

**YANMA GECİKTİRİCİ MONOMER İÇEREN AKRİLAT  
OLİGOMERLERİN FOTOÇAPRAZ BAĞLANMASI**

**DOKTORA TEZİ**  
**Y. Kimyager Tülin İMAMOĞLU**  
**(509942006)**

112245

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Ocak 2000**  
**Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Haziran 2001**

**Tez Danışmanı :** Prof.Dr. Yusuf YAĞCI  
**Diğer Jüri Üyeleri** Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR (M.Ü.) RED  
Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (Y.T.Ü.)  
Prof.Dr. Ayşen ÖNEN (İ.T.Ü.)  
Prof.Dr. Gürkan HIZAL (İ.T.Ü.)

*Yusuf Yağcı*  
*Atilla Güngör*  
*Hüseyin Yıldırım*  
*Ayşen Önen*  
*Gürkan Hızal*

**HAZİRAN 2001**

## ÖNSÖZ

Sevgili babam Dr. Aziz İmamoğlu anısına tüm sevgim ve saygımla ...

Bu çalışmanın yönetimini kabul eden değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya çalışmalarım süresince ve tezin yazılmasında gösterdiği yakın ilgi, sabır ve kıymetli katkıları için teşekkür eder, saygılar sunarım.

Bana doktora yapma fikrini aşıl原因 Sn. Tamer Çelebioğlu'na, çalışmalarım sırasında ve halen beni gözetten sevgili annem Sn. Huriye İmamoğlu'na ve yoğun programım sırasında bana destek olan Sn. Tunç Bediz'e her zaman müteşekkirc kalacağım.

Çalışmalarımnda büyük katkıları olan Sn. Yeşim Hepuzer'e ve araştırmalarımnda yardımcı olup, fikir veren Sn. Yusuf Ziya Menciloğlu'na, teşekkür eder, tüm hocalarıma saygılar sunarım.

Haziran 2001

Tülin İmamoğlu

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA NO</b>
<b>KISALTMALAR</b>	<b>vi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>viii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xi</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>viv</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMALAR VE YANMAZLIK</b>	<b>5</b>
2.1. Fotokimyanın Temelleri	5
2.1.1. Işık Absorbsiyonu	5
2.1.2. Uyarılmış Haldeki Enerji Dağılımı	8
2.1.3. Sistem İçi Dönüşüm ve Sistemler Arası Geçiş	10
2.1.4. Fotokimyasal Polimerleşme	11
2.1.4.1. Başlama	12
2.1.4.2. İlerleme	13
2.1.4.3. Sonlanma	13
2.2. UV Işınları ile Sertleşen Kaplama Teknolojisi	15
2.2.1. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Avantajları	16
2.2.2. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Dezavantajları	16
2.2.3. Koruyucu Filmlerin Kullanım Alanları	20
2.3. UV Işınları ile Hazırlanan Sistemlerin Öğeleri	20
2.3.1. Oligomerler	21
2.3.1.1. Akrilik oligomerler	21
2.3.1.2. Doymamış Poliester Akriyat Oligomerler	22
2.3.1.3. Tiyoen Oligomerler	22
2.3.1.4. Epoksi Oligomerler	23
2.3.2. Reaktif Seyrelticiler	24
2.3.2.1. Tek Fonksiyonlu Reaktif Seyrelticiler	24
2.3.2.2. Çok Fonksiyonlu Reaktif Seyrelticiler	26
2.3.3. Fotobaşlatıcılar	27
2.3.3.1. Fotokimyasal Bölünme ile Radikal Oluşturan Fotobaşlatıcılar	28
2.3.3.2. Hidrojen Transferi ile Radikal Oluşturan Fotobaşlatıcılar	30

2.3.4. Katkı Maddeleri	32
2.4. Ultraviole Işınlarnın Kaynakları	33
2.4.1. Düşük Basınçlı Civalı Lambalar	34
2.4.2. Orta Basınçlı Civalı Lambalar	34
2.4.3. Yüksek Basınçlı Civalı Lambalar	35
2.5. Yanma ve Yanma Geciktirilmesi	35
2.5.1. Yanma Teorisi	36
2.5.2. Yanma Mekanizması	37
2.5.3. Yanmanın Geciktirilmesi ve Engellenmesi	38
2.5.3.1. Isısal Bozunma	38
2.5.3.2. Yalıtım	39
2.5.3.3. Gaz Çıkışı	39
2.5.3.4. Kimyasal Tepkimeler	40
2.6. Koruyucu Filmlerin Karakterizasyonu	40
2.6.1. IR-Spektroskopi Yöntemi	40
2.6.2. Soxhlet ile Ekstraksiyon Yöntemi	40
2.6.3. Mekanik Yöntemler	41
2.6.3.1. Sertleştirilmemiş Kaplamanın Özellikleri	41
2.6.3.2. Film İle Kaplanan Yüzey Üzerindeki Özellikler	42
2.6.3.3. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler	43
2.6.4. Yanma Geciktirilmesi Tayini	46
<b>3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER</b>	<b>49</b>
3.1. Kimyasal Maddeler	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	54
3.3. Deneysel Yöntemler	60
3.3.1. Film Hazırlanması ve Kalıp Dökülmesi	60
3.3.2. Jel Yüzdesi Tayini	60
3.3.3. Sertlik Ölçümü	60
3.3.4. Parlaklık Ölçümü	61
3.3.5. Mekanik Özellikler	61
3.3.6. Renk Ölçümü	61
3.3.7. UV Spektroskopik Analiz	61
3.3.8. FT-IR Spektroskopik Analiz	62
3.3.9. Yatay Yanma Tayini	62
3.3.10. Oksijen Limit İndeksi Tayini	63
3.3.11. TGA Analizi	63
3.3.12. Kül Yüzdesi Tayini	63
3.3.13. DSC Analizi	63
3.3.14. NMR Analizi	64
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>65</b>
4.1. PBBA Monomeri ile Yanma Geciktirimi ve Etkileri	67
4.2. Silikon Akriyat Oligomeri ile Yanma Geciktirimi ve Etkileri	77
4.3. VPA Monomeri ile Yanma Geciktirimi ve Etkileri	78

<b>5. SONUÇLAR</b>	<b>83</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>86</b>
<b>EKLER</b>	<b>90</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>112</b>



## KISALTMALAR

<b>BME</b>	: Benzoil metileter
<b>ASTM</b>	: American Standard Test Methods
<b>DIN</b>	: Deutsches Institut für Normung
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Estitüsü
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Isısal Analiz
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>TMPTA</b>	: Trimetilpropan triakrilat
<b>HDDA</b>	: 1,6-Hekzandiol diakrilat
<b>NVP</b>	: N-vinil 2-prolidon
<b>PBBA</b>	: Pentabromo benzil akrilat
<b>HMPP</b>	: 2-Hidroksi-2-metil-1-fenilpropan-1-on
<b>HEMP</b>	: 4-(2-Hidroksi etoksi) fenil-(2-hidroksi-2-metil propil) keton
<b>DMPA</b>	: 2,2-Dimetoksi-2-fenil asetofenon
<b>BAPO</b>	: Bis (2-6-dimetoksi benzoil)-2,4,4-trimetil pentil fosfin oksit
<b>TPO</b>	: 2,4,6 Trimetil benzoil difenil fosfin oksit
<b>VPA</b>	: Vinilfosfonik asit monomeri
<b>ITDA-6EO</b>	: Izotridesil alkol 6 mol etoksile
<b>LOI</b>	: Oksijen limit indeksi
<b>NMR</b>	: Nükleer magnetik rezonans
<b>DHP</b>	: Dhyradation point (bulanma noktası)
<b>BDG</b>	: Bütil diglikol

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1</b> : Fotokimyasal tepkimeler.....	11
<b>Tablo 2.2</b> : U.V. ile sertleşen boyaların başlıca kullanım alanlarına göre dağılım oranları.....	19
<b>Tablo 2.3</b> : Oligomerlerin kaplama üzerindeki etkileri.....	25
<b>Tablo 2.4a</b> : Radikal fotobaşlatıcılar.....	29
<b>Tablo 2.4b</b> : Katyonik fotobaşlatıcılar.....	30
<b>Tablo 3.1</b> : Bu çalışmada kullanılan fotobaşlatıcılar ile ilgili genel bilgiler.....	53
<b>Tablo 4.1</b> : Çeşitli fotobaşlatıcılarla hazırlanan PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların özellikleri.....	71
<b>Tablo 4.2</b> : PU akrilat oligomer bazlı kaplamalarda artan PBBA monomer oranının fiziksel özelliklere etkisi.....	72
<b>Tablo 4.3</b> : Doymamış polyeşter akrilat oligomer bazlı kaplamalarda artan PBBA monomer oranının fiziksel özelliklere etkisi.....	73
<b>Tablo 4.4</b> : PU akrilat oligomer bazlı filmlerin Lab cinsinden renk değerleri.....	74
<b>Tablo 4.5</b> : PU akrilat ve doymamış poliester akrilat oligomer bazlı kaplamalarda artan PBBA monomeri oranının yanmazlık üzerine etkisi.....	75
<b>Tablo 4.6</b> : Çeşitli fotobaşlatıcıların PU akrilat bazlı kaplamalarda LOİ % değerleri.....	76
<b>Tablo 4.7</b> : Çeşitli fotobaşlatıcıların PBBA içeren PU akrilat bazlı kaplamalarda LOİ % değerleri.....	76
<b>Tablo 4.8</b> : Silikon akrilat oligomer bazlı kaplamaların LOİ % değerleri.....	77
<b>Tablo 4.9</b> : VPA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların fiziksel özellikleri.....	79
<b>Tablo 4.10</b> : PBBA ve VPA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların fiziksel özellikleri.....	80
<b>Tablo 4.11</b> : Yüzey aktif ilaveli VPA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların fiziksel özellikleri.....	81
<b>Tablo 4.12</b> : PBBA ve VPA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların kül % değerleri.....	82

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 1.1 : U.V. ile belirlenen akrilik fonksiyonlu reçinenin serbest radikal polimerleşmesi.....	2
Şekil 2.1 : Diatomik potansiyel eğrileri ve Frank-Condon geçişi.....	6
Şekil 2.2 : Jablonski Diagramı.....	9
Şekil 2.3 : U.V. ile sertleşen kaplamaların yaygın diğer kaplamalara göre 1994 yılından 1999 yılına gelişmesi.....	18
Şekil 2.4 : Uyarılmış başlatıcının temel hale geçişi ve polimerleşme.....	28
Şekil 2.5 : Işık dalga boyları.....	33
Şekil 2.6 : Genel gerilme-şekil değiştirme.....	43
Şekil 2.7 : Polimerlerin yapılarına göre gerilme-şekil değiştirme eğrileri.....	45
Şekil 2.8 : Gerilme-şekil değiştirme özelliklerinin sıcaklıkla değişimi.....	47
Şekil 3.1 : Tensilon aleti; Zwicki 1120 model.....	55
Şekil 3.2 : König & Persoz sarkaçlı sertlik ölçer.....	56
Şekil 3.3 : Yatay yanma kabini, Atlas HVM model.....	58
Şekil 3.4 : Oksijen indeksi test düzeneği .....	59
Şekil 3.5 : UV ışınları ile fotoçapraz bağlanan numunelerin ekstraksiyon şeması.....	61
Şekil B.1 : PU akrilat oligomer bazlı kaplamalara ait jel yüzdelerinin aydınlatma süresi ile artışı.....	91
Şekil B.2 : PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların sertliklerinin, seyreltme oligomerlerin fonksiyonlu grup sayısı ile artma grafiği.....	92
Şekil B.3 : PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların aydınlatma süreleri ve FT-IR absorpsiyonları.....	93
Şekil B.4 : PBBA monomerinin akrilik fonksiyonlu reçine ile fotokimyasal polimerleşme mekanizması.....	94
Şekil B.5 : PU akrilat oligomer bazlı kaplamalarda jel yüzdesi üzerine çeşitli fotobaşlatıcıların etkisi.....	95
Şekil B.6 : PBBA ilaveli ve PU akrilat oligomer bazlı kaplamalarda jel yüzdesi üzerine çeşitli fotobaşlatıcıların etkisi.....	96
Şekil B.7 : Kullanılan fotobaşlatıcıların molar absorpsiyon grafikleri (0.01 M, İzopropil alkol).....	97
Şekil B.8 : Kullanılan akrilat oligomerlerin ve monomerlerin UV absorpsiyon grafikleri (1gr/lt, aseton).....	98
Şekil B.9 : PBBA monomerinin kopma dayanımı üzerine etkisi.....	99
Şekil B.10 : Artan oranlarda PBBA monomeri içeren PU- akrilat oligomer bazlı kaplamaların TGA eğrileri.....	100
Şekil B.11 : Yanma sırasında oluşan halojenür gazların yanma üzerine etkisi..	101
Şekil B.12 : Çeşitli fotobaşlatıcılarla hazırlanan PU- akrilat oligomer bazlı kaplamaların TGA eğrileri.....	102



