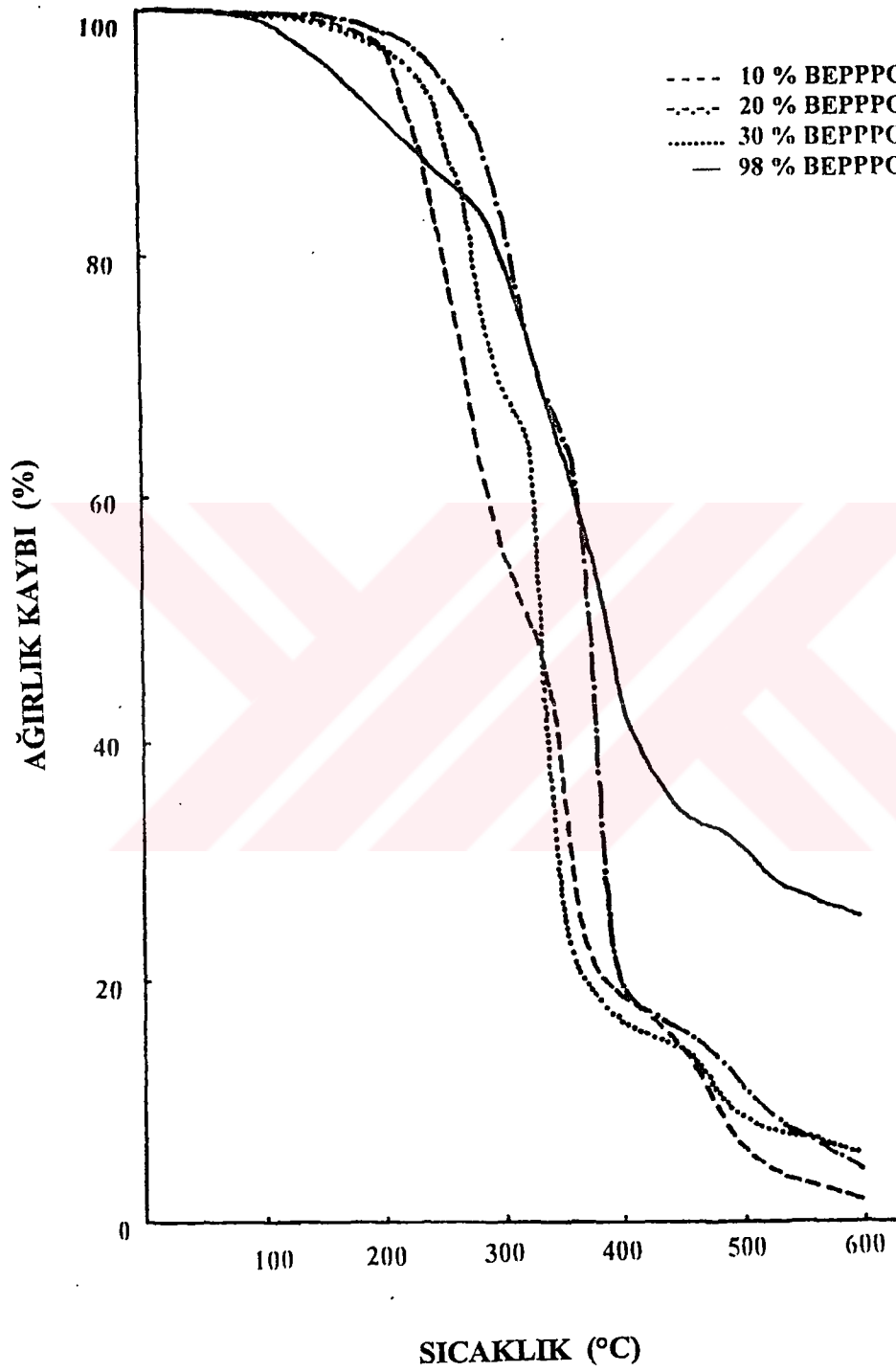
KOMPOZİSYON	Camsı Geçiş Sıcaklığı, (T _g)
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	14
68PTHFUMA/10BUPPPO/20NVP/2IBuBE	8
68PTHFUMA/10BEPPPO/20NVP/2IBuBE	3

Tablo 4.15'de verilen camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde, DEGDA'nın T_g'si BUPPPO ve BEPPPO'ya göre yüksektir. Bu durum, aynı miktarda kullanılmasına rağmen DEGDA'nın molekül ağırlığının küçük olması nedeni ile yapısında çapraz bağlanmayı sağlayan akrilik grupları daha fazla içermeleri ile açıklanabilir. BUPPPO'nun molekül ağırlığının BEPPPO'ya göre yüksek olmasına, çapraz bağ yapacak akrilik grup konsantrasyonunun daha az olmasına rağmen, camsı geçiş noktasının biraz yüksek olması, bu molekülün yapısında bulunan üretan gruplarının birbirleri ile yaptıkları kuvvetli hidrojen bağları ile açıklanabilir. T_g değerlerinin DEGDA'ya göre düşük olmasının sebebi de kullanılan fosfor esaslı polimerlerde fosforlu çapraz bağlayıcıların zincir uzunluğunun yüksek olması gösterilebilir. Bu

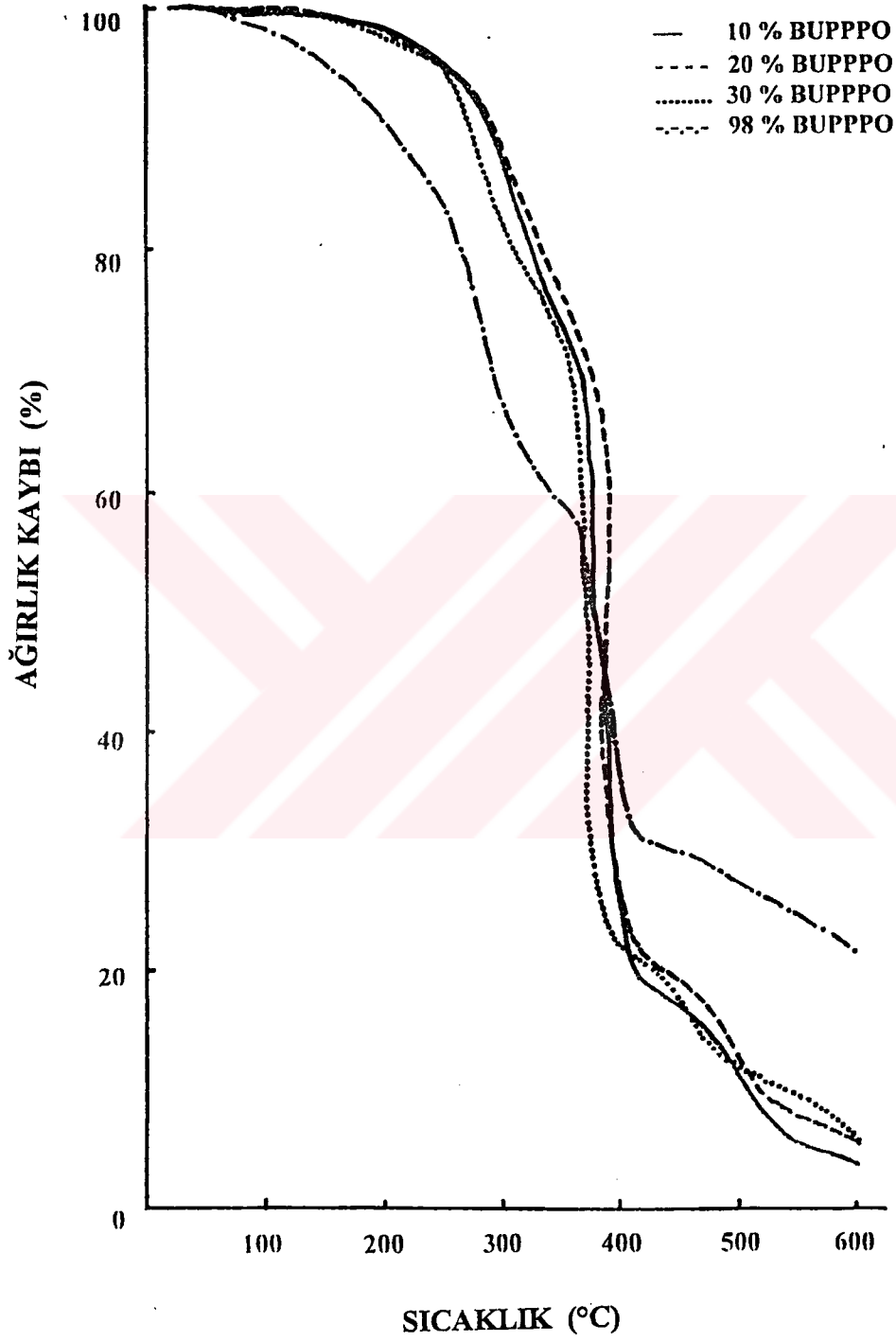
şekilde zincirlerarası uzaklık artmış, hareketliliğinde artması sağlanmıştır dolayısıyla da bulunan değerler daha düşüktür. Bu sonuçlar da Dai, ve arkadaşlarının bulgularıyla uyumludur [24].

Fosfor içeren polimerlerin yanmayı geciktirme etkisini görebilmek amacıyla yanma testi yapılmıştır. Bu amaçla % 1.56 ve % 1.5 fosfor içeren BEPPPO ve BUPPPO'ya ait 100X10X0.02 mm boyutlarındaki örneklerin 75 mm'si 52 ve 50 saniyede yanarken fosfor içermeyen ve DEGDA içeren polimer 32 saniyede yanmıştır. Bu kadar küçük miktarlardaki fosfor dahi yanmayı geciktirmede etkili olmuştur. Sentezlenen çapraz bağlayıcıların molekül ağırlıkları büyük olduğu için çapraz bağlayıcıdan gelen fosfor miktarı düşük kalmıştır. Çünkü, genel formülasyon içinde çapraz bağlayıcılar % 10 gibi bir oranda kullanılmıştır.





