

136068

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

UV-IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN AKRİLAT/VİNİL
ETER BAZLI İÇ İÇE GİRMİŞ POLİMERİK AĞ
YAPILARIN(IPN) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ramazan DEMİRCİ
(141102620000039)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR

EŞ DANIŞMAN
Doç.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

İSTANBUL 2003

136068

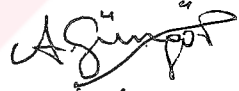
T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL VE ONAY BELGESİ

TEZ ADI

Ramazan DEMİRÇİ'nin UV-IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN AKRİLAT/VİNİL ETER BAZLI İÇ İÇE GİRMİŞ POLİMERİK AĞ YAPILARIN (IPN) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU isimli Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.07.2003 tarih ve 2003/13-72 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR Marmara Üniversitesi



Üye : Prof.Dr. Ahmet AKAR İstanbul Teknik Üniversitesi



Üye : Doç.Dr. Nergis ARSU Yıldız Teknik Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih : 23.07.2003

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.7.2003 tarih ve 2003/13-72 sayılı kararı ile Ramazan DEMİRÇİ.....'ınKimya..... Anabilim Dalı Organik Kimya..... Programında Y.Lisans (MSc.) / ~~Doktora (Dr., Ph.D.)~~ derecesi alması onanmıştır.

Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Adnan AYDIN
MÜDÜR/İMZA



ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu birikimler, göstermiş olduğu yakın ilgi, destek ve anlayıştan dolayı, tez danışmanım Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR'e, yaptığı teorik, deneysel katkılar ile göstermiş olduğu yakın ilgi, destek ve anlayışla bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan tez eşdanışmanım Doç.Dr. Nilhan Kayaman APOHAN' a,

Bu çalışma kapsamında hazırladığım polimerlerin termal analizlerinin yapılmasında değerli katkılarını gördüğüm TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinden Dr. Tülay İNAN'a, mekanik testlerin yapılmasında yardımcı olan Teknik Eğitim Fakültesinden Araştırma Görevlisi Mustafa ÇAKIR'a,

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

Son olarak da tez çalışmam süresince bana büyük anlayış ve destek gösteren, görev yaptığım Saffet Simavi İ.Ö.O. Müdür Yardımcısı Ali YILMAZ'a ve Sayın Okul Müdürüme,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran-2003

Ramazan DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
SEMBOL LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR.....	XI
ŞEKİL LİSTESİ.....	XIII
TABLO LİSTESİ.....	XIV
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1 GİRİŞ.....	1
I.2 AMAÇ.....	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	3
II.1. POLİMERİN TANIMLANMASI VE YAPISINA BAĞLI OLARAK TÜRLERİ.....	3
II.1.1. Homopolimer:.....	3
II.1.2. Kopolimerler:.....	4
II.1.2.1. Ardarda Kopolimerler.....	4
II.1.2.2. Blok Kopolimerler.....	4
II.1.2.3. Rastgele Kopolimerler.....	5
II.1.2.4. Aşı (Graft) Kopolimerler.....	5
II.1.2.5. Çapraz Bağlı Kopolimerler.....	5
II.2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI.....	6
II.2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu.....	6
II.2.2. Katılma Polimerizasyonu.....	7
II.3. FOTOPOLİMERİZASYON.....	8
II.3.1. Elektromanyetik Işınlr.....	8
II.3.2. Fotokimyanın Temel İlkeleri.....	9
II.3.3. Fotokimyasal Reaksiyonlar.....	10

II.4. IŞIK ETKİSİYLE POLİMERİZASYON.....	11
II.4.1. Polikondensasyon.....	11
II.4.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	12
II.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Başlatıcılar.....	15
II.4.3. Katyonik Polimerizasyon.....	20
II.4.3.1. Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Klasik Başlatıcılar.....	22
II.4.3.2. Dışardan Etkilendirilmiş Başlatıcılar (Onyum Tuzları).....	23
II.4.3.3. Doğrudan Fotoliz.....	26
II.4.3.4. Dolaylı fotoliz.....	27
II.4.3.5. Katyonik Polimerizasyonda Reaksiyon Mekanizmaları.....	28
II.4.3.6. Katyonik Polimerizasyonda Transfer ve Sonlanma Reaksiyonları.....	30
II.4.4. Anyonik Polimerizasyon.....	31
II.5.UV- IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMA SİSTEMLERİNİN ÖĞELERİ.....	31
II.5.1. Reaktif Oligomerler.....	32
II.5.1.1. Epoksi Oligomerler.....	32
II.5.1.2. Tiyo-en oligomerler.....	32
II.5.1.3. Doymamış Poliester/ Stiren Oligomerler.....	32
II.5.1.4. Akriyat Oligomerler.....	33
II.5.2. Reaktif Çözücüler.....	38
II.5.3. Fotobaşlatıcılar.....	40
II.6. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU.....	40
II.6.1. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi.....	40
II.6.2. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler.....	40
II.6.2.1. Gerilme- Şekil Değiştirme Testleri.....	40
II.6.2.2. Çözücü (MEK) ile Ovma Testi.....	42
II.6.3. Su Absorplama Kapasitesi.....	42
II.7. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU KAPLAMALARIN AVANTAJLARI.....	42
II.8. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU KAPLAMALARIN SORUNLARI.....	44
II.9. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİMLERİN KULANIM ALANLARI.....	44
II.10. ÇEVRE VE SAĞLIK ÜZERİNE ETKİSİ.....	45
II.11. İÇ İÇE GİRMİŞ POLİMERİK AĞ YAPILAR (IPN) HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	46
II.11.1. IPN'lerin Tanımı ve Özellikleri.....	46
II.11.2. IPN'lerin Sentez Yöntemleri.....	48

II.11.2.1. Ardışık Yöntemle (Sequential) IPN Sentezi.....	48
II.11.2.2. Eş Zamanlı Polimerizasyon Yöntemiyle (Simultaneous) IPN Sentezi.....	48
II.11.3. Yapı Bakımından IPN'lerin Sınıflandırılması.....	51
II.11.3.1. Tam IPN'ler (Full IPN).....	51
II.11.3.2. Yarı IPN'ler (Semi-IPN).....	51
II.11.3.3. Latex IPN'ler.....	52
II.11.3.4. Termoplastik IPN'ler.....	52
II.11.4. IPN'lerin Uygulamaları.....	52
II.12. KAYNAK BİLGİLERİN İRDELENMESİ.....	53
II.12.1. IPN'lerin Tarihsel Gelişimi.....	53
II.12.2. Poliüretan Bazlı IPN'ler.....	54
II.12.3. IPN Teknolojisinin Uygulamaları.....	55
II.12.4. Son Yıllarda IPN İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	56
II.12.5. UV-Işınları İle Sertleşebilen Koruyucu Kaplamaların Geleceği.....	57
BÖLÜM III DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	59
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	59
III.2. KULLANILAN ALETLER.....	64
III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	66
III.3.1. Dihidroksi Bileşiklerinin Sentezi.....	66
III.3.2. HEPA ve HEPFA Bazlı Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin (Reçine) Sentezi.....	67
III.3.3. Vinileter Fonksiyonlu Poliüretan Oligomerlerin Sentezi..	71
III.3.4. FT-IR Spektroskopisi.....	73
III.3.5. UV-Işınları İle Sertleşebilen IPN karışımlarının Hazırlanması.....	73
III.3.6. Serbest Filmlerin Hazırlanması.....	74
III.3.7. Serbest Filmleri Karakterizasyonu.....	74
III.3.7.1. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi ile Jel Tayini.....	74
III.3.7.2. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değiştirme Testleri.....	74
III.3.7.3. Metil Etil Keton (MEK) Ovma Direnç Testi.....	75
III.3.7.4. Su Absorplama Miktarının Ölçülmesi.....	75
III.3.7.5. Termal Gravimetrik Analiz.....	75
BÖLÜM IV SONUÇLAR.....	76
IV.1. HEPA VE HEPFA BAZLI AKRİLENMİŞ POLİÜRETAN OLİGOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	76
IV.2. VİNİL ETER FONKSİYONLU OLİGOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	80
IV.3. SERBEST FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU.....	82
IV.3.1. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi İle Jel tayini Sonuçları...82	

IV.3.2. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değişirme Testleri...	86
IV.3.3. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Direnç Testi Sonuçları	87
IV.3.4. Su Absorbsiyon Testi Sonuçları.....	87
IV.3.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	89

BÖLÜM V TARTIŞMA.....	93
-----------------------	----

KAYNAKLAR.....	98
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ



ÖZET

UV-IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN AKRİLAT/VİNİL ETER BAZLI İÇ İÇE GİRMİŞ POLİMERİK AĞ YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İç içe girmiş polimerik ağlar (IPN), bir çok teknolojik uygulamalarından dolayı bugünkü birçok araştırmanın konusu olmuştur. Bu nedenle iç içe girmiş polimerik ağlar (IPN) ve ilgili malzemeler, polimer biliminin en hızlı gelişen alanlarından birini oluşturmaktadır.

İç içe girmiş polimerik ağ yapılar (IPN) her iki polimerinde ağ yapı (network) formunda olduğu polimer karışımlarıdır (blend). Bunlar çok fonksiyonlu monomerlerin farklı mekanizmalar ile (örneğin; radikal ve katyonik), çapraz bağlanmaları ile sentezlenirler. Böylece iki polimerik ağ arasında meydana gelebilecek kopolimerizasyon ve aşılama reaksiyonlarının önlenmiş olur. IPN'lerin en önemli avantajı iki değişik kimyasal yapıdaki polimerik ağ yapısının özelliklerini birleştirebilmesidir. Diğer yandan, farklı mekanizmalarla polimerleşebilen reaktif oligomerlerden oluşan IPN karışımlarının hazırlanması ile hem katyonik hem de serbest radikal reaksiyonların avantajlarını birleştirilerek , olası dezavantajlar azaltılabilir.

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) ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, düşük enerji tüketimi, daha az çevre kirliliğine yol açması ve düşük sıcaklıklarda bile hızlı sertleşebilme avantajlarından dolayı pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamalarını en önemli uygulama alanları ahşap, kağıt, metal, karbon ve plastik endüstrisidir.

UV-ışınları ile sertleşebilen kaplama sistemlerinde en az üç temel bileşen bulunmaktadır. Bunlar sırası ile, doymamış oligomerler, çapraz bağlama amaçlı

ve/veya çözücü olarak kullanılan reaktif seyrelticiler, ve foto başlatıcılardır. Bunlara ek olarak kaplamanın amacına göre pigmentler, boyalar, ıslatıcılar gibi reaktif olmayan çeşitli katkı malzemeleri de kullanılır.

UV-ışınları, uzun süreden beri çeşitli polimer karışımlarındaki akrilat monomerlerin fotopolimerizasyonu ile IPN'leri üretmek için kullanılmıştır. Şu anda kullanılan birçok UV'de sertleşebilen reçineler, çoğunlukla çok reaktif akrilat monomerlerin serbest radikal polimerizasyonuna dayamaktadır. Akrilatlar, atmosferik şartlara karşı yüksek derecede iyi direnç göstermektedir. Son yıllarda, vinileter reçineleri, yüksek sertleşme hızları, kokusuz olmaları ve yüksek yapışma özelliklerinden dolayı akrilat reçinelere çekici bir alternatif olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, radikalik ve katyonik mekanizma ile polimerleşebilen, akrilat ve vinil eter fonksiyonlu üreteran oligomerlerin eş zamanlı (aynı anda) tam IPN'leri (simultaneous full IPN) sentezlenmiştir. Bu amaçla ilk önce IPN sentezinde kullanılacak, radikalik mekanizma ile sertleşebilen HEPA veya HEPFA bazlı akrillenmiş üreteran oligomer ve katyonik mekanizma ile sertleşebilen siloksan bazlı vinil eter fonksiyonlu üreteran oligomer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen akrillenmiş üreteran oligomerler ve siloksan bazlı vinil eter fonksiyonlu üreteran oligomerler ile her iki oligomerin fotobaşlatıcıları (radikalik ve katyonik) ve reaktif seyrelticileri çeşitli kompozisyonlarda karıştırılarak değişik formülasyonlar elde edildi. Elde edilen bu formülasyonlar UV-ışınlanmasına maruz bırakılarak aynı anda IPN yöntemi ile serbest polimerik filmler elde edilmiştir. Elde edilen tam IPN formundaki bu serbest polimerik filmlerin yüzey kaplama malzemesi olarak performanslarının tayin edilebilmesi amacıyla, mekanik ve termal özellikleri ile su absorplama (şişme) kapasiteleri incelendi. Bu amaçla toplam 17 örnek hazırlandı ve hazırlanan bu IPN örneklerin karakterizasyonu, termal gravimetrik analiz (TGA), şişme ölçümleri (su absorplama), metil etil keton (MEK) ile ovma testleri ve germe-gerilme ölçümleri ile yapılmıştır.

Haziran-2003

Ramazan DEMİRCİ

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV-CURABLE INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS (IPNs) BASED ON ACRYLATE / VINYL ETHER FUNCTIONALIZED URETHANE OLIGOMERS

Interpenetrating polymer networks (IPNs) are the subject of many current research interest because of the numerous technological applications that are possible. IPNs can be defined as a combination of two incompatible polymer networks, at least one of which is synthesized and /or crosslinked in the presence of the other. The selection of different polymerization modes of each of the crosslinking systems (such as polymerization by a combination of radical and cationic mechanisms) is intended to prevent copolymerization and grafting reactions may occur between the two polymer networks.

UV-curable coating applications have been continuously increasing since this technology combines advantages such as lower energy consumption, less environmental pollution and very rapid curing even at ambient temperatures. These coatings have been used in wood, paper, metal, carbon and plastic industry.

UV-curable coating formulations include at least the following components: unsaturated oligomer, reactive diluents, photoinitiators and nonreactive speciality additives. The most important of these components in determining mechanical properties is the reactive oligomer. Therefore the design and synthesis of oligomers with novel properties is becoming an increasingly important aspects of polymer chemistry.

UV-radiation has already been used to produce IPNs by photopolymerization of acrylate monomers in various polymer matrixes. Most of the UV-curable resins currently used are based on free radical polymerization, mainly of very reactive acrylate monomers. Acrylates display extremely good resistance against atmospheric conditions. In recent years, vinyl ether resins appear to be an attractive alternate to the acrylate resins due to their fast cure rates, low odor and high adhesion properties.

They are known to be very reactive monomers that undergo a fast cationic polymerization in the presence of protonic acids .

In the present study, we investigate the swelling and mechanical properties of novel IPNs formed by a bisphenol A or 6F-Bis A based urethane acrylate cured by radical polymerization and a siloxane based vinyl ether functional urethane oligomer polymerized by cationic mechanism. The full IPNs of acrylate and vinyl ether functionalized urethane oligomers were prepared by simultaneous IPN synthesis . The initial step was the dissolution of bisphenol A based urethane acrylate oligomer in its corresponding reactive diluents (NVP, SR-256) and photoinitiator (benzoin methyl ether). Then, to this mixture siloxane based vinyl ether functionalized urethane oligomer solution containing DVE-3, Rhodorsil 2074 and isopropyl thioxanthone as a reactive diluent, a photoinitiator and a photosensitizer, respectively, were added and mixed thoroughly. The final solution was then polymerized by exposure to UV-radiation. In total 17 samples were prepared and characterized. Bisphenol A based urethane acrylate resins have rather high glass-transition temperature (T_g), and they are quite hard and brittle in nature. On the other hand siloxane based vinyl ether functional urethane oligomers reveal unique properties such as thermal and oxidative stability, low T_g, and good mechanical properties (high elongation at break). It was expected that the combination of the two different polymers will provide complementary physical/mechanical properties to yield polymers with balanced flexibility and hardness. The characterization of IPNs were performed by water absorption measurements, MEK rubbing tests, stress-strain measurements, and thermal gravimetric analysis (TGA).

June-2003

Ramazan DEMİRCİ

SEMBOL LİSTESİ

- A_0 : Orjinal alanı
 A_1 : Kopma anındaki kesit alanı
 c : Işık hızı ($2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
 C^+ : Katyon
 C^- : Anyon
 $C^{+•}$: Radikal Katyon
 ϵ_1 : Germe ile şekil değiştirme (, strain)
 ϵ_L : L noktasındaki uzama
 F : Germe kuvveti
 F_1 : Kopma anındaki kuvveti
 h : Planck sabiti ($6,62620 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)
 $h\nu$: Işık enerjisi
 I : Başlatıcı
 k_d : Disosiasyon hız sabiti
 L : Uzama
 M : Monomer
 md : Kuru filmin ağırlığı
 ms : Su ile şişmiş filmin ağırlığı
 P : Polimerizasyon
 R : Radikal
 S_0 : Uyarılmamış singleti (Temel Hal)
 S_1 : Uyarılmış singleti
 S^* : Uyarıcı molekül
 T_1 : Triplet durumunu
 ν : Işığın frekansını, (s^{-1})
 X : Çapraz bağlayıcı
 λ : Dalga boyu (Å^0 , nm veya cm)
 $\acute{\nu}$: Dalga sayısı (cm^{-1})
 σ : Germe gerilimi (tensile stress)
 σ_L : L noktasındaki gerilme

KISALTMALAR LİSTESİ

AIBN	: α,α -azobisisobutironitril
BA	: Butil akrilat
BME	: Benzoin Metil Eter
DAP	: Diallil ftalat,
DEAP	: Dietoksiasetofenon
DEEA	: Etoksietil akrilat
DMPA	: 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon
DMPE	: 2,2 dimetoksi 2 fenil asetofenon
DVE-3	: Trietilen glikol divinil eter
EA	: Etil akrilat
EB	: Elektron demeti
EHA	: 2-etilhekzil akrilat
ET	: Elektron transfer kompleksi
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
HBVE	: 4-hidroksi bütül vinileter
HDI	: 1,6- heksametilen diizosiyanat
HEA	: Hidroksietil akrilat
HEMA	: Hidroksietil metakrilat
HEPA	: 2,2-Bis (4- β - hidroksietoksi)fenil propan
HEPFA	: 2,2-Bis (4- β - hidroksietoksi)fenil 6F propan
HPA	: Hidroksiopropil akrilat
IBoA	: İzobornil akrilat
IEM	: İzosiyanatoetil metakrilat
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
IPN	: İç içe girmiş polimerik ağlar
IR	: Infrared (Kızılötesi)
ISC	: Sistem arası geçişi
ITX	: İzopropil tioksanton
MEA	: Metoksietil akrilat
MEK	: Metiletil keton
MDI	: 1,5 difenilmetan diizosiyanat
MMA	: metil metakrilat
NVP	: N-vinil pirolidon
PEA	: Fenoksi akrilat
PET	: Polietilentereftalat
PDMS	: Polidimetil siloksan
PMMA	: Polimetil metakrilat
PU	: Poli üretan
PVC	: Polivinil klorür
RT-IR	: Gerçek zamanlı Infrared spektroskopisi
TDI	: Toluendiizosiyanat

TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetra hidro furan
TMDI	: 2,2,4-trimetilhekzan diizosiyanat
TMPDAE	: Trimetilolpropan diallil eter
TMPTAE	: Trimetilolpropan triallileter
UBMI	: Üretan modifiye bismaleimid
UV	: Ultraviyole (Morötesi)
VA	: Vinil asetat
VEU	: Vinil eter üretan
VOC	: Buharlaşabilen organik madde
XDI	: Ksilendiizosiyanat



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil.II.1 Elektromanyetik Geçişler.....	8
Şekil II.2 Jablonsky Diagramı.....	10
Şekil II.3 İdeal bir IPN'nin şematik olarak gösterilmesi.....	46
Şekil II.4 Ardışık IPN Sentez Yönteminin Şematik Olarak Gösterilmesi.....	49
Şekil II.5 Aynı Anda IPN Sentez Yönteminin Şematik Olarak Gösterilmesi.....	50
Şekil II.6 Tam IPN.....	51
Şekil II.7 Yarı- IPN.....	51
Şekil III.1 Teflon Film Dökme Kalıbı.....	65
Şekil III.2 Oligomerlerin Sentezinde Kullanılan Düzenek.....	70
Şekil IV.1 Bisfenol A Bazlı Akrillenmiş Poliüretan Oligomere Ait IR Spektrumu.....	78
Şekil IV.2 6F Bisfenol A Bazlı Akrillenmiş Poliüretan Oligomere Ait IR Spektrumu.....	79
Şekil IV.3 TDI / PDMS / HBVE İçeren Oligomere Ait IR Spektrumu.....	81
Şekil IV.4 Asetonla Ekstrakte Edilen IPN'lerdeki Doğrusal Parçaların Yüzdesinin IPN Ürün Kompozisyonuna Bağlılığı.....	85
Şekil IV.5 Hazırlanan Filmlerin, Su Absorpsiyon Yüzdesinin IPN Ürün Kompozisyonuna Bağlılığı.....	88
Şekil IV.6 6F RDF-2 Kodlu Örneğe Ait Serbest Filmin Termogramı.....	90
Şekil IV.7 6F RDF-6 Kodlu Örneğe Ait Serbest Filmin Termogramı.....	91
Şekil IV.8 RDF-3 Kodlu Örneğe Ait Serbest Filmin Termogramı.....	92

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1 Radikalik ve Katyonik Polimerizasyon Arasındaki Farklar.....	21
Tablo III.1 HEPA VE HEPFA Sentezleme Reçeteleri.....	67
Tablo III.2 HEPA VE HEPFA Bazlı Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin Sentezlenme Reçeteleri.....	68
Tablo IV.1 IPN'lerin Bileşimleri, Ekstraksiyon, Su Absorpsiyonu ve MEK ile Ovma Testi Sonuçları.....	83
Tablo IV.2 IPN'lerin Bileşimleri, Ekstraksiyon, Su Absorpsiyonu ve MEK ile Ovma Testi Sonuçları.....	84
Tablo IV.3 Bis A Bazlı Akrillenmiş-Üretan / VEU IPN'lerinin Germe-Şekil Değiştirme Özellikleri.....	86
Tablo IV.4 6F Bis A Bazlı Akrillenmiş-Üretan / VEU IPN'lerinin Germe-Şekil Değiştirme.....	87
Tablo IV.5 UV ile Sertleştirilmiş Filmlerin TGA Sonuçları.....	89

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1 GİRİŞ

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. Bu amaçla yapılan yoğun araştırmalar sunucunda, geliştirilen ve önemli uygulama alanı bulan, yeni tekniklerden biri de ultraviyole (UV)-ışınları ve elektron demeti (EB) gibi yüksek enerjili ışınlarla sertleşebilen, çözücü içermeyen yapıştırıcı ve kaplamalardır.

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.

Ultraviyole (UV), elektron demeti (EB) gibi yüksek enerjili ışınlarla sertleşebilen (curable) yapıştırıcı ve kaplamaların az enerji gerektirmesi, hızlı üretime olanak vermesi, solvent içermediği için çevre kirliliğine yol açmaması gibi avantajlarından dolayı yoğun ilgi görmektedir. UV ve EB gibi yüksek enerjili ışınların kullanıldığı yapıştırıcı ve kaplama teknikleri, uygulamada önemli pazar payı elde etmiş olup ve günümüzde de yıllık ortalama % 5 ' e yakın büyüme hızını sürdürmektedir.

UV ve EB ışınlarıyla sertleşebilen yapıştırıcı ve kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında yer alan en önemli bileşenler reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılardır. Bunların içinde kaplamanın mekanik özelliklerini belirleyen en önemli bileşen reaktif oligomerdir. Bu nedenle reaktif oligomerlerin tasarımı ve sentezi büyük önem taşımakta, bu alanda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Yapısındaki üretan grupları nedeni ile aşınmaya ve yırtılmaya olan dirençlerinin

yanı sıra, yüksek ve düşük sıcaklıklarda sergiledikleri üstün performansları, ayrıca akrilat gruplarının yapıya kazandırdığı hava koşullarına üstün dayanımları ve optik özellikleri "akrillenmiş poliüretanlar"ın (acrylated polyurethanes) üstün nitelikli oligomerler sınıfında yer almasını sağlamıştır. Bu avantajlarının yanı sıra akrillenmiş poliüretanlarda düşük vizkozite sağlamanın zor olması ve akrilat bazlı reçinelerin toksik olduğu görüşü bu reçinelerin uygulamalarında dezavantaj oluşturmaktadır. Katyonik mekanizma ile polimerleşebilen vinil eter bazlı polieter üretanlar ise düşük vizkoziteli, kokusuz, reaktivitesi çok yüksek, çok iyi yapışma özelliği gösteren sistemlerdir. Günümüzde, metal ve plastikler üzerine daha iyi yapışabilecek, uygulaması kolay düşük vizkoziteli oligomerler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

İç içe girmiş polimerik ağ yapılar (IPN) her iki polimerinde ağ yapı (network) formunda olduğu polimer karışımlarıdır (blend). Bunlar çok fonksiyonlu monomerlerin farklı mekanizmalar ile (örneğin; radikal ve katyonik), çapraz bağlanmaları ile sentezlenirler. IPN'lerin en önemli avantajı iki değişik kimyasal yapıdaki polimerik ağ yapısının özelliklerini birleştirebilmesidir. Diğer yandan, farklı mekanizmalarla polimerleşebilen reaktif oligomerlerden oluşan IPN karışımlarının hazırlanması ile hem katyonik hem de serbest radikal reaksiyonların avantajlarını birleştirilerek, olası dezavantajlar azaltılabilir.

I.2 AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, UV-ışınları ile serbest radikal mekanizma ile polimerleşebilen akrilat bazlı reçineler ile katyonik mekanizma ile polimerleşebilen vinil eter bazlı oligomerlerden iç içe girmiş ağ yapıları polimerlerin (IPN) hazırlanması, karakterizasyonu ve yüzey kaplama malzemesi olarak performansının araştırılmasıdır.

BÖLÜM II

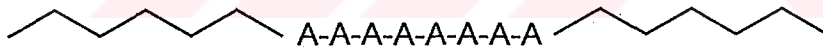
GENEL BİLGİLER

II.1. POLİMERİN TANIMLANMASI VE YAPISINA BAĞLI OLARAK TÜRLERİ

Monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturdukları ve yapısı içinde yinelenen birimler olan büyük molekül zincirlerine polimer adı verilir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir.

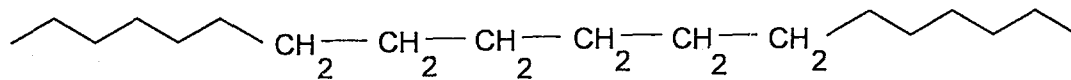
Polimerler yapılarında buldukları monomer çeşitlerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar:

II.1.1. Homopolimer:



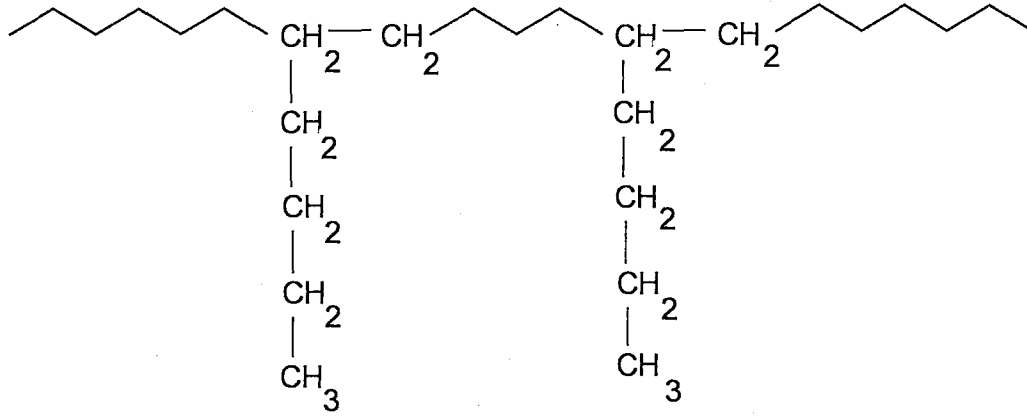
Bir tür monomerden oluşan en basit polimer türüdür. X (A)_i Y formülü ile verilir. Formülde, A yinelenen birim, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, *i* ise birim sayısını gösterir. Homopolimerlerin yapısı fonksiyonallitesine göre doğrusal, dallanmış ya da üç boyutlu olabilir.

Doğrusal homopolimerlere örnek olarak yüksek yoğunluklu polimetilen polimer zincirini verebiliriz.



(II.1)

Dallanmış homopolimerlere ise düşük yoğunluklu polietileni örnek olarak verebiliriz.

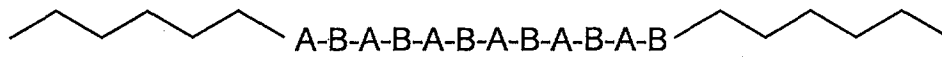


(II.2)

II.1.2. Kopolimerler:

Yapısında birden fazla monomer türü bulunduran polimerler kopolimer olarak adlandırılır. İki, üç, dört çeşit monomer bulunduran kopolimerler; bipolimer, terpolimer, quarterpolimer olarak adlandırılır. Polimerin yapısında yer alan monomerlerin türüne ve polimer zincirindeki dizilişine bağlı olarak kopolimerler doğrusal olabileceği gibi, dallanmış ya da üç boyutlu olabilirler.

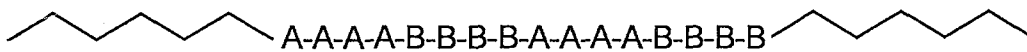
II.1.2.1. Ardarda Kopolimerler:



(II.3)

Farklı türde monomerlerin düzenli olarak dizilmesinden oluşan kopolimerlerdir. Stiren ve maleik anhidrid böyle bir kopolimer verir.

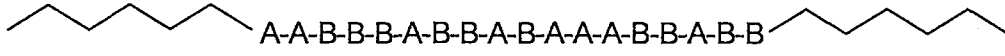
II.1.2.2. Blok Kopolimerler:



(II.4)

Kopolimerde polimer zincirini oluşturan monomerler kendi molekülleriyle birleşerek blok kopolimer oluştururlar. Stiren ve izopren'den oluşan kopolimer bu tür kopolimerlere örnek olarak verilebilir.

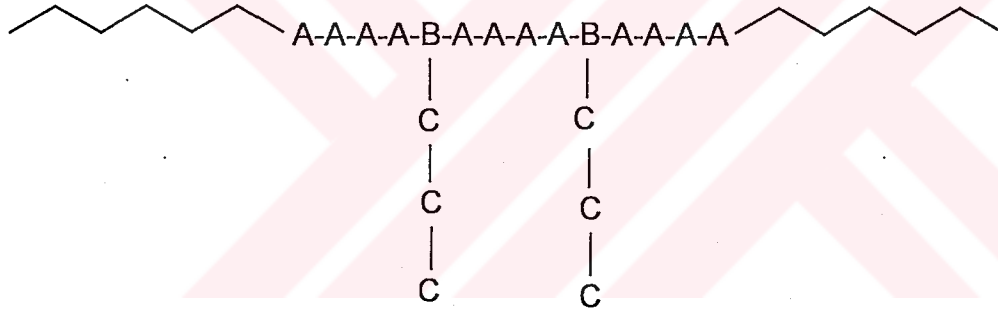
II.1.2.3. Rastgele Kopolimerler:



(II.5)

Bu tür kopolimerlerde monomerlerin polimer zincirindeki dağılımları düzensizdir. Stiren ve metil metakrilattan oluşan kopolimer bu tür kopolimerlere örnek olarak verilebilir.