<b>Şekil B.13</b> : Çeşitli fotobaşlatıcılarla hazırlanan, % 3 PBBA monomeri içeren PU-akrilat oligomer bazlı kaplamaların TGA eğrileri.....	103
<b>Şekil B.14</b> : İzotridesil alkol 6 mol etoksile fosfat esterini FT-IR grafiği.....	104
<b>Şekil B.15</b> : İzotridesil alkol 6 mol etoksile fosfat esterini NMR spektrumu.....	105
<b>Şekil B.16</b> : İzotridesil alkol 6 mol etoksile fosfat (mono ve di) esterini sentezi. mekanizması.....	106
<b>Şekil B.17</b> : VPA monomeri içeren PU- akrilat oligomer bazlı kaplamaların havanın nemi ile etkileşimleri.....	107
<b>Şekil B.18</b> : VPA monomeri içeren PU- akrilat oligomer bazlı kaplamaların TGA eğrileri.....	108
<b>Şekil B.19</b> : VPA monomerinin akrilik fonksiyonlu reçine ile polimerleşmesi.....	109
<b>Şekil B.20</b> : VPA monomeri içeren akrilik fonksiyonlu reçinenin ısısal bozunma ile anhidrit yapı üzerinden yanmayan artık oluşturma mekanizması.....	110
<b>Şekil B.21</b> : VPA monomeri içeren PU- akrilat oligomer bazlı kaplamaların yanma geciktirimi şeması.....	111



## SEMBOL LİSTESİ

UV	: Ultraviole
$\lambda$	: Dalga boyu
$S_2$	: Uyarılmış 2. seviyedeki Singlet
$S_1$	: Uyarılmış Singlet
$S_0$	: Uyarılmamış Singlet
E	: Enerji
h	: Planck sabiti
$\nu$	: Frekans
c	: Işık hızı
OD	: Optik yoğunluk
$\epsilon$	: Molar absorpsiyon katsayısı
d	: Mesafe
$I_0$	: Gelen ışığın şiddeti
$I_t$	: Malzemeden geçen ışığın şiddeti
$I_a$	: Absorbe edilen ışık şiddeti
Q	: Kuantum verimi
E <sub>e</sub>	: Elektronik uyarılma eğrisi
E <sub>v</sub>	: Vibrasyonel enerji
E <sub>r</sub>	: Rotasyonel enerji
T <sub>1</sub>	: Uyarılmış triplet
T <sub>2</sub>	: Uyarılmış ikinci seviyedeki triplet
ISC	: Sistemler arası geçiş
k <sub>f</sub>	: Floresans tepkimesi hız sabiti
k <sub>p</sub>	: Fosforesans tepkimesi hız sabiti
k <sub>IC</sub>	: İç dönüşme tepkime hız sabiti
k <sub>ISC</sub>	: Sistemler arası geçiş hız sabiti
PI	: Fotobaşlatıcı
R•	: Radikal
r <sub>i</sub>	: Tepkime başlama hızı
A	: Fotobaşlatıcının absorpsiyonu
L	: Uzunluk
L <sub>0</sub>	: Şekil değiştirme katsayısı
E	: Young modülü
A <sub>0</sub>	: Temel birim alan
$\sigma_y$	: Kopma gerilimi
$\sigma_B$	: Kopma dayanıklılığı
E <sub>y</sub>	: Uzama
E <sub>B</sub>	: Kırılma uzaması
M <sub>w</sub>	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
T <sub>g</sub>	: Camı geçiş sıcaklığı
$\Delta H$	: Yanma entalpisi

## YANMA GECİKTİRİCİ MONOMER İÇEREN AKRİLAT OLİGOMERLERİN FOTOÇAPRAZ BAĞLANMASI

### ÖZET

Bir çok alanda çeşitli kaplama sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplama sistemleri arasında UV ışınları ile sertleşen kaplamalar, yüksek oranda enerji tasarrufu sağlamaları ve çevreci özelliklerinden dolayı her geçen gün artan ivme ile gelişmektedir. UV ışınları ile sertleşen kaplamaların hazırlanması, fonksiyonel gruplu akrilat, epoksi v.b. monomerlerin UV ışınları ile radikal veya katyonik mekanizma ile polimerleşmesi esasına dayanır. Kaplamaların, dekoratif ve korumaya yönelik amaçlarının dışında, yanmazlık veya yanma geciktirici özelliklere sahip olması yıllardan beri önemli bir ihtiyaç olup bu konuda araştırmalar yoğun olarak sürdürülmektedir.

Yanma geciktirilmesi ile ilgili yapılan önceki çalışmalarda, yanmazlık özelliği elde etmek amacıyla kaplama reçetelerine metal hidroksitler, halojenür, fosfor, nitrojen ve sülfür içeren bileşikler yüksek oranda katılmıştır. UV ışınları ile sertleşen sistemlere bu bileşiklerin yüksek oranda ilavesi kaplamanın mekanik ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir. Bu bileşikler, aydınlatma sırasında UV ışınlarını absorbe ederek verimin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, bu bileşikler sistem içinde homojen olarak karışmamakta; çökme veya faz ayrışmaları gözlenmektedir. UV ışığı ile sertleşen kaplama sistemleri ve bu sistemlere yanmazlık özelliği kazandırma amacıyla bir çok çalışma yapılmasına rağmen teorik, pratik ve ticari ihtiyaçları karşıyan sonuçlar henüz alınamamıştır.

Bu çalışmada, polimerik zincire dahil olan, pentabromo benzil akrilat (PBBA) ve vinilfosfonik asit (VPA) monomerleri yanma geciktirici monomer olarak kullanılmış ve sistemin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Yanma geciktirici monomerler, poliüretan akrilat veya poliester akrilat oligomerlerle çeşitli fotobaşlatıcılar kullanılarak UV ışınlarının etkisiyle çapraz bağ oluşturmaları sağlanmıştır. HEMPP, HMPP, DMPA, TPO/HMPP ve BAPO/HMPP fotobaşlatıcıları bu çalışmada kullanılmışlardır. Fotobaşlatıcıların, kullanılan yanma geciktirici monomerler, poliüretan akrilat ve poliester akrilat oligomerler ile uyumu, performans ve yanma geciktirimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan UV ışığı ile sertleşen kaplama, ağırlıkça % 45 aromatik poliüretan diakrilat oligomer, % 10 trimetoksi propan etoksi triakrilat (TMPTA), %30 1-6, hekzandiol diakrilat (HDDA), % 10 N-vinyl piroidon (NVP) ve % 5 oranında fotobaşlatıcı içermektedir. Ana reçeteye, NVP oranından düşülerek; % 1,2,3

oranında PBBA ve 1-9 oranında VPA monomerleri ilavesiyle yanma geciktirici kaplamalar hazırlanmıştır.

Aynı zamanda, poliester akrilat oligomer bazlı UV ışığı ile sertleşen kaplamalar hazırlanmıştır. Ana reçeye ağırlıkça % 80 doymamış poliester akrilat oligomer, % 15 stiren ve % 5 oranında fotobaşlatıcı ilave edilmiştir. Yanma geciktirici doymamış poliester akrilat oligomer bazlı kaplama, ana reçetede stiren oranından düşülerek; % 1-5 oranında PBBA monomeri ilavesi ile hazırlanmıştır.

PBBA monomerli ve monomersiz sistemlerde aydınlatma süreleri ile çapraz bağlanma, jel yüzdeleri ve fiziksel-mekanik özellikler çalışılmıştır. PBBA ilavesi ile jel yüzdelerinde, artan monomer oranına bağlı olan bir düşüş olmasına rağmen artan aydınlatma süresi ile çapraz bağlanma oranının arttığı tespit edilmiştir.

Jel yüzdeleri incelendiğinde, verimi en düşük fotobaşlatıcının HEMP, en yüksek verimli fotobaşlatıcının ise HMPP olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, verimin BAPO/HMPP kombine fotobaşlatıcı sisteminde de yüksek olduğu gözlenmiştir. DMPA fotobaşlatıcısının kullanılan poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplama karışımında homojen çözülmemesi filmin yüzey özelliklerini bozmuş ve parlaklığını düşürmüştür. PBBA monomerinin, film rengi ve şeffaflığı üzerine etkisinin olmadığı, renk değişiminin fotobaşlatıcıdan kaynaklandığı belirlenmiştir. HEMP fotobaşlatıcısının film rengini sararttığı gözlenmektedir.

En yüksek verim 20 dk aydınlatma ile alındığından çalışmanın bundan sonraki aşamalarında aydınlatma 20 dk yapılmıştır. Poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamaların kopma dayanımları incelendiğinde; PBBA monomeri ilavesiyle elastikiyetin ve kopma dayanımının arttığı belirlenmiştir. Doymamış poliester akrilat oligomer bazlı kaplamalarda ise tam tersi durum gözlenmiştir. Elastikiyet, sisteme dahil edilen monomerlerin homopolimerlerinin Tg değerleri ile doğrudan ilişkilidir.

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların yanma eğilimleri, oksijen limiti indeksleri (LOİ), termogravimetrik analizler (TGA) ve kül tayin analizleri ile incelenmiştir. TGA eğrilerinde, artan PBBA monomer oranının kaplamanın ısıl kararlılığını bozduğu gözlenmiştir. Bu aşamada açığa çıkan daha az reaktif ve uçucu olan HBr gazı, yanan yüzey üzerinde tabaka halinde birikerek oksijen ile teması kesmekte ve yanmayı geciktirmekte hatta durdurmaktadır.

Isıl kararlılıklarında bozunma izlenen numunelerin LOİ % tayinleri yapıldığında, ısıl bozunma arttıkça LOİ değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Numunelerin kül tayinleri yapıldığında ise numunelerin tamamen yandığı ve artık bırakmadığı belirlenmiştir. Bu aşamada, en düşük yanmazlık limiti olan % 26 değerine, % 3 oranında PBBA kullanımı ile ulaşılmıştır. Kullanılan fotobaşlatıcıların yanma geciktirimi ve yanma geciktirici monomerlerin performansları üzerine etkileri olmadığı belirlenmiştir.

PBBA monomeri kullanımında yanma sırasında zehirli HBr gazının çıkması tartışma konusudur. Bu nedenle, ortamdaki zehirli gaz yoğunluğunu artırmayacak bir sistem araştırılmıştır. Yanmazlık çalışmalarında kullanılan fosforlu bileşiklerin performansları çeşitli çalışmalarla belirlenmiştir. Vinilfosfonik asit monomerinin yapısındaki vinil gruplar yardımıyla UV ışınları ile çapraz bağlanan yapıya sokulması ve yanmazlık özelliği sağlanması çalışmaları önem kazanmıştır.

Fosfonik asit grupları yanma sırasında, moleküller arası anhidrit bağları yaparak yanmayan artık bileşikler oluştururlar. Oluşan artık, malzeme üzerine kaplanarak ısı ve oksijen yalıtımı sağlar.

VPA monomeri ile hazırlanan UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların yanma eğilimleri TGA, LOİ ve kül yüzde tayinleri ile incelenmiştir. Artan monomer oranıyla artık kısım miktarının artması TGA ve kül yüzde tayinleri ile açıkça belirlenmekte ve LOİ yüzde değerleri bu eğilimi doğrulamaktadır. Poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamalarda sadece % 1 oranında VPA monomerinin kullanımı ile yanmazlık özelliği sağlanmıştır.

Bu çalışma sonucunda, UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalara VPA ve PBBA monomerleri ile yanmazlık özellikleri kazandırılmış ve monomerlerin kaplamaların fiziksel-mekanik özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.



## **PHOTOCURING OF ACRYLATE OLIGOMERS CONTAINING FLAME RETARDENT MONOMERS**

### **SUMMARY**

There has been considerable interest in the application of coating systems in various fields. Some of these systems are based on UV induced polymerisations where either of the bifunctional acrylate, epoxy monomers undergo crosslinking by radical or cationic mechanisms, respectively. For use of such prepared materials in indoor and/or outdoor environment, it is necessary to protect them from danger of fire. The nonflammability of UV curable coatings has therefore been longstanding requirement.

In earliest investigations to reduce the flammability of polymeric materials, large amounts of metal hydroxide, halogenated, phosphorous-, nitrogen- and sulfur containing compounds are usually added to coatings as flame retardants (FR). However, the addition of a large amount of additive type FR will result in changing the mechanical properties of the UV curable coatings. The incident light may be absorbed by the additives and thus curing efficiency is reduced. Beside this, additives may separate out from the polymer after curing due to the incompatibility. In a recent article it was proposed that reactive type FR monomers could overcome these problems. In this case, bromine and phosphorus containing monomers in the UV curable resin converted into a polymer or grafted on the base polymer upon photolysis. Although flame retardancy and mechanical properties of the cured systems were studied in detail, there was no report on the effect of such monomers in UV curing efficiency.

In the present study, pentabromo benzyl acrylate (PBBA) and vinyl phosphonic acid (VPA) monomers were examined with respect to their influence in UV curing of polyurethane and unsaturated polyester based coatings using various photoinitiators.