Şekil 4.72 : BEPPPO içeren polimerik filmlerin TGA termogramları



Şekil 4.73 : BUPPPO içeren polimerik filmlerin TGA termogramları

4.5.4. Akrilik Ester veya Üretan Metakrilat Çapraz Bağlayıcı İçeren Polimerlerin Karakterizasyonu

UV-Işığ ı ile sertleştirilebilen kaplama malzemelerinde elde edilebilecek filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde, kullanılan çapraz bağlayıcıların formülasyon içindeki oranları ve türü önemlidir. Bu nedenle, UV-ışığına duyarlı ester (HEPAAC, HEPFAAC, TBHEPAAC, TBHEPBAC) ve üretan (HEPAIEM, HEPFAIEM, TBHEPAIEM, TBHEPBIEM) esaslı, iki fonksiyonel grup içeren, çapraz bağlayıcılar sentezlenmiştir. Söz konusu çapraz bağlayıcıların detaylı hazırlanma yöntemleri Bölüm 3.3.2 ve 3.3.3'de verilmiştir.

Çapraz bağlayıcının, formülasyon içindeki oranı ağırlıkça % 10 tutularak çapraz bağlayıcı türünün film üzerindeki fiziksel ve mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Bu etkiler incelenirken, çapraz bağlayıcıların molekül ağırlıklarının değişimi, çapraz bağlanma oranı, kimyasal yapı farklılıkları ile molekül yapısında sertliği ve esnekliği sağlayan birimlerin miktarı göz önünde bulundurulmuştur. Tablo 4.16 ve Tablo 4.17'de yeni ve farklı yapılarda çapraz bağlayıcılardan elde edilmiş filmlerin mekanik özellikleri, su absorblama kapasiteleri ve jel içerikleri verilmiştir. Tablo 4.16'da doymamış akrilik grupların diol molekülüne ester bağları üzerinden bağlandığı çapraz bağlayıcıların kullanıldığı kompozisyonlar verilmiştir. Görüldüğü gibi, çapraz bağlayıcı olarak DEGDA yerine HEPAAC ve HEPFAAC kullanıldığında elde edilen filmlerin kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri artarken, TBHEPAAC ve TBHEPBAC çapraz bağlayıcılarını içerenlerde ise bu değerler düşmektedir. Tablo 4.17'de ise, bu çapraz bağlayıcıların karşılığı olan ancak moleküle ester yerine üretan bağları üzerinden bağlanan çapraz bağlayıcıların kullanıldığı kompozisyonlar verilmiştir. Görüldüğü gibi TBHEPAIEM esaslı filmlerde kopmada uzama değeri hariç, bütün çapraz bağlayıcılar kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerini artırmaktadır

Tablo 4.16'da, HEPAAC'nin kullanılması durumunda filmin mekanik değerleri HEPFAAC'nin mekanik değerlerinden daha yüksektir. Bu durum, HEPFAAC'nin çapraz bağ yoğunluğunun HEPAAC'nin çapraz bağ yoğunluğundan daha düşük olması ile açıklanabilir. Görüldüğü gibi çapraz bağ yoğunluğu polimerik filmin özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir.

Değişik çapraz bağlayıcılar kullanılarak yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlardan, kullanılan çapraz bağlayıcının molekül ağırlığının da polimerik filmin özelliklerini belirlemede etkili olduğu görülmektedir. Bu durum, kullanılan çapraz

bağlayıcının, içerdikleri doymamış akrilik grup yüzdesinin molekül ağırlığının (TBHEPAAC>TBHEPBAC>HEPFAAC>HEPAAC) artışına bağlı olarak düşmesiyle açıklanabilir Her ne kadar, TBHEPBAC'de sapma görülmekte ise de özellikleri belirlemede etkili olan diğer parametrelerde göz önünde bulundurmakta yarar vardır. TBHEPBAC'nin yapısı incelendiğinde, yapıda bulunan benzofenon gruplarının fotobaşlatıcı için gerekli olan, gelen UV-ışınlarını fazlası ile absorblayarak polimerizasyon için gerekli olan radikallerin oluşmasını önlemekte, diğer bir ifade ile filtre gibi davranmaktadır. Güngör [32] yaptığı çalışmalarda yüksek fotobaşlatıcı kullanıldığında yüksek konsantrasyondaki fotobaşlatıcıların UV ışığını absorblayarak radikallerin oluşmasını engellediğini göstermiştir. Benzofenon grupları içeren fotobaşlatıcıların UV-ışığı ile sertleşebilen polimerizasyon sisteminde sıkça kullanılması da bu sonucu destekleyen diğer bir göstergedir. Literatürde Bölüm 2.7'de de belirtildiği gibi Oraby ve Walsh [89] oligomerlerde zincir uzunluğu artması ile, molekül ağırlığının 1000'den 4600'e çıkarılması durumunda, kopmada uzama artarken, young modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve kopma dayanımının düştüğünü göstermişlerdir. Dai ve arkadaşları ise izosiyanat yapı farklılığının etkisini incelerken molekül ağırlığı düştüğünde hard segmanı oranının artması nedeniyle kopma dayanımının yükseldiğini göstermişlerdir[24].

Yapısında üretan grupları içeren çapraz bağlayıcıların molekül ağırlığı ile bunlardan hazırlanan polimerik filmlerin fiziksel ve mekanik özellikleri arasında ester grupları içeren çapraz bağlayıcılarla hazırlanmış filmlerde gözlenen olan benzer ilişki vardır. Yani, çapraz bağlayıcının molekül ağırlığı arttıkça (TBHEPAIEM>TBHEPBIEM>HEPFAIEM>HEPAIEM), kopma dayanımı düşmekte, kopma uzamasında ise TBHEPAIEM dışında, bir değişiklik söz konusu olmamaktadır. Bu durum, molekül ağırlığı arttıkça polimerik film yapısına sağlamlık kazandıran birimlerin yüzde oranın ve çapraz bağ yoğunluğunu etkileyen doymamış akrilik grupların azalmasıyla açıklanabilir.

Tablo 4.16. Yapısında ester esaslı çapraz bağlayıcı bulunduran polimerlerin test sonuçları

KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Su abs. kapasitesi (Ağ.%)	Jel Miktarı (Ağ.%)
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	3.0	19	8.8	97
68PTHFUMA/10HEPAAC/20NVP/2IBuBE	6.7	19	7.0	95
68PTHFUMA/10HEPFAAC/20NVP/2IBuBE	3.6	22	8.1	91
68PTHFUMA/10TBHEPAAC/20NVP/2IBuBE	2.5	13	6.3	93
68PTHFUMA/10TBHEPBAC/20NVP/2IBuBE	1.2	7	2.5	89
68PTHFUMA/10BEPPPO/20NVP/2IBuBE	5.5	46	2.5	96

Aromatik yapıların polimerlere sertlik ve sağlamlık kazandırdığı bilinmektedir. DEGDA yerine kullanılan çapraz bağlayıcıların hepsinin aromatik yapı içermeleri nedeniyle elde edilen filmlere sağlamlık kazandırdıkları söylenebilir.

Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de verilen, gerek ester gerekse ürean esaslı çapraz bağlayıcı içeren polimerik filmlerin su absorpsiyon değerlerinin DEGDA çapraz bağlayıcısı içerenlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu azalma ester esaslı çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan örneklerde daha fazladır. TBHEPBAC’de ise su absorpsiyon değeri en düşük olarak bulunmuştur. Bunun nedeni, yapıya fenil ve buna bağlı tersiyer bütıl gibi hidrofobik, büyük hacim işgal eden, grupların çapraz bağlayıcı yapısında bulunması ile açıklanabilir. Aynı durum, Tablo 4.17’de TBHEPBIE’ın su absorpsiyon değeri ester karşılığında (TBHEPBAC-Tablo 4.16) olduğu gibi aynı nedenle en düşüktür. Diğer yanda, kendi içinde incelendiğinde ürean gruplarının su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturarak suyu kolayca yapılarında tutmaları nedeniyle, su absorpsiyon değerleri yapısında ester içeren çapraz bağlayıcılara göre daha yüksektir.

Yapısında fosfor içeren, ester esaslı (BEPPPO) ve ürean (BUPPPO) esaslı çapraz bağlayıcıların formülasyon içinde % 10 kullanılması durumunda, filmlerin kopma dayanımları Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de verilen ester ve ürean esaslı çapraz bağlayıcıların kullanımı durumunda, elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bunun nedeni yapıda bulunan ve sağlamlığın olmasını sağlayan aromatik yapıdır. Fosfor esaslı çapraz bağlayıcıların formülasyonda kullanılması durumunda, kopma uzamasının diğer aromatik yapı içeren çapraz bağlayıcılardan yüksek olmasının

nedeni ise yapıda C-C bağına göre daha esnek yapıda olan C-P bağıının olması ile açıklanabilir.

Tablo 4.17. Yapısında ürethan esaslı çapraz bağlayıcı bulunduran polimerlerin test sonuçları

KOMPOZİSYON	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Su abs. kapasitesi (Ağ.%)	Jel içeriği (Ağ.%)
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	3.0	19	8.8	97
68PTHFUMA/10HEPAIEM/20NVP/2IBuBE	5.2	18	7.5	94
68PTHFUMA/10HEPFAIEM/20NVP/2IBuBE	5.5	19	8.4	94
68PTHFUMA/10TBHEPAIEM/20NVP/2IBuBE	3.5	11	8.3	88
68PTHFUMA/10TBHEPBIEM/20NVP/2IBuBE	4.8	19	5.1	94
68PTHFUMA/10BUPPPO/20NVP/2IBuBE	7.9	53	8.7	97

Çapraz bağlayıcılardan elde edilen polimerik filmlerin termooksidatif kararlılıkları da yine iki grup halinde incelenmiş, ester esaslılar Tablo 4.18'de (Şekil 4.74), ürethan esaslılar Tablo 4.19'da (Şekil 4.75)'de verilmiştir. DSC sonuçları ise Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Yapısında ester esalı çapraz bağlayıcı bulunduran polimerlerin TGA sonuçları

KOMPOZİSYON	% 5 Ağ. kaybı (°C)	% 50 Ağ. kaybı (°C)	max Ağ. kaybı (°C)	bakiye (%)
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	250	385	400	0.5
68PTHFUMA/10HEPAAC/20NVP/2IBuBE	250	375	390	1.0
68PTHFUMA/10HEPFAAC/20NVP/2IBuBE	180	275	290	5.0
68PTHFUMA/10TBHEPAAC/20NVP/2IBuBE	235	320	335	1.5
68PTHFUMA/10TBHEPBAC/20NVP/2IBuBE	170	235	255	1.0