II.1.2.4. Aşı (Graft) Kopolimerler:

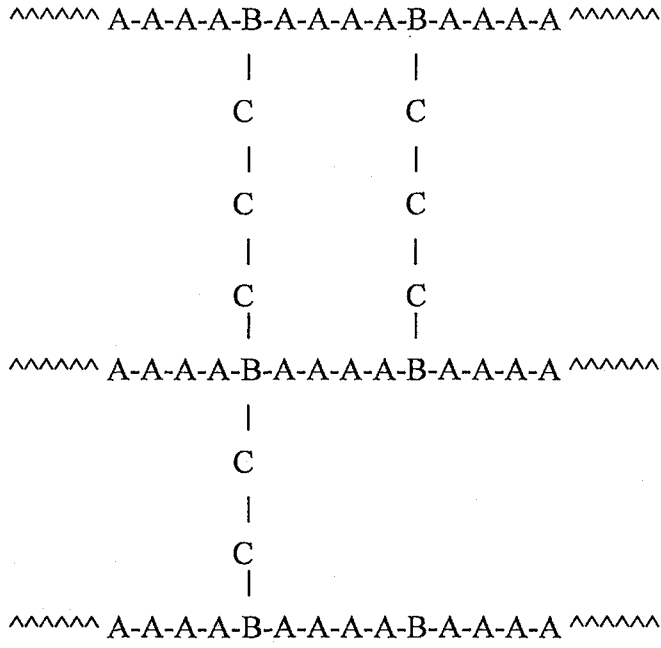


(II.6)

Polimer zincirine farklı bir monomerin aşılınması ile oluşan kopolimerlerdir. Stiren zincirleri üzerinden metil metakrilat monomerinin reaksiyona girmesi sonucu oluşan poli [stiren- metil metakrilat] kopolimeri bu türe örnek olarak verilebilir.

II.1.2.5. Çapraz Bağlı Kopolimerler:

Fonksiyonel grupların birden fazla olması durumunda oluşmaya başlar, çapraz bağ ve üç boyutlu polimerik bir yapı elde edilir [69]. Üç boyutlu polimerik yapıya sahip bu tür kopolimerlere üre-formaldehit çapraz bağlı polimerleri örnek olarak verilebilir.



(II.7)

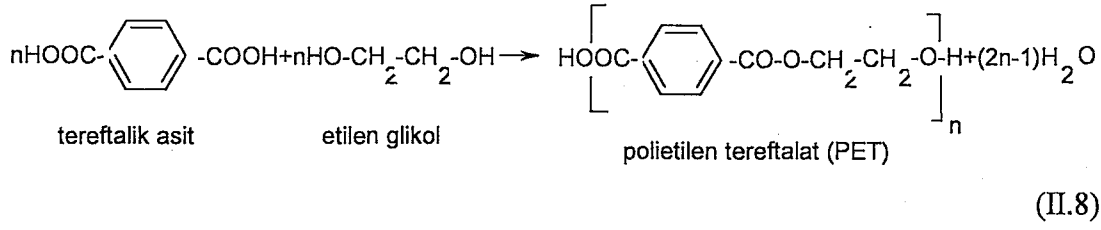
II.2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

Sentetik polimerik maddelerin yapılarına göre, kondensasyon ve katılma polimerizasyonu olarak iki büyük grupta sınıflandırılmaları ilk olarak 1929 yılında Carothers tarafından yapılmıştır. Daha sonra, 1953'te Flory tarafından, mekanizmalarına göre basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ve zincir polimerizasyon reaksiyonları olarak sınıflandırılmıştır [70-72].

II.2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grupları bulunan küçük monomer moleküllerinin kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluşturdukları reaksiyonlardır. Reaksiyon sonucunda çoğu kez su molekülü gibi küçük moleküller açığa çıkar. Polimerdeki yinelenen birim, reaksiyona giren monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. Fonksiyonalite, monomer molekülü başına düşen fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondensasyon ürünü, ikiye eşitse düz zincir yapıda polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı, ağ yapısında polimerler elde edilir.

Bu tür reaksiyonlara örnek olarak, tereftalik asit ve etilenglikolden çıkılarak hazırlanan, polietilentereftalat (PET) sentezi verilebilir.

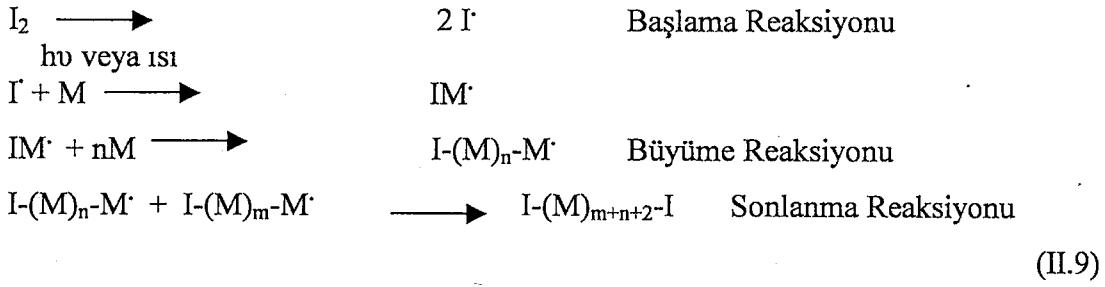


Kondensasyon polimerizasyonunun genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz [72,73]:

- 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- Denge reaksiyonu oldukları için kontrol edilebilmeleri kolaydır [74].
- 7- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında ortamda çok farklı molekül ağırlığı dağılımı olan moleküllerin bir karışımı bulunur.

II.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Doymamış çift bağlar içeren bileşiklerin bu bağlar üzerinden verdiği polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Katılma polimerizasyonu reaksiyonun başlangıcında çifte bağların veya gerilimli halkaların açılmasıyla oluşur. Polimer zincirindeki yinelenen birimler aynı olup genellikle vinil monomerleridir. Polimerizasyon mekanizması, çifte bağların açılması ile oluşan aktif merkezlere yeni monomerlerin katılması esasına dayanır. Aktif merkez bir anyon veya katyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal adı verilen bir ara ürün de olabilir. Serbest radikaller, genellikle başlatıcı olarak adlandırılan ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması sonucu oluşur. Bu serbest radikal, ortamdaki bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yine çiftleşmemiş elektronu bulunan bir monomer radikali verir [73,75]. Çok kısa bir sürede çok sayıda monomer molekülü, büyümekte olan zincire katılır. En sonunda, büyümekte olan iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girerek zincir büyüme reaksiyonu sonlanır ve polimer molekülleri oluşur.



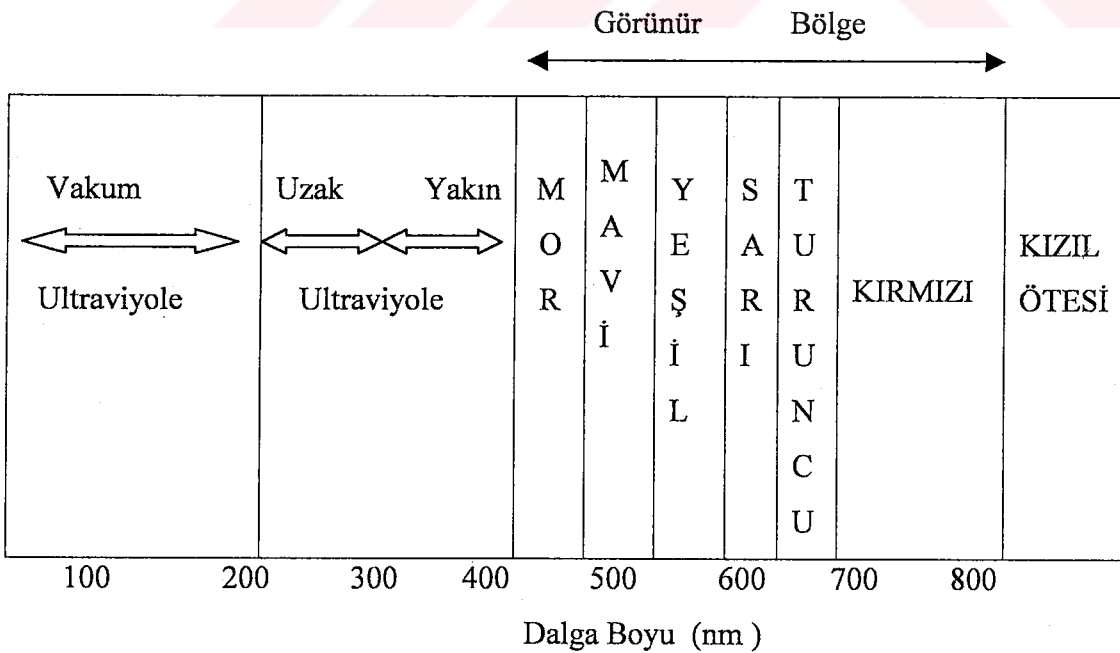
Katılma polimerizasyonunun genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz [72,73]:

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

II.3. FOTOPOLİMERİZASYON

II.3.1. Elektromanyetik Işınlr:

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu -ışınları arasında geniş bir spektrum içerir. Mor ötesi (UV, ultraviyole), görünür (V, visible) ve kızıl ötesi (IR, infrared) ışınlar içindeki dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmektedir [8].



Şekil.II.1. Elektromanyetik Geçişler

Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir [8]. Yayımlanan bir ışık fotonunun enerjisi ve dalga boyu arasında,

$$E = h\nu = h(c/\lambda) = hc\bar{\nu} \quad (\text{II.10})$$

Bağıntıları bulunur [77]. Burada,

h = Planck sabitini, ($6,62620 \times 10^{-34}$ J.s)

ν = Işığın frekansını, (s^{-1})

λ = Dalga boyunu, (\AA , nm veya cm)

c = Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s $^{-1}$)

$\bar{\nu}$ = Dalga sayısını (cm^{-1}) gösterir.

II.3.2. Fotokimyanın Temel İlkeleri:

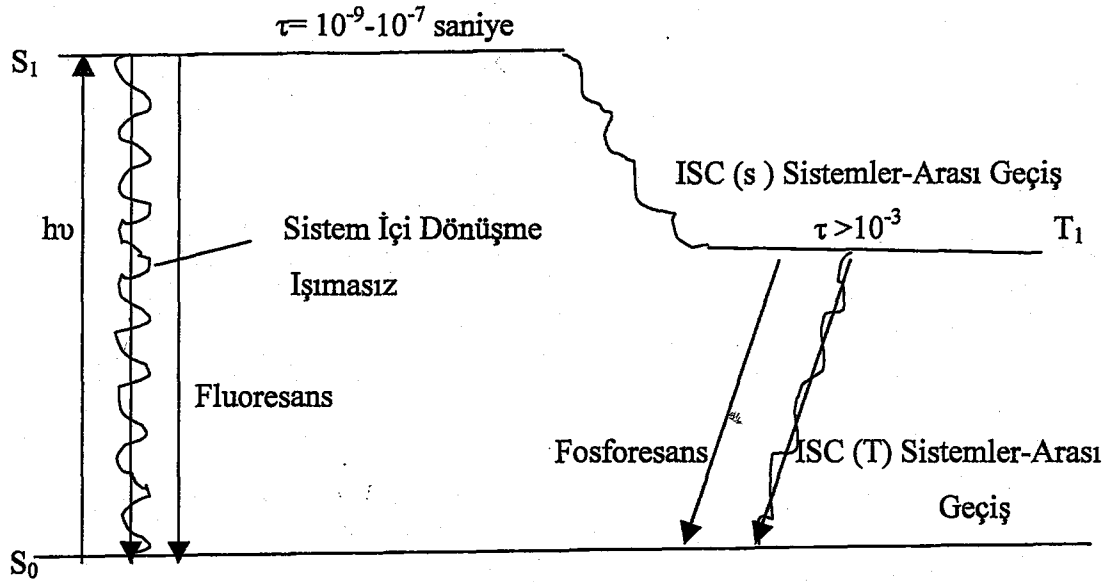
Bir fotokimyasal reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Işık absorpsiyonu ile molekül uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler.

Elektronik olarak uyarılmış hal farklı orbitallerde iki paylaşılmamış elektron içerir. Bu elektronların spinlerinin paralel yönde olması uyarılmış halin triplet, zıt yönde olması uyarılmış halin singlet olduğunu gösterir. Triplet hal kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerji içerir. Bunun nedeni aynı spinli elektronların birbirini itme eğilimidir [8].

Uyarılmış moleküllerde çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde ultraviyole (UV) veya görünür bölgede, ışık enerjisinin kimyasal maddeler tarafından absorplanabilmesi, maddelerin molekül yapısına bağlıdır. Tamamen doymuş organik bileşikler UV ve görünür bölgede absorpsiyon göstermemesine karşın, vakuum-ultraviyole bölgesinde absorpsiyon gösterirler [8,77].

Birçok fotobaşlatıcılar, yapılarında karbonil (C=O) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV-ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır [77].

Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil.II.2'de Jablonsky Diagramı ile şematik olarak verilmiştir [8-78].



Şekil II.2. Jablonsky Diagramı

Burada;

S_1 = Uyarılmış singleti

S_0 = Uyarılmamış singleti (Temel Hal)

$h\nu$ = Işık enerjisi

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 absorplayarak, alt enerji düzeyindeki (S_0) singlet durumundan, uyarılmış (S_1) singlet durumuna geçerler. Uyarılmış (S_1) singlet durumunun $10^{-9} - 10^{-7}$ saniye gibi çok kısa ömürlü olmasından dolayı reaksiyon verme olasılığı azdır. Spin tekleşmesi ile daha az enerji düzeyine sahip triplet (T_1) durumuna dönüşür. Daha uzun ömürlü olan ($> 10^{-3}$ saniye)triplet (T_1) durumunda reaksiyon verme olasılığı artmaktadır. Bu şekilde, farklı spin sistemleri arasındaki geçişe " sistemler arası geçiş " denir [8,77].

II.3.3. Fotokimyasal Reaksiyonlar

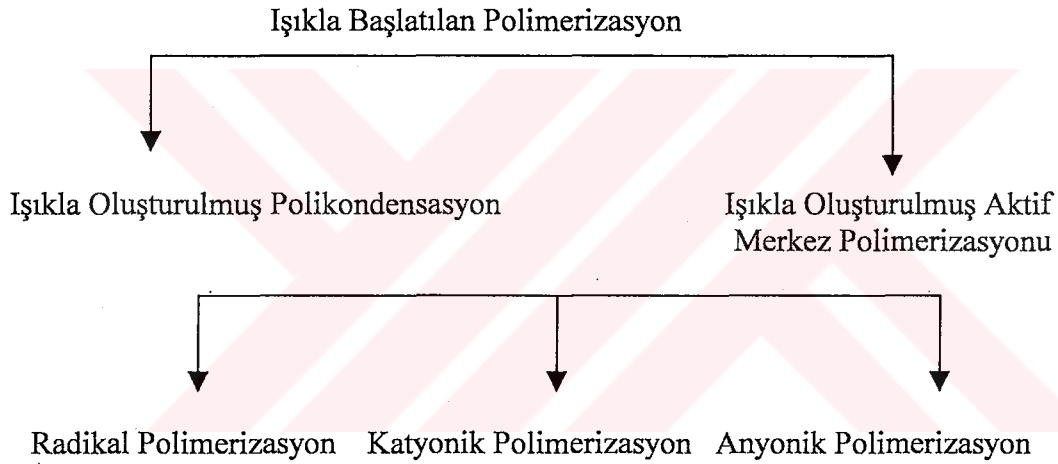
Fotokimyasal reaksiyonlar, genelde gaz veya sıvı fazda yapılmaktadır. Kimyasal reaksiyonların oluşabilmesi için, moleküllerin yeterli enerjiye sahip fotonları absorplayarak uyarılmış olmaları gerekmektedir. Grattus-Draper ilkesine

göre “ absorplanan her bir foton, bir molekülü uyarır”. Kimyasal reaksiyonlar iki aşamada oluşur [77]:

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

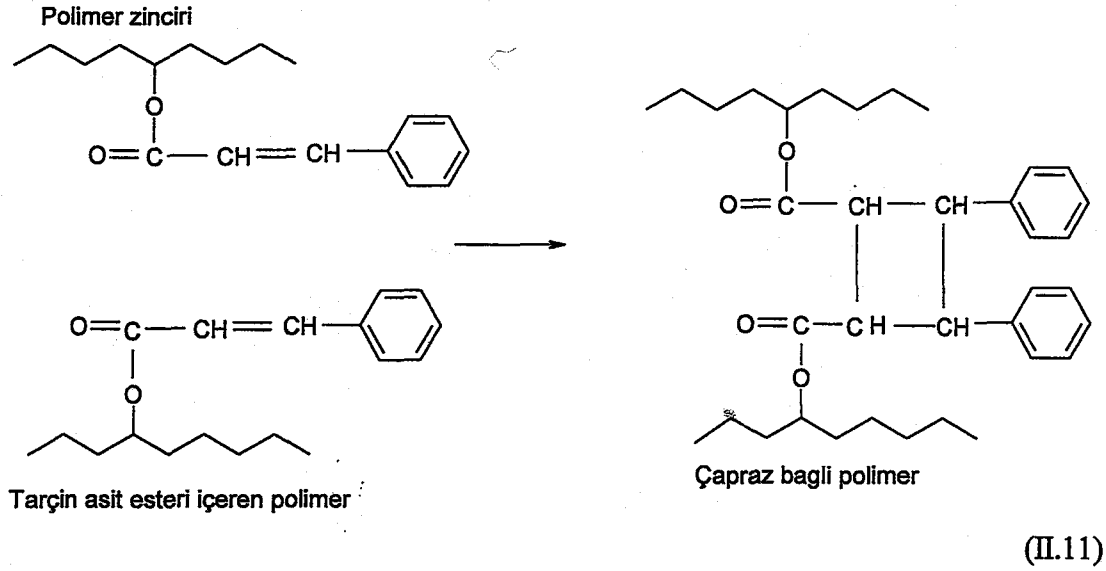
II.4. IŞIK ETKİSİYLE POLİMERİZASYON

Fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan polimer sentezleri aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi iki anasınıfta toplanır [8]:



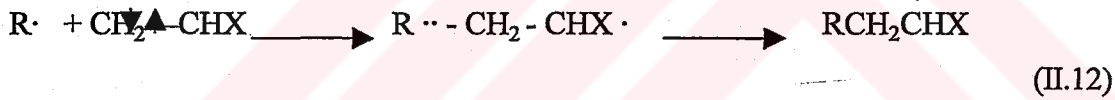
II.4.1. Polikondensasyon

Işıklı başlatılan polikondensasyon reaksiyonuna örnek olarak tarçın asidi esterlerinin ve aril ketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları verilebilir. Bunun en önemli uygulama alanı fotorezist teknolojisi olup, endüstride entegre ve baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılır [8]. Buradaki kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



II.4.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Birçok organik reaksiyonlar, serbest radikal adı verilen çiftleşmemiş elektron içeren ara yapılar üzerinden gerçekleşir. Serbest radikal, atomik veya moleküler olup olefinik monomerlerle bir zincir taşıyıcısı üretmek üzere reaksiyon verebilir. Zincir taşıyıcısı kendi aktivitesini bir süre kaybetmeden yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin oluşmasına neden olur [79].

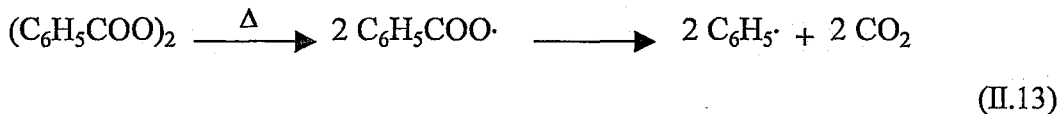


Başlatıcı olarak kullanılan serbest radikalın tek elektronu ile monomerin çifte bağının π elektronları arasındaki reaksiyonun yürütücü kuvveti, spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturma eğilimine dayanmaktadır. Aynı yürütücü kuvvet polimer zincirinin sürekli olarak büyümesinden de sorumludur (Çoğalma).

Serbest radikaller birkaç yoldan üretilirler:

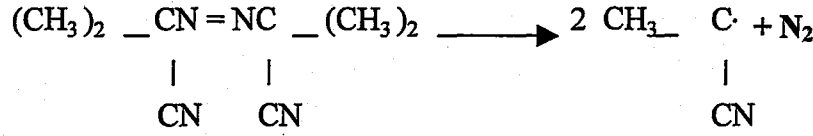
1- *Termal (Isısal) Bozunma:*

Bu yöntem organik peroksitlere, azo, diazo bileşiklerine ve hidroperoksitlere uygulanır. Örneğin: Benzoil peroksit ısıtıldığı zaman karbondioksit açığa çıkar ve fenil radikali oluşur.



2- Fotokimyasal Bozunma:

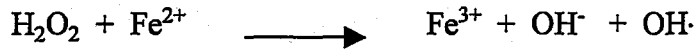
Azo bileşiklerine, metal alkiler ve metal iyodürlere uygulanabilir. Örneğin: α,α -azobisisobutironitril (AIBN) 360 nm. dalga boyundaki ışıkla fotokimyasal olarak bozunur.



(II.14)

3-Redoks Reaksiyonları:

Örneğin Fe^{2+} iyonu ile hidrojen peroksitin reaksiyonu hidroksil radikalini üretir.

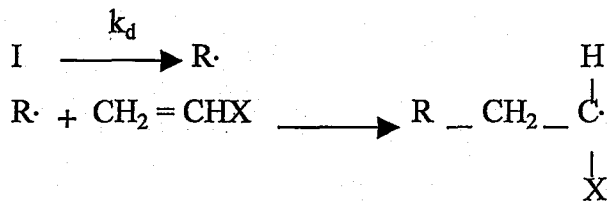


(II.15)

Serbest radikal polimerizasyonu, eşleşmemiş bir elektronu bulunan radikaller ile başlayarak, makro radikaller ile büyür. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma (büyüme), sonlanma ve transfer reaksiyonlarını içeren zincir reaksiyonu şeklinde tanımlanmıştır [80,81].

Başlama Aşaması:

Başlatıcının homolitik parçalanmasıyla, bir çift serbest radikal meydana gelir. Daha sonra radikal monomerle reaksiyona girerek polimer oluşur.

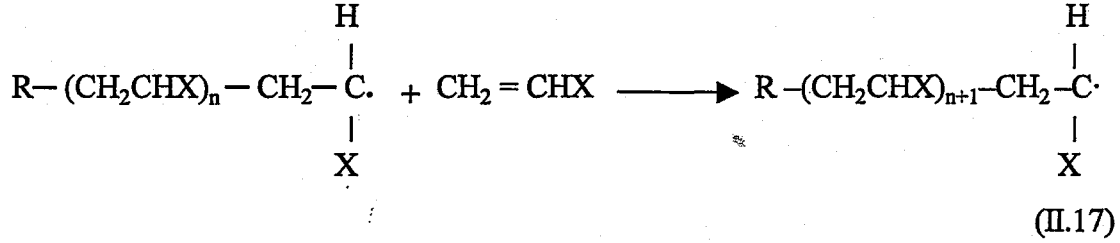


(II.16)

R radikaline genellikle başlatıcı radikal veya primer radikal denir. Radikalın tekrar üretimi zincir reaksiyonlarının karakteristiğidir.

Büyüme Aşamaları:

Başlama basamağında meydana gelen primer radikal, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma aşamasında yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.



Sonlanma Aşamaları:

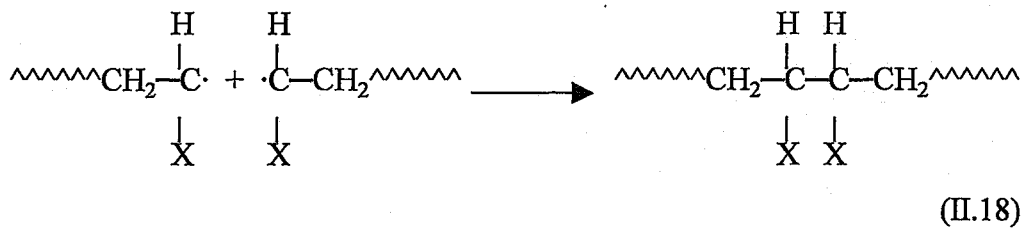
Çoğalma sistemdeki tüm monomer tükenene kadar devam edecektir. Fakat özellikle reaktif tanecikler olan serbest radikaller aktif olmayan kovalent bağlar yapmaya eğilimlidirler. Bu sebepten radikal konsantrasyonu çok yüksek olduğu zaman kısa zincirler elde edilir.

Zincirlerin sonlanması çeşitli nedenlerle gerçekleşir:

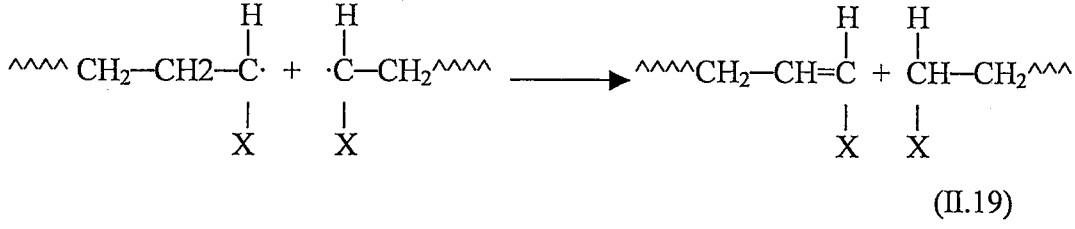
- 1- İki aktif zincir ucunun etkileşmesi
- 2- Bir aktif zincir ucuyla bir başlatıcı radikalın reaksiyonu
- 3- Aktif merkezin bir başka moleküle (çözücü, başlatıcı, monomer) transferi ile sonlanma
- 4- Safsızlıklarla (oksijen gibi) veya inhibitör ile etkileşme

Sonlanma reaksiyonu iki şekilde gerçekleşir:

- a) Birleşme ile sonlanma: İki zincir sonu bir uzun zincir oluşturmak için birleşirler.



b) Orantısız Sonlanma: Bir zincir ucundan hidrojen abstraksiyonu ile bir doymamış grup içeren iki ölü polimer zincirinin oluşması.



Monomerin cinsine ve polimerleşme koşullarına göre bir sistemde sonlanma proseslerinin biri veya her ikisi de geçerli olabilir [82,83].

Sonlanmanın cinsi genel olarak oluşan polimerin molekül ağırlığını etkiler. Orantısız sonlanma ile oluşan radikal polimerleşmesinden, birleşme ile sonlanana göre molekül ağırlığı daha düşük polimer elde edilir.

c) Transfer Reaksiyonları:

Zincir transferi başlatıcıya, çözücüye, polimere ve monomere olabilir. Transfer reaksiyonu ile zincirin büyümesi dururken yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu radikal yeterince aktif ise, yeni bir polimer zincirinin oluşumu başlatılabilir.

II.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Başlatıcılar

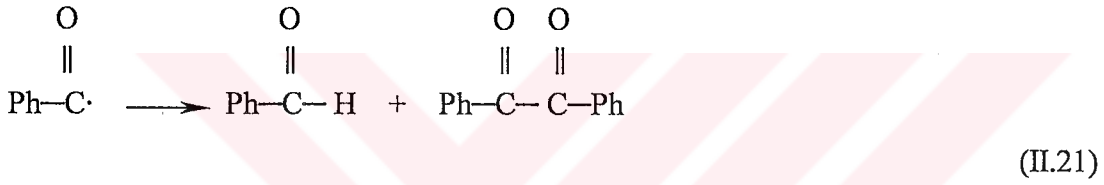
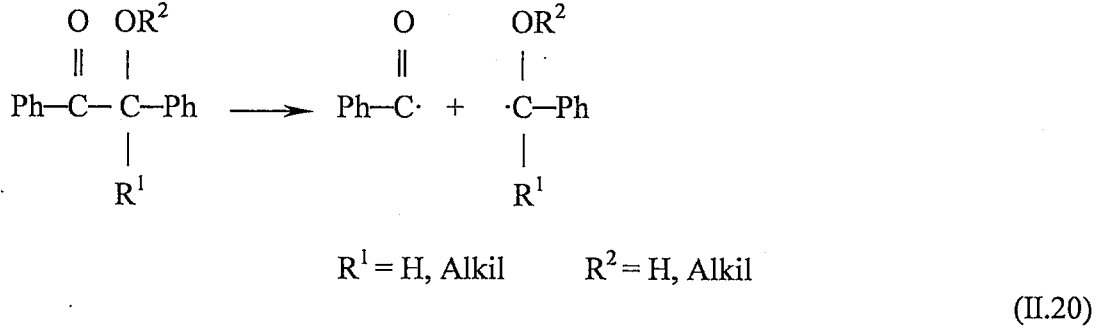
1.a. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Ünimoleküler radikal kaynakları):

Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikleri radikal vermek üzere doğrudan fotoparçalanmaya uğrarlar. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki yerine göre parçalanma, karbonil grubunun yanındaki bağdan (-yarılması) veya karbonil grubuna göre β pozisyonundaki bağdan (β -yarılması) gerçekleşir. Doğrudan fotoparçalanmaya uğrayan fotobaşlatıcılar molekül yapılarına göre gruplara ayrılırlar.

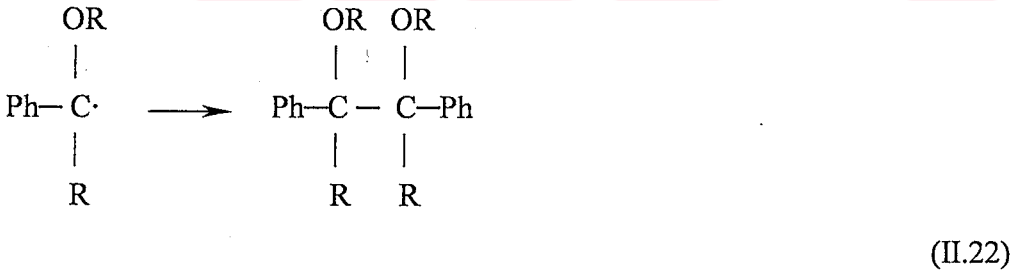
i-Benzoin Türevleri:

UV lamba ile aydınlatıldığı zaman vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunu başlatan en yaygın başlatıcılar benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon spektraları $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ 'dir.

Vinil monomerinin yokluğunda benzoin ve benzoin alkil eterlerin fotolizi benzoil ve α -alkoksi benzil radikalini vermiştir. Benzoil radikalinin hidrojen abstraksiyonu ve dimerizasyon reaksiyonları ile benzaldehit ve benzil gibi yan ürünler görülmüştür.

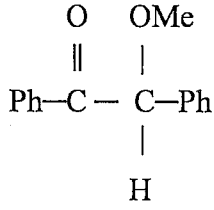


α -alkoksi benzil radikalinin dimerizasyonu ise pinakol türevinin oluşumu yan reaksiyonunu verir.