The photoinitiators used in this study are  $\alpha$ -cleavage type initiators and upon photolysis produce two radicals capable of reacting with the olefinic components of the resins to yield insoluble network. In this study, HMPP, HEMP, DMPA, BAPO/HMPP and TPO/HMPP type photoinitiators were used.

FR monomer was incorporated to the network by chemical bonding. The independent influence of each photoinitiator in the selected compositions containing urethane acrylate and polyester acrylates, di- and tri-functional monomers, reactive diluent and FR monomer on UV curing efficiency was studied.



The typical formulations of polyurethane and resin used in this study contains, 45 % aromatic urethane diacrylate oligomer, 10 % Trimethoxyolpropane ethoxy triacrylate (TMPTA), 30 % 1,6-Hexandiol diacrylate (HDDA), 10 % N-vinyl pyrrolidone (NVP) and 5 % photoinitiator by weight. Then, urethane acrylate FR

resin was prepared by replacing monofunctional monomer NVP with increasing amount of (1,2,3 %) monofunctional FR monomer PBBA. For the VPA monomer main formulation with % 1, 3, 5 and 9 ratio has been used.

Similarly the unsaturated polyester based main formulations were prepared by 80% unsaturated polyester acrylate oligomer, 15 % styrene, 5 % photoinitiator by weight. In this system only HMMP type PI was used and up to 5 % FR monomer was replaced by styrene monomer.

Irradiation time-gel content curves for the UV curing of urethane acrylate formulations in the presence and absence of FR monomer are studied. Interestingly, the tendency of increasing gel content with irradiation time is similar in the both systems. However in the polyurethane based system the gel content decreased slightly with introducing FR monomer regardless concentration. On the other hand, there is no obvious correlation between the gel content and FR concentration in unsaturated polyester based system. This is taken as a sign that FR monomer did not have a significant influence on the curing efficiency of the photoinitiators.

Notably, HEMP is the less efficient photoinitiator and the best results obtained with HMPP. Moreover the curing was significantly improved by addition of bisacyl phosphine oxide, BAPO. Although DMPA has also been showed to be an efficient initiator for curing of FR formulation, the low gloss level of the cured films arising from the incompatibility of the initiator was deterrent for practical usage. The presence of FR monomers in the formulations did not change the gloss level of the polyurethane based cured films as with unsaturated polyester resins.

Moreover, cured FR formulations display similar yellowing properties to those of the untreated formulations. It is assumed that the yellowing properties directly related to the gel content of the cured film and the nature of the initiating species formed from photoinitiator molecules that retained in the cured system and photo products may cause yellowing.

Irradiation time of resins were fixed at 20 min. since highest gel contents were obtained at this irradiation time. When the irradiation was fixed at 20 min. and FR monomer concentration was increased to 3%, the flame retarded film possessed high tensile strength and elongation than the untreated film. This may be due to the partial replacement of more rigid N-vinyl pyrrolidone ( $T_g$  of the corresponding homopolymer 179°C) to the FR monomer ( $T_g$  of the corresponding homopolymer is 154°C) in polyurethane based resins. The tensile properties also depends on the gel content and consequently on the type of photoinitiator. The tensile properties were effected by the presence amount of FR monomer in the system. This is also reflected to a decrease in the hardness level of the polymer

The flame retardancy of the cured films was studied by means of limiting oxygen index (LOI), char content and thermal gravimetric analyses (TGA). Increasing the amount of PBBA monomer caused a slight reduction in the thermal stability of

cured resin. In this stage the expected mechanism of flame retardancy is a replacement of a reactive hydrocarbon radical species required to propagate the combustion by a less reactive bromine radical. The relatively less volatile bromine containing compounds produced subsequently decompose at elevated temperatures to produce hydrogen bromide which inhibits oxidation reaction by a radical mechanism similar to that of halides in the combustion of hydrocarbons.

In order to gain some insight to flame retardent properties of the cured films, LOI test were performed. It is known that LOI is related with FR monomer concentration, has a linear relationship with the crosslinking density and hence with the gel content. The oxygen demand to burn the cured resin increases respectively by increasing amount of FR monomers. The accepted limit of oxygen index for covering self-extinguish definition of polymers is 26 %.

Our experimental results confirms that the amount of using 3 % PBBA monomer in urethane acrylate based system is sufficient to reduce flammability characteristics of cured resins. Similar tendency of increase in LOI values with FR monomer is observed for the resins based on unsaturated polyester oligomers.

The combination of FR monomer and photoinitiators in polyurethane based resin was also examined by means of thermal behaviours. Although there is a negligible difference in LOI values, the TGA curves of resins in the absence of FR monomer are all identical. There is no significant relationship between thermal degradation and type of photoinitiator. On the contrary, in the presence of FR monomer, phosphine oxide containing photoinitiators, give slightly higher degradation than the others. This degradation could not be emphasised strongly with an increase at LOI values.

As noticed before, it is possible to produce flame retardent UV curable coating by using PBBA monomer. However, it is preferred to reduce toxic gasses should a fire occurs. Introducing VPA monomer in to polymeric backbone instead of PBBA will reduce volatile toxic gasses in the environment during fire. Phosphonic acid groups may aid the production of char through the formation of transient, intermolecular, anhydride links. Burning is dependent upon heat generated from the combustion to thermally exit and ignite the adjacent material, thus propagating the flame. Theoretically the removal of heat from the adjacent material should slow or even stop flame by disturbing the thermal propagation. Phosphorus compounds appear to be effective in promoting thermal conductivity by forming char rather than flammable carbonaceous gases and inhibiting glowing oxidation of char.

The thermal degradation and fire retention behaviours of UV curable coatings which include VPA monomer were examined by TGA and LOI analyses. The increase in residue by thermal degradation could be detected at increasing amounts of VPA monomer. The same trend LOI values was also detected. Using only 1% of VPA monomer is sufficient to prepare flame retardent UV curable coating.

The mechanism of flame retardancy of VPA and PBBA monomers is completely different. As already mentioned, PBBA monomer produces inflammable halogen gas which acts as a fire retarder. In complete contrast flame retardancy is achieved by the inorganic inflammable residue produced by VPA monomer in the polymeric backbone. The different behaviours of two monomers were clearly observed TGA



and char yield analyses. Beside all thermal behaviours of FR monomers, the affect of tensile properties and also physical properties were determined in this study.



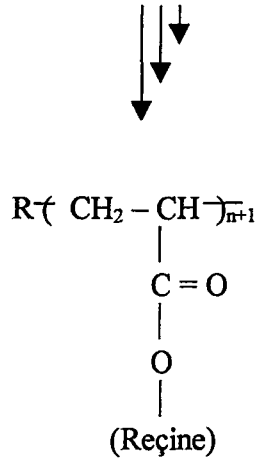
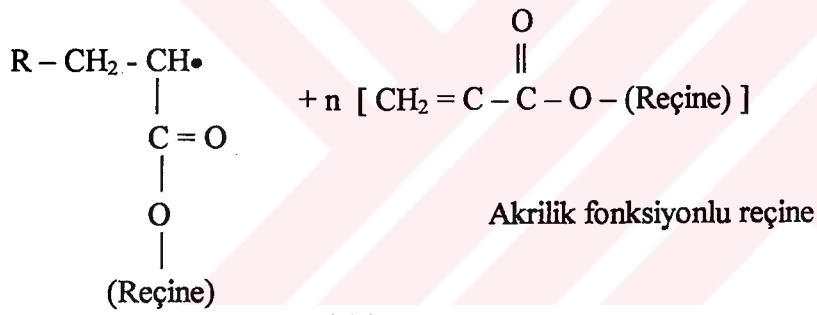
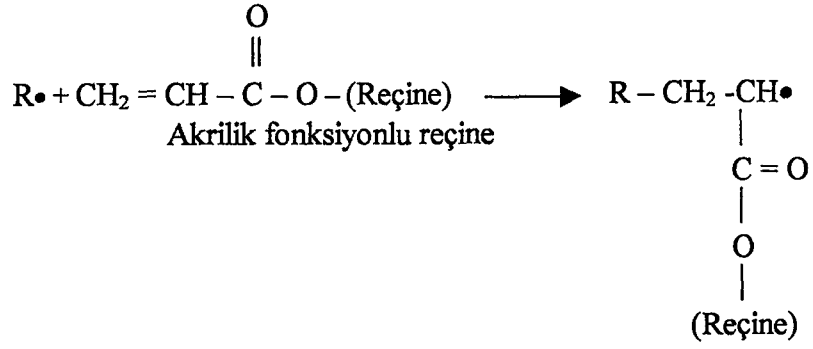
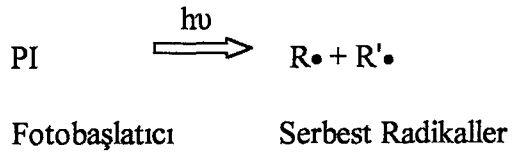
## BÖLÜM 1. GİRİŞ

UV ışınları ile sertleştirilen kaplama malzemeleri, fotokimyasal olarak başlatılan polimerizasyon sonucu hazırlanırlar.Yapı içinde bulunan fotobaşlatıcılar UV ışınları ile uyarılarak reaktif parçacıklar oluşturmaktadırlar. Serbest radikal adı verilen bu reaktif parçacıklar, ortamda bulunan olefinik oligomer ve monomerlerle tepkime verip, serbest radikal mekanizma ile polimerleşmeyi başlatmaktadırlar. Polimerleşme diagramı Şekil 1.1'de verilmiştir. Birçok yüzey, dekoratif ve koruma amacıyla boya ya da kaplama adı verilen malzemeler ile işlem görmektedir. Yaygın olarak kullanılan sentetik, su bazlı ve toz boyalar yanında 1960'lı yılların başından bugüne UV ışınları ile sertleştirilen boya ve kaplamaların kullanımı güncel hale gelmiştir. Konu üzerinde yapılan çalışmalar ve her geçen gün avantajlarının ortaya çıkması, UV ışınları ile sertleştirilen kaplama kullanımını yaygınlaştırmaktadır. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların kullanımı, 1994 ile 1999 yılları arasında yaklaşık % 30 oranında artmıştır [1]. Tablo 1.1'de UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların bölgesel tüketimi verilmiştir.

Tablo 1.1: UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların bölgesel tüketimi [2].

	1992		1997		1992 - 1997	
	* bin	* milyon	* bin	* milyon	% Artış	
	metrik ton	Dolar	metrik ton	dolar	Miktar	değer
A.B.D.	16	160	26	280	10	12
Avrupa	15	140	28	280	13	15
Japonya	6.9	83	12.7	160	13	14

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarla; yüksek performans, kalite, düşük maliyet, enerji tasarrufu ve çevrenin korunması gibi özellikler sağlanabilmektedir.



Şekil 1.1 : UV ışınları ile sertleştirilen akrilik fonksiyonlu reçinenin serbest radikal polimerleşmesi [1].

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar,

- % 20-70 oranında enerji tasarrufu sağlarlar,
- Çözücü içermezler,
- Tepkime hızlarının yüksek olması nedeniyle birkaç saniye içinde filmin sertleşmesini sağlarlar,
- Oda sıcaklığında sertleşebilirlik özellikleri ile ısıya karşı duyarlı malzemelerin kaplanabilmesini sağlarlar,
- Yüksek fiziksel performansa sahiptirler.

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar başlıca; kağıt, plastik, ahşap, metal, optik fiberlerin kaplanmalarında kullanılmaktadır. Bununla beraber hassas çalışma gerektiren ve ısıya karşı duyarlı lens, elektronik devreler gibi yüzeylerin kaplanmasında da bu tür kaplamalar kullanılmaktadır.

Bu kaplamaların hazırlanmasında fotobaşlatıcılar, oligomerler ve reaktif seyrelticiler (monomerler) kullanılmaktadır. Değişik uygulamalarda, köpük kesici, yüzey düzleştirici maddeler, ıslatıcılar, yapışmayı arttıran maddeler, kaydırıcılar, reaktif olmayan reçineler ve stabilizatörler gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Kaplamanın hazırlanmasında kullanılan malzemeler arasında en önemlileri oligomerlerdir. Oligomer seçimi, kaplamaya verilmesi istenilen özelliğe ve uygulama alanına göre yapılmaktadır. Örneğin, bu çalışmada kullanılan üretan akrilat oligomerler; aşınma direnci, yırtılma dayanıklılığı gibi özellikleri yapıya kazandırmaktadırlar. Ayrıca akrilatların tepkime hızları birçok oligomer türüne göre daha yüksektir.

Polimerik malzemeler, koruyucu ve dekoratif amaçla kaplandıkları yüzeylere kolay tutuşurluk gibi istenmeyen bir özellik de kazandırır. Bilindiği gibi, çoğu polimerik malzemenin yanıcı özelliği vardır. Yapılan araştırmalar neticesinde, ve ciddi boyutlarda zarar verdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmaya konu olarak her geçen gün artan oranlarda kullanılma eğiliminde olan UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalara yanma geciktirilmesi özelliğinin verilmesi seçilmiştir.