Tablo 4.19. Yapısında üretan esaslı çapraz bağlayıcı bulunduran polimerlerin TGA sonuçları

KOMPOZİSYON	% 5 Ağ. kaybı, (°C)	% 50 Ağ. kaybı (°C)	max Ağ. kaybı, (°C)	bakiye (%)
68PTHFUMA/10DEGDA/20NVP/2IBuBE	250	385	400	0.5
68PTHFUMA/10HEPAIEM/20NVP/2IBuBE	250	375	390	0.5
68PTHFUMA/10HEPFAIEM/20NVP/2IBuBE	270	375	390	2.0
68PTHFUMA/10TBHEPAIEM/20NVP/2IBuBE	225	315	325	2.0
68PTHFUMA/10TBHEPBIEIEM/20NVP/2IBuBE	240	375	385	1.0

Ester esaslı çapraz bağlayıcı içeren filmlerin termogramları incelendiğinde, HEPFAAC ve TBHEPBAC'nin ilk % 5 ağırlık kayıp sıcaklıkları diğerlerine göre daha düşüktür. TBHEPBAC'nin düşük olmasının nedeni yapısında kararsız olan ve fenil halkasına bağlı olan alifatik tersiyerbütıl grubunun kolayca parçalanması ile açıklanabilirken, HEPFAAC'nin ilk % 5 ağırlık kaybının diğerlerinden düşük olmasının nedeni anlaşılamamıştır. Aynı davranışlar, % 50 ağırlık kaybı ve maksimum ağırlık kayıplarında da görülmektedir. Bakiyeler incelendiğinde ise durum tersine olup F içerenin en fazla (%5) daha sonra Br içeren formülasyonun (%1.5) sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, literatürde verilen değerlerle uyumlu olup, halojenlerin yanmayı geciktirme etkisi ile açıklanabilir. Yine üretan esaslı çapraz bağlayıcı içeren filmlerin termogramlarından da F ve Br içeren formülasyonlarda bakiye miktarı yukarıda belirtilen nedenle diğerlerinden daha yüksektir.

Üretan esaslı çapraz bağlayıcı içeren filmlerin termogramları, ester içerenlerle karşılaştırıldığında gerek % 5, gerekse % 50 ve maksimum ağırlık kayıplarının daha yüksek sıcaklıklarda olduğu, yani üretan gruplarının termooksidatif kararlılığı artırdıkları söylenebilir. Üretan esaslı çapraz bağlayıcılar kendi içlerinde incelendiğinde, benzer davranışlar sergilemekte olup farklılıklar görülmemektedir. Tablo 4.18 ve Tablo 4.19'dan da görüldüğü gibi genel olarak üretan esaslı çapraz bağlayıcının termooksidatif kararlılıkları daha yüksektir (Şekil 4.74-Şekil 4.80)

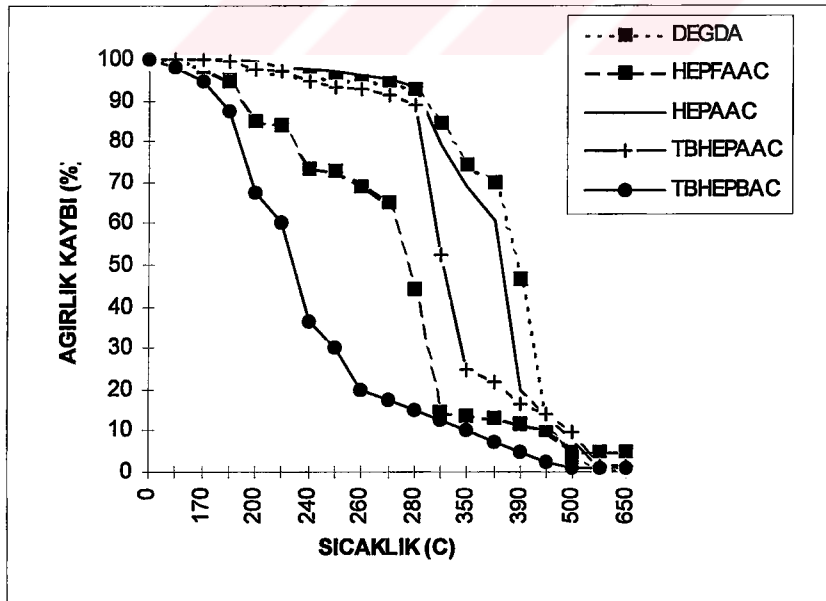
Tüm çapraz bağlayıcıların molekül ağırlıklarının DEGDA'dan oldukça büyük olmaları nedeniyle bunlardan elde edilen filmlerin çapraz bağ yoğunlukları düşük olmakta, bu durum termooksidatif kararlılığı olumsuz şekilde etkilemektedir.

Yeni çapraz bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan filmlerin DSC sonuçları ise Tablo 4.20'de verilmektedir.

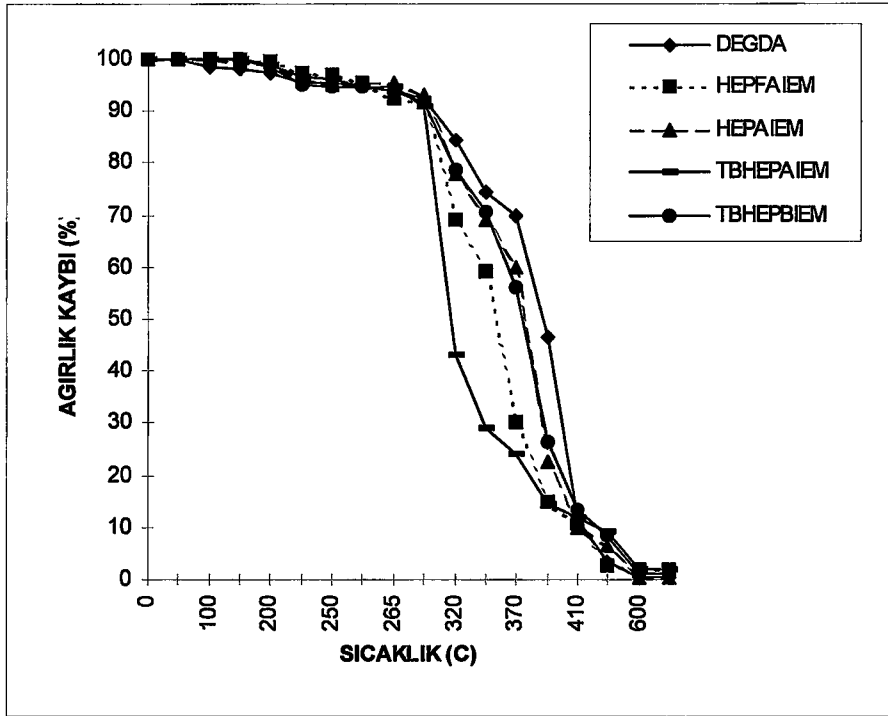
Tablo 4.20. Yeni Çapraz bağlayıcıların DSC sonuçları

KOMPOZİSYON	Camsı geçiş sic. (T_g , °C)
68PTHFUMA/10DEGDA/20RD/2IbuBE	14
68PTHFUMA/10HEPAAC/20RD/2IbuBE	5
68PTHFUMA/10HEPFAC/20RD/2IbuBE	21
68PTHFUMA/10TBHEPAC/20RD/2IbuBE	19
68PTHFUMA/10TBHEPBAC/20RD/2IbuBE	45
68PTHFUMA/10HEPAIEM/20RD/2IbuBE	-2
68PTHFUMA/10HEPFAIEM/20RD/2IbuBE	-4
68PTHFUMA/10TBHEPAIEM/20RD/2IbuBE	17
68PTHFUMA/10TBHEPBIEM/20RD/2IbuBE	56

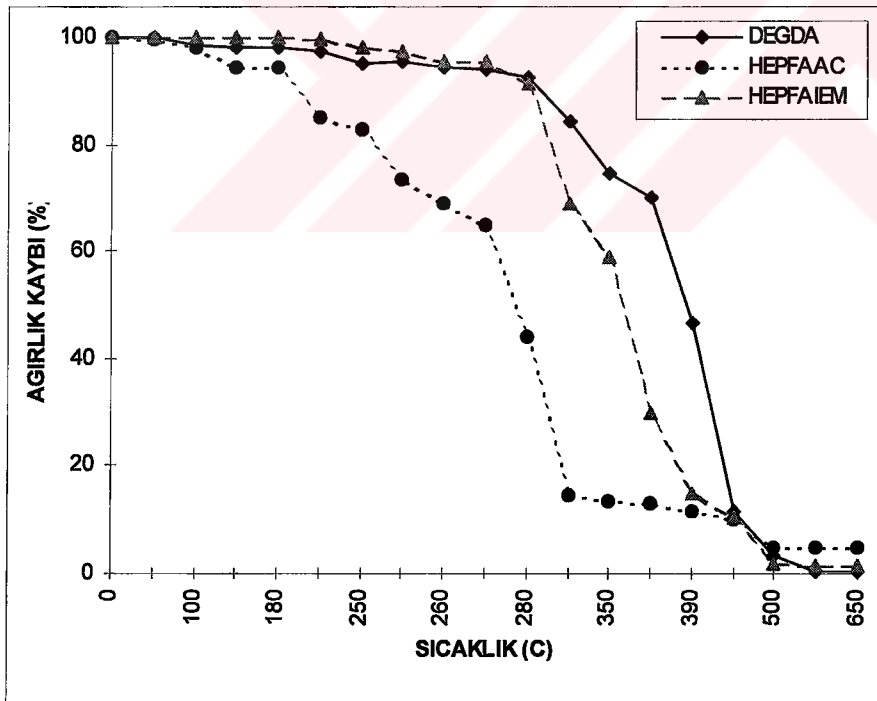
Sonuç olarak, hazırlanan polimerik filmlerin özellikleri çapraz bağ yoğunluğu, kimyasal yapı farklılıkları ve molekül ağırlıkları ile yakından ilgilidir. Formülasyonlar hazırlanırken yukarıda belirtilen parametreler dikkate alınmalıdır. Literatürde UV-ışınları ile sertleşebilen kompozisyonlarda yüksek oranlarda oligomer kullanılması ile yukarıda belirtilen etkiler incelenmiş ve çok etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, görüldüğü gibi bu etkiler formülasyon içinde % 10 gibi düşük orandaki çapraz bağlayıcı bileşiklerin kullanımı durumunda dahi çok belirleyici olmuştur.