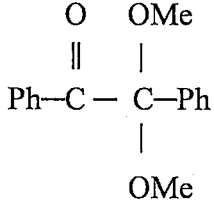


Benzoin Türevleri:





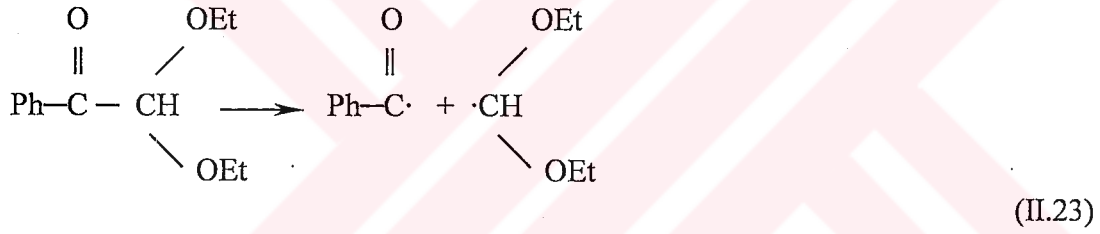
Benzoin Metil Eter
(BME)



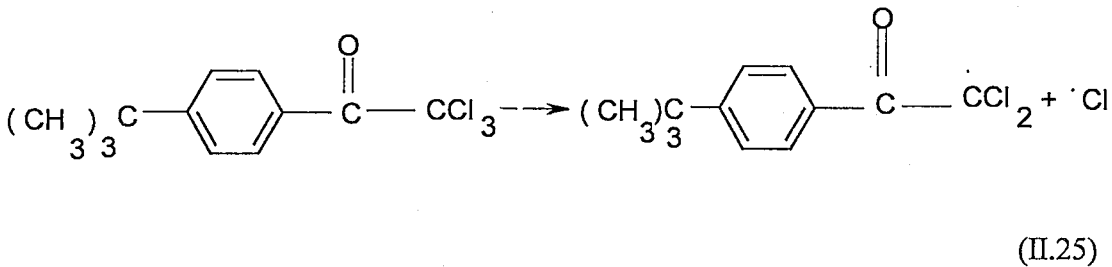
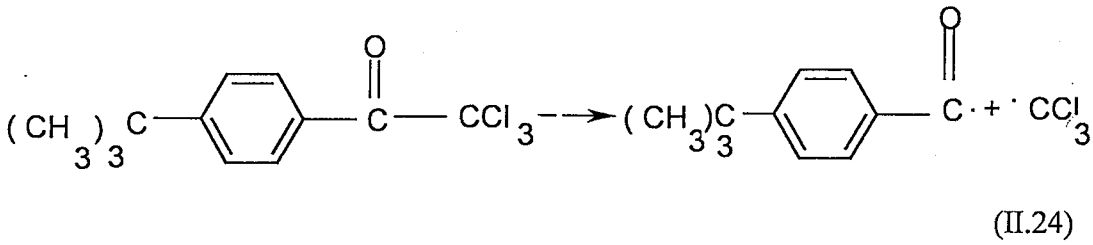
2,2 dimetoksi 2 fenil asetofenon
(DMPE)

ii-Asetofenon Türevleri:

α,α -dietoksi asetofenon, vinil monomerinin serbest radikal polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon spektraşı $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm'dir. Polimerizasyonun başlaması Norrish I (α -yarılması) reaksiyonuna dayanır.



Halojenli asetofenon türevleri ise α -yarılmasına uğradığı gibi β -yarılması ile de radikal verebilir.



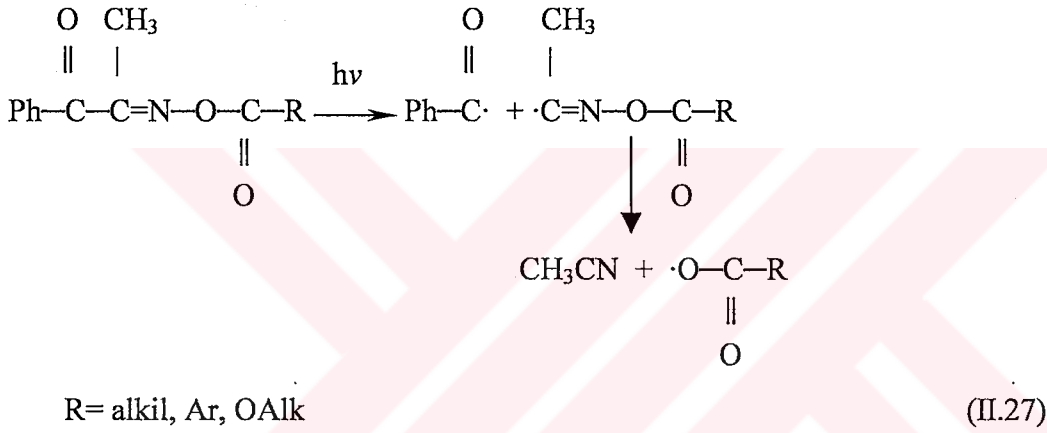
Diğer yandan serbest klor radikalının hidrojen abstraksiyonu ile hidroklorik asit oluşturması bir dezavantajdır.



Asit katalizörü sertleşme (curing) uygulamalarında oldukça çok kullanılır.

iii-Açıl oksim ester:

Açıl oksim esterleri yeni bir başlatıcı sistemdir. Akrilamid gibi çeşitli vinil monomerlerinin polimerleşmesinde fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.



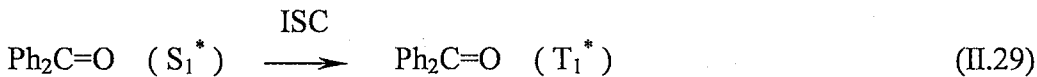
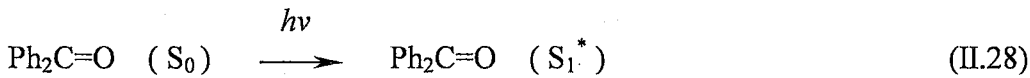
Tüm radikaller reaksiyonu başlatmada kullanılabilir.

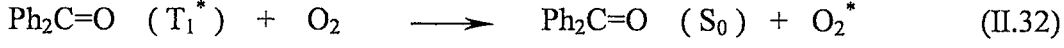
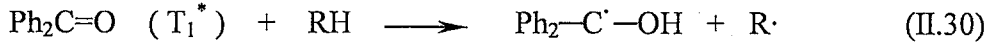
1.b. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar (Uygun bir hidrojen donordan, bimoleküler hidrojen abstraksiyonu yoluyla radikal oluşturma):

Benzofenon gibi aromatik ketonlar, α-yarılması için gerekli olan yeterli uyarılma enerjisine sahip olmadıkları için, uygun hidrojen donörlerinden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. Bunlar “ko-başlatıcı” diye isimlendirilirler.

i-Benzofenon:

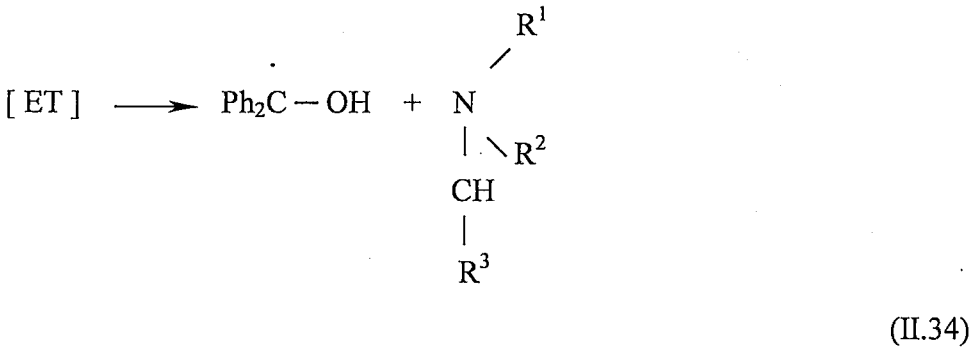
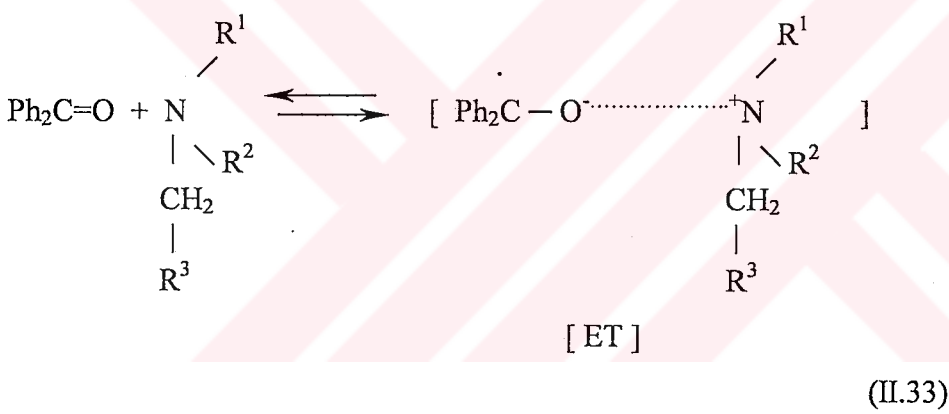
Benzofenonun fotoindirgenme reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.





Zayıf CO—C bağının olmamasından dolayı bu bileşikler triplet uyarılmış halde uzun süre kalırlar ve bimoleküler reaksiyonlara girebilirler. Fakat bu özellik aynı zamanda atmosferdeki oksijen atomundan ve triplet söndürücülerden dolayı (quencher) dolayı sönmeye yol açar.

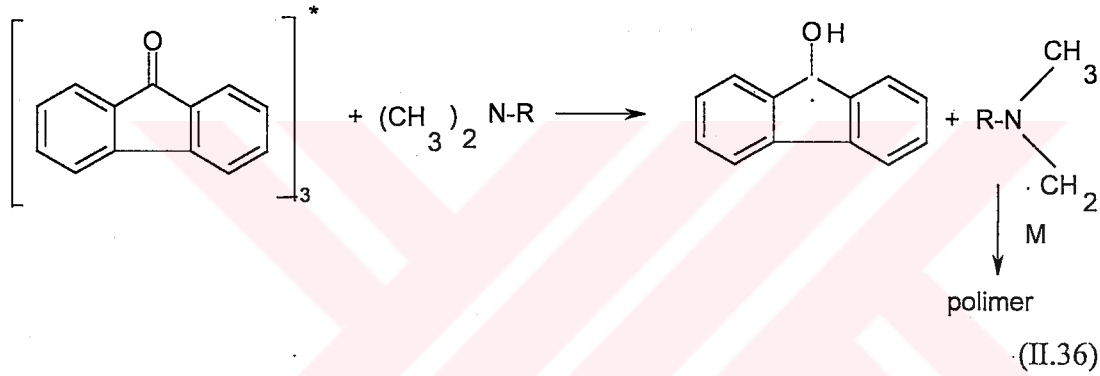
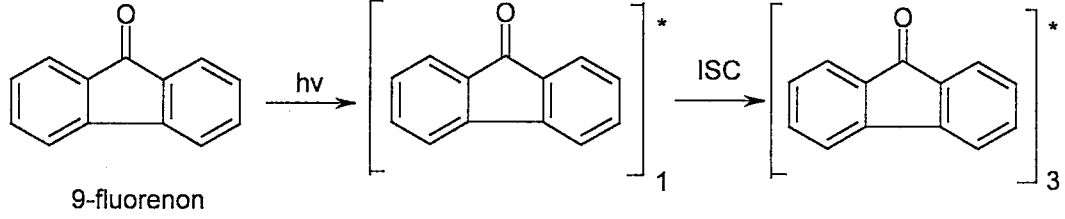
Alkol ve eterler (izopropil alkol ve THF) ve tersiyer aminler (trietyl amin) önemli hidrojen donörlerdir.



Işık etkisinde keton uyarılmış hale geçer ve bu halden elektron transfer kompleksi oluşur [ET]. Kompleks ya geri elektron transferi ile başlangıç maddesine döner ya da proton transferi ile ketil radikali ve α -amino alkil radikalini oluşturur.

ii-Florenon:

Florenon başlatıcı sistemi de amin bileşiğinden hidrojen abstraksiyonu yaparak serbest radikal polimerizasyonu başlatır.



II.4.3. Katyonik Polimerizasyon:

Birçok katyonik polimerizasyon reaksiyonu, büyümekte olan zincirin sonunda pozitif yüklü veya elektrofilik olarak aktif bir merkezin bulunduğu zincir katılma reaksiyonudur.

Endüstriyel önemi olan epoksitler, alkil vinil eterler gibi birçok vinil ve halkalı monomer radikal mekanizma ile polimerleştirilemezler. Polimerizasyon, iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Katyonik polimerizasyonlarda, genellikle elektrofilik grup içeren Bronsted veya Lewis asitleri, karbokatyonlar ve trialkiloksonyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Katyonik polimerizasyonu başlatan aktif merkezler, karşı iyonları ile birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Alkenlerin polimerizasyonu ile oluşan aktif merkez, karbenyum iyonu; heterosiklik yapıların polimerizasyonu ile oluşan aktif merkezler ise onyum iyonlarıdır.

Kasyonik fotopolimerizasyonun, hava oksijeninden etkilenmemesi, kasyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha düşük olması kasyonik polimerleşebilen fotopolimerlerin koruyucu kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında tercih edilir olmasını sağlamıştır[84-86].

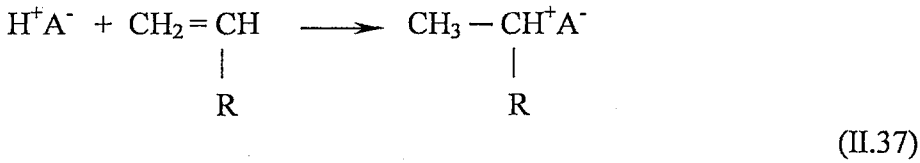
Radikalik ve kasyonik fotopolimerizasyon reaksiyonlarının birbirlerine göre farklı avantaj ve dezavantajları Tablo II.1.'de verilmiştir[87].

Tablo II.1. Radikalik ve Katyonik Polimerizasyon Arasındaki Farklar

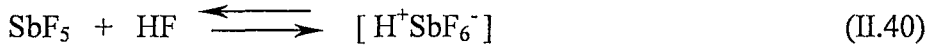
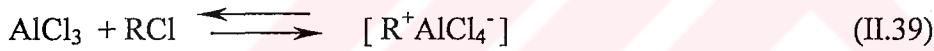
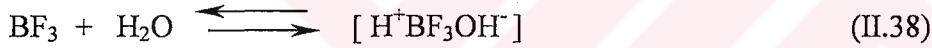
Radikalik Polimerizasyon	Kasyonik Polimerizasyon
Metaryal çeşitliliği fazladır.	Metaryal çeşitliliği sınırlıdır.
Oksijen tarafından durdurulabilir.	Oksijenden etkilenmez.
Yüksek oranda nemden etkilenmez.	Yüksek oranda nemin durdurucu etkisi vardır.
Başlangıç maddelerinden etkilenmez.	Başlangıç maddeleri tarafından durdurulabilir.
Çapraz bağlanma saniyeler içinde tamamlanır.	Çapraz bağlanma hızı sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyonun tamamlanması saatler sürebilir.
Düşük yapışma özelliği	Yüksek yapışma özelliği
Yüksek çekme payı	Düşük çekme payı
Orta derecede kimyasal dayanıklılık	Yüksek kimyasal dayanıklılık
Elektron demeti ile başlatılamaz.	Elektron demeti ile başlatılabilir.
UV kaynağı kapatıldıktan sonra polimerizasyon oranı düşüktür.	UV kaynağı kapatıldıktan sonra da polimerizasyon devam eder.

II.4.3.1. Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Klasik Başlatıcılar:

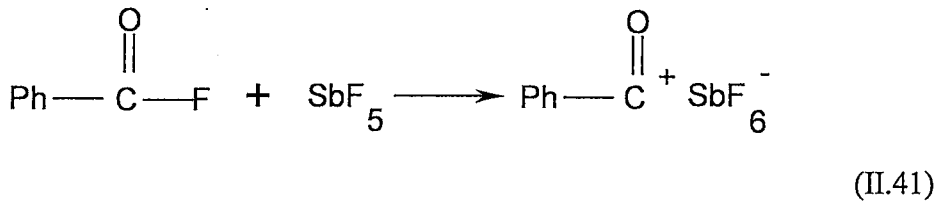
I.a. Protonik Asitler (Bronsted Asitleri): Bu asitlerin anyonları, yeterli yük dağılımı için hacimli ve kararlılığı sağlamak için simetrik olmalıdır. Bu tür başlatıcılara örnek olarak sülfirikasit (H₂SO₄), perklorik asit (HClO₄), florosülfirik asit (FSO₃H) ve trifloroasetik asit (CF₃COOH) verilebilir. Protonik asitler kullanıldığında başlama aşaması protonlanma ile gerçekleşir [88].



I.b. Lewis Asitleri: SnCl₄, AlCl₃, BF₃ gibi asitler nükleofilik bir bileşikle reaksiyona girdiklerinde katyonik polimerizasyonu başlatabilirler. Bu başlatıcı sistemlerine aşağıda örnekler verilmiştir [88].



I.c. Karbenyum Tuzları: katyonik polişerizasyon karbenyum tuzları ile de başlatılabilir.



Çoğalma aktif merkezin monomere elektrofilik katılımı ile gerçekleşir. Büyüyen zincir monomer, karşı iyon, ya da çözücü transferi ile sonlanır [89,90].

II.4.3.2. Dışardan Etkilendirilmiş Başlatıcılar (Onyum Tuzları):

Klasik başlatıcıların kullanıldığı katyonik polimerizasyonda, aktif merkez başlatıcı ortama ilave edildiği anda oluşmaktadır. Oysa dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar ancak uygun ısı ya da ışık altında katyon oluşturmaktadır. Böylece başlatıcının ilave edilmesi ile başlama arasındaki zaman saniyelerle haftalar arasında değişebilir. Polimerleşme süresi ve hızının kontrolüne imkan veren bu tür başlatıcılar, kaplama sektöründe önemli rol oynamaktadırlar [89,90].

Başlatıcı katyon konsantrasyonunu, gerekli olan ısı ya da ışık ayarlanarak kontrol edilebilir. Dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar, kimyasal yapılarına bağlı olarak ısı ya da ışık etkisiyle uyarılabilir. Benzilsülfonyum, ya da fosfonyum tuzları hem ısı hem de ışık etkisiyle başlatıcı katyon oluşturur [89,90].

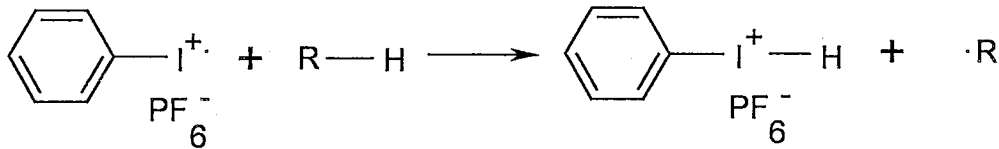
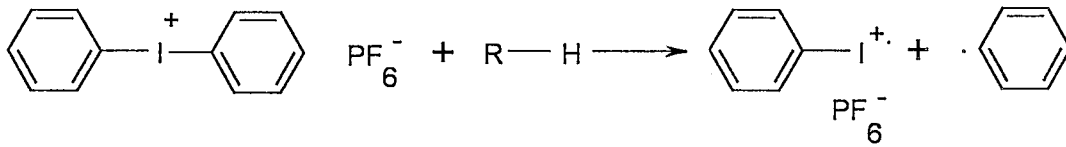
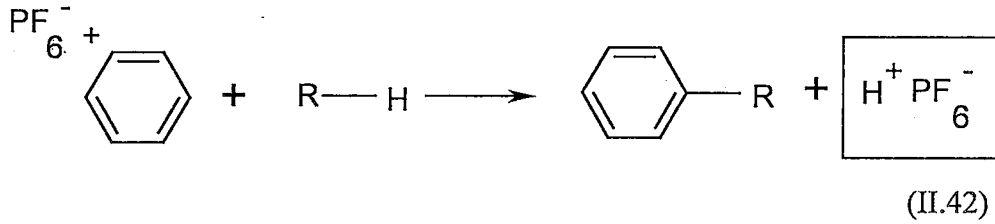
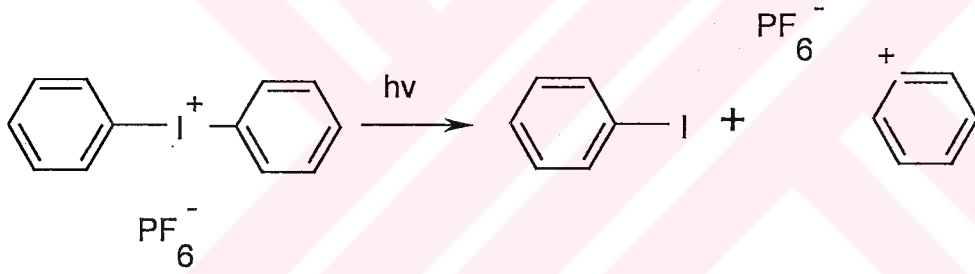
Dışardan etkilendirilmiş başlatıcı sistemlerden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntemle etkinlik kazanabilirler. Fakat, bu iki yöntemde ortaya çıkan aktif merkezler birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilendirilmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve onyum tuzu parçalanır. Oysa dolaylı sistemde enerji sisteme ilave edilen bir bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorblayan bileşik ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıklarının oluşumunu sağlar, ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine aktarır.

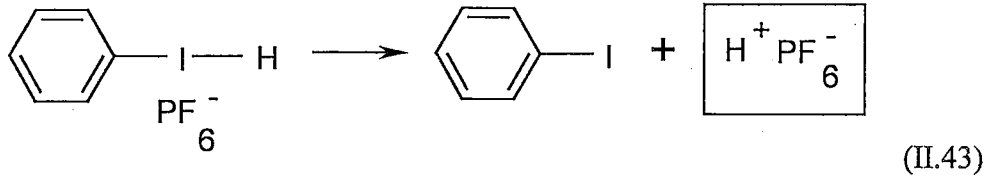
2.a. Arildiazonyum Tuzları :

Anilin türevlerinin sodyum nitrit veya Bronsted asitleriyle ısıtılması sonucu elde edilirler. Bronsted asitleri diazonyum tuzunda (+) yüke eşlik eden zıt yüklü anyon oluşumunu sağlar. Metal anyonik kompleksi içeren arildiazonyum tuzu UV ışınları ile muamele edildiğinde Lewis asiti vermek üzere parçalanır. Oluşan Lewis asiti monomerle doğrudan veya oluşturduğu H⁺ iyonunun etkileşmesiyle dolaylı olarak tepkimeye girer. Basit benzildiazonyum tuzları 300 nm'nin altında absorpsiyon gösterirler. Yapıya eklenen farklı fonksiyonel gruplarla fotobaslatıcının absorpsiyon dalga boyunu kaydırmak mümkündür. Ancak bu tür başlatıcılar ısıl kararlılıklarından dolayı uzun süre saklanmaya elverişli değildir. Bu nedenle pratik uygulamalarda kullanımları yaygın değildir. Ayrıca azot gazı açığa çıkarmaları ve kaplamalarda gaz kabarcıklarının oluşmasına neden olmaları da bir diğer dezavantajlarıdır. [91].

2.b. Diariliyodonyum Tuzları:

Aromatik birleşiklerin sulfirik asit ve asetik anhidrit varlığında potasyum iyodat ile reaksiyonundan elde edilirler [92,92]. 227 nm dalga boyuna yakın bölgede absorpsiyon gösteren çok reaktif tuzlardır. Absorpsiyon dalga boyunu büyütme diğer onyum tuzlarına göre göreceli olarak daha kolaydır. Simetrik diraril iyodonyum tuzunun yapısına elektron verici gruplar takılarak dalga boyunu yükseltmek mümkündür. Bunun dışında, başlatıcının absorpsiyon dalga boyunu yükseltmek amacıyla fotouyarıcı maddeler (sensitizer) kullanılması gibi dolaylı yöntemlere de başvurulabilir. Diaril iyodonyum tuzlarında UV ışınları etkisi ile Ar-I bağı hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünür. Heterolitik parçalanma ile fenil katyonu ve iyodobenzen molekülü oluşurken, homolitik parçalanma sonucu fenil radikali ve iyodobenzen radikal katyonu oluşur. Her iki mekanizma da, hidrojen verici gruba sahip bir çözücü veya monomerle etkileşim sonucunda polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek bir Bronsted asiti oluşumunu içerir [91].





Oluşan Bronsted asiti epoksi, vinil ve silikon bazlı monomer gibi birçok monomerin katyonik polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak görev alır [94,96].

2.c. Sülfonyum Tuzları:

Sülfonyum tuzları arasında triaril ve alkilaril sülfonyum tuzları fotokimyasal polimerizasyonlarda en etkili olanlardır. Trialkil sülfonyum ise ısıyla bozunma reaksiyonlarında kullanılır [97]. Aromatik hidrokarbonların sülfür diklorürle Friedel Crafts kondenzasyon reaksiyonundan Triarilsülfonyum tuzları elde edilebilir [98].

Sülfonyum tuzları UV absorpsiyon değeri açısından da fotopolimerizasyonlarda tercih nedenidir. Sülfonyum tuzlarının yapısına farklı sübstitüentlerin eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değerleri 315 nm'ye kadar çıkarılabilir. Triarilsülfonyum tuzları endüstride önemli bir yeri olan epoksi ve vinil gibi oldukça reaktif grupların polimerleşmesinde kullanılmaktadır. Epoksi kaplamaların ve epoksi içerikli doğal kauçukların çapraz bağlanma reaksiyonlarında triarilsülfonyum tuzları kullanılır. Yine benzil arilsülfonyum tuzları halka açılma reaksiyonlarında etkili başlatıcılardır [99].

2.d. Fosfonyum Tuzları:

Klorometil ya da bromometil sübstitüe aril bileşiklerin fosfinlerle reaksiyonu sonucu elde edilirler. Absorpsiyonları doğrudan fotoliz olmalarına elverişlidir. Pyrenylmetylsülfonyum tuzları epoksi ve vinillerin polimerizasyonunda, fenil açıl trifenil fosfonyum tuzları sikloheksen oksit, stiren ve p-metil stirenin polimerizasyonlarında etkindir.

2.e. N-alkoksi piridinyum tuzları:

Pridin N-oksitlerin trietiloksonyum tuzu ile metilenklorür ya da kloroform içinde reaksiyona girmesiyle elde edilir. Piridinyum tuzları siklohekzenoksit ve N-butil vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılır. Piridinyum tuzlarının yapısına aromatik gruplar eklendikçe absorpsiyon bandı uzun dalga boylarına doğru

kayar. UV ışığı kesildikten sonra da devam eden polimerizasyonlarda etkili oldukları görülmüştür [100].

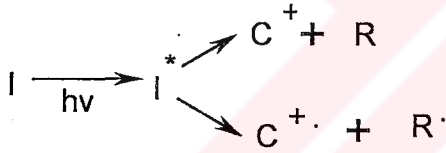
2.f. Polimerik onyum tuzları:

Onyum tuzlarının katıldığı bazı polimerik bileşikler de başlatıcı özelliği göstermektedir. Bu tür başlatıcılar özellikle reaktif oligomer ya da monomerlerle iyi karışabilme özelliklerine sahiptirler. Düşük toksiklikleri nedeniyle biyolojik materyallerin yapılmasında kullanılabilirler.

Onyum tuzlarının fotoliz reaksiyonlarını, fotouyarıcı gibi yardımcı etkenler kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak doğrudan ve dolaylı fotoliz olmak üzere ikiye ayırabiliriz.

II.4.3.3. Doğrudan Fotoliz:

Başlatıcı onyum tuzları (I) ışığı absorpladıklarında uyarılmış hale (I*) geçerler. Oluşan bu ara yapı ya homolitik ya da heterolitik parçlanır ve (C+) katyon veya (C+.) katyon radikal oluşturur.



(II.44)

Genellikle C+ veya C+. katyonik polimerleşecek monomerin polimerizasyonunu başlatamazlar. Bu da çoğunlukla oluşan katyon ya da radikal katyonun etrafındaki hacimli grupların neden olduğu sterik engelden kaynaklanmaktadır. Ancak hem katyon hem de radikal katyon ortamdaki monomer veya çözücü molekülleri ile reaksiyona girerek Bronsted asiti (H+) meydana getirirler. Katyonik olarak polimerleşen tüm monomerlere karşı oldukça reaktif olan bu protonlar başlatıcı olarak rol oynayacaktır.

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum, fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, sentezindeki güçlükler ve uygun olmayan spektral

özellikleri nedeniyle bir takım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan ışık kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorblamaktadır.

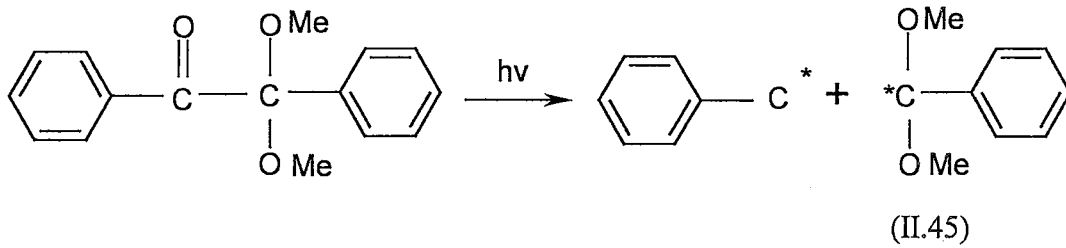
II.4.3.4. Dolaylı fotoliz:

Foton enerjisinin absorpsiyonu olmaksızın polimerleşmenin olması mümkün değildir. Orta ve yüksek şiddette UV lambalar 313 nm ve 368 nm arasında ışın yayar. Onyum tuzlarının neredeyse tamamı için, başlatıcının absorpsiyon spektrumu sözkonusu dalga boyu aralığına uymamaktadır. Onyum tuzlarının absorpsiyon spektrumunu daha yüksek dalga boylarına kaydırabilmek için farklı yöntemlere başvurulmaktadır. Bu yöntemlerden biri, fotobaşlatıcı molekülün yapısına absorpsiyon dalga boyunu yükseltebilecek fonksiyonel gruplar eklemektir.

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu kaydırmak için kullanılan bir diğer yöntem, reaksiyon ortamına yüksek absorpsiyon dalga boyuna sahip olan kimyasal maddeler eklemektir. Eklenen kimyasal maddenin içeriği, kullanılan fotobaşlatıcı molekülün türüne bağlı olarak değişmektedir. Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu iki farklı mekanizma üzerinden değiştirilebilir. Bu mekanizmalar:

1- Yük (elektron) Transferi:

Radikal kaynağı olarak kullanılmak üzere başlatıcıya ilave edilen kimyasal maddenin molekülleri, UV ışınlarını absorblar ve elektron verici radikaller oluşur. Bu radikaller onyum tuzuna bir elektron vererek karbokatyona yükseltgenirler. Oluşan karbokasyonlar monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatırlar. Radikal kaynağı olarak, genellikle metil ya da metoksi süstitüe fenil bileşikleri kullanılır.



2- Enerji Transferi:

Reaksiyon karışımına ilave edilen fotouyarıcı molekülleri UV ışınlarını absorblayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış haldeki foto uyarıcıdan temel haldeki onyum tuzuna enerji transferi gerçekleşir. Bu reaksiyonda uyarılmış onyum tuzu aril radikaline ve aril iyodonyum katyonuna parçalanır. Katyonik polimerizasyon uygun monomerin varlığında radikal katyon üzerinden yürümektedir.