Kaplama teknolojisinde yanma geciktirici olarak kullanılan ve katkı malzemeleri olarak sisteme dahil edilen, metal hidroksit, halojen, fosfor, nitrojen ve sülfür içeren bileşikler, kaplamanın mekanik ve yüzey özelliklerini bozmaktadır [3]. Bu nedenle, UV ışınları ile sertleştirilen kaplama çeşitlerinde kullanılmak üzere, temel yapıya yanma geciktirici özellik verebilecek ve ana zincir ile çapraz bağlanma kabiliyeti olan bileşik araştırılmıştır. Pentabromo benzil akrilat ve vinilfosfonik asit monomerleri seçilerek, bu monomerlerin yanma geciktirme performansı ve sisteme uyumluluğu incelenmiştir.

Aromatik poliüretan ve doymamış poliester bazlı kaplama reçetesine, yanma geciktirici monomerler, artan oranlarda ilave edilmiştir. Hazırlanan serinin tepkime süreleri, çapraz bağlanma yüzdeleri, sertlik, parlaklık, gerilme dayanımları gibi özellikleri incelenerek, yanma geciktirici monomerin bu özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Aromatik poliüretan akrilat sistemle beraber sonuçların karşılaştırılabilmesi amacı ile doymamış poliester bazlı kaplama reçetesi hazırlanmıştır. Bu reçeteye artan oranlarda yanma geciktirici monomer ilave edilmiştir. Hazırlanan seri üzerinde performans testleri yapılarak kullanılan monomerin etkisi incelenmiştir.

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların temel öğelerinden biri olan fotobaşlatıcılar ve yanma geciktirici monomerlerin uyumluluğu araştırılmıştır. Öncelikle, fotobaşlatıcıların sistem içindeki fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiş ve sisteme yanma geciktirici monomer ilavesi ile test edilen özelliklerin değişip değişmediği araştırılmıştır.

Bununla beraber, hazırlanan tüm serilerin yanma eğilimleri TGA, oksijen indeksi ve yatay yanma testleri ve analizleri ile incelenmiştir.

## **BÖLÜM 2. UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN KAPLAMALAR**

### **2.1. FOTOKİMYANIN TEMELLERİ**

Yeryüzünün ilk aydınlatılması sırasında, yüksek enerjili solar ışınım ( $\lambda < 200$  nm) büyük moleküllerin oluşumunda işlev görmüştür. Atmosferde bulunan metan, amonyak ve hidrojen indirgenerek, fotokimyasal tepkimeler sonucu polipeptitleri oluşturmuştur.

Fotokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesindeki en önemli adım; belirli bir ışık kaynağından sağlanan enerjinin absorpsiyonu sonucu aktif hale geçen taneciklerin oluşumudur [4].

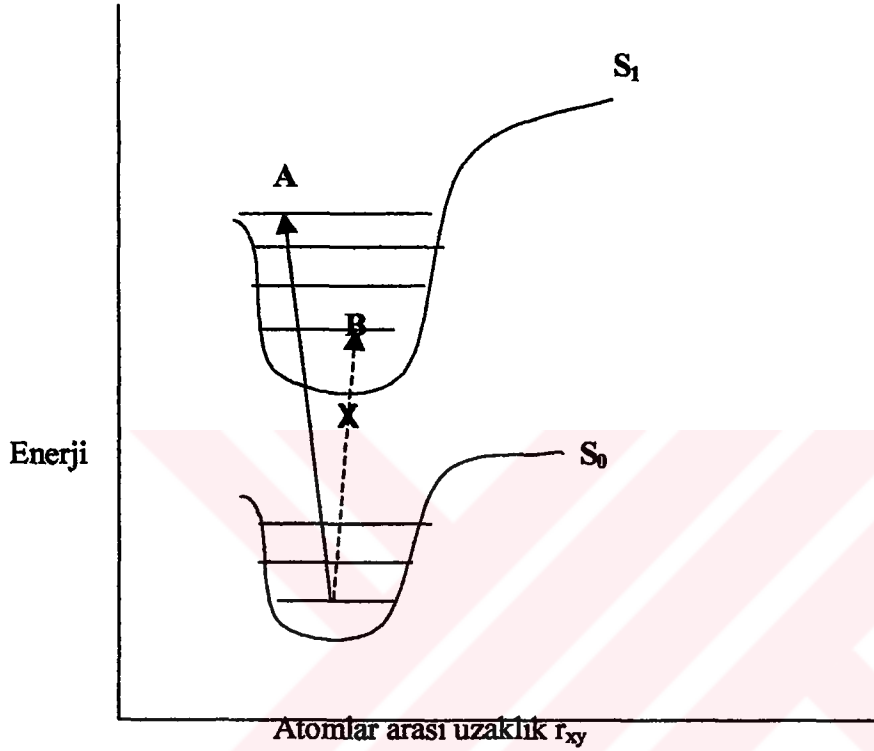
#### **2.1.1. Işık Absorpsiyonu**

Moleküler uyarılma, aydınlatma dalga boyunda oluşan vibrasyonlar sonucu gerçekleşir. Dalga boyu 300 nm olan ışık,  $10^{-15}$  saniyeye karşılık gelir. Bu süre molekül geometrisinde değişiklik yapamayacak kadar kısadır. Bu nedenle; oluşan uyarılmış hal aynı geometriye sahip temel hale geçer. Diatomik molekül için bu geçiş Şekil 2.1'de verilmiştir.

Şekilde gösterilen Morse Eğrileri adı verilen eğriler, diatomik sistemdeki relatif enerjiyi atomlar arası mesafenin fonksiyonu olarak göstermektedir. Eğriler boyunca, molekülün çekirdeği tamamen hareketsizdir. Bu durumdaki enerji çeşidi potansiyeldir.

Eğriler içinde yer alan yatay çizgiler titreşim seviyelerini göstermektedir. Frank-Condon teorisine göre, bir fotonun absorpsiyonu için gerekli olan süre; birçok molekülün, titreşimi için gerekli süreye göre çok kısadır. Bu nedenle; absorpsiyon sırasında çekirdek hareketsiz kalır. Fotonun bu absorpsiyonu, temel seviye ile

uyarılmış seviye arasındaki enerji farkını kapsayamaz ve böylece elektronik, dönme ve titreşim seviyeleri oluşturur. Seyreltik gazlarda deaktivasyon yavaş olduğundan Frank-Condon teorisi spektroskopik olarak gözlenebilir. Katılarda ve sıvılarda



Şekil 2.1 : Diatomik potansiyel eğrileri ve Frank-Condon geçişi

uyarılmış hallerin yoğunluğu ve moleküller arası yüksek çarpışma sıklığı, rahatlama, titreşim ve dönme durumlarının verimli olarak yaklaşık  $10^{-11}$  sn'de gerçekleşmesini sağlar. Böylece, birinci uyarılmış seviyedeki en düşük titreşimli molekül kimyasal tepkimeyi gerçekleştirebilecek kadar yeterli süreyi kazanır. Absorbe edilmiş ışığın enerjisi frekans ile doğru orantılıdır ve aşağıdaki eşitlikte verilmiştir [5-6] :

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

Bu eşitlikte;

$h$  = Planck sabiti

$c$  = Işığın hızı

$\nu$  = Frekans

$\lambda$  = Işımanın dalga boyudur.

Fotokimyasal tepkimelerin verimlerinin belirlenmesi için, absorpsiyon yapan malzemenin gelen ışığın ne kadarını absorbladığı bilinmelidir. Birçok sistemde, Beer Kanunu yardımı ile  $OD = \epsilon cd$  eşitliği bu durumu açıklamaktadır [7]: Bu eşitlikteki OD; optik yoğunluk;

$$OD = \text{Log} (I_0/I_t) \quad (2.2)$$

$\epsilon$  = Molar absorpsiyon katsayısı

$C$  = Molar konsantrasyon

$d$  = Mesafe

$I_0$  = Gelen ışığın şiddeti

$I_t$  = Malzemedeki geçen ışığın şiddeti

Gelen ışığın şiddetinin bilindiği durumlarda absorbe edilen ışığın şiddeti  $I_a$ , Beer kanununa göre hesaplanabilir.

$$I_a = I_0 (1 - e^{-2.3\epsilon cd}) \quad (2.3)$$

$$I_a = I_0 - I_t \quad (2.4)$$

Molar absorpsiyon katsayısı, kümülatif bir değerdir. İki yada daha çok bileşenli karışımlar için aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [2-5].

$$\epsilon = d (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots \dots \epsilon_n \cdot c_n) \quad (2.5)$$

Bir fotokimyasal tepkimede, oluşan veya tepkimeye giren moleküller arasındaki bağıntı ve belirli bir sürede absorblanan foton sayısı kuantum verimi;  $Q$  cinsinden ifade edilir.



$$Q = \frac{\text{Belirli işlem ile tepkime veren moleküllerin sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorbe edilen quant sayısı}}$$

Kuantum verimi fotokimyasal tepkimelerin mekanizmalarının incelenmesi açısından önemlidir.  $Q=1$  durumunda; absorblanan her foton bir fotokimyasal tepkime oluşturur.  $Q<1$  ise diğer işlemler ana fotokimyasal tepkimeye katılırlar.  $Q>1$  ise zincir tepkimeleri oluşturur [3,6].

### 2.1.2. Uyarılmış Haldeki Enerji Dağılımı

Fotokimyasal tepkimeler, elektronik olarak uyarılmış seviyeler üzerinden gerçekleşirler. Her uyarılmış seviyenin belli bir yapısı, enerjisi ve ömrü vardır. Belirli bir uyarılmış seviyedeki molekülün toplam enerjisi, elektronik uyarılma ( $E_e$ ), titreşim ( $E_v$ ) ve dönme ( $E_r$ ) enerjileri toplamına eşit olup, eşitlik (2.6)'da verilmiştir;

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.6)$$

Burada;

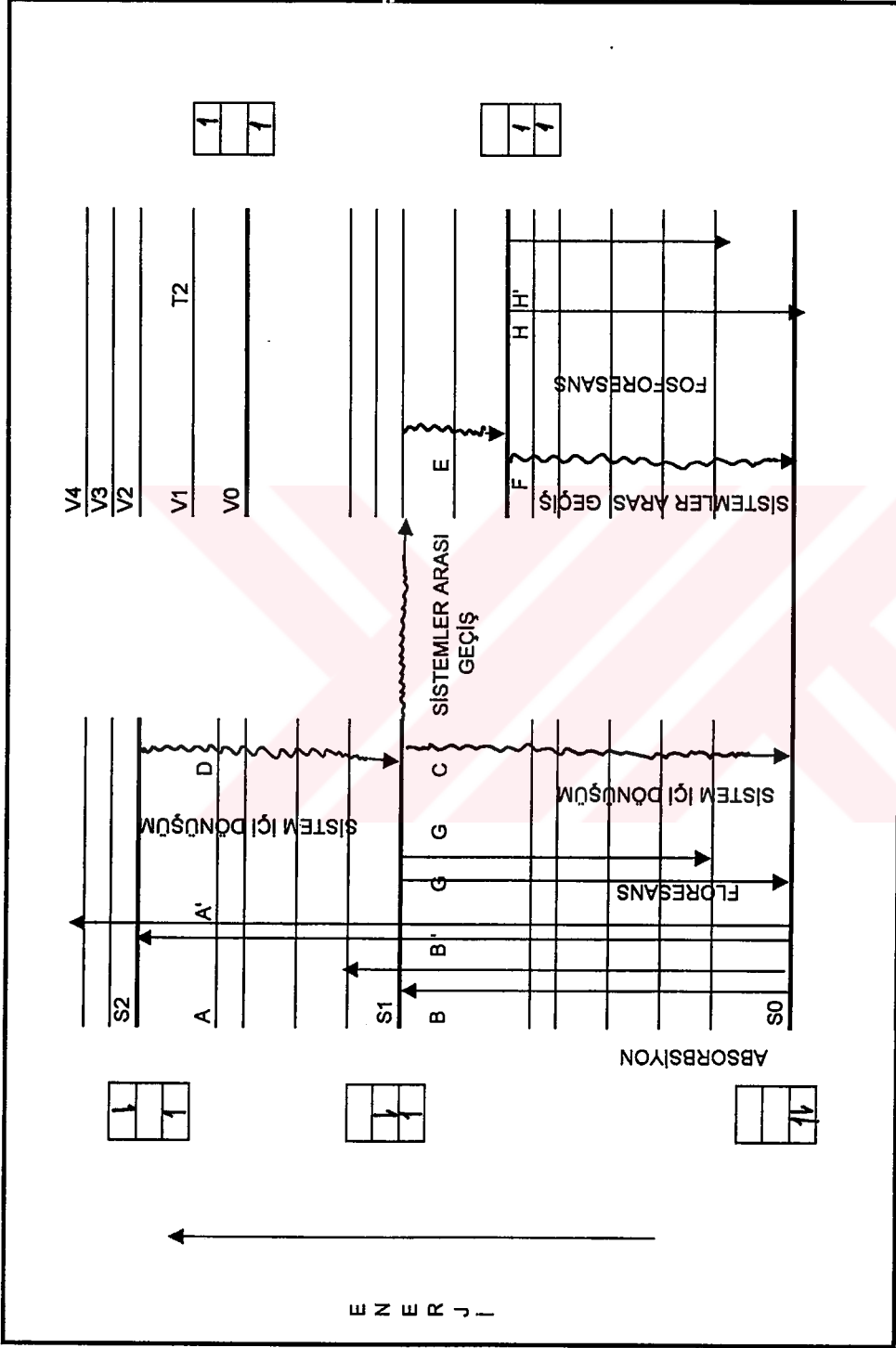
$$E_e > E_v \gg E_r \quad (2.7)$$

Çeşitli elektronik uyarılmış seviyeler ve fotokimyasal işlemler Jablonski Diagramı'nda verilmiştir. (Şekil 2.2)

Bu diagramda dikey yön artan enerjiyi göstermektedir. Elektronik seviyeler kalın yatay çizgiler ile,  $S_0$ ,  $S_1$  ve  $S_2$  ise temel hal, birinci ve ikinci uyarılmış singlet belirtmektedir.  $T_1$  ve  $T_2$  ise triplet enerji seviyelerini belirtmektedir.