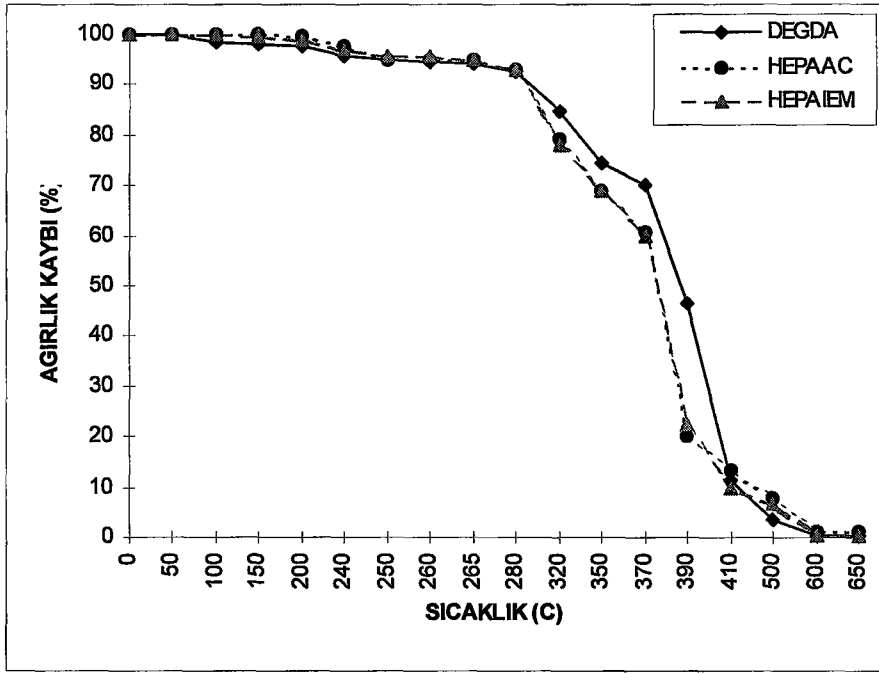
Şekil 4.74 :Ester esaslı çapraz bağlayıcı içeren polimerlerin TGA termogramları



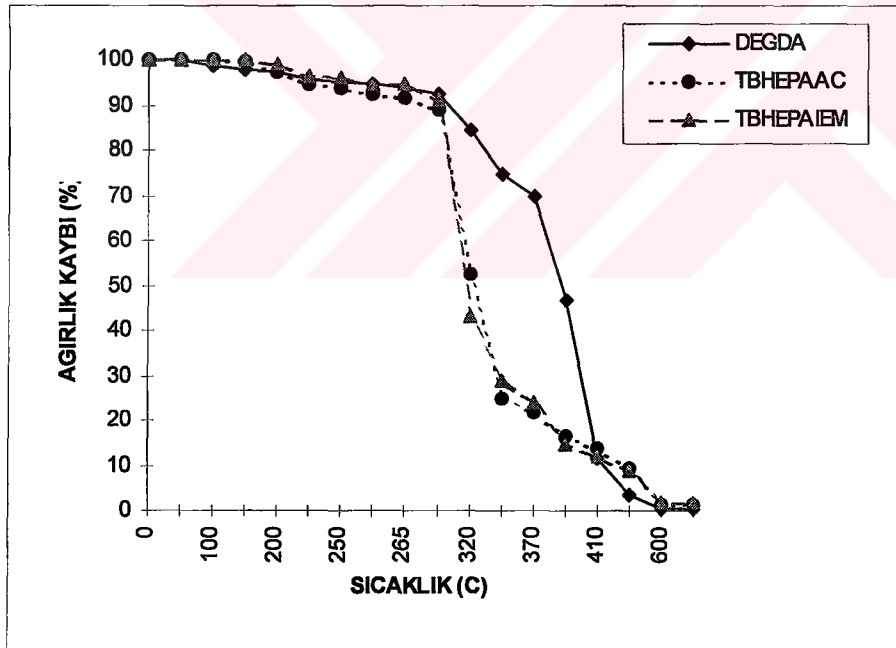
Şekil 4.75 : Üretan esaslı çapraz bağlayıcı içeren polimerlerin TGA termogramları



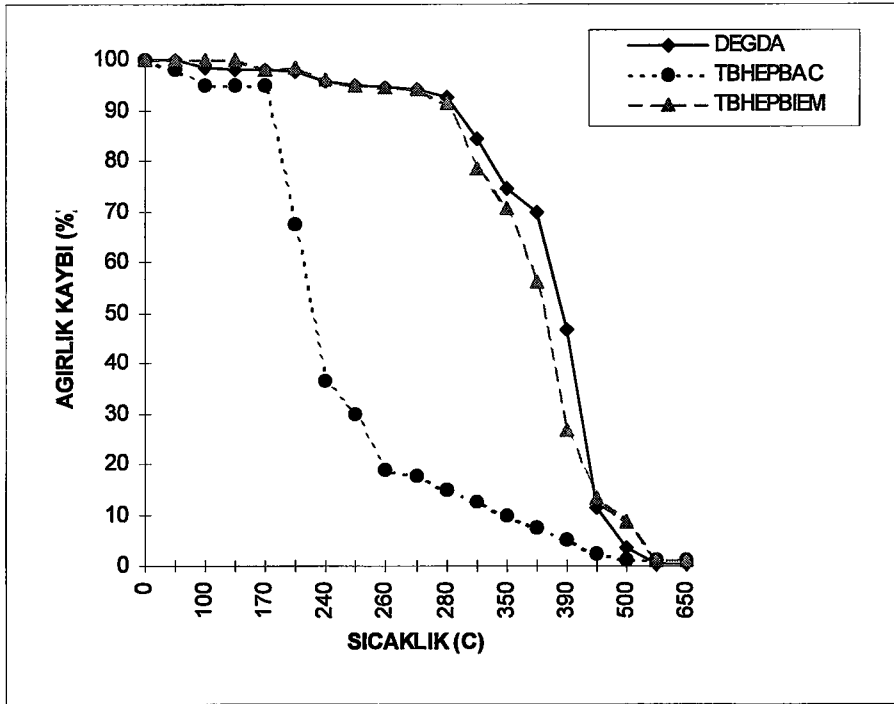
Şekil 4.76 : HEPFA içeren polimerlerin TGA termogramları



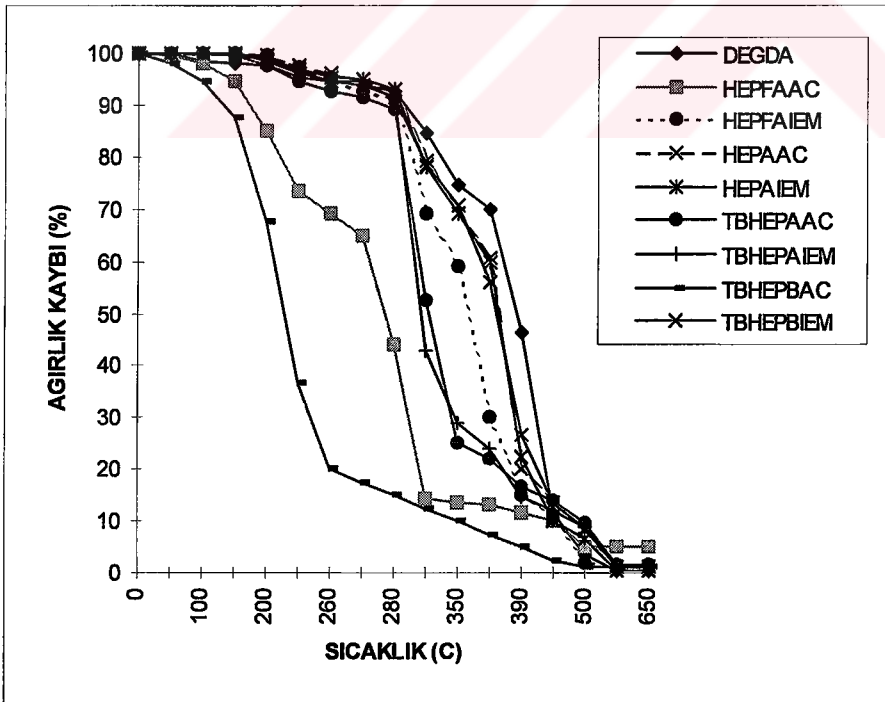
Şekil 4.77 : HEPA içeren polimerlerin TGA termogramları



Şekil 4.78 : TBHEPA içeren polimerlerinin TGA termogramları



Şekil 4.79 : TBHEPB içeren polimerlerinin TGA termogramları



Şekil 4.80 :Tüm çapraz bağlayıcıların TGA termogramları

5. SONUÇLAR

Çalışmada öncelikle, izosiyanatoetil metakrilat (IEM) ve politetrahidrofurandiol (PTHF)'dan çıkılarak, tek aşamada, eter esaslı poliüretanmetakrilat (PTHFUMA) oligomeri sentezlenmiştir. Bu oligomer hazırlanan tüm formülasyonlarda kullanılmıştır. Sentez sırasında gerek üretan gruplarının verdiği allofanat reaksiyonunu gerekse yapıda bulunan doymamış akrilik grupların termal polimerizasyonunu önlemek amacı ile sıcaklığın denetlenmesi gerekmektedir. T-12 katalizörünün, reaksiyonun başlatılmasından bir süre sonra katılması uygun sonuçlar vermiştir. Katalizörün, başlangıçta katılması halinde reaksiyonun hızlı yürüdüğü ve denetimden çıktığı gözlenmiştir. Bu önlemin, arzu edilmeyen, jellenmeye neden olan allofanat reaksiyonlarını engellediği düşünülmektedir. Reaksiyon ürünü olarak viskoz ve renksiz sıvı elde edilmiştir. Sentezlenen ürünlerden reaksiyon sonunda alınan FTIR ve ¹H-NMR-spektrumları reaksiyonun tamamlandığını açıkça kanıtlamaktadır. Gerek oligomer, gerekse çapraz bağlayıcı sentezlerinde kullanılan izosiyanat miktarı stokiometrik miktarın biraz altında tutulduğundan, reaksiyon sonunda ortamda toksik serbest izosiyanat fazlası bulunmamaktadır. Bu çalışmada sentezlenen PTHFUMA oligomeri, FTIR, NMR, gibi enstrümental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Formülasyonlarda, reaktif seyreltici olarak NVP (N-vinil pirolidon), çapraz bağlayıcı olarak dietilenglikol diakrilat (DEGDA) ve fotobaşlatıcı olarak da izobütil benzoin eter (IBuBE) kullanılmıştır.