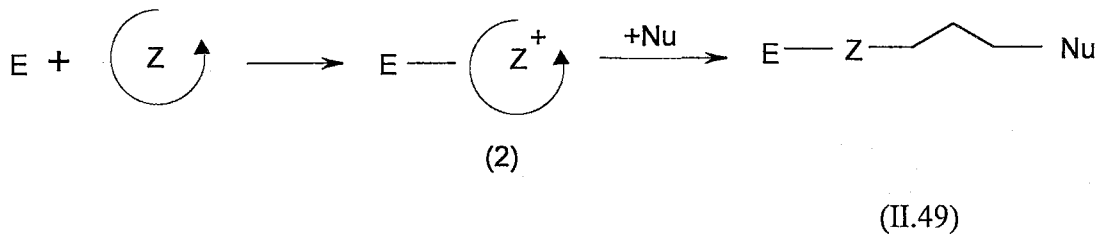
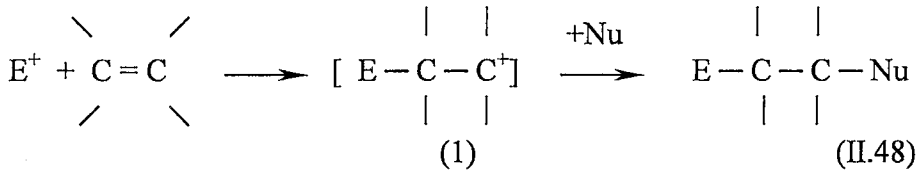
II.4.3.5. Katyonik Polimerizasyonda Reaksiyon Mekanizmaları:

5.a. Elektrofilik Katılma Mekanizması: Tüm katılma reaksiyonlarında, kullanılan ara bileşik inaktif ürünlere dönüşmeden uzun süre ortamda kalarak, makromolekülün büyümesi için gerekli olan ortamı sağlar. Katyonik polimerizasyon, elektrofilik katılma reaksiyonlarının özel bir şeklidir.

Klasik elektrofilik eklenme reaksiyonlarında, yaygın olarak gördüğümüz katyonik polimerleşebilen elektrofillerin

- Alkenil bileşiklerde olefinik bağa katılması
- Doymuş heterosiklik bileşiklerde heteroatoma katılması

olarak görülebilir.



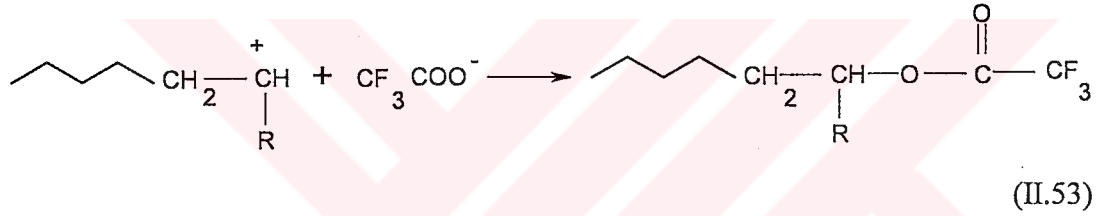
Burada, Z= O,S,N,P vs.

5.c. *Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu*: Eterler, asetaller, esterler, iminoeterler, sulfidler, amidler, siloksanlar, fosfobenzen gibi heterosiklik bileşikler, katyonik koşullarda halka açılma reaksiyonu ile polimerleşebilirler. Bu reaksiyonda kullanılan klasik başlatıcılar, güçlü protonik asitler, Lewis asitleri, onyum ve karbenyum tuzları, bazı kovalent esterler ve halojenürlerdir. Polimerizasyon uygun sıcaklıklarda, nükleofil olmayan çözücülerde gerçekleşir. Katyonik halka açılma reaksiyonlarına örnek olarak epoksitlerin katyonik polimerizasyonu verilebilir [104].

II.4.3.6. Katyonik Polimerizasyonda Transfer ve Sonlanma Reaksiyonları:

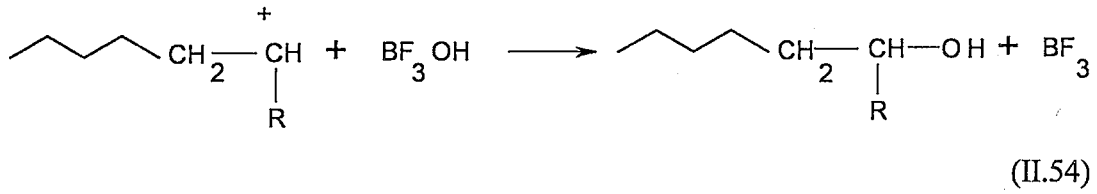
6.a. Anyon Katyon Birleşmesi:

Aktif merkez karşı iyon ile birleşerek ester oluşturur ve büyüyen zincir sonlanır.



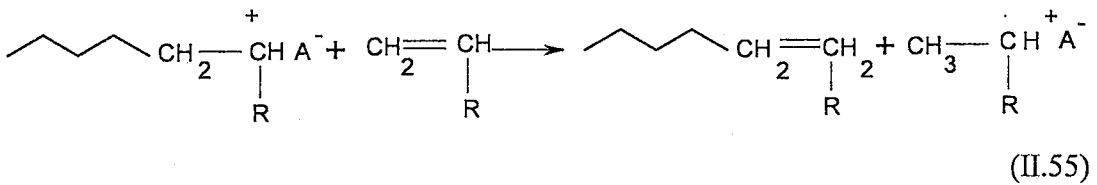
6.b. Anyon Transferi:

Karbenyum iyonunun karşı iyonun en zayıf kısmına saldırısıyla gerçekleşir. bu nedenle yük dağılımı iyi, simetrik iyonlar tercih edilir.

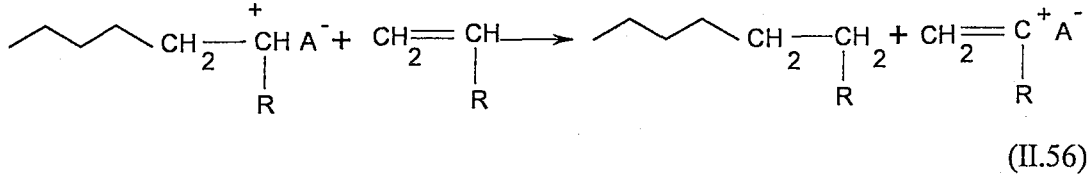


6.c. Proton Transferi:

Büyüyen zincirden monomere proton transferini içerir.



Ya da monomerden, büyüyen zincir ucuna proton transferi gerçekleşebilir.



II.4.4. Anyonik Polimerizasyon:

Akrilonitril, vinilklorür, stiren ve metilmetakrilat gibi kuvvetli elektronegatif gruplar içeren monomerler anyonik polimerleşebilirler. Monomer üzerinde bulunan grupların elektron çekme derecesi başlatıcı seçimini belirler. Eğer monomer kuvvetli elektron çeken gruplar içeriyorsa, n-Bütillityum gibi zayıf bir pozitif başlatıcı ile polimerleşebilir. Metal alkiler, metal amidler ve RMgX bileşikler başlatıcı olarak kullanılabilir.

II.5.UV- IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMA SİSTEMLERİNİN ÖĞELERİ

UV ışınları ile kuruyabilen, sertleşebilen koruyucu kaplama formülasyonlarında üç temel öğe bulunmaktadır [105,106,107].

- 1- Reaktif oligomerler
- 2- Reaktif çözücüler ve çapraz bağ oluşturmalar (Bir veya çok fonksiyonel gruplu monomerler)
- 3- Foto başlatıcılar

UV- ışınları ile sertleşebilen sistemlerde, yukarıdaki temel öğelere ek olarak, amaca göre çok çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar, reaktif olmayan gerici pigmentler, yapışmaya artırıcılar, yumuşatıcılar, akışkanlı ayarlayıcılar, boyalar, yüzey kayganlığı vericiler gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir [76,106,107].

II.5.1 Reaktif Oligomerler

UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli öğedir. Bu nedenle reaktif oligomerlerin tasarımları, sentezleri ve karakterizasyon yöntemleri özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmalıdır.

Endüstride kullanılan oligomerler dört ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar:

- 1- Epoksi oligomerler
- 2- Tiyo- en oligomerler
- 3- Doymamış poliestere/ stiren oligomerler
- 4- Akriyat oligomerler

olarak sıralanabilir [78,105,107,108,109,110].

II.5.1.1. Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler metal yüzeylerine iyi yapışabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle metallerin fonksiyonel ve dekorasyon amaçla kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksitler, UV-ışınlarının etkisiyle Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcılarla halka açılması ile polimerize olmaktadır [78,105,108,109,110,113].

II.5.1.2. Tiyo-en oligomerler

1960 yılı sonlarında W.R.Grace firmasının araştırma laboratuvarında gerçekleştirilen çalışmalarda tiyollerin serbest radikallerle reaksiyona girerek, tiyil radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çifte bağlara katılabildikleri gözlenmiştir [105].

Tiyo-en oligomerler, önceleri baskı devrelerinin hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmıştır. Ayrıca polivinil klorür (PVC) yer karolarının kaplanmasına ve elektronik endüstrisinde kullanımı da önem kazanmıştır [78,105,108,114,115].

II.5.1.3. Doymamış Poliestere/ Stiren Oligomerler

Doymamış poliestere, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV-ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont firmasının laboratuvarlarında

saptanmıştır. Ticari olarak ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya’da uygulanmasına başlanmıştır [8].

Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, havanın oksijeninden etkilenenler olarak adlandırılan türüdür, itakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış guruplar içerir. Diğeri ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen, alil fonksiyonel gurupları ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlara örnek olarak trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilolpropan triallileter (TMPTAE), diallil ftalat, (DAP) oligomerleri verilebilir [105,108].

II.5.1.4 Akrilat Oligomerler

Akrilatların elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel guruplarını içeren oligomerlerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla, akrilat gurupları 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 sınıfa ayrılmaktadır [78,105,108,107,109,112,115].

4.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 gurupları (OH) içeren poliesterler, akrilik asitle kondensasyona sokularak sentezlenmektedir. Bu oligomerlerin sentezinde üç temel faktörün göz önünde tutulması gerekmektedir. Bunlar;

Akrilik asitin termal polimerizasyonunu önleyicilerinin seçimi,

Akrilasyon işleminin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayacak katalizörlerin seçimi,

Ortamda oluşacak suyun uzaklaşmasını sağlayacak azeotrop sisteminin seçimi olarak sıralanabilir.

Ticari olarak çok sayıda ucuz poliöl ve dikarboksilli asitlerin bulunması çeşitli poliesterlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır [78,105,108,109,110,110].

4.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. Akriyle olmuş epoksitler, UV ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verebilmeleri ve üstün fiziksel özellikler göstermesi nedenleri ile çok geniş uygulama alanına sahiptirler [78,105,108,110].

4.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 nedeniyle 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 [105,116].

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

4.d. Akrillenmiş Akrilikler:

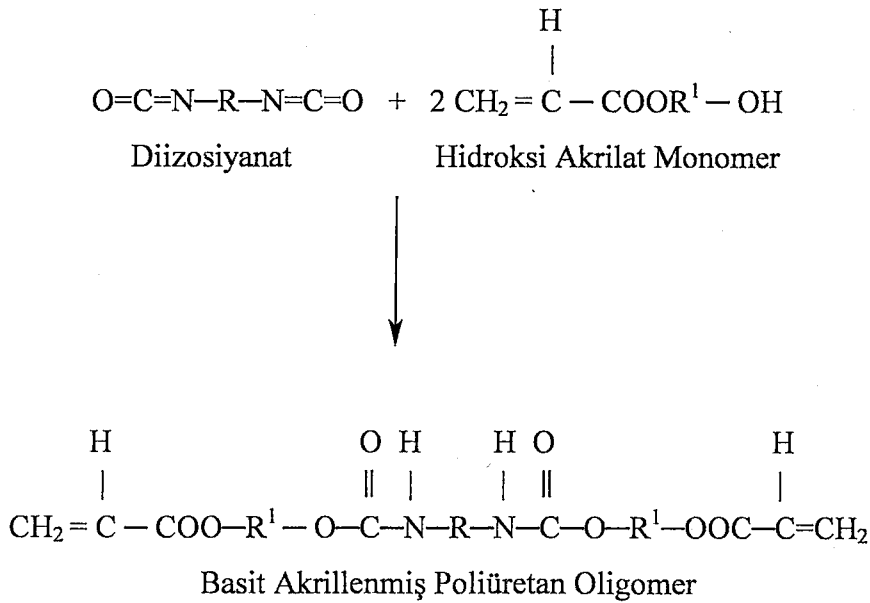
Akrilik polimerler üstün optik özellikleri ve dış hava koşullarındaki dayanıklılığı nedeni ile geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu tür UV-ışınlarına duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif seyreltilerin türü ve miktarının değişimi ile farklı dayanıklılık ve esnekliğe sahip akrilikleri sentezlemek mümkündür. En çok kullanılan monomerler arasında metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), butil akrilat (BA) glisidil metakrilat 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 etkendir [78,105].

4.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 sıcaklıktaki özel davranışlarını, hem de akrilatların optik hava koşullarında gösterdiği üstün özellikleri gösterirler. Bu çalışmada kullanımları nedeni ile bu tür oligomerler ve bunlardan hazırlanmış kaplamalara daha kapsamlı olarak yer verilmiştir [78,105,108,106,107,115,117-120].

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.

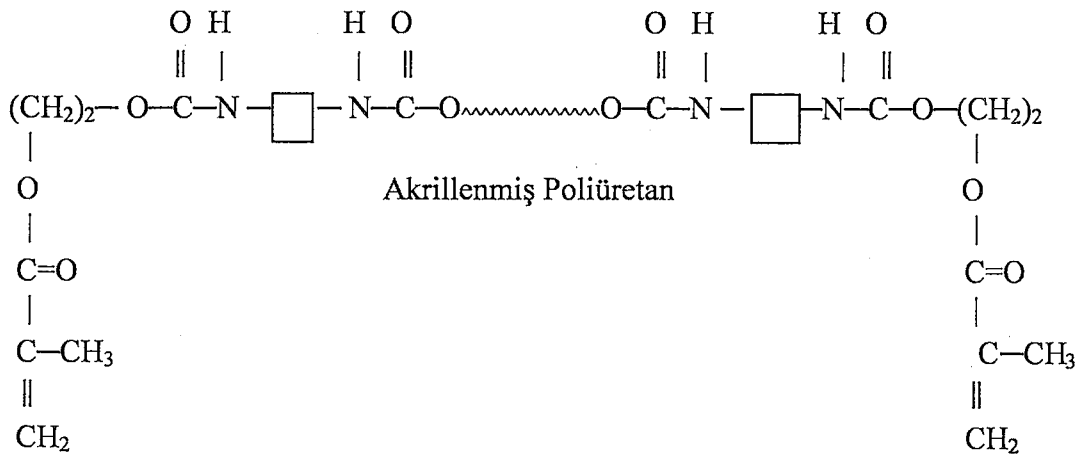
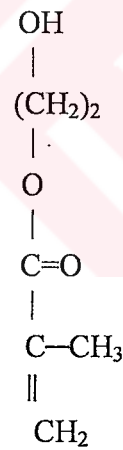
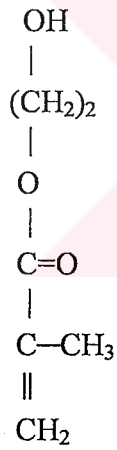
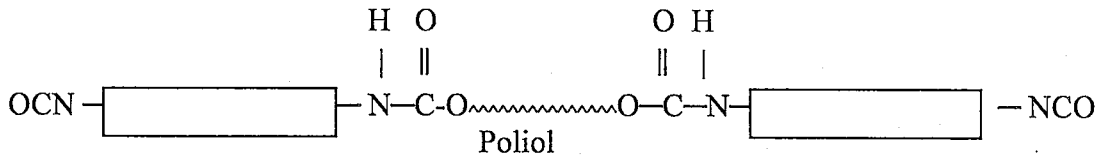
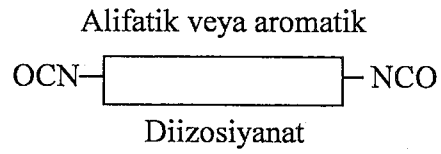
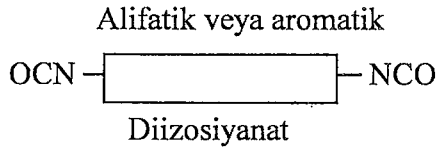
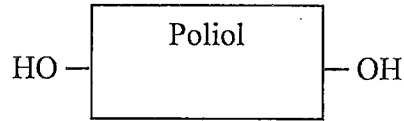


Bu yolla sentezlenmiş oligomerlerden, esnek olmayan, çok kırılğan filmler elde edilmektedir [121,122].

Endüstride kullanılmakta olan üretan oligomerleri iki aşamalı reaksiyonla elde edilmektedir. Poliester veya polieter bazlı polioller önce diizosiyanatlarla reaksiyona girmekte ikinci aşamada ise molekülün uçlarındaki izosiyanatlar hidroksil grupları içeren akrilat esterleri ile örtülerek oligomerlerin uçlarına akrilat fonksiyonlu gruplar takılmaktadır [123].

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 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 [8,124].

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 hazırlanmasını da imkan verirler. Fakat fiyatlarının yüksek olması nedeni ile ancak özel uygulamaların gerekli olduğu alanlarda kullanılmaktadır [124].

Ayrıca, izosiyanatoetil metakrilat (IEM), yapısında hem izosiyanat hem de akrilat fonksiyonel gruplarını içerdiği için akrillenmiş poliüretan sentezinin tek aşamada gerçekleşmesini sağlamaktadır [76,123].

II.5.2. 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 [105,106,115,116,126].

- 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 [127,128].

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 artırarak, 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- heksandiol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, gliserilpropoksi triakrilat gibi çok fonksiyonlu çeşitli monomerler kullanılmaktadır.

Reaktif çözücü olarak kullanılacak monomerlerin seçiminde gözünde 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 [76,77,105,110,114-116,].

II.5.3. Fotobaşlatıcılar:

Serbest radikal ve katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcılar ayrıntılı olarak II.4.2.1 ve II.4.3.1, II.4.3.2, II.4.3.3 numaralı bölümlerde anlatılmıştır.

II.6. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

II.6.1. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi:

UV-ışınlaması ile polimerizasyondaki dönüşüm oranı, Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile jel miktarı tayini yardımı ile bulunmaktadır [129]. Bu yöntemde, Soxhlet ekstraksiyon düzeneğinde, polimer filminden kesilen film örneği çözücü ile muamele edilerek, reaksiyona girmemiş oligomer, reaktif seyreltici v.b. maddelerin çözücü fazına alınması sağlanmaktadır. Ekstraksiyon sonrasında çözünmeden kalan film örneği, reaktif karışımın UV ışını etkisi ile polimerleşmiş saf jel kısmını içerir.

II.6.2. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

II.6.2.1. Gerilme- Şekil Değiştirme Testleri:

Gerilme-şekil değiştirme (stres-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 [130].

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

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.8)$$

Burada;

σ = germe gerilimini (tensile stress),

F = germe kuvvetini,

A_0 = Orjinal alanı

gösterir.

Germe kuvveti, örnek kopana kadar arttırıldığında, gerilme-şekil değiştirmenin en yüksek olduğu değer, kopma dayanıklılığını (ultimate tensile strenght = nihayi mukavemet) verir.

$$\sigma = \frac{F}{A_1}$$

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.

$$\epsilon_1 = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0}$$

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 [131].

Polimerik malzemelerde, Young modülü, gerilme-şekil değiştirme eğrisinin doğrusal kısmın eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir [132].

$$\text{Young modülü} = \sigma_L / \epsilon_L$$

Burada;

σ_L = L noktasındaki gerilmeyi,

ϵ_L = L noktasındaki uzamayı,

gösterir.

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

II.6.2.2. Çözücü (MEK) ile Ovma Testi:

Polimerik filmin dayanıklılık ve kuruluk gibi mekanik özelliklerini ölçmek için uygulanan en basit ve hızlı yöntemlerden biri de “Çözücü ile Ovma Direnç Testi” dir. Bu testte film yüzeyi metiletil keton (MEK) gibi bir çözücü emdirilmiş pamuk ile ovulur. Filmin kopması için gerekli ovma sayısı, metiletil keton ovma direnci olarak verilmektedir. Deneyden gelebilecek hataları azaltmak için deney, referans bir örnekle karşılaştırılmalı olarak yürütülür.

II.6.3. Su Absorplama Kapasitesi:

Diğer kaplamalarda olduğu gibi UV-ışığı ile sertleşebilen kaplamalar da çok değişik alanlarda kullanılabilir. 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 üretilen akrilat kaplamalarda, suyun etkilerini içeren çalışmalarında özellikle, suyun sertleşmemiş formülasyonların raf ömrü ve viskozite üzerindeki etkileri ile sertleşmiş ürünlerin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [133]. Ayrıca, literatürde polimerlerin suyu absorplama özellikleri ile ilgili değişik çalışmalar vardır.

II.7.UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU KAPLAMALARIN AVANTAJLARI

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 [105,114].

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 [78,105,106,115-117,126].
2. Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturucular, 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 filmde çapraz bağ oluşturmada kullanıldığı, yapılan çalışmalarla saptanmıştır [78,105,106, 115-117,126].
3. Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmiştir. .
4. Uygulamada açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu yöntemde, toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür [105].
5. Elde edilen filmlerin, çapraz bağ yoğunluklarının yüksekliğinden dolayı ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılığı fazladır [105,109].
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 [105].

7. UV-ışınları ile çalışan sistemlerde üretim yüksek kapasitede ve kalitede mümkün olmaktadır [105,109].
8. Diğer sistemlere göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı da kolaydır. Ayrıca boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında da önemli tasarruf sağlamaktadır [78,105,106, 115-117,126].

II.8. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU KAPLAMALARIN SORUNLARI

1. Bazı pigmentlerin, UV-ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV-ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçlükler neden olabilmektedir [8,105,107].

2. Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Kullanılan reaktif çözücüsünün fazlası elde edilecek filmin özelliklerini aksi yönde etkileyebilmektedir [105,107,115].

3. Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilebilmektedir [8,105,107,115].

II.9. UV-IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KORUYUCU FİMLERİN KULANIM ALANLARI

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 [8].
- b) Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır [106,134-136].
- c) Metal mobilya ve otomotiv endüstrisinde uygulanmaktadır [105,114,117].
- d) Kağıt, metal, plastik film gibi malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacı ile baskı üstü lakı (overprint varnish) olarak kullanılmaktadır [105,114,117].
- 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 [105].

- f) Mobilya endüstrisinde imitasyon kaplama malzemesi olarak geniş uygulaması olan PVC filmler üzerine dekoratif baskıların yapılmasında kullanılmaktadır [8,105109,114].
- g) Litografik veya elek baskı yöntemleriyle karton, kağıt, metal kutu, plastik malzemeler üstüne yapılan baskı işlemlerinde mürekkep olarak kullanılmaktadır [105,109,110].
- h) PVC yer karolarının dekoratif ve fonksiyonel amaçlı kaplamalarında uygulanmaktadır [105,114,115].
- i) Elektronik sanayinde önemli yeri olan sıvı kristal üretiminde [109,110].
- j) Seramiklerin kaplanmasında [109,110].
- k) Hassas yüzeylerin yapıştırma işlemlerinde [109,110].
- l) Akrilik optik lens üretiminde [109,110].
- m) Diş dolgu malzemelerinde [109,110].
- n) Darbeye dayanıklı çok katlı (laminated) emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır [109,110].

II.10. ÇEVRE VE SAĞLIK ÜZERİNE ETKİSİ

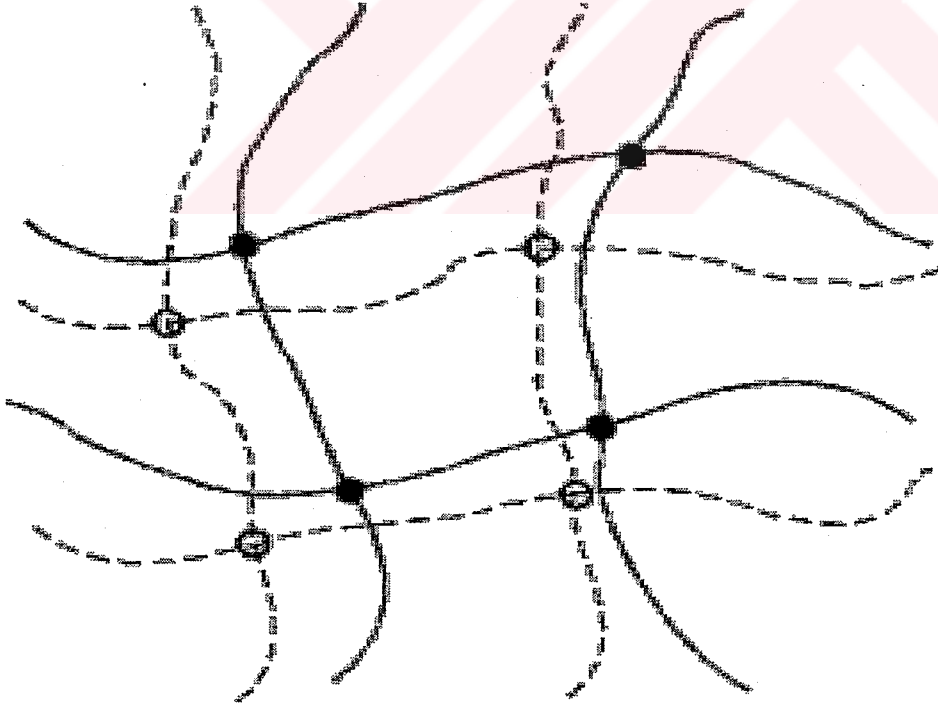
Son zamanlarda yayınlanan dergilerde ve kitaplarda VOC (buharlaşabilen organik madde) miktarı oldukça düşük veya “sıfır” olan bir teknoloji şekli olduğu için, UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların “yeşil teknolojiler” arasında gösterildiği görülmektedir. Bu sistemde sıvı çalışmalar yapıldığında, kullanılan maddelerin şu anda kullanılmakta olan bazı kimyasallardan daha tehlikeli olmadığı, belli çalışma şartlarına dikkat eilecek olursa sağlığı tehdit edecek bir yöntem olmadığı bildirilmektedir. Yine, toz UV çalışması veya su bazlı UV çalışmaları yapıldığında ise hiçbir tehlikesi olmayan bir yöntem olarak gösterilmektedir [137].

II.11. İÇ İÇE GİRMİŞ POLİMERİK AĞ YAPILAR (IPN) HAKKINDA GENEL BİLGİLER

II.11.1. IPN'lerin Tanımı ve Özellikleri

İç içe girmiş polimerik ağlar (IPN) ve ilgili malzemeler, polimer biliminin en hızlı gelişen alanlarından birini oluşturmaktadır.

İç içe girmiş polimerik ağ yapılar (IPN) her iki polimerinde ağ yapı (network) formunda olduğu polimer karışımlarıdır (blend). Bunlar, çok fonksiyonlu monomerlerin farklı mekanizmalar ile (örneğin; radikal ve katyonik), çapraz bağlanmaları ile sentezlenirler. IPN'lerin en önemli avantajı iki değişik kimyasal yapıdaki polimerik ağ yapısının özelliklerini birleştirebilmesidir. Diğer yandan, farklı mekanizmalarla polimerleşebilen reaktif oligomerlerden oluşan IPN karışımlarının hazırlanması ile hem katyonik hem de serbest radikal reaksiyonların avantajlarını birleştirilerek, olası dezavantajlar azaltılabilir. Şekil II.3'te ideal bir IPN şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil II.3. İdeal bir IPN'nin şematik olarak gösterilmesi.

İç içe girmiş polimerik ağ yapıların (IPN) en önemli özelliklerinden biri, iki farklı polimer arasında kovalent bağ yoktur. Diğer önemli özellik ise IPN'ler, hiçbir çözücüde çözünmezler, sadece şişerler.

İç içe girmiş polimerik ağlar (IPN), birleşerek sentezlenen bir ya da daha fazla polimerik ağdan oluşur. Bu yüzden bir tür iç içe geçme söz konusudur. Ancak, iç içe giren polimerik ağ terimi, faz ayrımı ve morfoloji terimleri tam anlaşılmadan önce kullanılmıştır. Bugün çoğu IPN'nin moleküler seviyede iç içe girmediğini bilmekteyiz; ancak 10 nanometre büyüklüğündeki bölünmüş fazlardan oluşmaktadırlar. Çoğu IPN'ler, çift faz sürekliliği sergilemektedir, yani buda sistemdeki iki ya da daha fazla polimerin makroskopik ölçüde sürekli fazlar oluşturduğu anlamına gelmektedir [1].

Bir ya da daha fazla polimer karıştırıldığında, meydana gelen karışım çok bileşenli polimer malzemesi olarak adlandırılabilir. İki çeşit polimer molekülünü karıştırmanın birçok yolu vardır. Ekstruder'de basit karıştırma ile polimer blendler elde edilir. Eğer zincirler birbirine bağlanır ise, aşırı ya da blok kopolimer meydana gelir. Diğer kopolimer türleri arasında, iki polimerin bir ağ oluşturduğu AB çapraz bağlantılı kopolimerler ve IPN'ler ile yarı-IPN'ler yer almaktadır.

Birçok bakımdan IPN'ler blok kopolimerlere benzerler. Blok kopolimer sistemlerinde, her bir bloğun uzunluğu bölgelerin boyutunu belirler. Aynı şekilde çapraz bağ seviyesi IPN'lerin bölge boyutunun belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Çapraz bağlar arasındaki kısa bloklar veya kısa zincir segmentleri çoğu durumda küçük bölgeler meydana getirirler. Ancak, bazı önemli farklılıklar vardır. Kısa blok uzunlukları, birleşen polimerler arasında karışabilirliği artırdığı için önemlidir. İki polimer (blend) birbirleriyle uyumlu olarak karışırken, IPN durumunda yani kendi içlerinde çapraz bağ yaptıklarında, uyumlu karışımın (miscibility) azaldığı bilinmektedir [1,25,26].