Kutularda uyarılma, elektronun pozisyonu ve spin yönü belirtilmiştir. Açık renkli yatay çizgiler, elektronik seviyeleri göstermektedir.

Hund Kuralı'na göre, en düşük triplet ( $T_1$ ) seviyesi en düşük singlet ( $S_1$ ) seviyesinin altında yer almaktadır ve en yüksek çoğunluk en düşük enerji seviyesinde bulunmaktadır. Pauli Yayılma Kuralı'na göre ise, aynı spin quantum numarasına



Şekil 2.2 : Basit bir karbonil bileşiği için Jablonski diagramı.

sahip olan elektronlar aynı seviyede aynı zamanda bulunamazlar, birbirlerinden uzak durma eğilimindedirler.

### 2.1.3. Sistem İçi Dönüşüm ve Sistemler Arası Geçiş

Uyarılma gerçekleşikten sonra temel hale geçişte birkaç çeşit işlem vardır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi bir molekül uyarılarak dikey olarak uyarılmış hale geçebilir (A noktası). A noktasının enerji seviyesi B noktasına göre daha yüksektir. Molekülün dengeye ulaşmak için kendi minimum enerji seviyesine göre yüksek olan üç değişik titreşim enerjisi seviyesi mevcuttur. Çözücü moleküllerle, titreşim enerjisinin fazlası moleküller arası çarpışmalar ile dağıtılır. Bu işleme; "titreşimsel gevşeme" adı verilir ve elektronik seviyeler arası geçişleri içeren molekül içi işlemlere göre daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle, elektronik seviyedeki çoğu geçişler düşük titreşim enerjisi seviyelerinde gerçekleşir [4].

Jablonski diagramında (Şekil 2.2) görüldüğü gibi fotobaşlatıcılar, UV ışınlarını absorblayarak alt enerji düzeyindeki ( $S_0$ ) singlet durumundan, uyarılmış singlet durumuna ( $S_1$ ) geçerler. Uyarılmış ( $S_1$ ) singlet durumu  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  sn gibi çok kısa ömürlü olmasından dolayı tepkime verme olasılığı azdır. Spin tekleşmesi ile daha az enerji düzeyine sahip triplet ( $T_1$ ) durumuna dönüşür. Daha uzun ömürlü ( $>10^{-3}$  sn) triplet durumunda tepkime verme olasılığı ve radikallerin oluşması artmaktadır. Bu şekilde farklı spin sistemleri arasındaki geçişe "Sistem-Arası Geçiş" denir.

Fluoresans ve fosforesans sonucunda ışık yayımı gerçekleşir. Işık yayımı en düşük uyarılmış seviyedeki spin tekleşmesi ile açığa çıkar.  $S_1 \rightarrow S_0$  geçiş hız sabitleri ışık yayımı olmayan  $S_2 \rightarrow S_1$  ve  $S_1 \rightarrow T_1$  geçişlerine göre büyüktür. Bu tepkimelerin, düşük sıcaklıklarda ya da yüksek viskoziteli çözeltiler içinde etkinliği artar.

Tersinir ve iki molekül arasında katılmanın olmadığı durumda kimyasal tepkimeler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Kararlı halde, triplet durumunun konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı ile bulunabilir. [8]

$$I_a = (k_f + k_{ic} + K_{IS\alpha(S)}) [S_1] \quad (2.8)$$

$$T_1 = \frac{I_a k_{ISC(S)}}{(k_p + k_{ISC(T)}) (k_f + k_{IC} + k_{ISC(S)})} \quad (2.9)$$

Burada;

$S_1$  = Uyarılmış singlet konsantrasyonu

$S_0$  = Alt enerji düzeyindeki singlet konsantrasyonu

$T_1$  = Uyarılmış triplet konsantrasyonu

$k_f$  = Floresans tepkime hız sabiti

$k_p$  = Fosforesans tepkime hız sabiti

$k_{IC}$  = İç dönüşme tepkime hız sabiti

$k_{ISC}$  = Sistem arası dönüşme tepkimesi hız sabitini tanımlamaktadır.

Tablo 2.1 : Fotokimyasal tepkimeler

Basamaklar	Tepkime	Dönüşüm
Uyarılma	$S_0 + hv \rightarrow S_1$	$I_a$
Floresans Işık Yayınlanması	$S_1 \rightarrow S_0 + hv'$	$k_f [S_1]$
İç Dönüşme	$S_1 \rightarrow S_0 + ısı$	$K_{IC} [S_1]$
Sistem Arası Dönüşme	$S_1 \rightarrow T_1 + ısı$	$K_{ISC(S)} [S_1]$
Fosforesans Işık Yayınlanması	$T_1 \rightarrow S_0 + hv''$	$K_p [T_1]$
Sistem Arası Dönüşme	$T_1 \rightarrow S_0 + ısı$	$K_{ISC} [T_1]$

#### 2.1.4. FOTOKİMYASAL POLİMERLEŞME

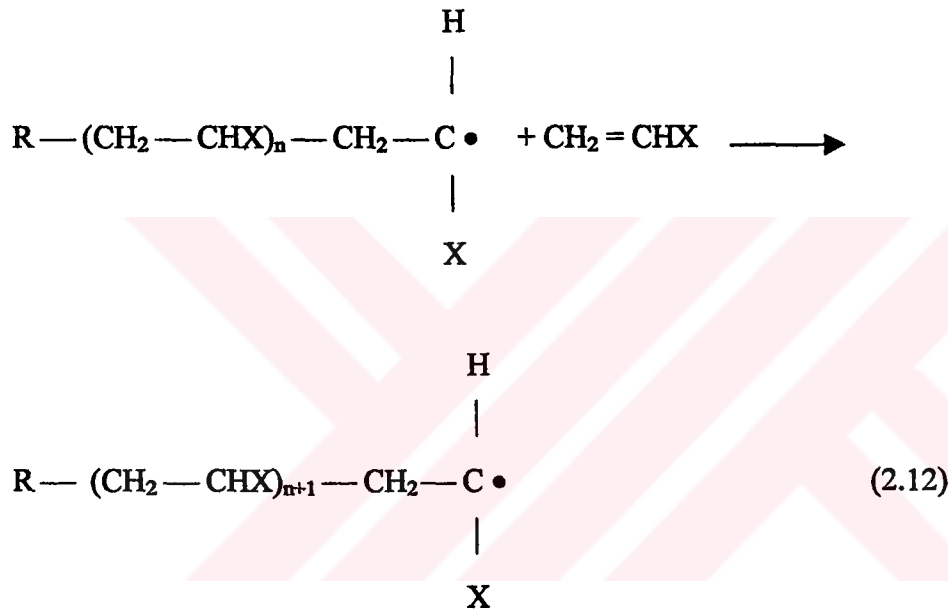
Olefinik monomerlerin fotokimyasal olarak polimerleştirilmesi, ısısal polimerleştirme tepkimelerine göre daha kolay kontrol altına alınabilmektedir. Başlatıcı radikallerinin oluşumu, ışık absorpsiyonu ve gelen ışığın şiddeti ile ayarlanabilmektedir. Dolayısıyla, fotokimyasal tepkimeler kontrol altında tutulmaktadır.



Yüksek oranda fotobaşlatıcı kullanımı, ortamda bulunan aktif zincir sayısını arttırdığından kısa uzunluktaki zincirleri oluşturur. Bu nedenle, fotobaşlatıcı konsantrasyonu genellikle % 5 oranın altında tutulur.

#### 2.1.4.2. İLERLEME

Başlama aşamasında meydana gelen zincir radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Zincirlerin büyümesi aşağıdaki tepkime denklemleri ile gösterilebilir.

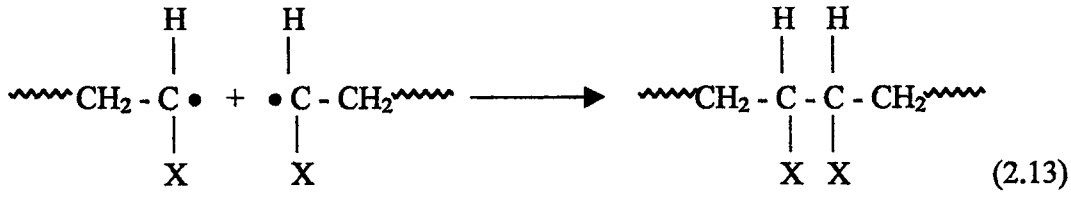


Katılma polimerizasyonlarında, ilerleme sadece aktif zincirde meydana gelir [5,9].

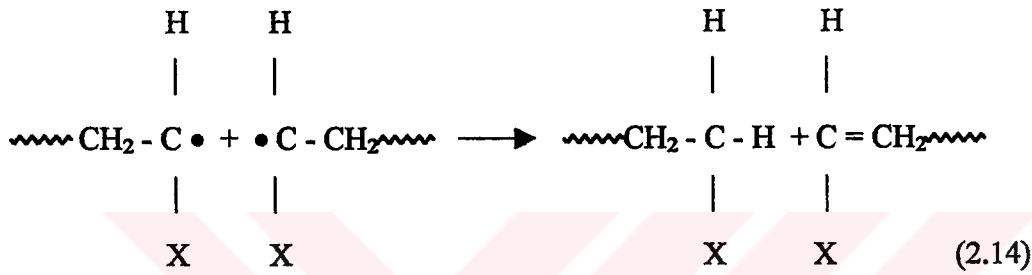
#### 2.1.4.3. SONLANMA

Teorik olarak, ilerleme tepkimeleri monomer tükenene kadar devam eder. Buna karşılık pratikte ise, kararlı yapıda bir polimer oluşumu ile ilerleme tepkimeleri sonlanır. İki çeşit sonlanma mekanizması vardır.

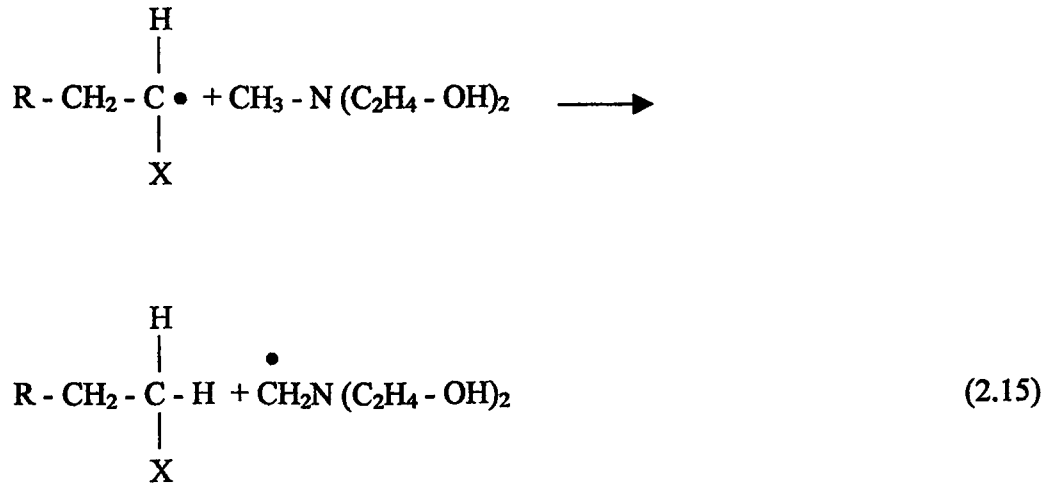
Birleşme ile sonlanma, iki radikal parçacığın bir araya gelerek kovalent bağla birleşmesidir. Başlama tepkimesinin tersi işlem gerçekleşir.