Dört grupta toplanan çalışmanın ilk grubunda, biri bisfenol A esaslı fenoksi reçine PAPHEN-301, diğeri aromatik esaslı PETROLEUM RESIN olmak üzere iki ticari reçinenin yukarıda belirtilen UV ışımaya hassas formülasyon sistemlerinde % 5 ile % 20 arasında reaktif olmayan (nonreactive) reçine olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir.

İkinci grubu kapsayan çalışmalarda, UV-ışınlarına duyarlı üretan metakrilat oligomerler sentezlenmiştir. Bu amaçla, izosiyanatoetil metakrilattan (IEM) ve

PAPHEN-301'den çıkılarak % 10, %20 ve % 30 stokiometrik oranlarda IEM ile modifiye edilmiş, UV ışığına duyarlı, üretan metakrilat oligomerleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bu oligomerler FTIR, NMR, gibi enstrümental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Bu ürünlerin gerek tek başlarına oligomer olarak, gerekse PTHFUMA oligomeri ile birlikte çeşitli formülasyonların hazırlanmasında kullanılabilecekleri gösterilmiştir.

Üçüncü grupta, yapısında fosfor bulunan, biri ester esaslı bis(4-2-metakriloiloksi)etil karboksil)fenil fosfinoksit (BEPPPO) diğeri ise üretan esaslı bis(4-(2-metakriloiloksi)etilkarbonilaminofenil)fenil fosfinoksit (BUPPPO) olmak üzere iki yeni, iki-fonksiyonel gruplu çapraz bağlayıcı sentezlenmiştir. Söz konusu çapraz bağlayıcıların % 10 ile % 30 arasında değişen oranlarda kullanılmasıyla hazırlanan polimerik filmlerde kimyasal yapıdaki fosforun yanısıra; ester veya üretan gibi yapı farklılığının fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Dördüncü grupta ise, akrilolil klorür ile dört farklı diolden çıkılarak ester esaslı yeni akrilik çapraz bağlayıcılar sırasıyla; 2,2-Bis(4-β-etoksi akrilat fenil) propan (HEPAAC), 2,2-Bis(4-β-etoksi akrilat fenil) 6Fpropan (HEPFAAC), 2,2-Bis(4-β-etoksi akrilat fenil) propan 3,5'-dibromofenil) propan (TBHEPAAC) ve 5-terciyerbutil-1,3 bis(ietoksi akrilatfenilbenzoil) benzen (TBHEPBAC) sentezlenmiştir. Yine aynı dioller kullanılarak dört yeni üretan esaslı çapraz bağlayıcı sırasıyla; 2,2-bis(4-β-etoksi üretan etil metakrilat fenil) propan (HEPAIEM), 2,2-Bis(4-β-etoksi üretan etil metakrilat fenil) 6Fpropan (HEPFAIEM), 2,2-Bis(etoksiüretanetil-metakrilat,3,5-dibromofenil) propan (TBHEPAIEM) ve 5-terciyerbutil-1,3-bis(etoksiüretanetil metakrilatfenil) benzoil benzen (TBHEPBIEM) sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcıların formülasyon içindeki yüzdeleri ağırlıkça %10 olarak tutulmuş ve kimyasal yapı farklılıklarının fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Sentezlenen bu ürünlerle çeşitli kompozisyonlarda formülasyonlar hazırlanarak serbest polimerik filmler elde edilmiştir. Bu amaçla, örnekler, yüzeyi teflon ile kaplanmış kalıplara dökülmüş ve 3 dak 30 san. süre ile UV-ışınlarının etkisine bırakılmıştır. Bu işlem sonunda, elde edilen serbest filmlerin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri incelenerek karakterize edilmiştir.

1. Elde edilen filmlerin çapraz bağlanma yüzdeleri ASTM D 5155'e göre yapılmış ve çözünmeyen kısım jel içeriği olarak alınmıştır.

a) Reaktif olmayan reçineleri içeren PAPHEN-301 ve PETROLEUM RESIN'den

elde edilen filmlerin % 20'lik PETROLEUM RESIN içeren hariç, tümünde jel içerikleri % 96 olarak bulunmuştur.

- b) Modifiye PAPHEN kullanılarak hazırlanan polimerlerin jel içeriği ise % 95'in üzerinde bulunmuştur.
- c) Aynı şekilde gerek ester (BEPPPO) ve gerekse üretan (BUPPPO) esaslı fosfor içeren çapraz bağlayıcılardan hazırlanan polimerlerde de jel içeriği % 95'in üzerinde bulunmuştur.
- d) Değişik kimyasal yapıdaki çapraz bağlayıcıların kullanımı ile hazırlanan tüm polimerik filmin jel içeriği; ester esaslı çapraz bağlayıcı içerenlerde % 89-97 arasında, üretan esaslı çapraz bağlayıcı içerenlerde ise % 88- %97 arasında değişmektedir.

2. Elde edilen filmlerin mekanik özellikleri ASTM D 882'ye göre [116], yük altında şekil değiştirme deneylerinden elde edilen, gerilme-yüzde uzama grafiklerinden faydalanılarak saptanmıştır:

- a) PTHFUMA polieter türü metakrillenmiş poliüretana değişik oranlarda iki farklı reaktif olmayan reçine eklenerek (PAPHEN-301 ve PETROLEUM RESIN) elde edilen filmlerde PAPHEN-301 içeren filmlerin kopma uzamaları ve kopma mukavemetleri orijinallerine göre yaklaşık 3 kat artış gösterirken, PETROLEUM RESIN içeren tam tersi bir etki gözlenmiştir.
- b) IEM ile modifiye edilen epoksi esaslı PAPHEN-301 reçinesi PTHFUMA'la birlikte kullanıldığında elde edilen filmlerin kopma dayanımları IEM modifikasyonu ile doğru orantılı iken, kopmada uzamada önemli değişiklik gözlenmemektedir. Buna karşın, PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda ise kopma kuvveti IEM modifikasyonu ile azalırken kopmada uzama artmıştır. Tam olarak açıklanamayan bir nedenle % 20 IEM'le modifiye edilmiş ve PTHFUMA içeren formülasyonlarda kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri % 10 ve % 30 IEM'le modifiye edilmiş polimerik filmlere göre daha düşüktür.
- c) Fosfor içeren çapraz bağlayıcı kullanılarak yapılan çalışmalarda çapraz bağlayıcı miktarı artırıldığında (%10-%30) tüm filmlerde kopma dayanımı artmıştır. Çünkü çapraz bağlayıcı miktarı artırılarak çapraz bağlanma yoğunluğu artmıştır. Üretan esaslı BUPPPO içeren filmlerin ester esaslı BEPPPO içerenlere göre daha yüksek kopma dayanımına sahip olduğu bulunmuştur. Bilindiği gibi çapraz bağlayıcı miktarı arttığında kopma dayanımı da artmaktadır. Ancak, UV esaslı BUPPPO ve BEPPPO'dan hazırlanan filmlerde sebebi anlaşılmayan bir nedenle, BEPPPO kullanımı durumunda kopma dayanımında

azalma görülmüştür.

- d) İlk olarak sentezlenmiş çapraz bağlayıcıların kullanımı durumunda ise, Tablo 4.16'dan da görülebileceği gibi ester esaslı çapraz bağlayıcılardan HEPAAC ve HEPFAAC içeren filmlerin hem kopma dayanımı ve hem de uzama değerleri artarken, TBHEPAAC ve TBHEPBAC içeren filmlerin her iki davranışında da DEGDA içeren polimere göre azalma gözlenmiştir. En düşük kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri TBHEPAAC'de görülmüştür. Tablo 4.17'de ise üretan esaslı çapraz bağlayıcı TBHEPAIEM'den çıkılarak hazırlanan filmlerin kopmada uzama değeri hariç, diğerlerinin tümünde kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri artmıştır ve en düşük değerler TBHEPAIEM'den hazırlanan filmlerde gözlenmiştir.

3. Serbest filmlerde su absorpsiyonu ASTM D-570'e göre yapılmıştır [113]

- a) PTHFUMA'a değişik oranlarda reaktif olmayan reçine eklendiğinde, filmlerde hidrofilik karakterdeki PAPHEN-301'in oranı artarken su absorpsiyonu da artmıştır. Ancak PETROLEUM RESIN'de bu etki gözlenmemiştir.
- b) IEM'le modifiye edilmiş örneklerde, PTHFUMA içeren formülasyonlarda IEM modifikasyonu arttıkça su absorpsiyonunda hissedilir bir değişiklik gözlenmezken PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda ise IEM modifikasyonu arttıkça su absorpsiyonu azalmıştır.
- c) Yapılarında fosfor içeren çapraz bağlayıcılardan üretan esaslı olanlarda (BUPPPO) su absorpsiyon değerleri fazla değişiklik göstermezken, ester esaslılarda (BEPPPO) su absorpsiyon değerleri düşmüştür ve en yüksek düşüş % 10 kullanım durumunda görülmüştür.
- d) İlk olarak sentezlenen çapraz bağlayıcıların kullanımı durumunda tüm örneklerin su absorpsiyon değerleri DEGDA çapraz bağlayıcısı ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmüştür. Ancak, bu azalma ester esaslı çapraz bağlayıcı kullanılarak yapılan örneklerde daha az olarak bulunmuştur. Ester esaslılardan TBHEPBAC, üretan esaslılardan TBHEPBIEIEM'de su absorpsiyon değeri en düşük olarak bulunmuştur.

4. Hazırlanan filmlerin termal özellikleri "Thermal Analyzer" cihazı ile incelenmiş olup, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), ve de dinamik termogravimetrik analizleri yapılmıştır.