II.11.2. IPN'lerin Sentez Yöntemleri

IPN'ler iki farklı yolla sentezlenmektedir [1,22]:

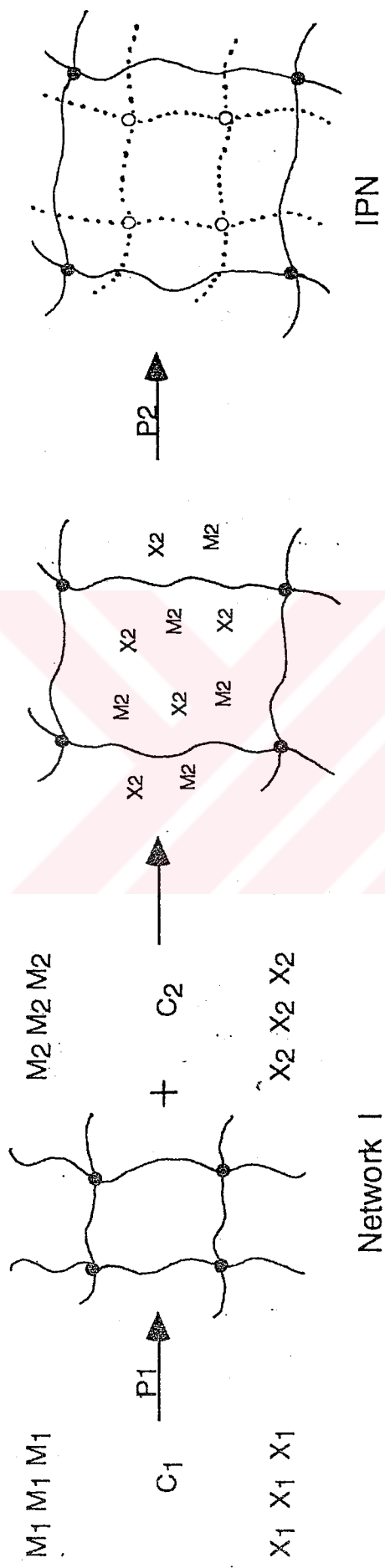
II.11.2.1. Ardışık Yöntemle (Sequential) IPN Sentezi:

Monomerlerden biri çapraz bağlayıcı ve katalizör ile polimerleştirilerek ağ (network) oluşturulur; daha sonra ikinci monomer ve katalizör bu ağ içinde çapraz bağlanarak IPN sentezlenir. Şekil II.4'te ardışık IPN sentez yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.

II.11.2.2. Eş Zamanlı Polimerizasyon Yöntemiyle (Simultaneous) IPN Sentezi:

Bu yöntemle IPN, iki farklı monomerin ve her birinin kendine ait çapraz bağlayıcı ve katalizörlerinin bir arada tek bir aşamada polimerleşmesi ile oluşur. Bu işlemi başarmanın anahtarı, bu iki bileşenin birbiriyle reaksiyon vermeden polimerleşmesidir. Bu, çoğunlukla ağlardan birini kondenzasyon reaksiyonu ile diğerini ise serbest radikal reaksiyonu ile polimerleştirerek sağlanır. Şekil II.5'te aynı anda IPN sentez yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.

Eş zamanlı (aynı anda) sentez yöntemi ile oluşan IPN'lerin yapılması çok kolaydır. Çünkü, eş zamanlı IPN yönteminde sadece bir reaksiyon vardır, fakat ardışık yöntem iki reaksiyon gerektirmektedir. Eğer doğru yöntem seçilirse eş zamanlı (aynı anda) sentezlenen IPN'lerin, ardışık IPN'ler üzerinde çok büyük bir avantaj olan injeksiyonla kalıplanabilir. Ardışık IPN'ler ya basınçla kalıplanmalı ya da damla kıvamında sentez edilmelidir. İki yöntem ile üretilen malzemeler tam olarak aynı değildir. Ardışık yöntemdeki şişme aşamasından dolayı, şekillenen ilk ağ çoğunlukla genişletilmiş bir zincir şekline sahiptir. Aynı anda IPN'lerdeki ağlar ise çoğunlukla gevşek şekillere sahiptirler. Bu farklılığın bir sonucu da, ardışık IPN'lerin eş zamanlı (aynı anda) IPN'lerden daha çok şişmesidir [22].

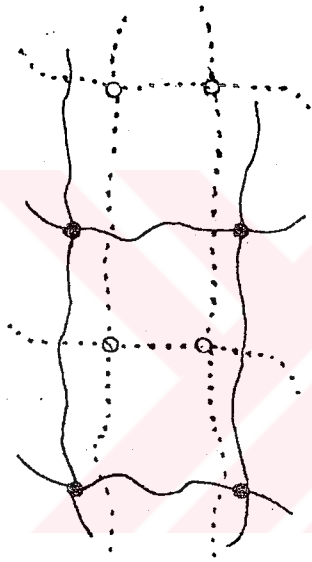


Şekil II.4. Ardışık IPN Sentez Yönteminin Şematik Olarak Gösterilmesi. M = monomer, X = çapraz bağlayıcı, C = katalizör, P = polimerizasyon.

M1 M1 M1
M2 M2 M2

C1C2

P1.P2



X1 X1 X1
X2 X2 X2

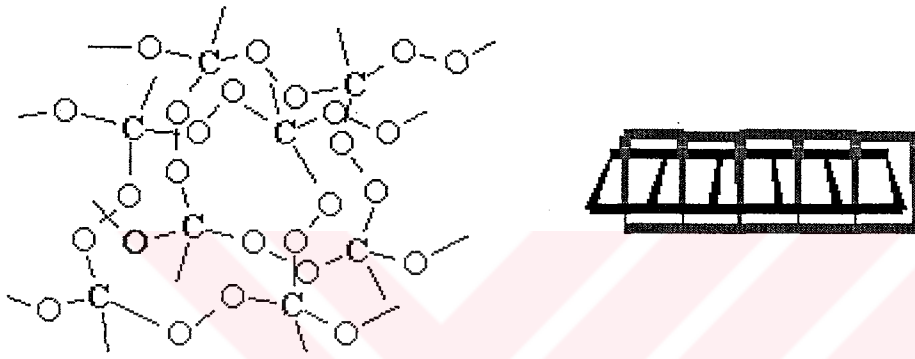
SIN

Şekil II.5. Aynı Anda IPN Sentez Yönteminin Şematik Olarak Gösterilmesi. M = monomer, X = çapraz bağlayıcı, C = katalizör, P = polimerizasyon.

II.11.3. Yapı Bakımından IPN'lerin Sınıflandırılması

II.11.3.1. Tam IPN'ler (Full IPN):

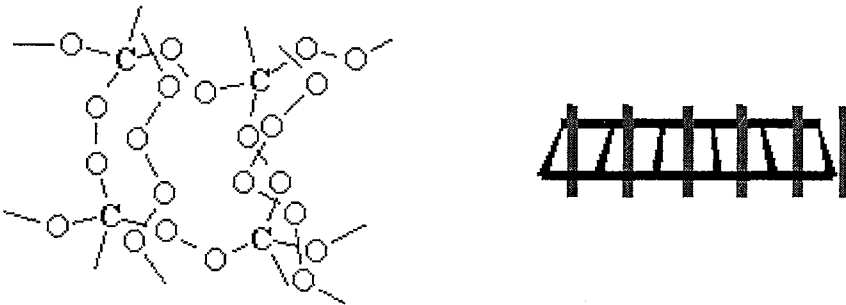
Aralarında çapraz bağların veya kovalent bağların olmadığı iki yada daha fazla polimerik ağ yapıdan oluşmuş bir malzemedir. Bu malzemenin moleküler yapısını bir resmi aşağıda solda verilmiştir. İki ağın yapısını görmek zor olduğundan, alternatif bir geometrik şekil sağda verilmiştir. (Şekil II.6). Geometrik resim iki ağın olması istenilen kesişimi gösterir. Bu tür ağ ya ardışık yada eş zamanlı (aynı anda) işleminden geçmiştir [22].



Şekil II.6. Tam IPN

II.11.3.2. Yarı IPN'ler (Semi-IPN):

Bu IPN'lerin bileşenlerinden biri, ağ yapısı yerine doğrusal yapıya sahiptir. Bu yapının moleküler ve geometrik şekli aşağıda Şekil II.7'de verilmiştir. Doğrusal bileşenler IPN'in bazı özelliklerini değiştirir. Bu IPN'lerin bazılarında, eğer doğrusal bileşen malzemede çoğunluğu oluşturuyorsa çıkartılabilir. Akılda tutulması gereken şey eğer malzeme uygun miktarda çözücü ile ekstrakte edilirse IPN'in doğrusal bileşeninin kolayca ortamdaki kaldırılabilmesidir. Bu tür IPN'ler ya ardışık ya da eş zamanlı polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş olabilirler. [3,4,22,111]



Şekil II.7. Yarı-IPN

II.11.3.3. Latex IPN'ler:

Çoğu IPN ile ilgili problemlerden biri de termoset oldukları için şekillendikten sonra kalıplanamamalarıdır. Bu problemi çözmeye yollarından birisi bir Latex IPN kullanmaktır. Bu IPN'ler emülsiyon polimerizasyonu ile oluşurlar. IPN'in morfolojisi IPN bileşenlerinin nasıl polimerleştiğine bağlıdır. Burada IPN'ler çoğunlukla bir çekirdek ve kabuk gibi latex şeklinde oluşurlar. Bunun bir türü de iki farklı lateksi karıştırıp daha sonra iki polimerin de çapraz olarak bağlandığı bir film oluşturmaktır. Bu tür bazen iç içe giren elastomer ağ olarak da adlandırılabilir (IEN) [1].

II.11.3.4. Termoplastik IPN'ler:

Termoplastik IPN malzemelerinde, her bir polimerik yapı termoplastik özellikte olup, kimyasal çapraz bağlar yerine fiziksel çapraz bağlantılar içerir. Bu yüzden, termoplastik elastomerler gibi yüksek sıcaklıklarda akışkandılar ve kullanılan sıcaklıkta ise çapraz bağlar oluştururlar ve IPN'ler gibi tepki verirler. Çapraz bağlanma türleri arasında blok kopolimer morfolojileri, iyonik gruplar ve semikristalleşme bulunmaktadır [1,22].

II.11.4. IPN'lerin Uygulamaları

IPN'lerin kullanım alanlarından bir kısmı aşağıda verilmiştir [27].

- 1- Tabaka Kalıplama Bileşenleri,
- 2- Seçici / Geçirgen Zarlar,
- 3- Diş Dolguları,
- 4- Ses ve Titreşim Sönümlenmesinde,
- 5- Sert Kauçuk ve Plastik Malzemeleri,
- 6- İyon Değişim Reçineleri,
- 7- Termoset Malzemeler İçin Darbe Dayanımı Geliştiriciler,
- 8- Basınca Duyarlı Yapıştırıcılar ve Kaplamalar.

II.12. KAYNAK BİLGİLERİN İRDELENMESİ

II.12.1. IPN'lerin Tarihsel Gelişimi

Patent bilgileri, IPN'lerin 1914'ten itibaren tekrar tekrar icat edildiğini göstermektedir. Her seferinde eski fikir bir kenara bırakılmıştır ve yeniden icat edilmiştir.

IPN'ler daha zincirimsi yapılar Staudinger tarafından önerilmeden önce kullanılmıyordu. Tomas Edisonun baş kimyageri olan Jonas Aylsworth 1914 ilk IPN malzemesini icat eden kişi olarak bilinir [28,29]. Aylsworth fonograf plakalarını fenol-formaldehit reçinesi ile elde etmeyi denemiştir. Reçine plakaları elde etmek için gerekli olan sertliği içermekteydi, ancak daha sonra bu plakaların elle tutulduğunda kolayca kırıldığını ve aşırı derecede hassas olduklarını saptamıştır.

Aylsworth, daha sert bir malzeme elde etmek için çapraz bağlı fenol-formaldehit reçine ile doğal kauçuk ve sülfürü karıştırmıştır. Böylece kauçuk fenolik varlığında Edison'un fonograf plakaları için kullanabileceği kadar sert bir malzeme oluşturacak şekilde çapraz bağlanmıştı. Edison, bu malzemeyi patent haline getirdi ve fonograf işini bıraktığı 20 yıl sonrasına kadar bunu kullandı.

Ancak, Aylsworth bu maddeyi hiçbir zaman IPN olarak görmedi. Polimerik malzeme kavramı bir 6 yıl daha gündeme gelmedi ve o yıllarda yaygın olan düşünce hiçbir molekülün 4000 g/mol molekül ağırlığından daha fazla elde edilemeyeceğiydi.. 1920 yılında, Herman Staudinger 5000g/mol' ü fazlasıyla aşan moleküler ağırlıklara sahip zincirimsi polimerik yapıların varlığını öne sürmüştür. Bu fikir başta eleştirilmiştir ancak sonunda büyük kabul görmüştür.

Bundan sonraki iyi bilinen IPN keşfi, 1941 yılına ait uygulamada da görüldüğü gibi Staudinger ve Hutchinson'a aittir[30]. Estetik nedenlerden dolayı şeffaf kaplama yüzeylerini düzleştirmek için, Staudinger ve Hutchinson çapraz bağlı polistirene ya da PMMA tabakalarını aldılar ve tabakaları birleştirdiler.

Bir başka IPN icadı ise 1955 yılında Solt tarafından yapılmıştır [31]. Solt süspansiyon boyutundaki partikülleri ve zıt yüklü ağların ikisini de kullanarak bir katyonik ve anyonik iyon değişim reçinesi geliştirmiştir.

IPN'ler 1950'lerin sonları ve 1960'ların başına kadar bir heterojen malzeme sınıfı olarak çalışılmıyordu. Daha sonra IPN olarak tanımlanan polimerik maddeler hakkında bir çift patent bulunmuştur. Ancak bu araştırmacılar, yaptıkları

malzemelerin neden bu özellikleri içerdiğini anlamakla değil, sadece yapılan maddenin özellikleri ile ilgileniyorlardı.

J. Millar, sistematik olarak IPN malzemelerin özelliklerini araştıran ilk araştırmacıdır [32]. Millar sülfonated-polistiren gibi polielektrolit bazlı iyon değişim malzemeleri ile ilgilenmiştir. Stirenin suda çözünmesini engellemek için divinil benzen ile çapraz bağlamıştır. Millar çapraz bağlı polistiren örnekleri hazırlamış ve stiren ve divinil benzenden oluşan çözeltilerin içine koymuştur. Daha sonra bir polistiren ağında, başka bir polistiren ağını oluşturmak için şişirilen ağın içinde monomerleri serbest radikal şekilde polimerleştirmiştir. Bu tür IPN'ye, her iki ağı da aynı malzemedan yapılmış olduğundan homo-IPN adı verilir [32,33].

İç içe giren polimer ağlar kelimesini ilk olarak 1960 yılında Millar geliştirmiştir. Bu kelime başlangıçta malzemenin neye benzediğini göstermek amacıyla kullanılmaktaydı. Şekil II.3'te görüldüğü gibi moleküler düzeyde iki farklı ağ birbirinin içine giriyordu. Ancak bu isim IPN'lerin morfolojisi anlaşılmadan önce kullanılıyordu ve moleküler seviyede birbirine karışan neredeyse hiç bileşen yoktu. Maalesef, bu malzemelerin bizim olduğumu düşündüğümüz türden bir morfolojiye sahip olmadığı uzun süreden beri bilinmesine rağmen, insanlar hala iç içe giren ağ kelimesini kullanmaktadır. Bu isim tüm bilgilere öyle yerleşmiştir ki, bu malzemeler için kullanılacak başka uygun bir isim bulma umudu çok azdır.

IPN fikri 1960'lı yıllarda yayımlanırken, IPN araştırmalarının gündeme gelmesi bir 10 yıl daha sürdü. 1969 ve 1977 yılları arasındaki kısa zamanda birçok farklı türde IPN sentezlendi. Shibayama ve Suziki [34], Lipatov ve Sergeeva [35], Frisch [36], Sperling ve Friedman'ın [37] ilk çalışmaları IPN alanındaki modern gelişmeler için yer açmıştır.

II.12.2. Poliüretan Bazlı IPN'ler

IPN'ler hakkında birçok makalede poliüretan bazlı oluşumların açıklanmış olmasına rağmen [38-46], poliüretan bazlı IPN'lerin önemi ayrı bir vurgu gerektirmektedir. Bu gibi malzemelerin sentezi oldukça kolaydır ve önemli özelliklere sahiptirler. Poliüretan elastomerler, ardışık IPN'lerde birinci ağı oluşturabilir ya da prepolimer şeklinde eş zamanlı (aynı anda) iç içe giren ağlarda yer alan bileşenlerden biri olabilir.

En ilginç makale serilerinden biri, Meyer ve grubunun sürdürdüğü poliüretan ve poli(metil metakrilat) arasındaki IPN çalışmasıdır[47-51]. Genel olarak sentez, kalay oktanout ile kataliz edilmiş bir tür aromatik triizosiyanat ve polieter glikol reaksiyonunu kapsamaktadır. Poli(metil metakrilat) (PMMA) ağı, trimetakrilat çapraz bağlayıcısı ile AIBN-başlatıcılı sistemi kullanılarak sürdürülen serbest radikal polimerleşmesinden elde edilmiştir. Tüm bileşenler bir arada karıştırılmıştır. Poliüretan ağı önce oda sıcaklığında şekillenmiş, sonra metil metakrilat monomerin polimerleşmesini başlatmak için sistem ısıtılmıştır. Sonuç olarak oluşan IPN'ler tan-δ-sıcaklık çalışmalarında iki camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir, ancak camsı geçiş sıcaklıklarının önemli miktarda birbirine doğru kaydığı ve genişlediği görüldü. Bu yüzden Meyer bu malzemenin tam olarak faz ayrımı göstermediği sonucuna varmıştır.

Daha yakın zamanlarda, Jin ve Meyer Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile bu IPN'lerin kinetik reaksiyonlarını incelemiştir [52]. Poliüretan ağı yine oda sıcaklığında oluşturulmuş, sonra PMMA 60 °C'de serbest radikal polimerleşmeye bırakılmıştır. Yazarların bu gibi malzemeleri vurgulamak için "in situ" ardışık IPN terimini benimsemesinin sebebi tüm bileşenlerin aynı anda katılması, ancak ağların ardışık olarak şekillenmesidir. Bu şekillenme ardışık ve eş zamanlı (aynı anda) sentezler arasındaki kinetik çalışmanın bir örneğidir.

Diğer çalışmalarda [53-58] , Allen vinil monomerlerin poliüretan jelleri içinde polimerleşmesi üzerinde çalışmıştır. Allen, çapraz bağ yoğunluğunun MMA polimerizasyonunda makroskopik faz ayrımını engelleyecek kadar yüksek olması gerektiğini belirtmiştir. Allen tarafından düşünülen tüm sistemlerde, Meyer'in çalışmalarına benzer şekilde PU oda sıcaklığında jelleştirilmiş ve MMA yüksek sıcaklıklarda başlatılmıştır [52,59]. Bu makalelerin odağı poliüretanlar olmasına rağmen, bu makalelerin her birinin ayrıca polimer eşi olarak poli(metil metakrilat) içerdiği de dikkate alınmalıdır.

II.12.3. IPN Teknolojisinin Uygulamaları

IPN'ler birçok uygulama alanına sahiptir. Çoğu uygulama hacimce büyük polimerik malzemeler içermesine rağmen, iyon değişim reçineleri oldukça ilginç bir uygulama alanına sahiptir. IPN iyon değişim reçineleri, aynı süspansiyon partikülü içinde çoğunlukla anyonik ve katyonik yüklü ağlardan oluşmaktadır. Bu gibi bir

madde sentezlenmek için gereken yol, birinci monomerden oluşan ağ yapı içinde, ikinci monomerin emdirilip, şişirilmesi ve polimerleştirilmesidir. Sonuç olarak, eğer iki polimer pozitif ya da negatif olarak yüklenirse bir IPN iyon değişim reçinesi elde edilir[60]. En iyi sonuç için, iyonik yükler birbirine birleşmeden yan yana olmalıdır.

Çoğu IPN'ler plastik ve elastomer karışımı olmasına rağmen, camı IPN'lerinde uygulama alanları bulunmaktadır. Bunun önemli bir örneği de Dentsply tarafından yapılan yapay dişlerdir. Dentsply'a göre, malzeme büyük miktarda poli(metil metakrilat)'ın homo-IPN'sidir [61]. Homo-IPN her iki polimer ağının da aynı monomeri baz aldığı IPN'dir. Birinci polimer, çapraz bağ ve aktivatörün yanı sıra, ikinci monomerin içinde çözülmüş ve polimerleşmiş bir süspansiyondur.

Değişik IPN malzemeleri arasında, esnek bir katı elektrolit [62], poli etilen teraftalat ve sulfone-epoksi reçine granülleri için geliştirilmiş kalıplama özellikleri [63], eş zamanlı IPN'ler gibi yüksek sıcaklık polimerleri [64], plastik takma dişlere yapışması için takma diş bazlı reçineler [65] ve jelatin ve poliakrilamid bazlı hidrojeller [66], latex baskı mürekkebi kompozisyonları [67], yırtılmayan ürünler için latex bağlayıcılar [68] vardır.

II.12.4. Son Yıllarda IPN İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Decker ve çalışma arkadaşları iç içe girmiş polimerik ağları (IPN'leri), akrilat / epoksit monomerleri karışımının ışığın meydana getirdiği çapraz bağlanma reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. UV-ışınlanması sonucu her bir monomerin harcanması radikalik ve katyonik tipte fotobaşlatıcıların bulunduğu ortamda gerçek zamanlı Infrared spektroskopisi (RT-IR) ile izlenmiştir. Akrilat / epoksit bileşiminde, akrilat monomerin radikalik polimerleşmesi, epoksit monomerin katyonik polimerleşmesinden daha hızlı ilerlediği ve saniyeler içerisinde % 100'lük dönüşüme ulaştığı gözlenmiştir. Katyonik polimerleşmenin yaşayan özelliğinden dolayı, örneğin depolanması sırasında yani karanlıkta dahi epoksit monomerin polimerleşmesinin devam ettiği gözlenmiştir. Ayrıca havasız ortamda, akrilat monomerinin radikalik polimerleşmesinin oksijenden etkilenmediği ve epoksi monomerinin katyonik polimerleşmesinin ise atmosferin nemiyle hızlandığı tesbit edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, fotouyarıcı ilavesiyle epoksi polimerizasyonu iyice hızlanmış ve birkaç saniye içerisinde tamamen sertleşmiş IPN'ler elde

edilmiştir. IPN yapısı içerisindeki yüksek çapraz bağ yoğunluğundan dolayı, sert ve çözücüye direnç gösteren bir malzeme ortaya çıkmıştır [7].

Cook ve çalışma arkadaşları, anyonik polimerizasyon ile sertleşen epoksi reçinesi ve çeşitli serbest radikal başlatıcılar varlığında polimerleşen vinil ester reçinesinden oluşan IPN'lerin sertleşme davranışlarını DSC ve FTIR spektroskopisi ile incelemiştir [5].

V.M. Michal'chuk ve çalışma arkadaşları, NMR spektroskopisi metodu kullanılarak epoksi ve allilik oligomerlere dayanan bileşimlerin ardışık ve eş zamanlı (aynı anda) sertleşmelerinde moleküler hareketlilik değişimini incelemiştir. Deneysel veriler, yapısal oluşum gerçekte tamamlandığı zaman, IPN'in allilik bileşenin polimerizasyonu ile, allilik oligomerin polimerleşebilen gruplarının son dönüşüm derecelerinin azaldığının gözlemlendiğini göstermiştir. Bu, allilik ağdaki aksaklıkların artmasıyla ve parçaların hareketliliğinin artmasıyla sonuçlanmıştır. Epoksi ve allilik ağların aynı anda oluşumu ile, her bileşenin reaktif gruplarının tam dönüşümü için ortak kısıtlamalar meydana gelir ve IPN'in bütün yapısal parçalarının moleküler hareketliliğini artırır [23].

K.H.Hsieh ve arkadaşları, poli(butilen adipat) ve poli(oksipropilen) poliollerine dayanan poliüretanları, üretan modifiye bismaleimid (UBMI) ve Bisfenol A'nın diglisidil eterinin (Ep) iç içe giren polimerik ağlarını oluşturmak için aşılama ajanı olarak kullanmışlardır. UBMI, PU aşılama ajanları tarafından epoksiye kısmen aşılansız ve sonrada grafit(aşı)-IPN'leri hazırlamak için aynı anda olan bulk polimerizasyon tekniğini kullanmışlardır. Bütün IPN örneklerinin nihai mukavemetinin, UBMI içeriği ile arttığı gözlemlenmiştir [24].

II.12.5. UV-Işınları İle Sertleşebilen Koruyucu 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 yöntemde 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 kullanırken, 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. 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 yöntemi günümüzde % 40 seviyelerine ulaşmıştı [138].

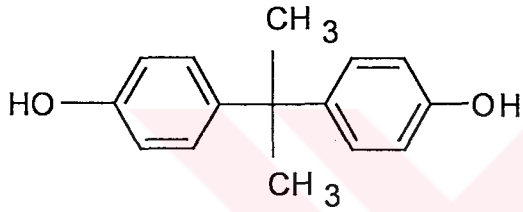
İki ayrı mekanizmayı kullanan ve literatürde “Hybrid Cure” olarak isimlendirilen iki farklı foto-başlatıcı (katyonik-radikal gibi) kullanılması yoluyla değişik uygulamalar yapılmaktadır [110].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER:

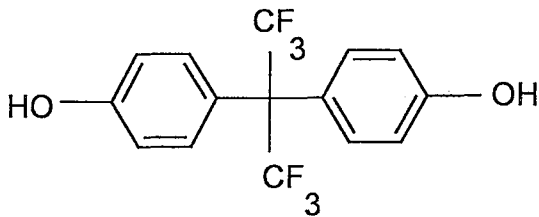
- 2,2-Bis (4-hidroksi fenil) propan (Bisfenol A):



Dow Chemicals Türkiye'den temin edildi.Toluen içerisinde kristallendirildikten sonra kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 228 g/mol

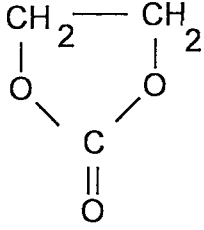
- 2,2-Bis (4-hidroksi fenil) 6F propan (6F Bisfenol A):



Merck firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 336,23 g/mol

- Etilen Karbonat :



Fluka firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

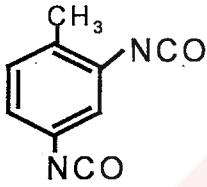
Molekül Ağırlığı: 88 g/mol

- Sodyum Karbonat (Na₂CO₃):

Merck firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 116 g/mol

- 2,4 Toluen diizosiyanat (2,4TDI):

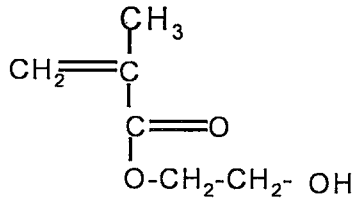


2,4 TDI

Toluen (2,4-2,6 Diizosiyanat) (TDI 80/20), Dow Chemicals Türkiye'den temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 174 g/mol

- 2-hidroksi etilmeta akrilat (HEMA):

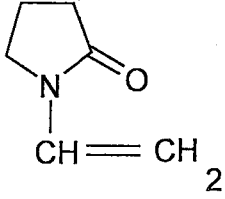


HEMA

Fluka firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 130 g/mol

- N-vinil-2-pirolidon (NVP):

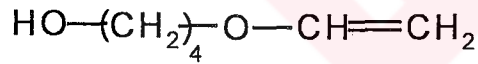


ISP firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
Molekül Ağırlığı: 111 g/mol

- Dibütil tin dilaurat:

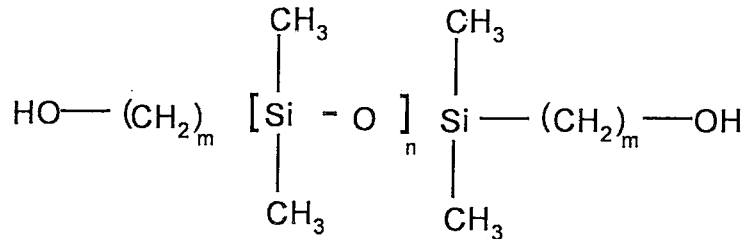
Sigma firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

- 4-hidroksi bütül vinileter (4-HBVE), Rapicure HBVE:



ISP firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
Molekül Ağırlığı: 116,10 g/mol

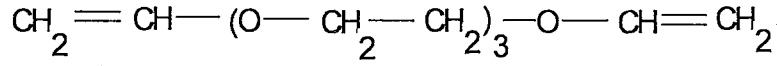
- TEGOMER® (α,ω-hidroksil sonlu polidimetil siloksan)- (PDMS):



Th. Gold Schmidt A.G. Almanya firmasından temin edildi. Olabilecek nemi uzaklaştırmak amacı ile 50 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 2 saat boyunca vakum altında tutuldu.

Molekül Ağırlığı: 950 g/mol

- Trietilen glikol divinil eter, Rapicure DVE-3:

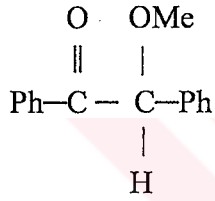


ISP firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 202,25 g/mol

Radikalik Fotobaşlatıcı:

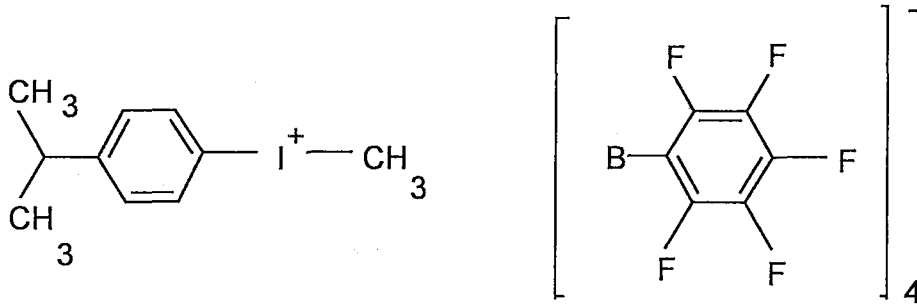
- Benzoin Metil Eter (BME):



Fluka firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Katyonik Fotobaşlatıcı:

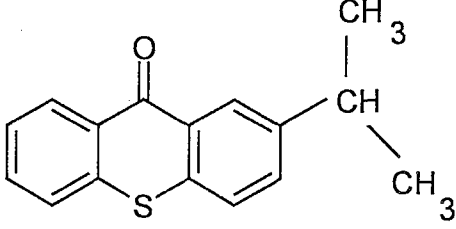
- Tetrakis (pentaflorofenil) borat 4-metil fenil [4-(1-metiletil) fenil] iyodonyum- Rhodorsil 2074



Rhodia firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Fotouyarıcı:

- izopropil tioksanton (2- ve 4- izomerlerinin karışımı (ITX):



Aldrich firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

2 (2-etoksi etoksi etil akrilat) (SR-256)

Cray Valley firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

- Kullanılan Çözücüler:

Deneysel çalışmalar sırasında çeşitli amaçlarla; metanol, aseton, metil etil keton (MEK) gibi çözücüler kullanılmıştır.

III.2. KULLANILAN ALETLER:

FT-IR Spektrofotometre:

Schimidzu 8300 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı

UV Lambası:

Sentezlenen akrilat ve vinil eter bazlı reçinelerin, reaktif seyrelticiler, radikalik ve katyonik fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcı ile değişik formülasyonlarda hazırlanan IPN karışımlarının polimerleşmesini sağlamak için, kuvars cam, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten, Orsam firmasına ait Ultrawit 300 markalı, 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Teflon Kaplanmış Film Hazırlama Kalıbı:

Serbest filmleri hazırlamak amacıyla kullanıldı. 155 x 100 x 9,5 mm boyutlarındaki çelik parça önce taşlanarak çok düzgün bir yüzey verildi. Daha sonra freze tezgah ile 107 x 62 x 0,25 mm boyutlarında havuz şeklinde çukur açıldı ve parçanın tamamı teflon ile kaplandı. Kullanılan film dökme kalıbı Şekil III.1' de görülmektedir [125].