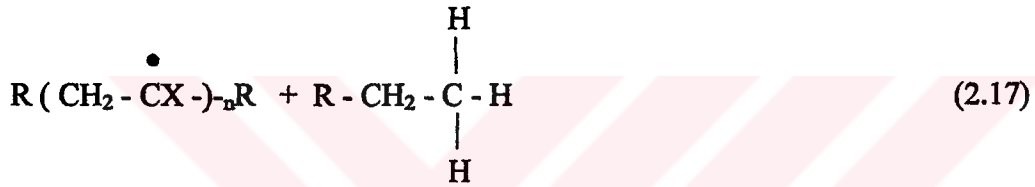
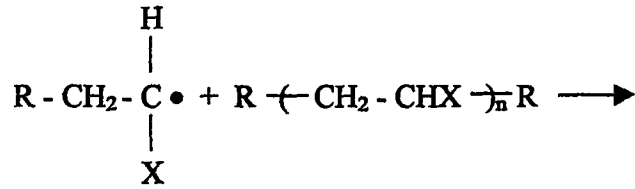
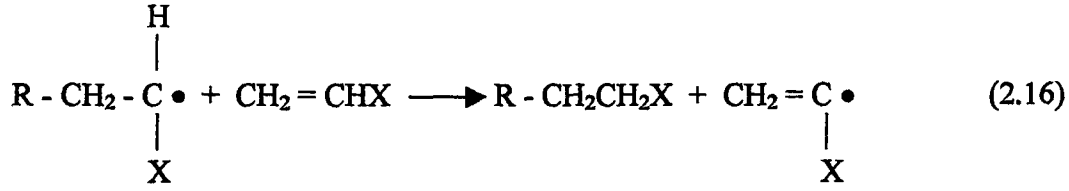


Orantısız sonlanmada, hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Bu moleküllerin birinde doymuş, diğerinde ise doymamış son grup bulunmaktadır. [3,9].



Polimerizasyon sırasında; başlama, ilerleme ve sonlama tepkimeleri ile beraber zincir transferi tepkimeleri de gerçekleşebilir. Bu tip tepkimelerde aktif merkez başka bir zincire geçerek ilerleme tepkimelerini yeni zincirde devam ettirir. Zincir transfer tepkimeleri, tepkimeye girmemiş monomer varlığında, polimer zincirinin tamamen büyüdüğü durumlarda ya da zincir transfer ajanlarının bulunduğu durumlarda gerçekleşirler. Sırasıyla çözücüye (2.15), monomere (2.16) ve polimere (2.17) transfer tepkimeleri aşağıda verilmiştir.





Radikalin polimerleşme sürecinde, reaktif olmayan yapıya dönüşecek şekilde değişik moleküllerle tepkime vermesine önlenme (inhibasyon) denir. Bu tür moleküllere önleyici (inhibitör) adı verilir. Önleyicinin etkili olduğu durumlarda polimerizasyon yavaşlar veya durur.

## 2.2. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

UV ışınları ile sertleşen kaplamalar, baskı endüstrisinde 1960'lı yılların başında kullanılmaya başlamıştır. Bu tür kaplamaların gelişimi, enerji tasarrufu sağlamaları ve çevreci özellikleri nedeniyle önem kazanmıştır. UV ışınları ile sertleşen kaplamaların diğer kaplama/boya türlerine göre gelişimi Şekil 2.3'de görülmektedir [1].



### **2.2.1. UV Işınları İle Sertleştirilen Kaplamaların Avantajları [13,14]**

- 1) Yüksek oranda çapraz bağlı polimerler, özellikle metal olmayan yüzeylerde daha dayanıklı film oluşturmaktadır. Sertlik, sürtünmeye ve çözücüye dayanım gibi özellikler artmaktadır.
- 2) Tepkime hızının yüksek olması bir kaç saniye içinde filmin sertleşmesini sağlamaktadır.
- 3) Oda sıcaklığında sertleşebilirlik ısıya karşı hassas malzemelerin kaplanabilmesini sağlamaktadır.
- 4) Kaplama işlemi için gerekli olan uygulama alanı daha azdır, mekandan tasarruf sağlanmaktadır.
- 5) Su bazlı ve çözücü içeren bazlı kaplamalara göre atık problemi daha azdır.
- 6) Fosil temelli yakıtların kullanılmaması, enerji tüketimini azaltmaktadır. % 20 – 70 oranında daha az enerji kullanılmaktadır. Bununla beraber küresel ısınma üzerine hiçbir etkisi yoktur.
- 7) UV ışınları ile sertleşen kaplamalar çözücü içermemeleri nedeniyle alev almazlar.
- 8) Uzun raf ömrü. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar, ışık görmemek şartıyla depolamada veya uygulama cihazlarında uzun müddet kalabilmektedir.
- 9) Yüksek oranda üretim. Kısa sürede sertleşmenin sağlanması üretim hızını arttırmaktadır.
- 10) Yatırım harcamaları diğer sistemlere göre düşüktür.
- 11) Çözücü içermemeleri sebebiyle uçucu organik malzeme (VOC) oranları düşüktür. Çevre kirlenmesine olan etkisi en az düzeydedir.

### **2.2.2. UV Işınları İle Sertleştirilen Kaplamaların Dezavantajları**

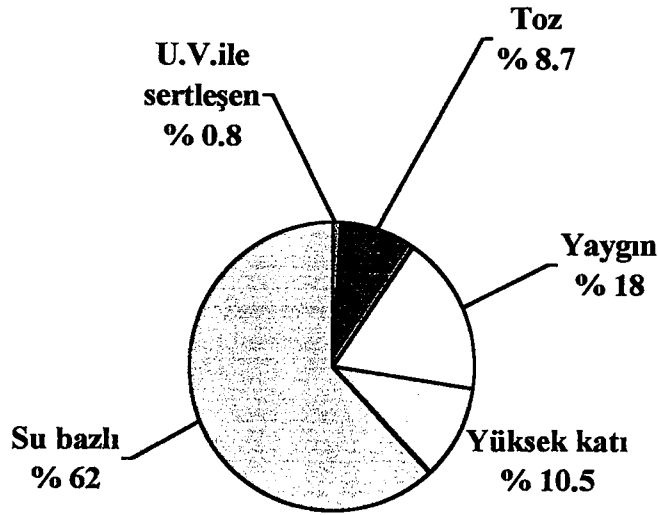
- 1) Kullanılan hammaddelerin pahalı olması nedeniyle yaygın sisteme göre UV ile sertleştirilen kaplama formülasyonları daha pahalıdır.
- 2) Tek boyutlu ışındırmalarda, düz olmayan; silindirik cisimler gibi malzemelerde homojen kaplama yapılmamaktadır. Üç boyutlu ışındırma ile bu problem giderilmektedir.
- 3) Pigmentli sistemlerde, pigmentlerin UV ışınlarını absorblamaları nedeniyle filmlerin sertleşmesi gecikmekte veya engellenmektedir. Yeni fotobaşlatıcılar

- 3) Pigmentli sistemlerde, pigmentlerin UV ışınlarını absorblamaları nedeniyle filmlerin sertleşmesi gecikmekte veya engellenmektedir. Yeni fotobaşlatıcılar ve kuvvetli ışık kaynaklarının geliştirilmesi ile pigmentli sistemlerin bu tür problemleri giderilmiştir.
- 4) UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda kullanılan hammaddeler, özellikle monomerler tahriş özellikleri nedeniyle dikkatle kullanılmalı ve çalışma alanları havalandırılmalıdır.
- 5) Yaygın olarak kullanılan kaplamaların uygulama sistemlerini, UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalara çevirmek pahalıdır. Çoğunlukla tamamen yeni sistem kurulmaktadır.
- 6) Çalışma ortamında güvenlik önlemlerine dikkat edilmelidir. Çalışanlar yüksek enerji kaynağına maruz kalabilmekte, havalandırmanın zayıf olduğu durumlarda ozon ve monomer oranı yükselebilmektedir.
- 7) Özellikle metalik yüzeylerde yayılma- ıslatma özelliği zayıftır.
- 8) Gözenekli yüzeylerde uygulama için uygun değildir. Monomerler ve diğer katkı maddeleri yüzeye çıkarak, sistem kimyasını bozarlar ve sertleşmeyen film oluştururlar.
- 9) Viskozite gibi diğer özellikleri bozmadan UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda istenilen parlaklığı ayarlamak zordur.
- 10) Sistemin viskozitesini ayarlama gücü vardır. Viskozite düşürmek amacıyla kullanılan reaktif çözücülerin fazlası filmin özelliklerini değiştirmektedir.

### **2.2.3. KORUYUCU FİMLERİN KULLANIM ALANLARI**

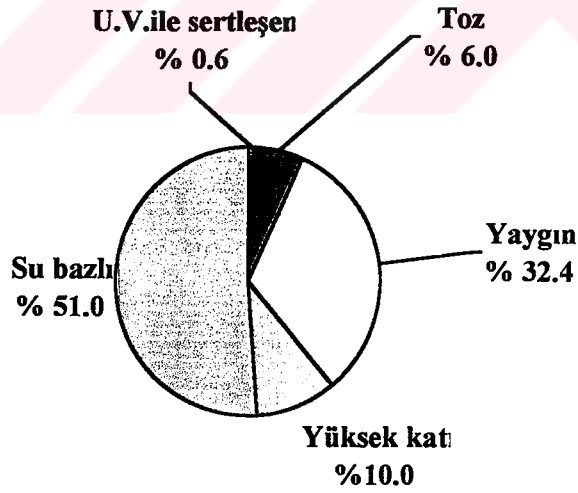
UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların geniş uygulama alanları mevcuttur. Genel uygulama alanlarının dağılım oranları Tablo 2.2'de verilmiştir [15].

**Baskı Teknolojisi:** UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar kağıt ve baskı vernikleri uygulamalarında kullanılmaktadır. Baskı mürekkepleri üzerine yapılan kaplamalarda yüksek derecede parlaklık, yüzey koruma, su ve benzeri kirleticilere karşı mukavemet sağlamaktadır. Dergi ve kitap kaplamaları, kartpostallar, ambalaj kağıtları, karton kutular ve benzeri ürünler üzerine uygulamaları bulunmaktadır.



1999

1994



Şekil 2.3 : U.V. sertleşen kaplamaların yaygın diğer kaplamalara göre 1994 yılından 1999 yılına gelişmesi

Baskı vernikleri genellikle ofset baskıda kullanılan rulolar veya perdeleme tekniği ile uygulanmaktadır. Kağıt kaplamada genellikle epoksi kaplamalar kullanılmaktadır [15].

Tablo 2.2 : UV ışınları ile sertleştirilen boya ların başlıca kullanım alanlarına göre oranları:

Uygulama Alanı	Kullanım Oranı, %
Ahşap Kaplama	45
Grafik, Baskı Vernikleri	25
Baskı Mürekkepleri	15
Diğer	15

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların başlıca kullanım yerleri aşağıda verilmiştir [14].

**Plastik:** UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların plastik yüzeyler üzerine birçok uygulamaları vardır. Sert ve aşınmaya dayanıklı yüzeyler elde etme uygulamalarıyla beraber dekoratif uygulamaları da bulunmaktadır [15].

Yer kaplamaları plastik yüzey uygulamalarının yaklaşık % 60'lık bir dilimini içermektedir. Vinil bazlı yer karoları veya seramikleri, yüksek parlaklık derecesi, dayanıklılık ve kimyasallara karşı dayanıklılık elde etmek amacıyla kaplanmaktadır.

Plastik kaplama uygulamaların % 40'lık bir bölümü ise kabinler, mobilya sektöründe kullanılan plastik aksam, elektronik cihazların kasalarının cilalanmaları sırasında hasar görmemeleri amacıyla yapılmaktadır. Aynı zamanda kaplama, malzemeyi çizilme ve lekelenmelere karşı korunmaktadır [15].

**Ahşap:** Mobilya, mutfak ve banyo dolapların kaplanması için kullanılan UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar ısıya karşı duyarlı olan malzemelerde tercih edilmektedir. Genellikle poliester, akrilik veya üretan/akrilik karışımları ahşap kaplamada kullanılmaktadır. Poliester kaplama, maliyet açısından düşük olmakla beraber dayanıklılığı zayıftır. Yüksek maliyetli akrilik kaplamalar, dayanıklılık aşınma mukavemeti ve esneklik özellikleri nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir [15].

**Metal:** Uygulamanın hızlı gerçekleştirilmesi ve uygulamadaki enerji tüketiminin az olması nedeniyle özellikle gıda ürünlerinin ambalajlamasında kullanılan metal kutuların kaplanmasında UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar tercih edilmektedir.

Motorlar, transformatör, jeneratörlerde kullanılan kablolar ve diğer aksamaların kaplanmasında da UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalar sonucu, aşınma mukavemeti, sağlamlık, elastikiyet ve ısıya dayanım özellikleri sağlanmaktadır [15].