- a) PTHFUMA'a değişik oranlarda dışardan reaktif olmayan reçine eklendiğinde polimerlerin tümünde ilk % 5 ağırlık kaybı 200 °C civarında gözlenmektedir. En fazla ağırlık kaybı ise 300 °C'de gözlenmektedir. Bakiye oranı ise hepsinde %1

civarındadır. PAPHEN içeren sistemlerde bir T_g ve bir de T_m gözlenmekte dolayısıyla sistem de kısmi karışım sözkonusu iken PETROLEUM RESIN'de tek T_g gözlenmekte ve tam karışım sözkonusudur.

- b) IEM'le modifiye edilmiş örneklerde, PTHFUMA içeren formülasyonlarda polimerlerin tümünde ilk % 5 ağırlık kaybı 200 °C civarında gözlenmekte ve en fazla ağırlık kaybı 350 °C'de olmaktadır. Bakiye oranı ise hepsinde %1 civarındadır. PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda ise ilk ağırlık kayıpları diğer örneklerle göre daha fazla olmuştur. Bu çalışmada da PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda tek T_m gözlenirken, PTHFUMA içeren formülasyonlarda bir T_g ve bir de T_m gözlenmiştir.
- c) Fosfor içeren çapraz bağlayıcıların kullanımı durumunda 600°C'de tamamıyla ester esaslı BEPPPO'dan hazırlanan polimerik filmlerde bakiye % 24.5 iken, tamamıyla üretan esaslı BUPPPO'dan hazırlanan polimerik filmlerde bakiye %20 olarak bulunmuştur. Hazırlanan formülasyon içindeki çapraz bağlayıcı oranı artırıldığında genel olarak % bakiye miktarlarında artış olduğu saptanmıştır. Kimyasal yapı farklılıklarının etkilerini incelemek amacı ile yapılan çalışmada, formülasyon içinde % 10 kullanıldıklarında üretan esaslı çapraz bağlayıcı içeren filmlerin ester esaslı çapraz bağlayıcı ile hazırlananlardan daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulunmuştur. (BEPPPO için 3°C, BUPPPO için 8°C).
- d) Değişik yapılarıdaki çapraz bağlayıcılardan ester esaslılardan hazırlanan filmlerde, termooksidatif kararlılık daha az iken, üretan esaslılardan hazırlanmış olanlarda değerler daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.74-Şekil 4.80). Termal kararlılık yönünden yine en düşük değerler, TBHEPBAC içeren polimerik filmde bulunmuştur. Genel olarak, diğer yapılarıdaki çapraz bağlayıcılardan hazırlanan filmlerin ağırlık kayıpları birbirine yakındır. Bunlar, DEGDA ile karşılaştırıldığında ise çapraz bağlayıcıların tümünün termal kararlılığı daha azdır.

5) Sonuçlar molekül ağırlığı değişimi açısından incelenecek olursa,

- a) Reaktif olmayan oligomerlerin sisteme eklendiği çalışmada, PAPHEN-301 PETROLEUM RESIN'den daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve mekanik dayanım açısından molekül ağırlığı yüksek malzemede kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri artmıştır. Su absorblama kapasitesi de hidrofilik yapıya bağlı olarak artmıştır. Elde edilen filmlerin termooksidatif dayanımlarında belirgin bir değişiklik görülmemiştir.
- b) Modifiye edilmiş PAPHEN'ler analiz edilecek olursa, % 30 modifiye edilenin

teorik olarak molekül ağırlığı en yüksektir ($30 > 20 > 10$) ve Tablo 4.9'da 4, 8, 12 incelenecek olursa, molekül ağırlık arttıkça, kopma dayanımı, su absorpsiyonu ve young modülü düşerken, kopmada uzama değeri artmış ve termal açıdan çok fazla bir değişiklik görülmemiştir.

- c) Yapısında fosfor bulunan çapraz bağlayıcıların kullanımı ile hazırlanan filmlerde üretan esaslı BUPPPO'nun molekül ağırlığı ester esaslı BEPPPO'dan biraz daha yüksek olmasına rağmen yüksek molekül ağırlığına sahip BUPPPO'nun kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin daha yüksek olması üretan bağlarının birbirleriyle oluşturduğu sağlam hidrojen bağları ile açıklanabilir.
- d) Değişik yapılardaki çapraz bağlayıcıların kullanımı durumunda, ester esaslılarda kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri molekül ağırlığına (TBHEPAAC>TBHEPBAC>HEPFAAC>HEPAAC) bağlı olarak düşmüştür. Üretan esaslılarda ise molekül ağırlığına bağlı olarak (TBHEPAIEM>TBHEPBIEEM>HEPFAIEM>HEPAIEM) kopma dayanımı düşerken, kopmada uzamada fazla değişiklik olmamıştır.

6) Kullanılan bileşenlerin kimyasal yapıları irdelenecek olursa,

- a) Reaktif olmayan reçineler karşılaştırılacak olursa, eter ve epoksi grupları nedeniyle hidrofilik bir yapıya sahip olan PAPHEN-301'in su absorblama kapasitesi hidrofobik yapıdaki PETROLEUM RESIN'den daha yüksektir. Termooksidatif kararlılıkları açısından belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak camsı geçiş ve erime noktaları incelenecek olursa, PETROLEUM RESIN içeren filmlerde tek camsı geçiş sıcaklığı gözlenirken, PAPHEN-301'in kullanımı durumunda hem camsı geçiş, hem de erime noktası gözlenmiştir.
- b) IEM ile PAPHEN-301'den çıkılarak % 10, % 20 ve %30 oranlarda modifiye edilerek elde edilen oligomerlerin kullanımı durumunda, Tablo 4.9'dan da görüldüğü gibi PTHFUMA içermeyen formülasyonlarda (4,8,12) IEM'le modifikasyon miktarı arttıkça (% 10, 20, 30), % uzama değeri artarken modulus ve kopma dayanımı değerleri düşmüştür. Bu davranım, modifikasyon arttıkça fonksiyonelitenin artması, mobilitenin azalması ve ortamda doymamış akrilat grupları çok olmasına rağmen radikallerin reaksiyona girmesinin zorlaşması olarak açıklanmıştır. Gerek büyümekte olan radikallerin, gerekse fotobaşlatıcıların oluşturduğu radikallerin hareketliliği azaldığı için doymamış akrilat gruplarının reaksiyona girmesi zorlaşmaktadır.
- c) Yapısında fosfor içeren üretan BUPPPO ve ester BEPPPO esaslı, iki yeni çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan filmlerin kopma dayanımı, kopmada uzama ve

su absorpsiyon değerleri üreten esaslılarda daha yüksektir.

- d) Farklı yapılarda çapraz bağlayıcıların kullanımı durumunda ise; üreten esaslı çapraz bağlayıcı içeren filmlerin genel olarak mekanik dayanımları ve su absorblama kapasiteleri ayrıca termooksidatif kararlılıkları ester esaslılara göre daha yüksektir. Çapraz bağlayıcıların yapıları incelenecek olursa, tümü aromatik esaslı ve en yüksek sterik engellemenin TBHEPB ve TBHEPA'da var olduğu görölmektedir ve bunlardan hazırlanan filmlerin kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri de daha düşüktür. Yine Tablo 4.16 ve Tablo 4.18'de, HEPAAC HEPFAAC ve TBHEPAAC ile karşılaştırılacak olursa, HEPAAC ve HEPFAAC'de tek fark yapıda H yerine F bulunmasıdır ve yapıya F'un girmesi ile kopma dayanımı düşmüş, kopmada uzama ve su absorpsiyonu yükselmiş, termal dayanımı ise artmıştır. TBHEPAAC'de ise HEPAAC'den farklı olarak yapıda dört adet Br bulunmaktadır ve termal dayanım dışında tüm özelliklerde düşüş görölmektedir. Diğer taraftan, Tablo 4.17 ve Tablo 4.19'da HEPAIEM HEPFAIEM ve TBHEPAIEM ile karşılaştırılacak olursa, HEPFAIEM'de yapıya F'un girmesi mekanik özelliklerde kayda değer bir değişmeye neden olmazken, su absorblama kapasitesinde yükselme olmuştur. TBHEPAIEM'de yapıya Br'un girmesi termal dayanım dışında tüm özelliklerde düşmeye neden olmuştur.

Sonuç olarak, hazırlanacak kaplama formölasyonlarında elde edilecek filmlerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin önceden belirlenmesi açısından kullanılacak oligomer ve çapraz bağlayıcıların molekül ağırlıkları, fonksiyoneliteleri, formölasyon içindeki oranları ve kimyasal yapıları önemli olup dikkatle değerlendirilerek seçilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Billmeyer, F. W.**, 1971. Textbook of Polymer Science, 2nd Ed., Wiley-Interscience, 255-257, New York
- [2] **Odian, G.**, 1970. Principles of Polymerization, 2nd Ed., Mc-Graw Hill Inc., 1-12, New York
- [3] **Baysal, B. M.**, 1994. Polimer Kimyası, Genişletilmiş 2. baskı, Cilt: 1, ODTÜ, Ankara
- [4] **Pappas, S.P.**, 1978. UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA.
- [5] **Ranby, B., Rabek, F. J.**, 1975. Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley and Sons, London,
- [6] **Sacks, M.**, 1982. UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives, Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152,
- [7] **Bassi, L. G., Lamberti, F.**, 1987. Photoinitiator of Polymerization: Recent Developments And Evolution, *J.of Radn. Curing*, **14**, 18-31.
- [8] **Allen, N.S.**, 1989. Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, 1st Ed., Elsevier Applied Science, NY
- [9] **O'Hara, K.**, 1985. Liquid Resin Systems for UV Curing-A Rewiew, *Polym. Paint Colour J.*, **175/4141**, 254-270.
- [10] **Vrancken, A.**, 1984. Radiation Curing in the Eighties, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **67/5**, 118-126.
- [11] **Labana, S.S.**, 1976. Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers, *ASC Symposium Series No.25*, Washington, D.C.,
- [12] **Schmidle, C. S.**, 1978. Ultraviolet Curable Flexible Coatings", *Journal of Coated Fabrics*, **8**, 10-21.
- [13] **Levine, E.**, 1983. Formulating Ultraviolet Curable Coatings, *Modern Paint and Coatings*, **73/ 8**, 26-29.