Kesici (Tensilsaw) :

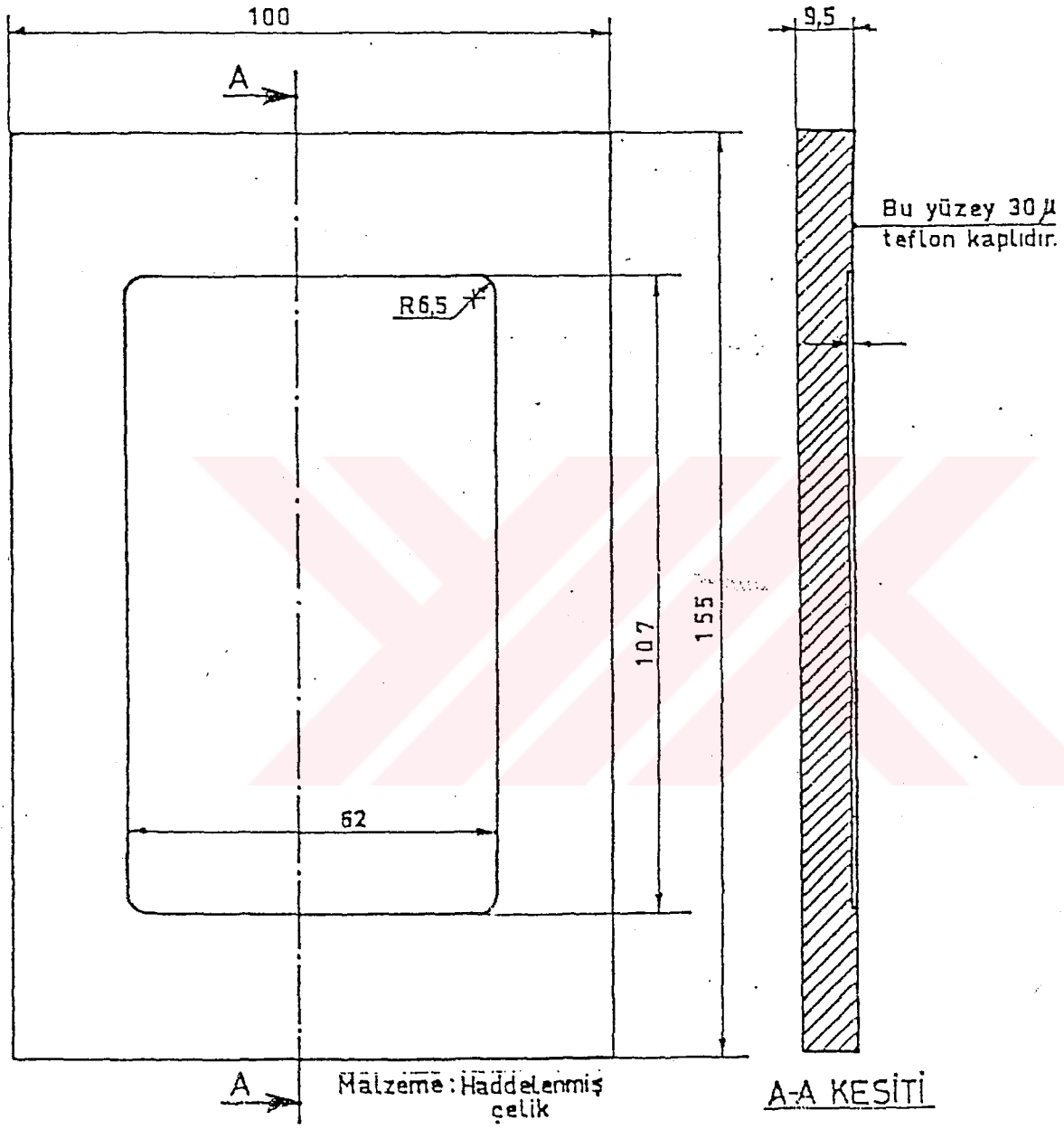
Model 60/62 Tesilcut Engineering yapımı kesici tezgah kullanıldı. Dairesel kesici hızı, 20000 devir/dakika olan motor ile kesildi.

Gerilme- Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

Polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Z010 markalı Universal Tensile tester tensilon cihazı kullanıldı. Çekme hızı 5 mm/dak olarak ayarlandı.

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı:

Polimerlerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla Perkin-Elmer Pyris TGA model Termal Gravimetrik Analiz cihazı kullanıldı.



Şekil III.1. Teflon Film Dökme Kalıbı

III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

III.3.1. Dihidroksi Bileşiklerinin Sentezi:

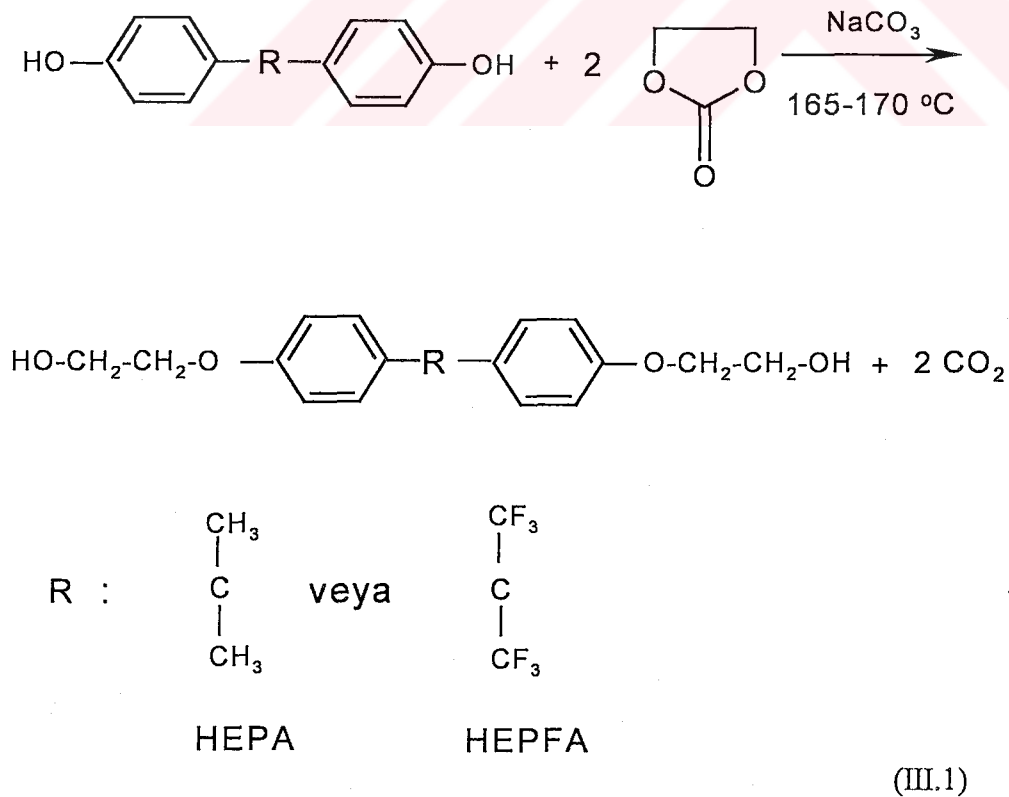
Bu kapsamda,

- 2,2-Bis (4-β- hidroksietoksi)fenil propan (HEPA)
- 2,2-Bis (4-β- hidroksietoksi)fenil 6F propan (HEPFA)

sentezleri yapıldı.

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, termometre ve soğutucu ile donatılmış üç boyunlu 500 ml'lik balona Bisfenoller (BisfenolA, 6FBisA), etilen karbonat ve sodyum karbonat kataliz olarak yüklenmiştir. Karışım 165-170 °C'de azot atmosferi altında 2 saat daha tutulmuştur. Elde edilen ham ürün birkaç kez destile suyla yıkanarak reaksiyona girmemiş etilen karbonatın uzaklaştırılması sağlanmış, sonra metanolde kristallendirilmiştir [18]. Ürünlerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin oranları, ürünlerin görünüşleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Reaksiyon mekanizması aşağıda denklem III.1'de görülmektedir.



Tablo III.1. HEPA VE HEPFA Sentezleme Reçeteleri

Dihidroksi Bileşiği	Bisfenol g (mol)	Etilen Karbonat g (mol)	Sodyum karbonat g	Görünüş
HEPA	BisA 45,6 (0,2)	35,2 (0,4)	0,2	beyaz iğne kristal
HEPFA	6FBisA 15,01 (0,044)	7,85 (0,089)	0,05	Kahverengi viskoz sıvı

III.3.2. HEPA ve HEPFA Bazlı Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin (Reçine) Sentezi:

HEPA ve HEPFA bazlı akrillenmiş poliüretan oligomerlerin sentezinde Şekil III.2’de görülen sistem kullanıldı. Azot girişi, termometre, basınç dengeli damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış, üç boyunlu cam balon kullanıldı. Sistemin bütün parçaları, 120 °C’de beş saat süreyle kurutuldu, hızlı bir şekilde bağlantıları yapılırken, azot gazı altında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Balon, içinde bulunabilecek olası nemi uzaklaştırmak amacıyla, saç kurutma makinesi yardımıyla azot gazı altında dışarıdan kurutuldu.

Hazır duruma gelen sisteme öncelikle, 2,4 Toluendiizosiyanat (TDI) ve toplam reçine karışımının ağırlıkça % 45 olacak şekilde N-vinil-2-pirolidon (NVP) yüklendi. Bu karışımın üzerine 2-hidroksi etilmetakrilat (HEMA) damlatma hunisi ile 5-6 sn’de bir damla olacak 1,5saat süreyle ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferi altında, 20 °C’nin altında, mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sürdürüldü. Reaksiyona giren TDI’ın izosiyanat gruplarının tam olarak örtülebilmesi için HEMA’dan binde bir oranında fazla kullanıldı. HEMA ilavesi bittikten sonra reaksiyon 4 saat süreyle azot atmosferi altında karıştırıldı. Yapılan bütün işlemler sırasında, çevreden gelen ışınların reaksiyon kabında arzu edilmeyen bir polimerizasyona neden olmamaları için, önlem olarak balon alüminyum folyo ile sarılarak ışıktan korunmuştur.

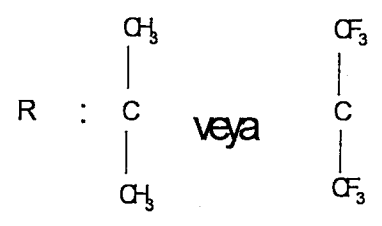
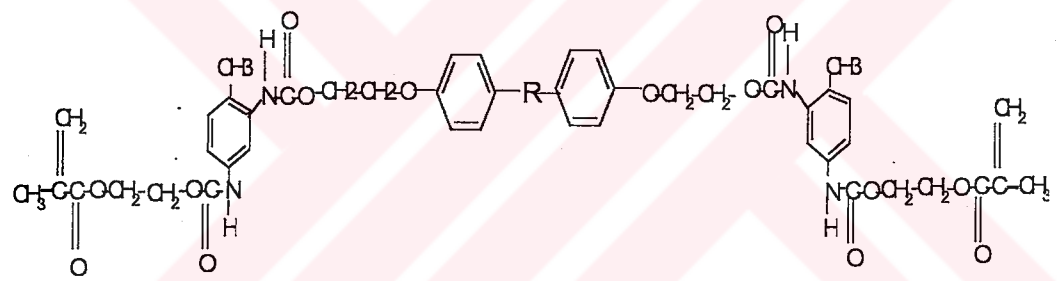
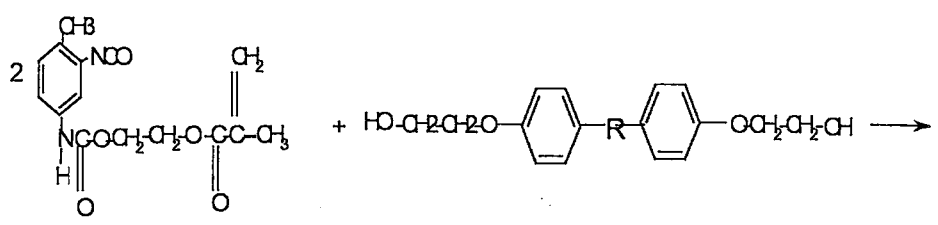
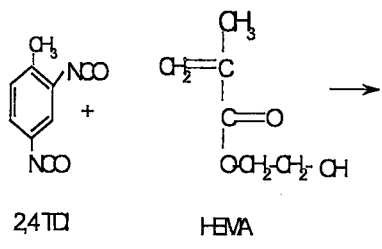
Sentezin ikinci aşamasında, poliöl (HEPA ve HEPFA) oda sıcaklığında, azot atmosferi altında spatül yardımı ile çok yavaş bir şekilde reaksiyon kabına ilave edildi. Bu sırada mekanik karıştırıcının karıştırma hızı biraz artırıldı. Poliöl ilavesi bittikten sonra reaksiyon 2 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon kabına katalizör olarak 1-2 damla Di bütil tin dilaurat ilave edildi. 12 saat süreyle reaksiyon azot atmosferi altında karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen reçine 100 ml'lik cam kavanoza alındı, ışık görmeyecek şekilde alüminyum folyo ile sarılarak buzdolabında saklandı.

Ürünlerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin oranları Tablo 3.2'de verilmiştir.

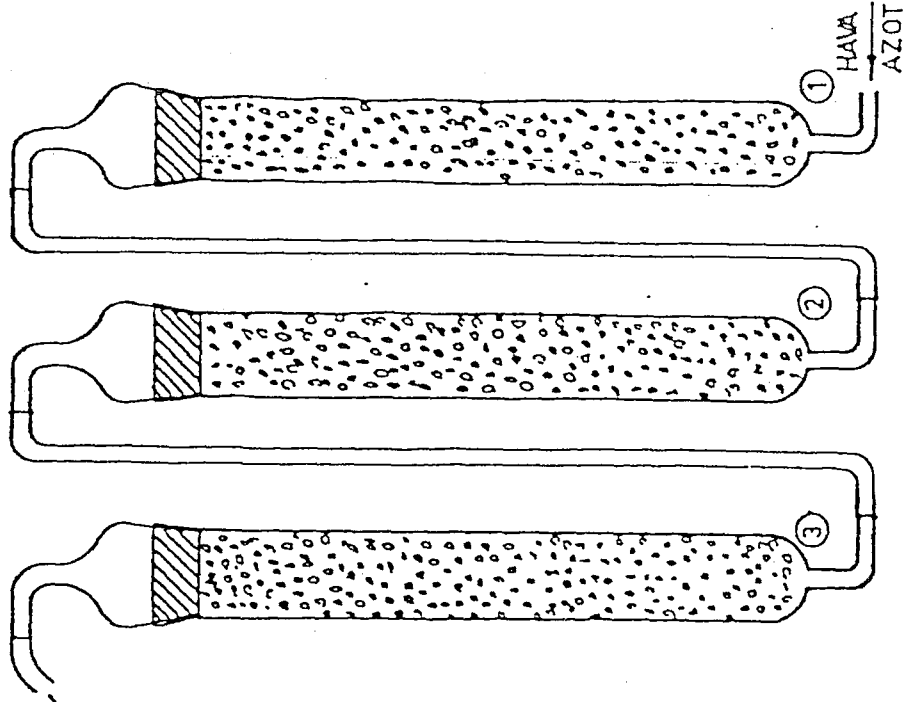
Reaksiyon mekanizması aşağıda denklem III.2'de görülmektedir.

Tablo III.2. HEPA VE HEPFA Bazlı Akrillenmiş Poliüretan Oligomerlerin Sentezlenme Reçeteleri

Akrillenmiş Poliüretan Oligomer	TDI g (mol)	HEMA g (mol)	NVP g	Poliöl g (mol)
HEPA Bazlı	15,94 (0,0916)	12,087 (0,0929)	34,94	HEPA 14,69 (0,0464)
HEPFA Bazlı	9,43 (0,0541)	7,15 (0,0550)	23,10	HEPFA 11,66 (0,0275)

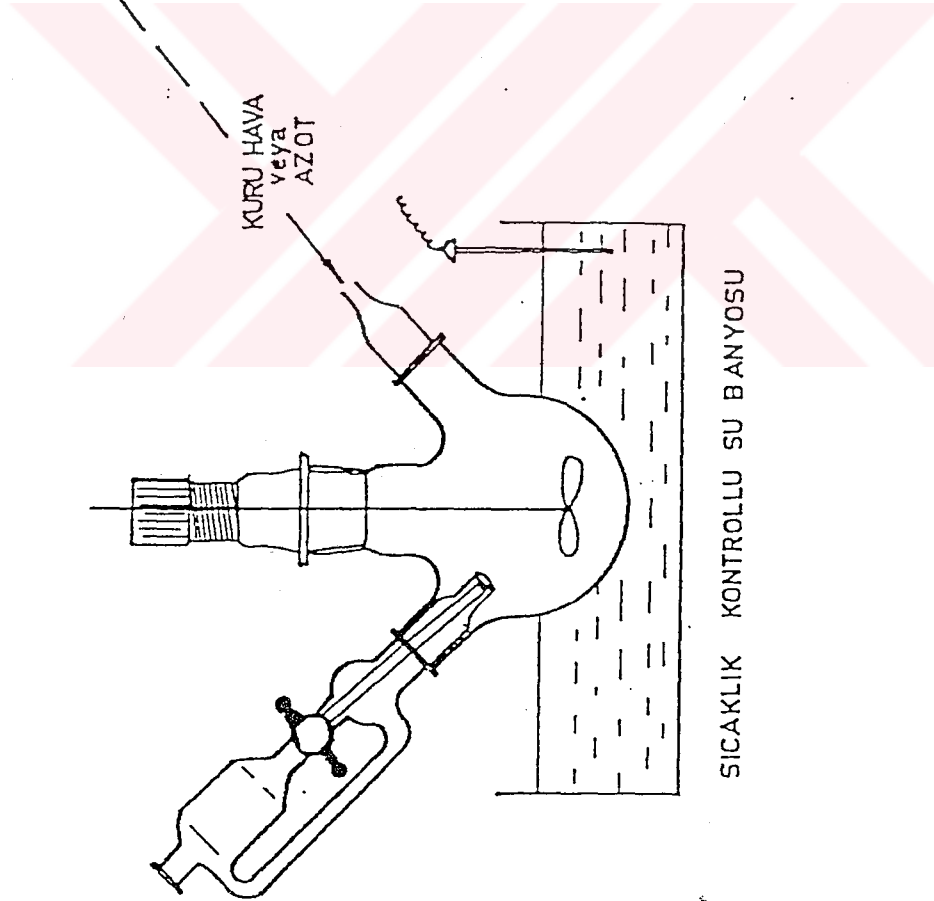


(III.2)



GAZ KURUTMA KOLONLARI

- ① SİLİKAJEL
- ② FOSFOR PENTAOKSİT
- ③ MOLEKÜLER KURUTUCU



Şekil III.2. Oligomerlerin Sentezinde Kullanılan Düzenek

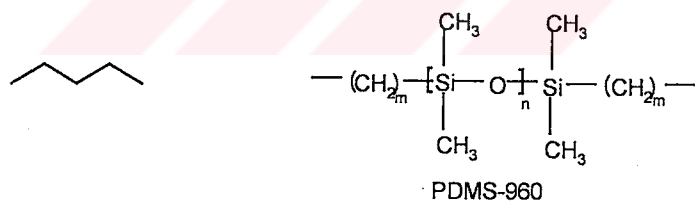
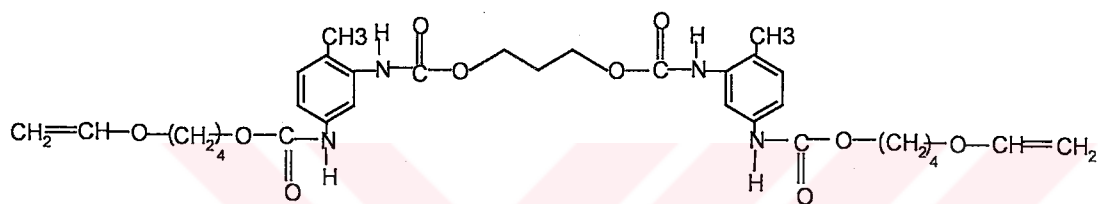
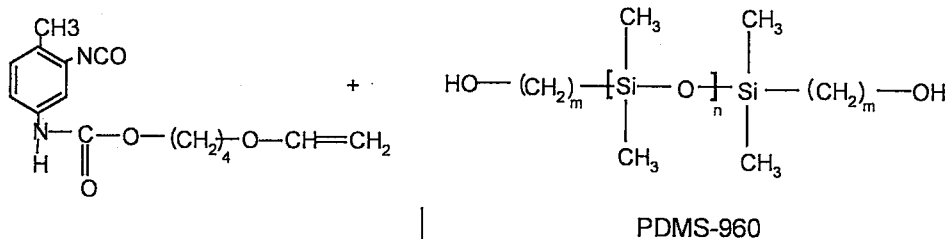
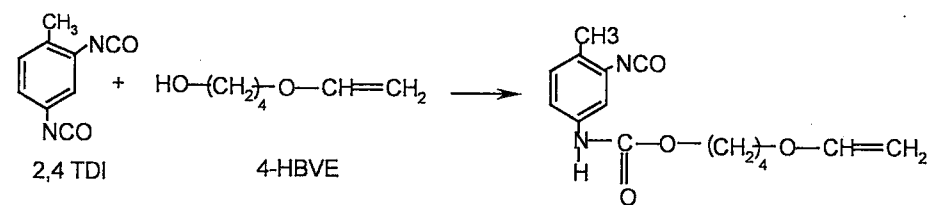
III.3.3. Vinileter Fonksiyonlu Poliüretan Oligomerlerin Sentezi:

Vinileter fonksiyonlu poliüretan oligomerlerin sentezinde Şekil III.2'de görülen sistem kullanıldı. Azot girişi, termometre, basınç dengeli damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış, üç boyunlu cam balon kullanıldı. Sistemin bütün parçaları, 120 °C'de beş saat süreyle kurutuldu, hızlı bir şekilde bağlantıları yapılırken, azot gazı altında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Balon, içinde bulunabilecek olası nemi uzaklaştırmak amacıyla, saç kurutma makinesi yardımıyla azot gazı altında dışarıdan kurutuldu.

Hazır duruma gelen sisteme öncelikle, 0,1 mol (17,4 g) 2,4 Toluendiizosiyanat (TDI) yüklendi. 0,1005 mol (11,685 g) 4-HBVE yaklaşık 1,5 saat süreyle damlatma hunisi yardımı ile 5-6 saniyede bir damla olacak şekilde TDI üzerine ilave edildi. Reaksiyon kuru azot atmosferi altında, buz banyosunun içinde, mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak sürdürüldü. Reaksiyona giren TDI'nın izosiyanat gruplarının tam olarak örtülebilmesi için 4-HBVE 'den binde bir oranında fazla kullanıldı. Sıcaklık kontrollü olarak düşük tutuldu ve bu şekilde alofonat oluşumu önlendi. 4-HBVE ilavesi bittikten sonra 3,5 saat süreyle karıştırılmaya devam edildi.

Sentezin ikinci aşamasında, 3 saat süreyle vakumda kurutulan 0,05 mol (47,5 g) hidroksil sonlu TEGOMER® PDMS damlatma hunisi ile yavaş yavaş 3 saat boyunca reaksiyon kabına ilave edildi ve reaksiyon karışımı 2 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma sırasında viskozitenin artmasıyla birlikte karışımın beyazlaştığı ve köpüklendiği gözlemlendi. 2 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı, elde edilen reçine 1 saat daha azot ortamında bekletildi. Bu süre sonunda elde edilen reçine 100 ml'lik cam kavanoza alındı, ışık görmeyecek şekilde alüminyum folyo ile sarılarak buzdolabında saklandı.

Reaksiyon mekanizması aşağıda denklem III.3'de görülmektedir.



(III.3)

III.3.4. FT-IR Spektroskopisi

Yukarda sentez yöntemi anlatılan HEPA ve HEPFA bazlı akrillenmiş poliüretanlar ile vinileter sonlu, polisiloksan modifiye poliüretan oligomerlerin sentez reaksiyonlarının tamamlanması, FT-IR spektroskopisinde izosiyanat ($N=C=O$) gruplarının 2270 cm^{-1} de verdiği gerilme titreşim bandının kaybolması ile izlenmiştir [76].

III.3.5. UV-Işınları İle Sertleşebilen IPN karışımlarının Hazırlanması

Akrilat ve vinil eter fonksiyonlu üretanların tam IPN'leri aynı anda (simultaneous) IPN sentez yöntemi ile hazırlandı.

Birinci adımda sentez yöntemi III.3.2. verilen, HEPA ve HEPFA bazlı akrillenmiş poliüretan oligomerler uygun reaktif seyrelticilerle (NVP, SR-256) çözüldü. Bu karışıma ağırlıkça %3 oranında radikalik fotobaşlatıcı olarak benzoin metil eter (BME) ilave edilerek karışım içerisinde tamamen çözünmesi sağlandı.

İkinci adımda ise siloksan bazlı vinil eter fonksiyonlu üretan oligomer uygun reaktif seyreltici (DVE-3) ile çözüldü, bu karışıma katyonik fotobaşlatıcı olarak Rhodorsil 2074, fotouyarıcı olarak da izopropil tioksanton (ITX) ilave edildi ve tamamıyla karıştırıldı.

50 ml'lik iki ayrı beherlerde hazırlanan bu formülasyonlar bir cam balona yüklendi. Homojen olarak karışmalarını sağlamak için üç dakika karıştırıldı. Yapılan 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 kabarcıklarının hatalı film hazırlanmasına neden olmaktadır, bunları gidermek amacı ile balona, oda sıcaklığında 10 dakika, 10^{-2} mmHg vakum uygulanmıştır.

Yukarıda hazırlanışı anlatılan karışımdan Tablo IV.1 ve Tablo IV.2'de verilen oranlarda formülasyonlar hazırlanmıştır.

III.3.6. Serbest Filmlerin Hazırlanması

Bölüm III.3.5’de hazırlanışı anlatılan karışımlardan yaklaşık 2,5-3 g alınarak Şekil III.1’de gösterilen ve önceden 35⁰ C’ye kadar ısıtılmış Teflon kaplı kalıp üzerine döküldü. Oksijenin engelleyici etkisini önlemek ve elde edilecek filmin cama yapışmasını engellemek amacıyla 0,1 mm kalınlığındaki saydam teflon film, kalıbı örtecek şekilde kalıp üstüne yayıldı. En üste 100x155x2 mm boyutlarında quartz cam plaka, örneğin kalıp içinde homojen yayılması sağlamak ve film üzerinde istenilen kalınlıkta düz bir yüzey elde etmek amacıyla yerleştirildi. Kalıbın tamamı alüminyum folyo ile sarılarak çevreden gelen ışığın etkisinden korunmuştur. Hazırlanan örnek UV lamba altına yerleştirildi ve UV-lamba 3 dakika çalıştırılarak dengeye gelmesi sağlandı. Bu süre sonunda alüminyum folyo çıkarılarak, lambadan 15 cm uzaklıkta, 4 dakika süre ile UV-ışınlarına maruz bırakılarak eş zamanlı (aynı anda) IPN yöntemi ile polimerize edilerek tam IPN’ler hazırlandı.

III.3.7. Serbest Filmleri Karakterizasyonu

III.3.7.1. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi ile Jel Tayini:

UV-ışınlanması ile polimerizasyondaki dönüşüm oranı, Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile jel miktarı tayini yardımıyla bulunmaktadır. Elde edilen filmlerden, 1cm² büyüklüğünde parçalar kesilerek hassas terazide tartıldı ve ilk tartım değerleri kaydedildi. Film örneği Soxhlet ekstraksiyonu için kullanılan aparat içindeki kartuşa yerleştirildi. Soxhlet aparatının altındaki 500 ml’lik tek boyunlu balona 250 ml aseton konularak, düzeneğin altına ısıtıcı yerleştirildi. Altı saat süre ile aseton ekstraksiyonu uygulandı. Çözünmeyen kısım 40⁰ C sıcaklıkta iki gün boyunca vakum etüvünde kurutuldu ve bu süre sonunda tartıldı. Tartımlar arasındaki kütle kaybı hesaplanarak elde edilen polimer filmler için % jel fraksiyonu hesaplanmıştır.

III.3.7.2. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değiştirme Testleri:

III.3.6.’ da hazırlanışı anlatılan serbest filmlerden hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, dört değişik noktadan mikrometre ile ölçülerek ortalaması alındı. Tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu, iki çene arasındaki uzaklık hassas şekilde ayarlandı. Çenelerin birbirinden ayrılma hızı, 5 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme testine kopma anına kadar devam edildi. Mekanik testler her örnek için 4 kez

tekrarlandı. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ASTM metoduna göre ve oda sıcaklığında yapıldı. Uzamaya karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % uzama ve nihai kuvvet değerleri bulundu.

III.3.7.3. Metil Etil Keton (MEK) Ovma Direnç Testi:

Çözücü ile ovma direnç testinde film yüzeyi, metil etil keton (MEK) ile emdirilmiş pamuk ile ovuldu. Filmin kopması için gerekli ovma sayısı, MEK ovma direnci olarak verildi [15].

III.3.7.4. Su Absorplama Miktarının Ölçülmesi:

Elde edilen filmlerden, 1cm² büyüklüğünde örnek parçalar kesilerek hassas terazide tartıldı ve ayrı ayrı 30 ml destile su ile doldurulmuş kapalı cam kavanozlarda 25 ± 2 °C'de bir hafta süre ile bekletildi [17]. Bu sürenin sonunda sudan çıkarılan filmler, yüzeyleri kurulandıktan sonra tekrar tartıldı. Kuru filmler ve su absorblamış (şişmiş) filmler arasındaki ağırlık farklarından, aşağıda verilen formüle göre % su absorpsiyon değerleri hesaplandı.

$$\%S.A. = \frac{ms - md}{md} \times 100$$

Burada; ms = Su ile şişmiş ağırlığını,

md = Kuru filmin ağırlığını

göstermektedir.