**Optik Fiberler:** UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar ile optik fiberlerin mikro düzeydeki çatlakları engellenmektedir. Fiberlerde iki çeşit kaplama kullanılmaktadır. Esnek (düşük modülülü) iç kaplama polyester ve akrilik esaslı olup, fiberi kırılmadan korumaktadır. Üretan oligomerler ve triakrilatlar fiberin sert (yüksek modülülü) dış kaplaması olup, sürtünme ve dış şartlara mukavemeti arttırmaktadır. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların, telefon şebekelerinde yaygınlaşmasıyla her yıl kullanımının (yaklaşık % 20 oranında) artması beklenmektedir [15].

**Diğer:** Video disklerinin ve nem korumalı sistemlerin kaplanmasında UV sistemi kullanılmaktadır. Cam ve benzeri yüzeylerin kaplamalarına yönelik çalışmalar devam etmektedir. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların kullanımının lenslerin yapımı gibi birçok hassas işçilik istenen konularda yaygınlaşması beklenmektedir [15].

### **2.3. UV IŞINLARI İLE HAZIRLANAN SİSTEMLERİN ÖĞELERİ**

UV ışınları ile sertleşen kaplamalarda genellikle; fonksiyonel akrilat oligomerler, reaktif çözücüler (mono ve/veya multi fonksiyonel monomerler), fotobaşlatıcılar ve pigmentlerin dahil olduğu reaktif olmayan ilaveler kullanılmaktadır [15].

### 2.3.1. Oligomerler

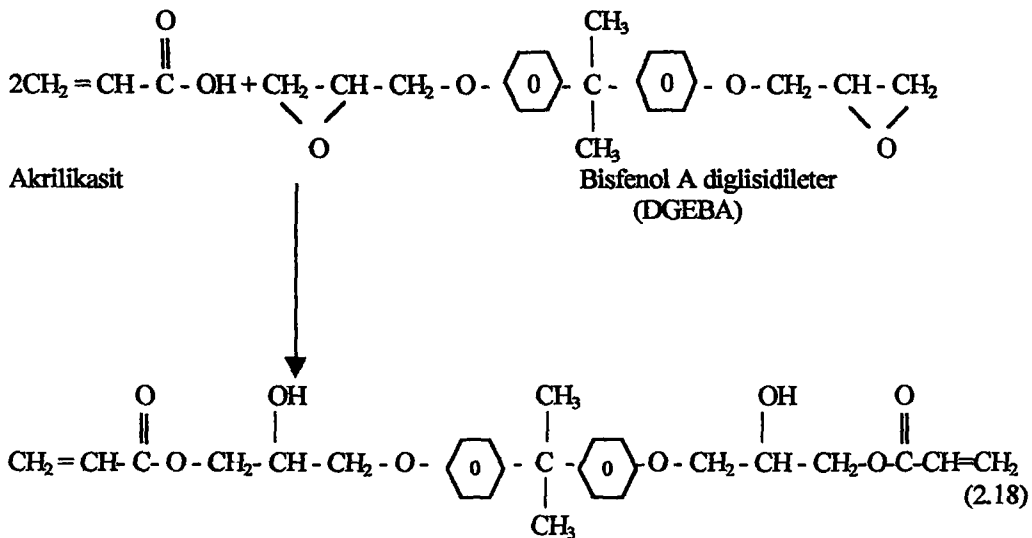
Oligomerler, kaplamanın sertlik, kimyasallara dayanım veya esneklik gibi özelliklerini belirleyen reaktif polimerlerdir.

Fonksiyonel grup sonlu, düşük-orta molekül ağırlıklı polimerize olabilen oligomerler UV ışınları ile sertleşen kaplamaların temel taşıdır. Genellikle kaplamalar kullanılan oligomerlere göre sınıflandırılırlar. Oligomerler, akrilatlar, doymamış poliesterler, tiyoenler ve epoksi olmak üzere dört ana sınıfta toplanmıştır.

#### 2.3.1.1. Akrilik Oligomerler

Akrilik oligomerler, hızlı tepkime vermeleri, kolay polimerleşmeleri, fiyatlarının çok pahalı olmaması ve ticari olarak kolay elde edilebildikleri için en yaygın olarak kullanılan gruptur. Metakrilat içeren oligomerler de kullanılabilirler, fakat metakrilatlar daha yavaş tepkime verirler ve esneklikleri akrilatlarla göre daha düşüktür. Bununla beraber, metakrilatların ısıya ve aşınmaya karşı dayanımları yüksektir. Bu nedenle, akrilatlarla karışım halinde kullanılabilirler.

Epoksi akrilatların birçok yapısal çeşitleri vardır. Epoksi akrilatlar akrilik veya metakrilik asitlerin epoksi reçine halka açılma tepkimesi ile elde edilirler (2.18).



Üretan akrilatlar aşınmaya karşı dayanıklıdırlar. Esnek olmalarıyla beraber yapıları oldukça kuvvetli ve kimyasal malzemelere dayanımları yüksektir. Üretan akrilatların tekstil, kağıt ve kauçuk üzeri başta olmak üzere birçok uygulama alanları mevcuttur. Yer fayanslarının üzerlerine kaplanarak sürtünmeye karşı dayanımı sağlamaktadırlar. Poliester dioller aromatik veya alifatik izosiyanatlarla tepkime vererek hidrosialkil akrilat sonlu oligomerik yapıyı verirler (2.19-2.20) [16]. İzoforon diizosiyanat (IPDI) gibi alifatik izosiyanatlarla elde edilen üretan akrilatların hava koşullarına dayanımları yüksektir.

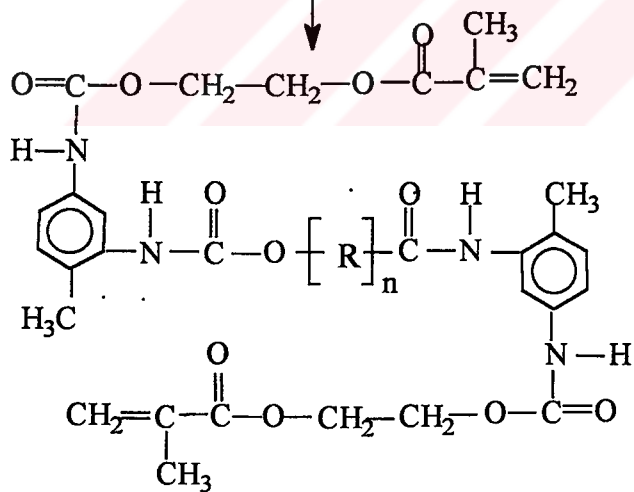
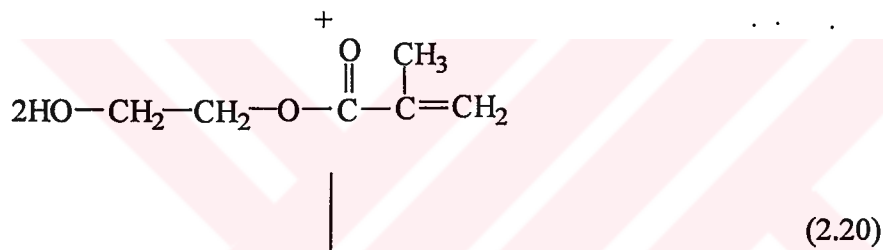
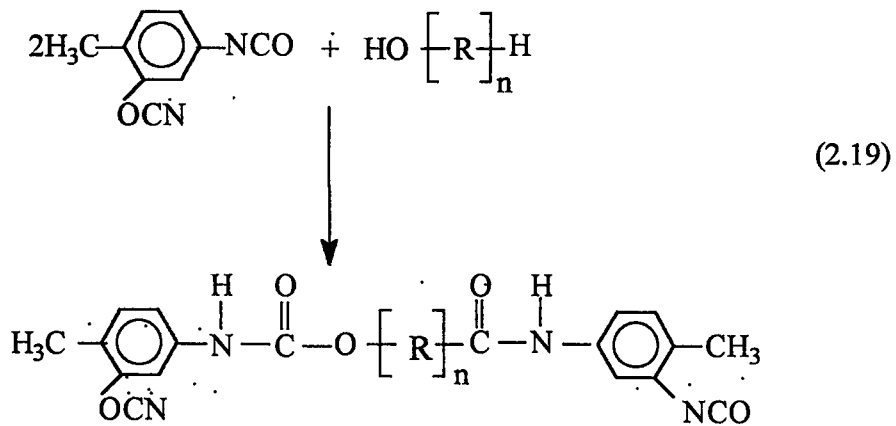
Poliester akrilat ve akrilik akrilat oligomerleri, akrilik asidin hidroksil içeren poliester reçine veya akrilik polimerler ile kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Yapıdaki doymamış grupları arttırmak amacıyla poliasitler yerine maleikanhidrid ya da benzeri doymamış poliasitler kullanılabilir. Akriliklerin ve poliesterlerin çok çeşitli yapılarda sentezlenebilmesi ile elde edilecek oligomerlerin de yapılarında çeşitliliğe olanak tanımaktadır. Akrilik ve poliester akrilatların en önemli avantajları düşük viskoziteleri ve hava şartlarına karşı dayanımlarıdır.

### **2.3.1.2. Doymamış Poliester Akrilat Oligomerler**

Doymamış poliester içeren UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar düşük kaynama noktalı reaktif monomerler genellikle stiren ile seyreltilirler. Kolay temin edilmeleri çok ucuz olmaları avantajdır. Doymamış poliesterler, sertleşme zamanının uzun olması, sararma, oksijen duyarlılığı, yüzey dayanıklılığının zayıf olması, yüksek oranda uçuculuk gibi zayıf noktaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadırlar [15].

### **2.3.1.3. Tiyoen Oligomerler**

Tiyoen oligomerler, serbest tiyol radikalleri ile olefinlerin tepkimeleri sonucunda elde edilirler. Tiyoller ya da merkaptanlar alkol yapısına benzerler, fakat hidroksil gruptaki oksijen sülfürle yer değiştirmiştir. Birçok merkaptan çeşitli kolaylıkla doymamış reçine veya oligomerlerle tepkime vermektedir. Bununla beraber sistemin ağır kokusu kullanımını sınırlamaktadır. PVC yer karolarının kaplanması,



R:  $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]$



elektronik endüstrisinde kullanım alanları olmakla beraber çoğunlukla gazete basımında kullanılmaktadır [15].

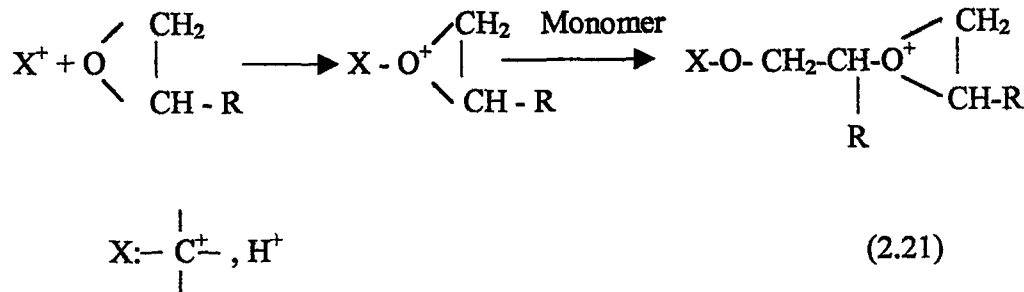
#### 2.1.3.4. Epoksi Oligomerler

Epoksi oligomerler, katyonik mekanizma ile sertleşirler. Epoksi oligomerlerin diğer oligomere göre aşağıdaki avantajları mevcuttur.

1. UV kaynağı kesildikten sonra karanlıkta tepkime devam eder.
2. Oksijen inhibisyonundan etkilenmez.
3. Metal yüzeyler üzerine yapışması daha iyidir.
4. Diğer oligomere göre daha az kokuludur

Bununla beraber; yüksek maliyet, kullanılan fotobaşlatıcı çeşidinin az olması, polimerizasyon tepkimesinin yavaş olması, sıcaklık, nem ve pH hassaslığı epoksi oligomerlerin zayıf özellikleridir. Epoksi oligomerler tek başlarına kullanılabildikleri gibi, hidroksil fonksiyonlu oligomerler katılarak elastikiyet, sertleşme süresinin hızlandırılması ve sertlik gibi özellikleri değiştirilebilir [15].

Fotoçapraz bağlanma hızı ve kaplamanın özellikleri kullanılan epoksi oligomerin cinsine bağlıdır. Sikloalifatik epoksiler hızlı tepkimeleri ve düşük viskoziteli olmaları nedeniyle en yaygın olarak kullanılan epoksi oligomer türleridir. Onyum tuzları gibi katyonik başlatıcılarla kullanılırlar. Metal kaplamada ve elektrik/elektronik aksamalarda kullanılmaktadır.



UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların özellikleri kullanılan oligomerler ile belirlenmektedir. Tablo 2.3'de kullanılan oligomerlerin kaplama üzerindeki etkileri görülmektedir.