- [14] **Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E.,** 1991. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks&Paints, Vol. I, SITA Technology, England.
- [15] **Braithwaite, M., Davidson, R. S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Salim M., S., Wall, C.,** 1991. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol.IV, SITA Technology, England.
- [16] **Lacey, J., Keough, A.H.,** 1980. Radiation Curing, T/C Publications, E1 Segundo, California
- [17] **Pelgrims, J.,** 1978. Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the United States, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **61**, 114-118.
- [18] **Rybny, C.B., Vona, J.A.,** 1978. New Developments in Ultraviolet Curable Coating Technology, *J. Oil Chem. Assoc.*, **61/6**, 179-188.
- [19] **Grosset, A.M., Su, W.F.A.,** 1985. Ultraviolet Radiation Curable Paints, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24/1**, 113-120.
- [20] **Lin, S.B., Tsay, S.Y., Spechard, T.A., Hwang, K.K.S., Jezerc, J.J., Cooper, S.L.,** 1984. Properties of UV-Cured Polyurethane Acrylates: Effect of Polyol Type and Molecular Weight, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251-273.
- [21] **Vincent, W. H. T., Brungwick, O.,** 1977. UV Curable Poly(Ether-Urethane) Polyacrylates and Wet-Look Polymers Prepared Therefrom, *US Patent* No: 4, 065, 587.
- [22] **Koshiba, M., Hwang, K.K.S., Foley, S.K., Yarusso, D.J., Cooper, S.L.,** 1982. Properties of Ultra-Violet Curable Polyurethane Acrylates, *J. Materials Sci.*, **17**, 1447-1458.
- [23] **Pandya, M. V., Deshpande, D. D., Hundiware, D. G.,** 1986. Effect of Diisocyanate Structure on Viscoelastics, Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Cast Polyurethanes, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **32**, 4959-4969.
- [24] **Dai, J., Gao, X., Jiang, G.,** 1991. Studies of structure and Properties of Photocrosslinked Polyurethane Acrylates, *Macromol. Chem.*, **192**, 177-184.
- [25] **Lai, Y. C., Baccei, L.,** 1991. Synthesis and Structure-Property Relationships of UV-curable Urethane Prepolymers with Hard-Soft-Hard Blocks, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **42**, 2039-2044.
- [26] **Yıldız, E., Güngör, A., Yıldırım, H., Baysal, B. M.,** 1994. Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-I, *Die Angew. Macromol. Che.*, **219**, 55-56.

- [27] **Yıldız, E., Güngör, A., Yıldırım, H., Baysal, B. M.**, 1995. Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II, *Die Angew. Macromol. Chem.*, **233**, 533-45
- [28] **Yıldız, E., Güçlü, H., Kuyulu, A., Yıldırım, H., Güngör, A.**, 1996. A nitrocellulose-modified UV-curable acrylated urethane prepolymers, *Die Angew. Macromol. Chem.*, **236**, 169-176.
- [29] **Feit, E.D.**, 1973. "Photopolymerization of Urethane- Modified Methacrylates for Insulating Magnet Wire, *Advances in Chemistry Series, ACS, Washington D.C.*, **129**, 269-277.
- [30] **Labana, S.S.**, 1968. Kinetics of High-Intensity Electron-Beam Polymerization of a Divinyl Urethane, *Journal of Polymer Science Part:A* **6**, 3283-3293.
- [31] **Hepburn, C.**, 1982. Polyurethane Elastomers, Applied Science Publishers Ltd., London
- [32] **Güngör, A.**, 1987. UV-Işınları İle Sertleşebilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, İ.T.Ü, Doktora tezi.
- [33] **Stowe, F.S.**, 1983. Speciality Reactive monomers for RC Coatings, *Modern Paint and Coatings*, **72/ 5**, 43-47.
- [34] **Lorenz, D. H., Azorlosa, J. L., Tu, R. S.**, 1977. N-Vinyl-2-Pyrrolidone as Reactive Diluent in Radiation Curing, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 843-849.
- [35] **Krongauz, V. V., Tortorello, A. J.**, 1995. Reactive Diluents and Properties of UV-Cured Polycarbonate Urethane Acrylates, *J. Of Appld. Polym. Sci.* **57**, 1627-1636.
- [36] **Ranby, B., Rabek, F. J.**, 1975. Photodegradation Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley and Sons, London.
- [37] **Christensen, J. E., Wooten, W. L., Whitman, P. J.**, 1987. Experimental Photoinitiators IV: 2-Ethylhexyl p-(N,N-dimethylamino)benzoate as Coinitiator With Benzophenone, *J. Of Radn. Curing*, 35-39.
- [38] **Fouassier, J-P., Burr, D., Wieder, F.**, 1991. Water-Soluble Photoinitiators: Primary Processes in Hydroxy Alkyl Phenyl Ketones", *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1319-1327.
- [39] **Knaus, S., Gruber, H. F.**, 1995. Photoinitiators with Functional Groups. III. Water-Soluble Photoinitiators Containing Carbohydrate Residues", *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 929-939.
- [40] **Wohltjen, H.**, 1984. Chemical Microsensors and Microinstrumentation", *Analytical Chem.*, **1**, 56.

- [41] **Steppan, H., Gerhard, B., Hansjorg, W.,** 1982. Angewante Chemie, *Angew. Chem. Int. ed., Engl.*, **21/7**, 455-469.
- [42] **Roberts, E. D.,** 1985. Resists Used in Lithography, *Chemistry and Industry*, **8**, 251-257.
- [43] **Viengkhou, V., NG, L-T., Garnett, J. L.,** 1996. Role of Additives on UV-curable Coatings on Woods, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **61**, 2361-2366.
- [44] **Ali, K. M., Khan, M. A., Rahman, M., Ghani, M.,** 1997. UV curing of Epoxy Coating on Wood Surface, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **66(10)**, 1997-2004.
- [45] **Peters, S., Bleus, J. P., Wanh, Z. J., Arceneaux, J. A., Hall, J.,** 1998. UV curable Waterborne Dispersions for Wood Coating, *Paint Ink Int.*, **11(1)**, 6-9.
- [46] **Thames, S. F., He, Z. A.,** 1994. Ultraviolet Curing Acrylated Chlorinated Low Molecular WeightGuayule Rubber Wood Filler and Finish, *J. Appld. Polm. Sci.*, **54**, 951-957.
- [47] **Marsh, R. J.,** 1982. Printing Inks, *Rev. Prog. Coloration*, **12**, 37-42.
- [48] **McGinness, V.,** 1982. Radiation Curing, *Encyclopedia of Chem. Tech. Kirk Othmer*, **19**, 607-624, Wiley-Interscience, USA.
- [49] **Farsari, M., Huang, S., Young, R. C. D., Heywood, M. I., Morrell, P. IJ. B., Chaiwin, C. R.,** 1998. Four-wave Mixing Studies of UV-curable Resins for Microstereolithography, *J. Photochem. Photobid.*, **A, 115(1)**, 81-87.
- [50] **Schnonhor, H., Torza, S., Albarino, R. V., Vazirani, H. N., Wang, T. T.,** 1979. Organic Polymeric Coatings for Silica Fibers, I. UV-Curing Epoxy Acrylate (VIF), *J. Appld. Polym. Sci.*, **23**, 75-84.
- [51] **Kimura, T., Yamakawa, S.,** 1986. Effects of Chemical Structure on Low-Temperature Modulus for UV-Curable Polybutadiene Acrylates as an Optical Fiber Coating Material, *J. of Polym. Sci: Part A; polym. Chem.*, **24**, 1161-1171.
- [52] **Kim, H. D., Kang, S. G., Ha, C. S.,** 1992. Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates for Primary Optical Fiber Coating, *J of Appld. Polm. Sci.*, **46**, 1339-1351.
- [53] **Rayss, J., Podkoscielny, M., Widomski, J.,** 1993. The Properties of Polymer Protective Coating of Optical Fibers. I. The Influence of Active Diluent Concentration on the Properties of UV-Cured Epoxyacrylate Coatings, *J. Appld. Polym. Sci.*, **49**, 835-838.
- [54] **Sugimoto, M., Naito, Y., Uchida, T.,** 1997. Applicability of UV-curable Urethane Acrylate Coating at High Drawing Speed, *Proc. Int. Wire Cable Symp.*, **46th**, 418-425.

- [55] **Takatsu, H., Hasebe, H.**, 1996. UV-curable Crystals and Their Application, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **425**, 293-304.
- [56] **Barnik, M. I., Lazarev, V. V., Rumyantsev, V. G., Shiykov, N. M.**, 1997. Polarization effect in light scattering of liquid crystal mixtures with UV-curable dopants, *Mol. Crys. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect.C*, **8(4)**, 319-396.
- [57] **Masuda, S., Nose, T., Sato, S.**, 1998. Optical Properties of an UV-Cured Liquid-Crystal Microlens Array, *Appl. Opt.*, **37(11)**, 2067-2073.
- [58] **Brady, G. A., Chu, T-M, Halloran, J. W.**, 1996. Curing Behavior of Ceramic resin for Stereolithography, *Solid Freeform Fabr. Symp. Proc.*, 403-410.
- [59] **Laubersheimer, J., Ritzhaupt-Kleissi, H-J., Hausselt, J., Emig, G.**, 1998. Electrophoretic deposition of sol-gel ceramic microcomponents using UV-curable alkoxide precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18(3)**, 255-260.
- [60] **Glottfelter, C.**, 1997 . Tg Region Breadth is critical to UV-curable PSA performance, *Adhes-Age*, **40(13)**, 29-31.
- [61] **Barwich, J., Dusterwald, U., Meyer-Roscher, B., Wustefeld, R.**, 1997. UV-curable polyacrylate hot melt polymers for PSAs, *Adhes. Age*, **40(4)**, 22-24.
- [62] **Berejka, A. J.**, 1997. Reengineering PSA manufacture for VOC reduction and energy savings, *Adhes. Age*, **40(10)**, 28-30.
- [63] **Van De Graaf, R. W., Paay, J. D. F.**, 1996. UV-cured optical elements, *EP* 96- No: 203072
- [64] **Decker, C., Moussa, K.**, 1995. UV-Curable Acrylic Resins for Production of Glass Laminates, *J. Appld. Polym. Sci.*, **55**, 359-369.
- [65] **Pasternack, G.**, 1983. Film Property Measurements of Radiation-Cured Coatings, *Radiation Curing*, **10/4**.
- [66] **Gaynes, N. I.**, 1977. Testing of Organic Coatings", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [67] **ASTM D-52-60**, 1983. 6.01
- [68] **ASTM D D3359-78**, 1983. *American Society of Testing Materials, Vol. 6.01*,
- [69] **Ives, G. C., Mead, J. A., Riley, M. M.**, 1971. Handbook of Plastics test methods", Published for the Plastics Institute, London.
- [70] **Ward, I.M.**, 1971. Mechanical Properties of Solid Polymers, Wiley-Interscience Division of John Wiley and Sons Ltd., London.
- [71] **Nielsen, L.E.**, 1962. Mechanical Properties of Polymers, Reinhold Publishing Corporation, USA.