III.3.7.5. Termal Gravimetrik Analiz

Polimerlerin termal kararlılığını ölçmek amacıyla, hazırlanan serbest filmler hava atmosferinde 10 °C / dakika ısıtma hızı uygulanarak 30 °C'tan başlayarak 760 °C'a kadar ısıtılarak çekilmiştir.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR:

IV.1. HEPA VE HEPFA BAZLI AKRİLENMİŞ POLİÜRETAN OLİGOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU:

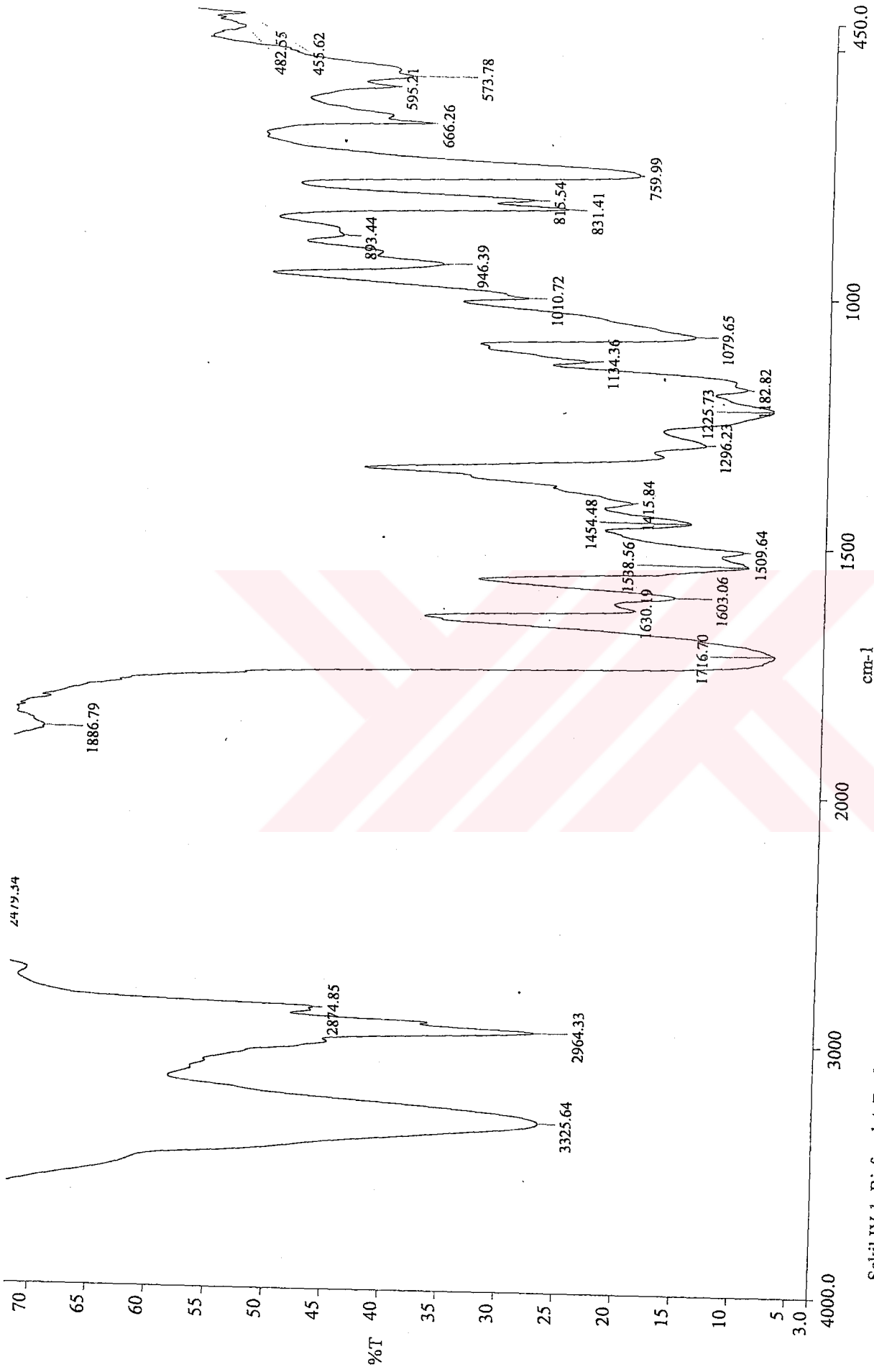
Bölüm III.3.2’de anlatılan yöntemle göre gerçekleştirilen iki aşamalı reaksiyon sonunda, TDI’ın izosiyanat gruplarından birinin HEMA ile, diğer izosiyanat grubunun ise –OH sonlu poliollerle (HEPA ve HEPFA) reaksiyona girdiği ve HEPA ve HEPFA bazlı akrillenmiş poliüretanların sentezlendiği FT-IR spektroskopisi uygulanarak kanıtlanmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü denklem III.2’de görülmektedir.

Şekil IV.1’de gösterilen Bisfenol A bazlı akrillenmiş poliüretan oligomere ait IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik izosiyanat (N=C=O) grubunun 2270 cm^{-1} ’de verdiği asimetrik titreşim bandının tamamen kaybolduğu ve üretanlar için karakteristik olan –NH gerilme titreşim bandının 3325 cm^{-1} ’de oluştuğu görülmektedir. 1716 cm^{-1} ’de C=O gerilme pikinin, 1603 cm^{-1} ’de C=C gerilme pikinin, 2964 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme pikinin oluştuğu görülmektedir. 1509-1538 cm^{-1} ’de oluşan –C-NH grubu bandı izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 1414-1454 cm^{-1} ’de propana ait C-H bandı, 1225 cm^{-1} ’de ise C-O gerilme piki oluştuğu görülmektedir.

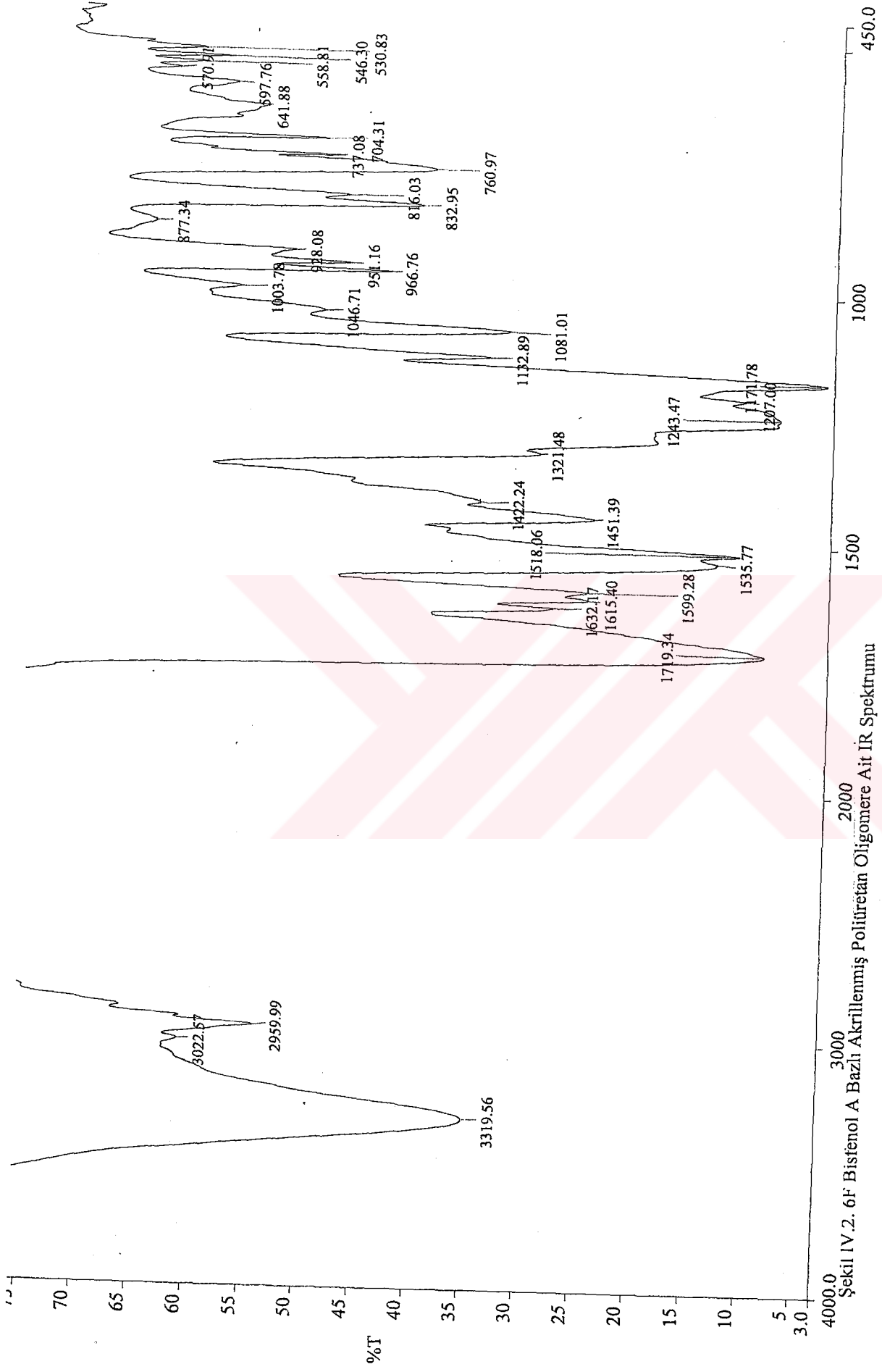
Şekil IV.2’de gösterilen 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş poliüretan oligomere ait IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik izosiyanat (N=C=O) grubunun 2270 cm^{-1} ’de verdiği asimetrik titreşim bandının tamamen kaybolduğu ve üretanlar için karakteristik olan –NH gerilme titreşim bandının 3319 cm^{-1} ’de oluştuğu görülmektedir. 1719 cm^{-1} ’de C=O gerilme pikinin, 1599 cm^{-1} ’de C=C gerilme bandının, 2959 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilme piki ve 3022-2070 cm^{-1} ’de aromatik C-H pikinin oluştuğu görülmektedir. 1518-1535 cm^{-1} ’de oluşan –C-NH grubu bandı

izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 1207 cm^{-1} 'de ve 703 cm^{-1} 'de iki ayrı C-F bandının oluştuğu görülmektedir. Bu veriler her iki oligomerin sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.





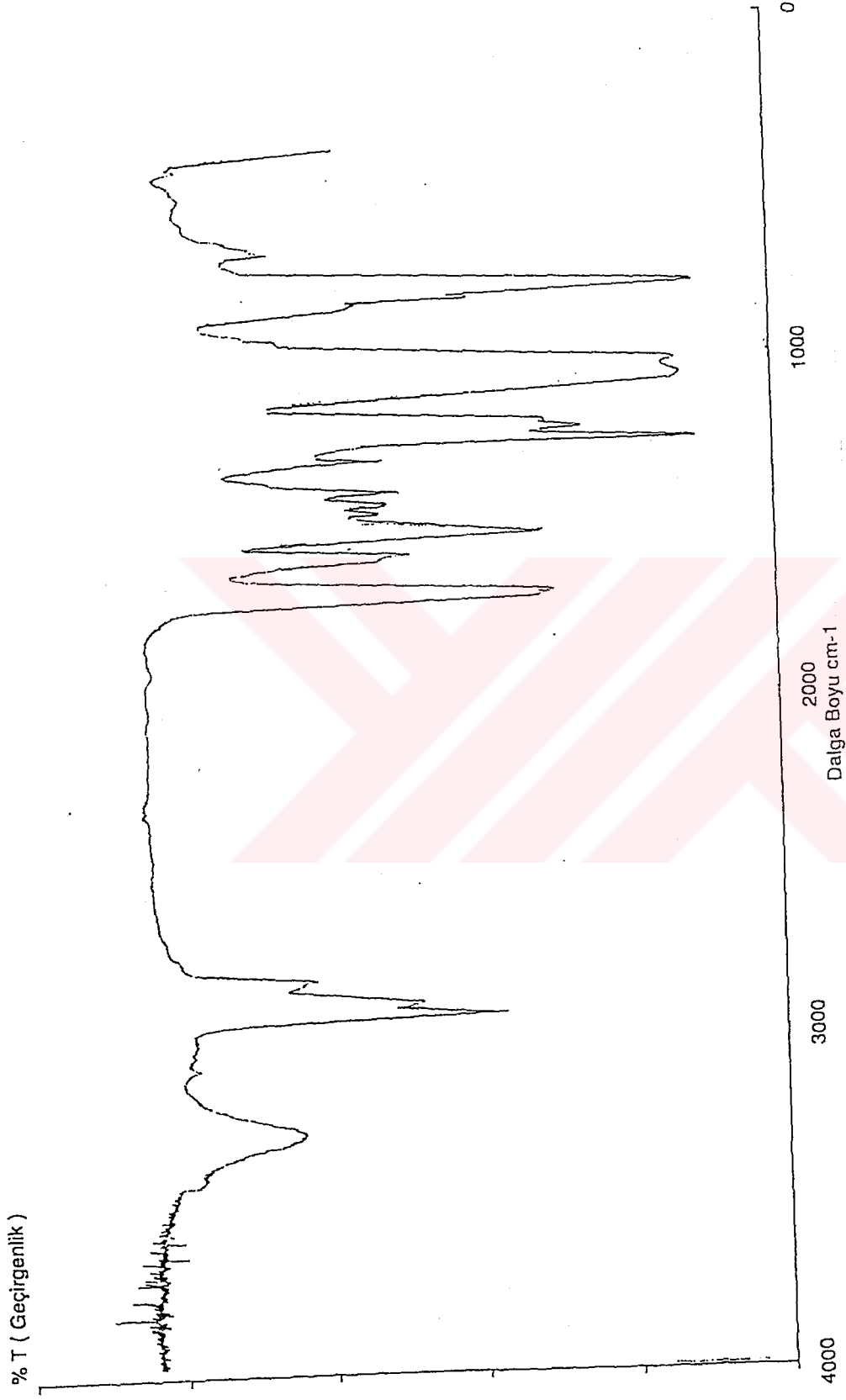
Şekil IV.1. Bisfenol A Bazlı Akriλέlanmış Politetran Oligomere Ait IR Spektrumu



IV.2. VINİL ETER FONKSİYONLU OLİGOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU:

Bölüm III.3.2’de anlatılan yöntemle göre gerçekleştirilen iki aşamalı reaksiyon sonunda, TDI’nın izosiyanat gruplarından birinin HBVE ile, diğer izosiyanat grubunun ise hidroksil (-OH) sonlu PDMS ile reaksiyona girdiği ve vinil eter fonksiyonel gruplu, siloksan içerikli poliüretan sentezlendiği FT-IR spektroskopisi uygulanarak kanıtlanmıştır. Reaksiyonun yürüyüşü denklem III.3’de görülmektedir.

Şekil IV.3’de gösterilen TDI / PDMS / HBVE’e ait IR spektrumu incelendiğinde, karakteristik izosiyanat (N=C=O) grubunun 2270 cm^{-1} ’de verdiği asimetrik titreşim bandının tamamen kaybolduğu ve üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3315 cm^{-1} ’de oluştuğu görülmektedir. 1536 cm^{-1} ’de oluşan -C-NH grubu bandı, izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlamaktadır. 1712 cm^{-1} ’de üretan grubundaki C=O bağına ait gerilme pikinin ve 1616-1601 cm^{-1} ’de vinil eter grubuna ait yeni bir C=C pikinin oluştuğu görülmektedir. 3043 cm^{-1} ’de Toluen halkasına ait aromatik C-H bağı pikleri ve 2900 cm^{-1} ’de HBVE’in butil grubuna ait -C-H gerilme piklerinin oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca 800 cm^{-1} ’de Si-CH₃ deformasyon bandının ve 1100-1050 cm^{-1} ’de ise (Si-O-Si) karakteristik siloksan piklerinin oluştuğu görülmektedir. Bu veriler vinil eter fonksiyonlu oligomerin sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil IV.3. TDI / PDMS / HBVE İçeren Oligomere Ait IR Spektrumu

IV.3. SERBEST FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU

IV.3.1. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi İle Jel tayini

Sonuçları:

Bölüm III.3.7.1’de anlatılan Soxhlet Ekstraksiyon metoduna göre jelleşme oranları hesaplanmıştır. Bİsfenol A ve 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş üretilere ait IPN’lerin ekstraksiyon sonuçları Tablo IV.1 ve Tablo IV.2’de yer almaktadır.

Aşağıda verilen tablolarda görüldüğü gibi akrillenmiş üretilerden elde edilen jel içerikleri % 85-90 arasında bulunurken, vinil eter üretiler (VEU) için sadece % 70’dir. IPN formülasyonlarındaki VEU içeriği arttıkça, % jel fraksiyonunun azaldığı görülmektedir.

Şekil IV.4 asetonla ekstrakte edilen IPN’lerdeki doğrusal parçaların yüzdesinin IPN ürün kompozisyonuna bağıllığını gösterir.



Tablo IV.1. IPN'lerin Bileşimleri, Ekstraksiyon, Su Absorpsiyonu ve MEK ile Ovma Testi Sonuçları

Örnek No.	Ürün Kompozisyonları Akrilic/Vinil eter(wt./wt.) ^{a,b}	Radikalik formülasyonlar (wt.%)				Jel Fraksiyonu %	Su Absorpsiyonu %	MEK ile Ovma Sayıları
		Reçine ^c	NVP	SR-256	BME			
RDF-1	100/0	75		22	3	88	10.5	>750
RDF-2	100/0	75	22		3	90	10.1	>1000
RDF-3	0/100					71	8.4	>100
RDF-4	95/5	75	22		3	87	13.5	>1000
RDF-5	90/10	75	22		3	85	14.3	>1000
RDF-6	85/15	75	22		3	79	20.3	>1000
RDF-7	80/20	75	22		3	65	25.5	>1000
RDF-8	50/50	75	22		3			>1000
RDF-9	95/5	75		22	3	87	12.1	>900
RDF-10	90/10	75		22	3	83	13.3	>900

a) Bisfenol A bazlı akrillenmiş üretan oligomer ve PDMS bazlı vinil eter fonksiyonlu üretan oligomerlerin tam IPN'leri

b) Katyonik olarak sertleşebilen bileşimler, % 75 VEU oligomer, % 21,75 DVE-3, % 3 Rhodorsil 2074, % 0,25 ITX karıştırılarak hazırlandı.

c) Reçine kompozisyonu: % 55 Akrillenmiş üretan ve % 45 NVP

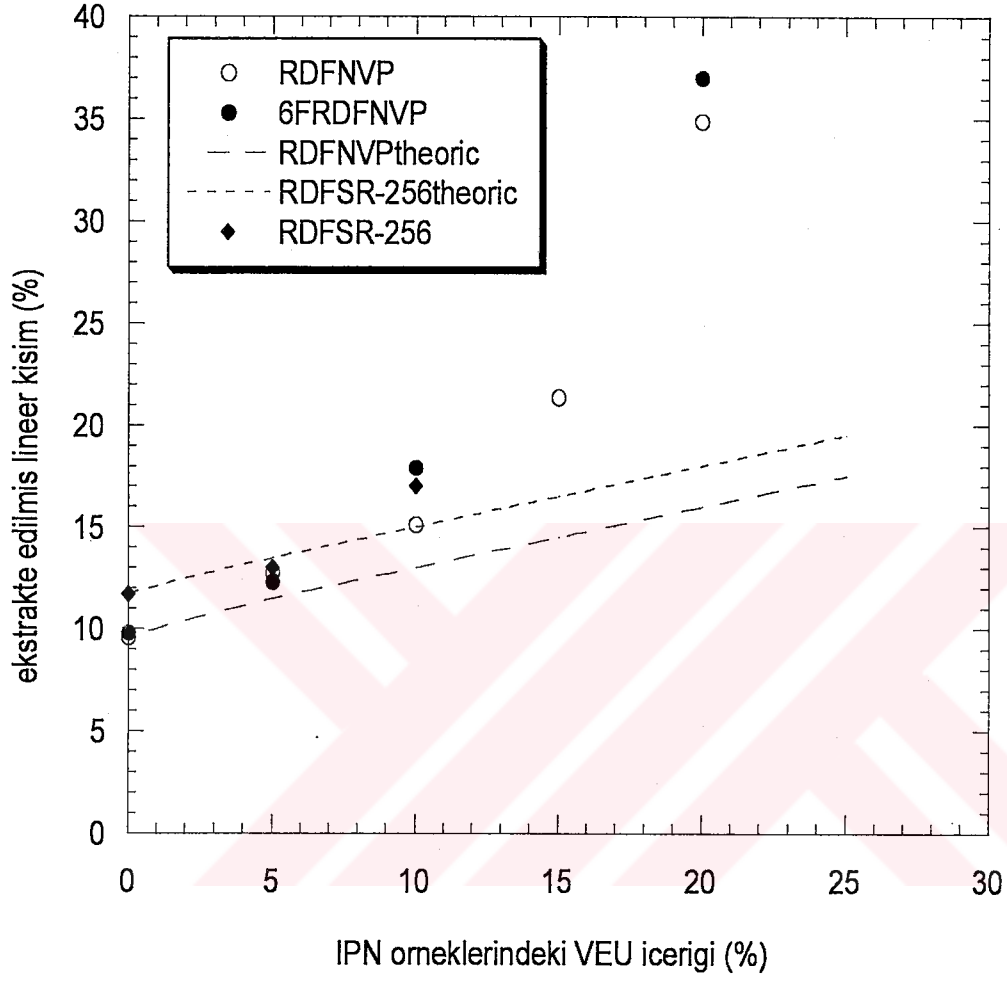
Tablo IV.2. IPN'lerin Bileşimleri, Ekstraksiyon, Su Absorpsiyonu ve MEK ile Ovma Testi Sonuçları

Örnek No.	Ürün Kompozisyonları Akrilat/Vinil eter(w/w) ^{a,b}	Radikalik Formülasyonlar				Jel Fraksiyonu %	Su Absorpsiyonu	MEK ile Ovma Sayıları
		Reçine ^c	NVP	SR-256	BME			
6FRDF-1	100/0	87	10		3	90	9.4	>1000
6FRDF-2	100/0	75		22	3	86	11.9	>1000
6FRDF-3	95/5	87	10		3	87	14.7	>1000
6FRDF-4	90/10	87	10		3	82	15.1	>1000
6FRDF-5	80/20	87	10		3	63	15.9	>1000
6FRDF-6	90/10	75		22	3	79	15.9	>1000
6FRDF-7	80/20	75		22	3			

a) 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş üretan oligomer ve PDMS bazlı vinil eter fonksiyonlu üretan oligomerlerin tam IPN'leri

b) Katyonik olarak sertleşebilen bileşimler, % 75 VEU oligomer, % 21,75 DVE-3, % 3 Rhodorsil 2074, % 0,25 ITX karıştırılarak hazırlandı.

c) Reçine kompozisyonu: % 55 Akrillenmiş üretan ve % 45 NVP



Şekil IV.4. Asetonla Ekstrakte Edilen IPN'lerdeki Doğrusal Parçaların Yüzdesinin IPN Ürün Kompozisyonuna Bağlılığı

IV.3.2. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değişirme Testleri:

Hazırlanan polimerik filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme-kopma ölçümleri ile belirlenmiştir. Tensilonda elde edilen grafiklerden, kopma dayanımı ve yüzde uzama değerleri Bölüm II.5.3.1’de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanmıştır. Bisfenol A ve 6F Bisfenol A bazlı, akrillenmiş-üretan / VEU IPN’lerinin germe-gerilme değerleri sırasıyla Tablo IV.3 ve Tablo IV.4’de verilmiştir.

Tablo IV.3. Bis A Bazlı Akrillenmiş-Üretan / VEU IPN’lerinin Germe-Şekil Değişirme Özellikleri.

Örnek No.	Ürün Kompozisyonu Akrilat/Vinil eter (w/w) ^(a,b)	Nihayi Kuvvet (σ) Mpa	Nihayi Uzama (ϵ) %
RDF-2	100/0	Kırıldı	Kırıldı
RDF-5	90/10	12.0	3.6
RDF-6	85/15	17.0	3.8
RDF-7	80/20	9.2	2.5
RDF-8	50/50	0.6	2.0
RDF-3	0/100	0.4	39
RDF-1*	100/0	45	4.2
RDF-9*	95/5	39	5.6
RDF-10*	90/10	35	6.1
RDF-3	0/100	0.4	39

*Serbest radikal polimerizasyonu için ek reaktif seyreltici olarak SR 256 kullanıldı.

Tablo IV.4. 6F Bis A Bazlı Akrillenmiş-Üretan / VEU IPN'lerinin Germe-Şekil Değişirme

Özellikleri.

Örnek No.	Ürün Kompozisyonu Akrilat/Vinil eter (w/w) ^(a,b)	Nihayi Kuvvet (σ) Mpa	Nihayi Uzama (ϵ) %
6F RDF-2*	100/0	11.7	0.7
6F RDF-6*	90/10	8.7	1.9
6F RDF-7*	80/20	2.8	1.1
RDF-3	0/100	0.4	39
6F RDF-1	100/0	10.1	0.7
6F RDF-4	90/10	8.9	0.8

*Serbest radikal polimerizasyonu için ek reaktif seyreltici olarak SR 256 kullanıldı..

IV.3.3. Metil Etil Keton (MEK) ile Ovma Direnç Testi Sonuçları:

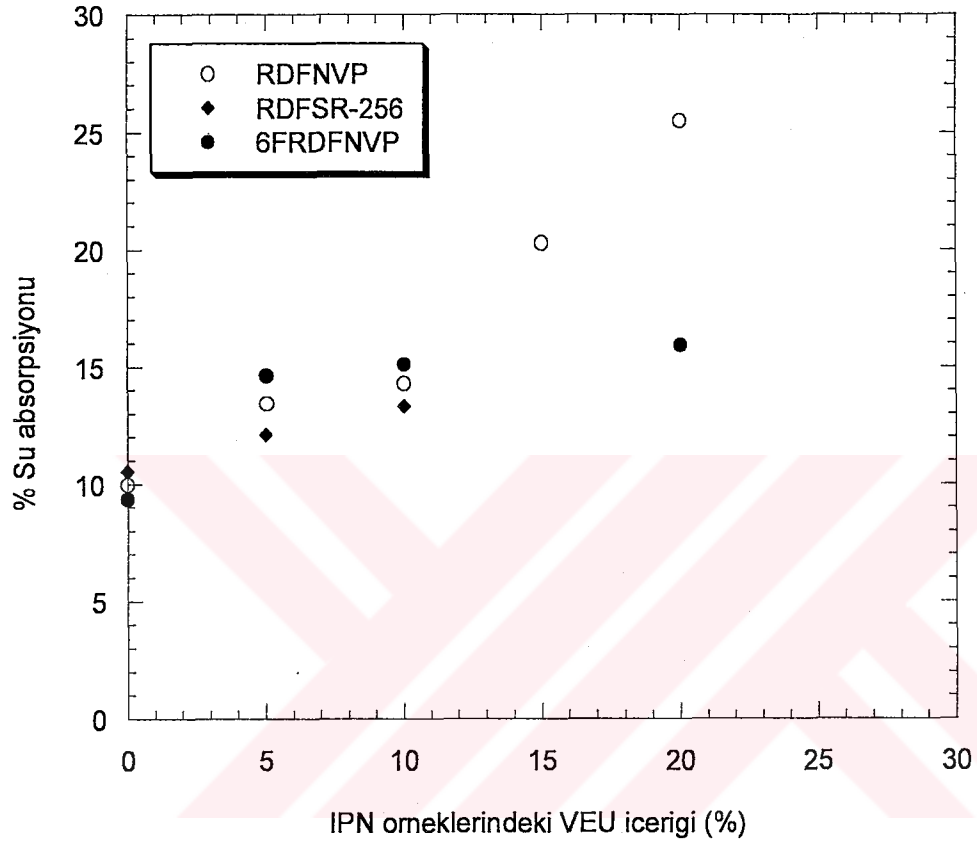
UV-ışınlarıyla sertleşebilen Bisfenol A ve 6F Bisfenol A bazlı, akrillenmiş-üretan / VEU IPN'lerinin serbest filmleri MEK emdirilmiş pamuk ile tek yönde ovularak, filmlerin kopması ya da deformasyonu için ovalama sayıları Tablo IV.1 ve Tablo IV.2'de belirtildiği gibi bulunmuştur.

Bütün IPN'lerin polimerik filmleri, MEK ile 750 tek yönlü ovma işleminden etkilenmemiştir. Ancak, katyonik olarak polimerleşen filmler 100 tek yönlü ovma sonucu parçalanmıştır.

IV.3.4. Su Absorbsiyon Testi Sonuçları:

UV-ışınlarıyla sertleşebilen Bisfenol A ve 6F Bisfenol A bazlı, akrillenmiş-üretan / VEU IPN'lerin serbest filmlerinin su absorplama miktarları Bölüm III.3.7.4'de anlatılan yöntemle hesaplanmış ve sonuçlar Tablo IV.1 ve Tablo IV.2'de belirtildiği gibi bulunmuştur.

Şekil IV.5 ise hazırlanan filmlerin, su absorpsiyon yüzdesinin IPN ürün kompozisyonuna bağlılığını gösterir.



Şekil IV.5. Hazırlanan Filmlerin, Su Absorpsiyon Yüzdesinin IPN Ürün Kompozisyonuna Bağlılığı.

IV.3.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları:

Radikalik ve katyonik reçine örneklerinin ve bunlara ait IPN'lerin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) sonuçları Tablo IV.5'de verilmiştir.

Tablo IV.5. UV ile Sertleştirilmiş Filmlerin TGA Sonuçları.

Örnek No.	Ürün Kompozisyonu Akrilat/Vinil eter (w/w) ^(a,b)	5 % Ağırlık Kaybı Sıcaklığı. (°C)	50 % Ağırlık Kaybı Sıcaklığı. (°C)	Max. Ağırlık Kaybı Sıcaklığı. (°C)	Arta Kalan Madde %
RDF 3	0/100	228	356	394	2.89
6F RDF-6	90/10	222	404	427	0.54
6F RDF -2	100/0	195	383	422	2.04

Şekil IV.6, Şekil IV.7 ve Şekil IV.8'de sırasıyla, 6F RDF-2, 6F RDF-6, RDF-3 filmlerinin termogramlarını görülmektedir.

BÖLÜM V

TARTIŞMA

Bu çalışmada, radikalik ve katyonik mekanizma ile polimerleşebilen, akrilat ve vinil eter fonksiyonlu üretan oligomerlerin eş zamanlı (aynı anda) tam IPN'leri (simultaneous full IPN) her iki oligomerin, fotobaşlatıcılarının ve reaktif çözücülerinin bulunduğu ortamda UV-ışınları yardımı ile sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin yüzey kaplama malzemesi olarak performanslarının tayin edilebilmesi amacıyla, mekanik ve termal özellikleri ile su absorplama (şişme) kapasiteleri incelendi. Bu amaçla toplam 21 örnek hazırlandı ve hazırlanan bu IPN örneklerin karakterizasyonu, termal gravimetrik analiz (TGA), şişme ölçümleri (su absorplama), metil etil keton (MEK) ile ovma testleri ve germe-gerilme ölçümleri ile yapılmıştır.

Bu amaçla ilk önce IPN sentezinde kullanılacak, radikalik mekanizma ile sertleşebilen HEPA veya HEPFA bazlı akrillenmiş üretan oligomer ve katyonik mekanizma ile sertleşebilen siloksan bazlı vinil eter fonksiyonlu üretan oligomer sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Akrilat fonksiyonlu oligomer sentezi iki aşamalı reaksiyon ile gerçekleştirildi. Birinci aşamada, 2,4 tolüen diizosiyanat (TDI) ile 2-hidroksi etilmetaakrilat (HEMA) reaksiyona girerek, TDI'in izosiyanat ($-N=C=O$) gruplarından birinin örtülmesi sağlandı. İkinci aşamada ise bu ara ürün molekülündeki TDI'in reaksiyona girmemiş diğer $-NCO$ grubunun, 2,2-Bis (4- β -hidroksietoksi) fenil propan (HEPA) veya 2,2-Bis (4- β -hidroksietoksi) fenil 6F propan (HEPFA) ile reaksiyonu sonucu söz konusu oligomerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Her iki oligomer (HEPA ve HEPFA bazlı) sentezinde reaksiyonun tamamlandığını, $-N=C=O$ gruplarının FTIR spektrofotometresinde 2270 cm^{-1} de verdikleri karakteristik bandın (peak) tamamen kaybolması ile anlayabiliriz. Ayrıca üretanlar için karakteristik olan $-NH$ gerilme titreşim bandının, HEPA bazlı oligomer için 3325 cm^{-1} 'de ve HEPFA bazlı oligomer için ise 3319 cm^{-1} 'de oluştuğunun görülmesi, izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlanmaktadır.

Vinil eter fonksiyonlu üretan oligomer sentezi de iki aşamalı reaksiyonla gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, 2,4 toluen diizosiyanat (TDI) ile 4-hidroksibutilvinileter (4-HBVE) reaksiyona girerek, TDI'nin izosiyanat ($-N=C=O$) gruplarından birinin doymamış vinil eter gruplarıyla örtülmesi sağlandı. Yüksek sıcaklık, izosiyanat gruplarının kendi aralarında reaksiyon vererek allofanat oluşturmalarına neden olacağından reaksiyon sıcaklığının oda koşullarının üzerine çıkmamasına özen gösterildi. HBVE'in yüksek hızda damlatılması, $-OH$ ve $-NCO$ gruplarının daha hızlı reaksiyon vermelerine, bu nedenle de reaksiyon sıcaklığının artmasına yol açmaktadır. Sıcaklıktaki kontrol edilemeyen artış allofanat oluşumuna neden olup viskoziteyi artıracaktır. Bu olayı önlemek amacı ile HBVE'in damlatma hızının düşük olmasına dikkat edildi. İkinci aşamada ise bu ara ürün molekülündeki TDI'nin reaksiyona girmemiş, serbest ve aktif durumda olan diğer $-NCO$ grubunun, daha önce vakumda kurutulmuş polidimetil siloksanın her iki ucunda bulunan $-OH$ grupları ile reaksiyonu sonucu söz konusu oligomerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile, ilk aşamada vinil eter fonksiyonel grupları içeren üretan bileşiğinin yapısına kaplama filminin özelliklerini modifiye edebilecek siloksan gruplarının girmesi sağlandı. Polimetilsiloksan, yüksek molekül ağırlığı ile oligomer iskeletinin önemli kısmını oluşturur. Siloksan grupları $-O-Si-O-$ bağlarının esnek (flexible) yapısı nedeniyle, elde edilen filmlerin elastomerik özelliklerini ve ayrıca yanmaya karşı dayanıklılığını da artırmaktadır. Oligomer sentezinde reaksiyonun tamamlandığını, $-N=C=O$ gruplarının FTIR spektrofotometresinde 2270 cm^{-1} de verdikleri karakteristik bandın (peak) tamamen kaybolması ile anlayabiliriz. Ayrıca üretanlar için karakteristik olan $-NH$ gerilme titreşim bandının, 1536 cm^{-1} 'de oluştuğunun görülmesi, izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığını ve üretanların oluştuğunu kanıtlanmaktadır.

Sentezlenen akrillenmiş üretan oligomerler ve siloksan bazlı vinil eter fonksiyonlu üretan oligomerler ile her iki oligomerin fotobaşlatıcıları (radikalik ve kationik) ve reaktif seyrelticileri çeşitli kompozisyonlarda karıştırılarak değişik formülasyonlar elde edildi. Elde edilen bu formülasyonlar UV-ışınlanmasına maruz bırakılarak aynı anda IPN yöntemi ile serbest polimerik filmler elde edildi. Tam IPN formundaki bu serbest polimerik filmlerin karakterizasyonları çeşitli yöntemlerle yapıldı.

Bisfenol A ve 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş üretan içeren IPN'ler için, ürün kompozisyonları, Soxhlet ekstraksiyon sonuçları, su absorpsiyon ve MEK ile ovma testi sonuçları, sırasıyla Tablo IV.1 ve Tablo IV.2'de verilmiştir.

IPN'lerden çözünebilir doğrusal parçaları uzaklaştırmak amacı ile her bir örnek Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile asetonda ekstrakte edildi ve çözünmeyen kısım jel içeriği olarak alındı. Akrillenmiş üretan oligomerlerden elde edilen jel içerikleri %85-90 arasında bulunurken, vinil eter üretan (VEU) oligomer için bu değer sadece %70 olarak bulundu. Akrillenmiş üretan oligomerler için polimerizasyon dönüşümü, havasız ortamda (laminat) VEU oligomerlerden daha yüksek ve oldukça etkindir. VEU oligomerin katyonik polimerizasyonunda düşük polimerizasyon dönüşümü, çoğalma reaksiyonuna çok bağlıdır. Çoğalma reaksiyonu reaksiyon ortamının viskozitesi arttıkça yavaşlar ve moleküler hareketliliği kısıtlar. Sonlanma adımı, polimerik karbokasyon ile oldukça reaktif nükleofillerin reaksiyonunu kapsadığından viskoziteden daha az etkilenir. UV ile sertleşebilen akrillenmiş üretan oligomerler için durum oldukça farklıdır. Burada, iki polimer radikalın karşılaşmasını gerektiren sonlanma basamağı, viskozitenin artışından, çoğalma basamağına göre çok daha fazla etkilenir, bu yüzden polimerizasyon daha hızlı ilerleyecektir.

Şekil IV.4 asetonda ekstrakte edilen IPN'lerdeki doğrusal kısımların yüzdesinin IPN ürün kompozisyonuna bağlılığını gösterir. Üç değişik IPN çeşidi için yapılan ekstraksiyon deneyleri, ekstrakte edilen doğrusal kısmın IPN'deki VEU içeriği arttıkça arttığını göstermiştir. IPN'lerin teorik ekstraksiyon değerleri de, Akrillenmiş Üretan ve VEU oligomerlerinden hazırlanmış polimerik filmlerin değerleri kullanılarak ayrıca hesaplanmış ve kesikli çizgilerle işaretlenmiştir. Ekstrakte edilen malzemenin toplam miktarı, teoride IPN'ler için beklenenden daha yüksektir. Yüksek ekstraksiyon değerleri, hibrit sistemde her iki üretan oligomer için polimerizasyon dönüşümünün azaldığını gösterir.

Şekil IV.5 ise hazırlanan filmlerin, su absorpsiyon yüzdesinin IPN ürün kompozisyonuna bağlılığını gösterir. Dengedeki su absorpsiyon yüzdesinin, bütün IPN'lerdeki VEU oligomer içeriğinin artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu davranış, IPN'lerin, sadece Akrillenmiş üretan veya VEU oligomerlerden hazırlanan polimerik filmlerden daha düşük çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip olmasıyla açıklanabilir. IPN'lerin düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasının nedeni, reaksiyona girmemiş lineer kısımların daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek IPN kompozisyonlarında (VEU oligomer içeriğinin ağırlıkça % 20'den daha fazla olduğu

IPN'lerde) homojen ve şeffaf filmler elde edilemedi. Opak ve faz ayırmış doğasından dolayı, bu filmlerin karakterizasyon deneyleri çalışılmadı.

Bisfenol A, 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş-üretan ve VEU oligomerlerden hazırlanan polimerik filmlerin ve bunların IPN'lerinin germe-gerilme (stres-strain) deneyleri değerlendirilmiş ve nihayi mukavemet (σ) ve kopma uzaması (ϵ) olarak sırasıyla Tablo IV.3 ve Tablo IV.4'de verilmiştir. Bisfenol A bazlı akrillenmiş üretan oligomerden elde edilen polimerik film (RDF-2) çok sert ve kırılımandır, ayrıca gerilmelere karşı zayıf direnç gösterir. Bisfenol A bazlı akrillenmiş üretan reçinesine VEU oligomerin (ağırlıkça % 10-15) eklenmesiyle mekanik özelliklerinde iyileşme elde edildiği Tablo IV.3'ten görülebilir. Ağırlıkça % 85/15 IPN oranı ile RDF-6 kodlu örnek diğer IPN bileşimleri ile karşılaştırıldığında en yüksek nihayi mukavemet ve kopma uzamasını gösterdi. Bu sonuç, homojen bir karışımın gerçekleştiğini göstermektedir. Poli(dimetil siloksan) içeren VEU internal plastikleştirici olarak davranır ve enerjiyi mekanik testler sırasında film üzerinde eşit olarak yayar[19]. PDMS içeren sertleşmiş filmler (RDF-3) için, nihayi mukavemetin çok düşük olduğu, oysa kırılmadaki uzamanın çok yüksek (%39) bir değer aldığı Tablo IV.3'ten görülebilir. Ağırlıkça % 50/50 oranındaki Akrillenmiş-üretan/VEU IPN örneğinde faz ayırmış opak bir film elde edildi. Bu örneğin mekanik testlerinin sonuçları, hem nihayi mukavemet hem de uzama değerlerinin çok düşük olduğunu gösterdi. Bu sonuç, bu bileşimde IPN'lerin heterojen, karışmayan yapısına bağlanır.

Daha iyi mekanik özellikler elde etmek için, 2(2-etoksi etoksi etil akrilat) (SR-256), akrilat üretan polimerizasyonunda reaktif seyreltici olarak kullanıldı. SR-256, N-vinil piroolidon (NVP) ile karşılaştırıldığında daha esnek bir moleküldür. SR-256 içeren filmlerin daha yüksek nihayi mukavemet ve uzamaya sahip oldukları gözlemlenebilir. SR-256, NVP ile eş fonksiyonludur. Ancak esnek alkil ester gruplarından dolayı, filmlerin işlenebilirliği daha fazladır. Bu seyrelticiyi içeren IPN'lerde, PDMS bazlı VEU içeriklerindeki artışla uzama yüzdelerinde artan bir eğilim gösterdiler. IPN'deki sert bölgelerin yüzdesi, VEU oligomer içeriğinin artmasıyla azalır. Bu yüzden, nihayi mukavemetteki azalma beklenen bir sonuçtur [20].

Tablo IV.4'te, 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş-üretan / VEU IPN'lerinin mekanik özellikleri görülebilir. Bisfenol A ve 6F Bisfenol A bazlı akrillenmiş-üretan oligomer içeren filmler arasında karşılaştırma yapıldığında, 6F Bisfenol A içeren IPN'lerin daha düşük nihayi mukavemetlerinin olduğu görülmüştür. Diğer yandan,

6F Bisfenol A içeren IPN'lerin nihayi uzama yüzdeleri, Bisfenol A içeren IPN'lerden ile çok düşüktür. Bu sonuç, 6F Bisfenol A bazlı Akrillenmiş-üretan oligomerlerin yapısında bulunan Florlardan kaynaklanan dipol-dipol etkileşimleri ile açıklanabilir. Bu yüzden, bu oligomerlerden türeyen IPN'ler sert ve kırılındır.

UV ile sertleşen filmlerin çözücü direnci metil etil keton (MEK) ile ovma testi çalışılarak incelendi. Filmlerin kopması ya da deformasyonu için ovalama sayıları Tablo IV.1 ve Tablo IV.2'de belirtildiği gibi bulunmuştur. MEK testleri ayrıca germe-gerilme deneylerini de desteklemektedir. IPN'ler MEK ile 750 tek yönlü ovma işleminden etkilenmemiştir. Ancak, katyonik olarak polimerleşen filmler 100 tek yönlü ovma sonucu parçalanmıştır.

Radikalik ve katyonik reçine örneklerinden hazırlanan filmlerin ve bunlara ait IPN'lerin (ağırlıkça % 90/10) termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Tablo IV.5'de verilmiştir. Bütün örneklerde TGA eğrilerinin türevlerinde, üç karakteristik ağırlık kaybı pikleri gözlemlendi. 200-350 °C arasında görünen ilk ağırlık kaybı pikinin üretan bağ kırılmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. İkincisi, 350-450 °C arasında, PDMS bazlı polioli ve/veya 6F Bisfenol bazlı aromatik yapının parçalanması yüzünden olabilir. Sonuncu olarak, 450 °C'nin üstünde görünen üçüncü ağırlık piki, çapraz bağların parçalanması ve polimerin termal degradasyonunu gösterir[21]. Tablo IV.5'te görüldüğü gibi, IPN örneği daha yüksek termooksidatif kararlılığa sahiptir. % 50 ve maksimum ağırlık kaybı sıcaklıkları sırasıyla 404 ve 427 °C'dir. Yapının içerisindeki yüksek aromatiklik ve halojen içeriğinin polimerik ürünün termal dayanıklılığını artırdığı bilinmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Sperling L.H.: “*Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*”, New York, Plenum Press, (1981).
- [2] Sperling L.H.; Mishra V.; In Kim S.C.; Sperling L.H. editors.: “*IPNs Around the World Science and Engineering*”, England, John Wiley and Sons Ltd, (chapter 1), (1997).
- [3] Kayaman-Apohan N.; Baysal B.M.: *Macromol.Chem.Phys.* 202, (2001) 1182.
- [4] Kayaman N.; Gürel Hamurcu E.E.; Uyanik N.; Baysal BM.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, (1999) 231.
- [5] Dean K.; Cook W.D.; Zipper M.D.; Burchill P.: *Polymer*, 42 (2001) 1345.
- [6] Dean K.; Cook W.D.; Burchill P.; Zipper M.D.: *Polymer*, 42 (2001) 3589.
- [7] C.Decker, T.Nguyen Thi Viet, D.Decker, E.Weber-Koehl, *Polymer* 42 (2001) 5531.
- [8] Pappas S.P.: “*UV Curing: Science and Technology*”, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, (1978).
- [9] Moussa K.; Decker C.: “*J.Polym.Sci.*” Part A *Polym. Chem.* 31 (1993) 2633.
- [10] Fitzgerald S.; Landry J.; Appl J.: *Polym.Sci.* 40, (1990) 1727.
- [11] Yilmaz İnan T.; Ekinci E.; Yildiz E.; Kuyulu A.; Güngör A.: *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 532.
- [12] Valet A.; *Progr. Org. Coat.* 35 (1999) 223.
- [13] Quittmann U.; LecampL.; El Khatib W.; Youssef B.; Bunel C.; *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 628.
- [14] Decker C.; Bianchi C.; Decker D.; Morel F.; *Prog. Org. Coat.* 42 (2001) 253.
- [15] Lapin S.C.: “*Radiation-Induced Cationic Curing of Vinyl-Ether Functionalized Urethane Oligomers in: Radiation Curing of Polymeric Materials*”, Washington D.C, 1990, p.363.
- [16] Kayaman-Apohan N.; Amanoel A.; Arsu N.; Gungor A.: *Submitted to Polymer* (2003).

- [17] ASTM D570, Standard Test method for Water Absorption of Plastics 1993, 6.03.
- [18] Liaw D.J.; Chen P.S.: *J.Polym.Sci. Part A Polym.Chem.* 34 (1996) 885.
- [19] Stanciu A.; Bulacovschi V.; Lungu M.; Vlad S.; Balint S.; Oprea S.; *Eur.Polym.J.* 35 (1999) 2039.
- [20] Lai Y.C.; Qinn E.T.; *J.Polym.Sci. Part A Polym.Chem.* 33 (1995) 1783.
- [21] Athawale V.D.; Raut S.S.: *Eur.Polym.J.* 38 (2002) 2033.
- [22] Sperling, L.H.: “*An Overview of Interpenetrating Networks in Polymeric Materials Encyclopedia*”; Joseph C. Salamone, Ed. Vol 5; CRC Press: Boca Raton, FL, 1996)
- [23] Michal’chuk V.M.; Nikolaevskii A.N.; Maklakov L.I.; Lipatov Yu.S.: *Polymer*, 42 (2001) 1691.
- [24] Hsieh K.H.; Han J.L.; Yu C.T.; Fu S.C.; *Polymer*, 42 (2001) 2491.
- [25] Sperling, L.H.: “In Multicomponent Polymer Materials”, *Advances in Chemistry* 211, American Chemical Society, Washington.DC, (1986)
- [26] Sperling L.H.: “In Multiphase Macromolecular Systems”, *Contemporary Topic in Polymer Science*, Plenum, New York, (1989), Vol.6
- [27] Klempner, D.; Berkowski, L.: “Interpenetrating Polymer Networks in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Mark, Bikales, Overberger, and Menges, Eds. Vol 8; John Wiley and Sons: Canada, (1987).
- [28] Aylsworth, J.W.: U.S. Pat. 1,111,284 (1914).
- [29] Sperling, L.H.: *Polymer News* (1987).
- [30] Staudinger, J.J.P.; Hutchinson, H.M.: *U.S. Patent* 2,539,377, (1951).
- [31] Solt, G.S.: *British Patent* 728,508, (1955).
- [32] Millar, J.R.: *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960).
- [33] Millar, J.R.: *J. Chem. Soc.*, 1789 (1962).
- [34] Shibayama, K.; Suzuki, Y.: *Rubber Chem. Tech.*(1967),40,476.
- [35] Lipatov, Yu.S.; Sergeeva.: *C.M. Ruuss. Chem. Rev.* (1967), 45(1),63.
- [36] Frisch, H.L.; Klempner, D.; Frisch K.C.: *J. Polymer Science, Polymer Phys. Ed.* (1969), 7(11),755.
- [37] Sperling, L.H.; Friedman, D.W.J. *Polymer Science* (1969), A-2(7),425.
- [38] Frisch,H.L.; Klempner, D.; Yoon, H.K.; Frisch K.C.: *Macromolecules* (1980), 13, 1016.
- [39] Devia, N.; Manson, J.A.; Sperling, L.H.; Conde, A.; *Macromolecules* (1979),

12, 360.

- [40] Afolabi, O.A.; Aluko, M.E.; Wank, G.C.; Anderson, W.A.; Ayorinde, F.O.: *J.Am. Oil Chem.Soc.* (1989),66,7.
- [41] Tan,P.; Xie, H.: *Hecheng Xiangjiao Gongye* (1984), 1,180.
- [42] Song, M.; Donghua, Z.: *Plastics Industry* (1987), 2,43.
- [43] Patel, P.; Shah, T.; Suthar, B.: *J. Apple. Polymer Sci.* (1990),40,1037.
- [44] Liang, J.L.; Liu, H.T.; Ku, W.H.; Wang, G.M.: *Abstracts Of Paper, IUPAC* "International Symposium on Polymers For Advanced Technologies", August (1987) Jerusalem, Israel.
- [45] Dirlikov, S.K.; Frischinger, I.; Islam M.S.; Graham, J.: *Polymer Mat. Sci.Eng. (prepr)* (1990) 62,217.
- [46] Barrett, L.W.; Sperling, L.H.: *Polymer Mat. Sci.Eng. (prepr)* (1991) 65,180.
- [47] Hermant, I.; Damyanidu, P.; Meyer, G.C.: *Polymer* (1983), 24,1419.
- [48] Morin A.; Djomo, H.; Meyer, G.C.: *Polymer Eng. Sci.* (1983), 23, 394.
- [49] Djomo, H.; Widmaier, J.M.; Meyer, G.C.: *Polymer* (1983), 24,1415.
- [50] Hermant, I.; Meyer, G.C.: *Eur. Polymer J.* (1984), 20,85.
- [51] Jehl, D.; Widmaier, J.M.; Meyer, G.C.: *Eur. Polymer J.* (1983), 19,597.
- [52] Jin, S.R.; Meyer, G.C.: *Polymer* (1986), 27,592.
- [53] Allen, G.; Bowden, M.J.; Blundell. D.J.; Hutchinson, F.G.; Jeffs, G.M.; Vyvoda, J. *Polymer* (1973),14,597.
- [54] Allen, G.; Bowden, M.J.; Blundell. D.J.; Jeffs, G.M.; Vyvoda, J.; White, T. *Polymer* (1973),14,604.
- [55] Allen, G.; Bowden, M.J.; Lewis, G.; Blundell. D.J.; Jeffs, G.M.: *Polymer* (1974), 15,13.
- [56] Allen, G.; Bowden, M.J.; Lewis, G.; Blundell. D.J.; Jeffs, G.M.; Vyvoda, J.: *Polymer* (1974), 15,19.
- [57] Allen, G.; Bowden, M.J.; Todd, S.M.; Blundell. D.J.; Jeffs, G.M.; Davies, W.E.A.: *Polymer* (1974), 15,28.
- [58] Blundell. D.J.; Longman,G.W.; Wignall, G.D.; Bowden, M.J.: *Polymer* (1974), 15,33.
- [59] Jin, S.R.; Widmaier, J.M.; Meyer, G.C.: *Polymer* (1988), 29,346.
- [60] Barrett, J.H.; Clemens, D.H.: U.S. *Patent* 3,966,489, (1976).
- [61] Roemer, F.D.; Tateosian, L.H.: *Europe Patent* 0,014,515, (1984).
- [62] Mason, C.F.: *Europe Patent* 390,307 A2, (1990).

- [63] Nishino, S.; Hagiwara, I.; Abe, K.: *Japan Patent* 03000742 A2, (1991).
- [64] Pater, R.H.: *Polymer Eng. Sci.* (1991), 31,20,28.
- [65] Suzuki, S.; Sakoh, M.; Shiba, A.: *J.Biomed. Mater. Res.* (1990), 24,1091.
- [66] Chatterjee, P.R.; *J. Apple Polymer Sci.*(1990), 40,401.
- [67] Lindeman, M.K.; Deacon, K.: *U.S. Patent* 4,686,260, (1987).
- [68] Lindeman, M.K.; Deacon, K.: *U.S. Patent* 4,683,165, (1987).
- [69] Margerison, D.; East, G.C.: “*An Introduction to Polymer Chemistry*”, Pergamon Pres, New York, USA (1967).
- [70] Flory, P.J.: “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Pres, Ithaca, (1953), 23.
- [71] Jacobs, D.B.; Zimmerman J.: Chap.12 in “*Polymerization*”, C.E. Scilcknecht; I. Skeist, Vol:29, Wiley- Interscience, NY, (1977).
- [72] Billmeyer, F.W.: *Textbook of Polymer Science*, 2nd Ed., Wiley- Interscience, New York, (1971), 255-257.
- [73] Baysal, Bahattin: “*Polimer Kimyası*” Ortadoğu Teknik Üniversitesi, ODTÜ Basım İşliği, (1994).
- [74] Allen, P.E.M.; Patrick, C.R.: *Kinetics Mechanisms of Polymerization Reactions*, New York, USA (1974).
- [75] İnan, T.Y.: “UV Işınları İle Sertleşebilen Polimerik Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, İTU Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, (1999)
- [76] Güngör, A.: ‘UV- Işınları İle Sertleştirilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları’, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1987).
- [77] Ranby, B.; Rabek, F.J.: “*Photodegradation Photooxidation and Photostabilization of Polymer*”, John Wiley and Sons, London, (1975).
- [78] Vrancken A. ; ‘Radiation Curing In The Eighties’, *J. Oil. Col. Chemical Assoc.* , No: 5 (1984), 118- 116.
- [79] Cowie, J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Int. Text Book Co., (1973).
- [80] Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*, Wiley, (1962)
- [81] Seymour R.B., Carraher C.E.Jr., “*An Introduction To Polymer Chemistry*”, Marcel Dekker Inc., 2nd Ed., New York
- [82] Akar A., “*Polimer Kimyasına Giriş*”, İTÜKF (1982)

- [83] Ledwith A., Sherrington D.C., *“Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry”*, Wiley, London, (1974)
- [84] Crivello, J.V.; Lee, J.L.; Conlon, D.A.: “New Monomers for Cationic UV-Curing”, *Radiation Curing VI, conference proceedings*, Chicago, USA (1982)
- [85] Fouassier J.P., Rabek J.F., *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, (1993)
- [86] Holman, R.; Oldrig, P., UV & EB curing formulation for printing inks, coatings and paints, London (1998)
- [87] Willard, K.: “UV- EB Curing for Automotive Coatings”, Rad Tech Report, November- December (2000) 18.
- [88] Plesh P.H. (Edit.), *The Chemistry of cationic Polymerization*, New York, USA (1963)
- [89] Pappas S. P; Mc Ginniss V. D, *UV Curing Science and Technology*, Technology Marketing Corp.; Norwalk Conn, (1978)
- [90] Pappas S. P, *Progr. Organic Coat.* 13, (1985) 35.
- [91] Yağcı, Y.; Reetz, I.: “ Externally Stimulated Initiator Systems For Cationic Polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, (1998)
- [92] Crivello, J.V.; Lam, J.H.W., *J Polym. Sci. Symp. No.*, 56 (1976) 383
- [93] Crivello, J.V.; Lam, J.H.W., *Macromolecules* , 10, (1997) 1307.
- [94] Crivello, J.V.; Varlemann, U.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 2463.
- [95] Crivello, J.V.; Lai, Y. L.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 653
- [96] Crivello, J.V.; Bi, D.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31 (1993) 3109
- [97] Dektar, J. L.; Hacker N.P.:” Photochemistry of trarylsulfonium salts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6004
- [98] Pitt, H.M., *US Patent* 2 807 647
- [99] Park. J.; Khiara, N.; Ikeda, T.; Endo, T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31 (1993) 1083
- [100] Zhu, Q. Q.; Schanbel, W.: “ Cationic Polymerization initiated by onium ions”, *European Polymer Journal.*, 33 (1997) 1325
- [101] Baumann H.; Timpe, H.J.: *Z, Chem.*, 24, (1984) 18
- [102] Baysal, B.: *Polymer Kimyası*, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, Türkiye, (1994)
- [103] Eastam A.M.: “Cationic Polymerization” in : *Encyclopedia of Polymers*

Science and Technology, New York, USA (1965).

- [104] Long, F.A.; Pritchard, J.G.; Stafford, F.E.: "Entropies of Activation and Mechanism for the Acid-catalyzed Hydrolysis of Ethylene Oxide and its Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2362
- [105] Sacks M., "UV Curing Of Coatings, Printing Inks, and Adhesives", Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No: 152, (1982)
- [106] Scmidle C. S., "Ultraviolet Curable Flexible Coatings", *Journ of Coated Fabrics*, 8, (1978) 10-20
- [107] Levine E., "Formulating Ultraviolet Curable Coatings", *Modern Paint and Coatings*, 73, 8, (1983) 26- 29
- [108] O'Hara K.: "Liquid Resin Systems for Uv Curing- A Review", *J. of Polym. Paint Color*, 175, 4141, (1985) 254- 270
- [109] Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. I, SITA Technology, England, (1991).
- [110] Braithwaite, M., Davidson, R. S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Salim M., S., Wall, C.: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. IV, SITA Tchnology, England, (1991).
- [111] Jianyuan, H.O.; Xinma, Peng; *Polymer* 42 (2001) 4091- 4097
- [112] Dolez, P.; Mark, M.; Love, B.J.: *Juarnal of Applied Polymer Science*, 0182, 546- 554 (2001)
- [113] Decker, C.; Nguyen, T.; Wiet, T.; Pothi, H.: *Polymer International* 50, 986- 997 (2001)
- [114] Lacey, J., Keough, A.H.: Radiation Curing, T/C Publications, El Segundo, California, (1980).
- [115] Pelgrims, J.: Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the United States, *J. Oil Col.Chem. Assoc.*, (1978), 61, 114- 118.
- [116] Rybny, C.B, Vona, J.A.: New Developments in Ultraviolet Curable Coating Technology, *J.Oil Chem. Assoc.*, (1978), 61/6, 179- 188
- [117] Grosset, A.M., Su, W:F:A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24/1, (1985), 113- 120
- [118] Yıldız, E., Güngör, A., Yıldırım, H., Baysal, B.M.: Synthesis and Characterzation of UV- curable acrylated urethane prepolymers- I, *Die Angew.*

- Macromol. Chem.*, (1994), 219, 55- 56
- [119] Yıldız, E.; Güngör, A.; Yıldırım, H.; Baysal, B.M.: Synthesis and Characterization of UV- curable acrylated urethane prepolymers- II, *Die Angew. Macromol. Chem.*, (1994), 233, 533- 45
- [120] Yıldız, E.; Güçlü, H.; Kuyulu, A.; Yıldırım, H.; Güngör, A.: A nitrocellulose-modified UV- curable acrylated urethane prepolymers, *Die Angew. Macromol. Che.*, (1996), 236, 169- 176.
- [121] Feit, E.D.: "Photopolymerization of Urethane- Modified Methacrylates for Insulating Magnet Wire, *Advances in Chemistry Series, ACS, Washington D.C.*, (1973), 129, 269- 277
- [122] Labana, S.S.: Kinetics of High- Intensity Electron- Beam Polymerization of Divinyl Urethane, *Journal of Polymer Science Part: A 6*, (1968), 3283- 3293
- [123] Lin, S.B., Tsay, S.Y., Spechard, T.A., Hwang, K.K.S., Jezerc, J.J., Cooper, S.L.: Properties of UV- Cured Polyurethane Acrylates: Effect of Polyol Type and Molecular Weight, *Chem. Eng. Commun.*, (1984), 30, 251- 273.
- [124] Hepburn, C.: Polyurethane Elastomers, *Applied Science Publishers Ltd.*, London (1982).
- [125] Decker C.; Bianchi C.; Decker D.; Morel F.: Progress In Organic Coatings, "Photoinitiated Polymerization Of Vinyl ether _based systems". 42, (2001) 253- 256
- [126] Stowe, F.S.: Speciality Reactive monomers for RC Coatings, *Modern Paint and Coating*, (1983), 72/5, 43- 47.
- [127] Lorenz, D.H.; Azorlosa, J.L.; Tu, R.S.: N- Vinyl- 2- Pyrrolidone as Reactive Diluent in Radiation Curing, *Radiat. Chem.*, (1977), 9, 843- 849.
- [128] Krongauz, V.V.; Tortorello, A.J.: Reactive Diluents and Properties of UV- Cured Polycarbonate Urethane Acrylates, *J. Of Appld. Polym. Sci.* (1995), 57, 1627- 1636.
- [129] Yılmaz, T.; Ekinci.; Yıldız, E.; Kuyulu, A.; Güngör, A.: "Preparation and Characterizasyon of Novel UV- Curable Urethane methacrylate difonctional monomers and Their Structure Property Relationships", *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (2001) 532.
- [130] Ives, G.C.; Mead, J.A.; Riley, M.M.: *Handbook of Plstics test methods*, Published for the Plastics Institute, London (1971).
- [131] Ward, I.M.: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley- Interscience

Division of John Wiley and Sons Ltd., London (1971).

- [132] Nielsen, L.E.: *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold Publishing Corporation, USA (1962).
- [133] Kallendorf, C. J.; Woodruff, R.T.: August The effect of Urethane Acrylate Coatings, *Radiation Curing*, (1987), 12- 18.
- [134] Wohltjen, H.: Chemical Microsensors and Microinstrumentaion, *Analytical Chem.*, (1984), 1, 56.
- [135] Steppan, H.; Gerard, B.; Hansjorg, W.: Angewante Chemie, *Angew. Chem.* Int. ed., Engl., 21/7, (1982), 455- 469.
- [136] Roberts, E.D.: Resists Used in Lithography, *Chemistry and Industry*, (1985), 8, 251- 257.
- [137] Golden, R.: Safety and Handling of UV/EB Curing Materials, *J. of Coating Technology*, 69/871, (1997), 83- 89.
- [138] Witte, F.M.; Jong E.Sd.; Misev, T.A.: UV- Cureble Powder Coating Systems: A Promising Future, Rad Tech Report, Technical Paper, (1996), 13- 17.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Erzincan'da dünyaya geldi. 1999 yılında 19 Mayıs Üniversitesi, Amasya Eğitim Fakültesi'nden Kimya Öğretmeni olarak mezun oldu.

2000 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Ana Bilim Dalı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.

2000 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı Kartal Saffet Simavi İ.Ö.O.'da Sınıf Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