- [72] **Lin, S. B., Tsay, S.Y., Spechard, T. A., Hwang, K.K.S., Jezerc, J.J., Cooper, S. L.,** 1984. Properties of UV-Cured Polyurethane Acrylates: Effect of Polyol Type and Molecular Weight, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251-273.
- [73] **Spechard, T.A., Hwang, K.K.S., Lin, S.B., Tsay, S.Y., Koshiba, M., Ding, Y.S., and Cooper, S.L.,** 1985. Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates: Effect of Reactive Diluent, *J. Appld. Polym. Sci.*, **30**, 647-666.
- [74] **Akcelrud, L., Gomes, A. S.,** 1986. Poly(methyl methacrylate-g-urethane). II. Thermal and Mechanical Behavior, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2845-2852.
- [75] **Chiang, W. Y., Chan, S. C.,** 1987. Preparation and Properties of Photocurable Unsaturated Oligoester Acrylourethanes, *J. of Appld. Polym. Sci.* **34**, 127-141.
- [76] **Chiang, W. Y., Chan, S. C.,** 1988. Preparation and Properties of UV-curable Poly(dimethylsiloxane) Urethane Acrylate. II. Property-Structure Molecular Weight Relationship, *J. of Appld. Polym. Sci.* **36**, 1889-1907.
- [77] **Chiang, W. Y., Chan, S. C.,** 1990. Preparation and Properties of UV-Autocurable BTDA-Based Polyester Multiacrylates. I. Effects of Acrylic Functionality and Polyol Molecular Weight, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **41**, 2971-2985.
- [78] **Yu, X., Grady, B. P., Reiner, R. S., Cooper, S. L.,** 1993. Mechanical and Thermal Properties of UV-curable polyurethane and Polyurea Acrylates, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **49**, 1943-1955.
- [79] **Yılmaz, T., Özarslan, Ö., Yildız, E., Kuyulu, E., Ekinci, E., Güngör, A.,** 1998. Effects of Nonreactive Resins on the Properties of a UV-Curable Methacrylated Urethane Resin, *J. of Appld. Polym. Sci.* **69**, 1837-1845.
- [80] **Kallendorf, C., J., Woodruff, R. T.,** August 1987. The effect of Urethane Acrylate Coatings, *Radiation Curing*, 12-18.
- [81] **Best, M. E., Moylan, C. R.,** 1992. Diffusion of Water Into a Photopolymer Film, *J. of Appld. Polym. Sci.* **45**, 17-23.
- [82] **Scneider, N. S., Illinger, J. L., Karasz, F. E.,** 1993. The Interaction of Water with Polyurethanes Containing Block Copolymer Soft Segments, *J. of Appld. Polym. Sci.*, **47**, 1419-1425.
- [83] **Pearce, E. M.,** 1986. Flame Retardants for polymer Systems, *Pure&Appld. Chem.*, **58**, 925-930.
- [84] **Naß, B., Walz, W., Goihl, A.,** 1997. Halogen-Free Flame Retardant for PP, *Kunststoffe Plast Europe*, 15-16.

- [85] **Gou, W.**, 1992. Flame-Reardant Modification of UV-Curable Resin with Monomers Containing Bromine and Phosphorous, *J. Of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**
- [86] **Güngör, A., Smith, C. D., Wescott, J., Srinivisan, S., McGrath, J. E.**, 1991. *ACS, Polymer Preprints*, **32**, 172.
- [87] **Bell, V. L., Stump, B. L., Gager, H. J.**, 1976. Polyimide Structure-Property Relationships. II Polymers from Isomeric Diamines, *J. of Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **14(9)**, 2275-2291.
- [88] **Pappas, S. P.**, 1985. UV-Curing: Science and Technology, Vol. II, Technology Marketing Corporation, USA.
- [89] **Oraby, W., Walsh, W. K.**, 1979. Elastomeric Electron Beam-Cured Coatings: Structure-Property Realtionship, I. oligomer Structure, *J. of Appld. Polym. Sci.* **23**, 3227-3242.
- [90] **Lorenz, D. H., Azorlosa, J. L., Tu, R. S.**, 1977. N-Vinyl-Pyrrolidone as Reactive Diluent in Radn. Curing, *Radn, Phys, Chem.*, **9**, 843-849.
- [91] **Bolon, D. A., Lucas, G. M., Olson, D. R., Webb, K. K.**, 1980. Effect of Humidity and Elevated Temperatures on Physical Properties of UV-Cured Polymer, *J. of Appld. Polym. Sci.* ,**25**, 543-553.
- [92] **Chaing, W-Y., Chan, S-C.**, 1989. Preparation and Properties of UV-Autocurable BTDA based Polyurethane Methacrylates, *J. of Appld. Polym. Sci.* **37**, 1669-1683.
- [93] **Varma, I. K., Krishnan, P. S. G., Choudhary, V.**, 1990. Synthesis and Characterization of Urethane Methacrylates I., *J. of Thermal Analysis*, **36**, 2611-2622.
- [94] **Shi, Wenfang., Ranby, B.**, 1996. Photopolymerization of Dendritic Methacrylated Polyesters. I. Synthesis and Properties, *J. of Appld. Polym. Sci*, **59**, 1937-1944.
- [95] **Golden, R.**, 1997. Safety and Handling of UV/EB Curing Materials, *J. of Coating Technology*, **69/871**, 83-89.
- [96] **Fink, D.**, 1995. UV-Curing powder coatings for heat sensitive substrates, *Eur. Coating J.*, 606-608.
- [97] **Witte, F. M., Jong E. Sd., Misev, T. A.**, 1996. UV-Curable Powder Coating Systems: A Promising Future", *RadTech Report, Technical Paper*, 13-17.
- [98] **Carey, M, A., Wellons, S. L., Elder, D. K.**, 1984. Rapid Method for Measuring the Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols, *J. of Cellular Plastics*, **20/1**, 42-48.

- [99] **ASTM D 4274-88**, 1993. Standard test Methods for Testing polyurethane raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, Vol. 8.02,
- [100] **Staniland, P. A., Wilde, C. J., Bottino, F. A., Pasquale, G. D., Pollicino, A., Recca, A.**, 1992. Synthesis, Characterization and Study of the Thermal properties of New Polyarylane Ethers, *Polymer*, **9/33**: 1976-1981.
- [101] Organic Syntheses, Collective, Vol.III, Horning (1955).
- [102] **Persec, V., Grigoras, M., Clough, R.S., Fanjul, J.**, 1995. Synthesis of High Molecular Weight Poly(ether ketone)s by Polycondensation of bis(aryl chloride)s with Bisphenolates, *J. of Polym. Chem.*, **33**, 331-344.
- [103] **Liaw, D. J., Chen, P-S.**, 1996. Preparation and Properties of Polyesters Derived from 4, 4'-Sulfonyl Dibenzoyl Chloride by Solution Polycondensation, *J. of Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 885-891.
- [104] **İnan, Y. T., Özarslan, Ö., Kuyulu, A., Ekinci, E., Güngör, A.**, 1999. Synthesis and Characterization of Phosphorous Containing Methacrylate Based Difunctional Crosslinkers and Their Use in UV-Curable Resin Systems, *J. of Appld. Polym. Sci.* (basımda).
- [105] **Hall, R. P.**, 1975. Curing Actinic Radiation, *US. Patent*, No: 3 899 611.
- [106] **Hodakowski, L. E., Albans, S., VA, W.**, 1978. Radation Curable Coating Compositions Containing an Acrylate-Capped, Polyether Urethane and Polysiloxane, *US. Patent* , No:4 116 786.
- [107] **Tefertiller, N. B., et al.**, 1980. Addition Polymerizable Polyethers Having Pendant Ethylenically Unsaturated Urethane Groups, *US Patent*, No: 4, 233 425.
- [108] **Ting, V. W.**, 1977. UV-Curable Poly(Ether-Urethane)Polyacrylates and Wet-Look Polymers Prepared Therefrom, *US. Patent*, No: 4, 065 587.
- [109] **Hoffman, D. K.**, 1982. Addition Polymerizable Isocyanate-Polyol Anaerobic Adhesives, *US Patent*, 4, 320 221.
- [110] **Kaufman, M. L.**, 1978. Coatings Having Resistance to High Temperatures, *US Patent*, No:4, 126 527.
- [111] **Moss, M.**, 1999. "Water-Based UV-Curable Coatings", *Coatings World*, 33-37.
- [112] **ASTM D 570**, 1993. Standard Test Method for Water Absorbtion of Plastics, Vol. 6.03.
- [113] **ASTM D 2572**, 1993. Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, Vol. 6.03.

- [114] **ASTM D 5155-91**, 1993. Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates, Vol. 8.01.
- [115] **ASTM D 882-91**, 1993. The Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Vol. 8.01.



ÖZGEÇMİŞ

Tülay Yılmaz İNAN 1967 yılında Sarıkamış'ta doğdu. 1985 yılında Sarıkamış Lisesinden mezun olduktan sonra girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Kimya Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. Aynı yıl Marshall Boya ve Vernik Sanayii'nde Ar-Ge Mühendisi olarak 9 ay süre ile çalıştı. 1991 yılında TÜBİTAK-MAM Kimya Mühendisliği Bölümü'nde çalışmaya başladı ve halen aynı yerde araştırmacı olarak görev yapmaktadır. Yüksek Lisans derecesini İTÜ Kimya-Metalurji Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1994 yılında aldı.

1997 yılında evlendi. Tülay Yılmaz İNAN'ın bugüne kadar uluslararası dergilerde yayınlanmış 8 makalesi, 2 patenti, 29 kongre tebliği ve 19 TÜBİTAK teknik raporu bulunmaktadır.