### 2.3.2. REAKTİF SEYRELTİCİLER

Reaktif seyrelticiler (monomerler), düşük viskozite, çözünürlük, az koku, uçuculuk ve fonksiyonalite sağlayan reaktif çözücülerdir. Monomerler fonksiyonalitelerine göre film özelliklerini değiştirmektedirler.

Tablo 2.3: Oligomerlerin kaplama üzerindeki etkileri

Oligomerler	Tepkime Yatkınlığı	Dayanım	Oksijen İnhibisyonu	Maliyet	Hacim
Akrilat	Yüksek	Çok iyi	Yüksek	Orta	Geniş
Doymamış poliester	Düşük	Zayıf	Yüksek	Düşük	Orta
Tiyo-en	Yüksek	Orta	Düşük	Yüksek	Küçük
Katyonik Epoksi	Orta-yüksek	Çok iyi	Düşük	Yüksek	Orta
Vinil eter	Yüksek	Çok iyi	Düşük	Yüksek	Küçük

#### 3.3.2.1. Tek Fonksiyonlu Reaktif Seyrelticiler

Tek fonksiyonlu reaktif seyrelticiler, sertleşme süresini değiştirmeden oligomerlerin viskozitelerini düşüren, çözünürlük sağlayan tek fonksiyonlu, düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir. Kaplamanın birçok özelliği seçilen monomerin yapısıyla bağlantılı olarak değiştirilebilir. Örneğin, vinil piroolidon kullanımı kaplamanın yapışma özelliğini artırır. Genellikle tek fonksiyonlu monomerler çapraz bağlanma oranını düşürerek kaplamanın elastikiyetini artırırlar.

UV ışınları ile Sertleştirilen kaplamalarda genellikle aşağıda verilen monomerler kullanılmaktadırlar.

2- Fenoksietil akrilat

2- Etoksietil akrilat

Tetrahidroksifurfuril akrilat

Vinil pirolidon

Kaprolakton akrilat

Isoboril akrilat

Oktil/desil akrilat

### 2.3.2.2. Çok Fonksiyonlu Reaktif Seyrelticiler

Çok fonksiyonlu reaktif seyrelticiler iki ya da daha çok fonksiyonel grup içeren ve çapraz bağlanma oranını yükselten monomerlerdir. Kullanımları halinde kaplamayı, daha sert, kırılğan ve ısıya dayanıklı hale getirirler. Çok fonksiyonlu monomerler akrilatlar ve metakrilatlar olmak üzere iki gruptan oluşmuşlardır.

İki fonksiyonlu akrilatlar ve metakrilatlar:

Tripropilen glikol diakrilat (TPGDA)

1.6-Hekzandiol diakrilat (HDDA)

1.3-Bütülen glikol dimetakrilat

Tetraetilen glikol diakrilat (TEGDA)

Neopentil glikol propoksilat diakrilat (NPGPODA)

Bisfenol A etoksilat glikol diakrilat

Polietilen glikol diakrilat

Tripropilen glikol diakrilat (TRPGDA)

Üç fonksiyonlu akrilatlar ve metakrilatlar:

Trimetilopropane etoksi triakrilat (TMPEOTA)

Tripropilen glikol diakrilat (TRPGDA)

Trimetilopropan triakrilat (TMPTA)

Trimetilopropan trimetakrilat (TMPTMA)

Dipentaeritritol triakrilat (DIPETA)

Etoksillenmiş trimetilopropan triakrilat (EOTMPTA)

Fonksiyonel monomerler esterifikasyon tepkimeleri ile elde edilirler. Örneğin, TMPTA; trimetilpropanın p-toluensülfonik asit katalizatörü varlığında akrilik asit ile tepkimesi sonucu elde edilir. Monomerlerdeki en büyük sorun zehirli olmalarıdır.

Yapılan yeni araştırmalarda daha az zehirli monomerlerin sentezi üzerinde çalışılmaktadır. Bunlar genellikle etoksilasyon ya da propoksilasyon ürünleridir.

Reaktif seyrelticiler, kaplama formülasyonunun % 20 ile 60 oranında kullanılırlar.  fonksiyonlu monomerler sertleşme süresini hızlandırıp, çapraz bağlanma oranını yükseltirler. Çözücüye dayanım ve kaplamanın sertliğini arttırlar. İki fonksiyonlu monomerler daha yavaş tepkime vermelerine rağmen düşük viskoziteli olmaları ve yapışmayı arttırmalarından dolayı tercih edilmektedirler.

### 2.3.3. FOTOBAŞLATICILAR

Etkili bir fotobaşlatıcı, emisyon aralığı ( $248 < \lambda < 578$  nm) geniş olan ışık kaynaklarında absorbsiyon yapabilmelidir. Yüksek verimli başlatıcı parçacıklarına dönüşüm, fotobaşlatıcıların uyarılmış halde birkaç nanosaniye kalmalarıyla sağlanır. Böylece, kısa sürede oksijen veya monomerle tepkime engellenir. Uyarılmış fotobaşlatıcıların temel hale geçişinin birkaç yolu Şekil 2.4'de verilmiştir [17].

Başlama hızı ( $R_i$ ), fotobaşlatıcının absorbsansına ( $A$ ), başlatıcı parçacıklarının quantum verimine ( $\phi$ ) ve ışığın Őiddetine ( $I_0$ ) bağlıdır.

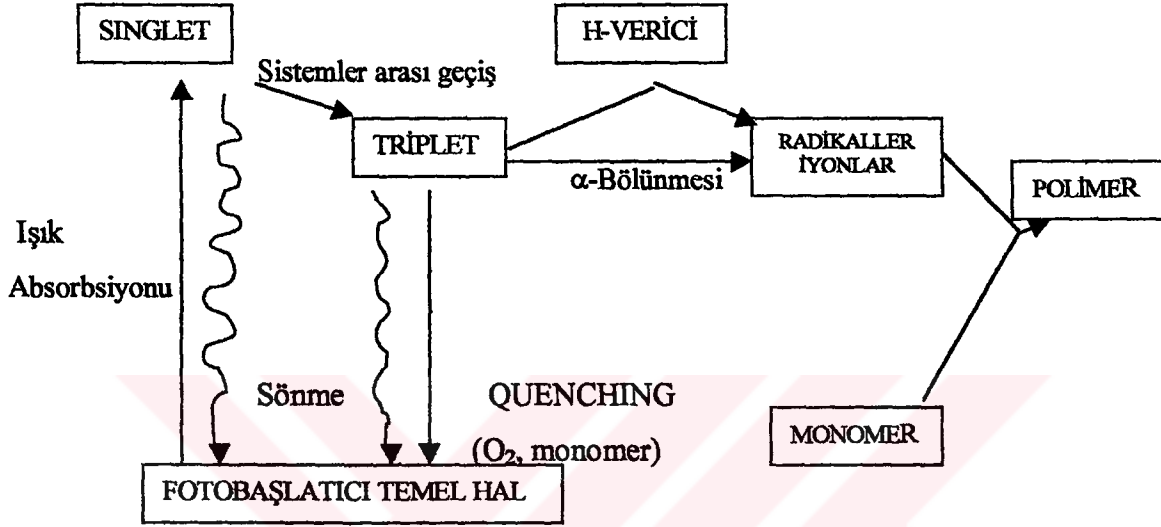
$$R_i = \phi I_0 [1 - \exp(-A)] \quad (2.22)$$

UV ışınlarıyla başlatılan radikal polimerizasyonda, ışık Őiddetini arttırarak polimerizasyon hızının ayarlanabilmesi ısıl polimerizasyona göre avantaj sağlamaktadır. Bununla beraber; tepkime, fotobaşlatıcının konsantrasyonu  $[PI]$  ile kontrol edilebilir.

$$A = \epsilon l [PI] \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte  $l$  aydınlatılan numunenin kalınlığı ve  $\epsilon$  ise başlatıcının molar absorbsiyon katsayısıdır. Verimlilik zerine fotobaşlatıcıların fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin etkisi yüksektir. Bu nedenle fotobaşlatıcılar aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

- Aktivasyon bölgesinde yüksek absorpsiyon,
- Serbest radikal oluşumunda yüksek quantum verimi,
- Çözünürlük ve reçineler içinde kolay çözünürlük,
- Sararmazlık, kokusuzluk ve düşük oranda uçuculuk,
- Zehirsiz olmak, düşük oranda yüzme ve düşük maliyet.

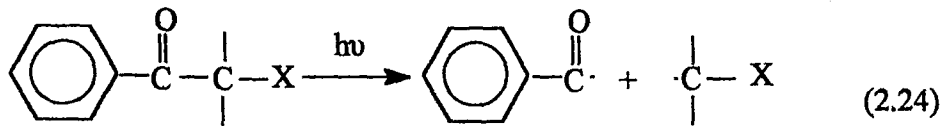


Şekil 2.4 : Fotobaşlatıcıların uyarılması ve polimerleşmesi sırasındaki fotofiziksel olaylar.

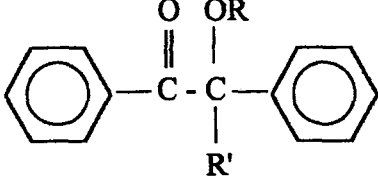
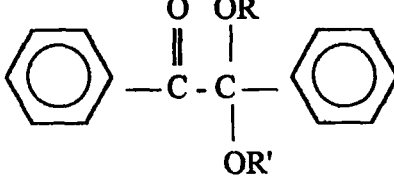
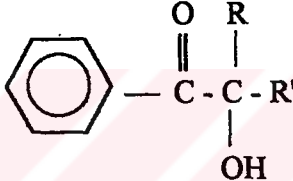
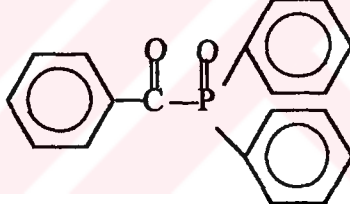
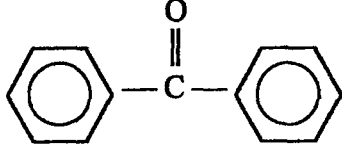
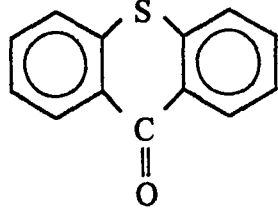
Fotobaşlatıcılar radikal oluşturma mekanizmalarına göre, yarıma ve hidrojen transferi ile olmak üzere başlıca iki grupta toplanırlar.

### 2.3.3.1. Fotokimyasal Bölünme ile Radikal Oluşturan Fotobaşlatıcılar

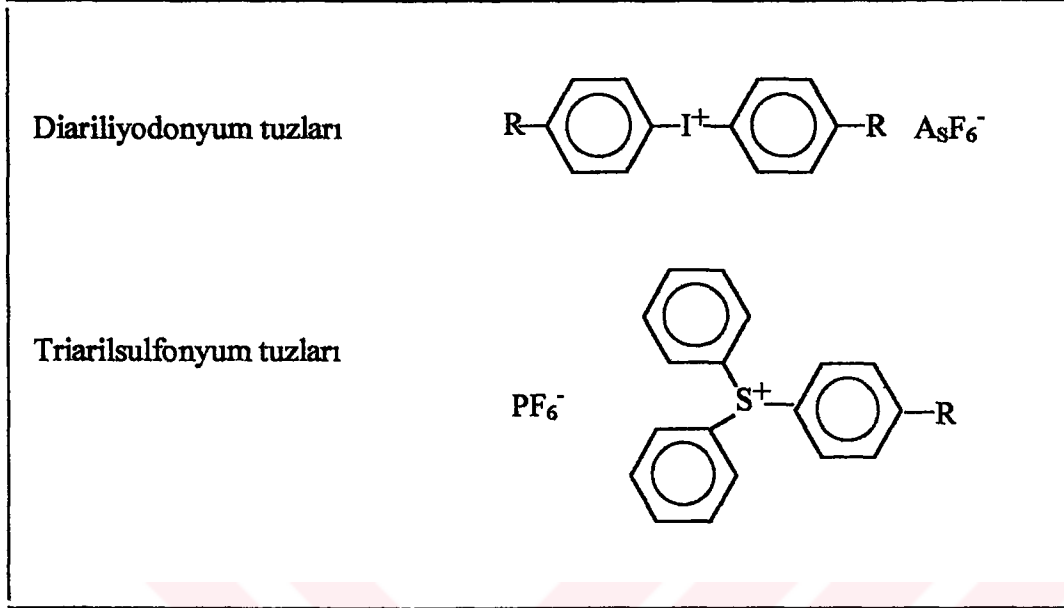
Bu sınıftaki fotobaşlatıcılar, UV ışınları ile homolitik parçalanarak C-C bağı içeren aromatik karbonil yapılu bileşiklerdir. UV ışınları ile uyarılarak iki radikal parçacık oluştururlar [17].



Tablo 2.4 a : Radikal Fotobaşlatıcılar

Benzoin türevleri	
Benzil ketaller	
Hidroksialkil fenon	
Açilfosfin oksit	
Benzofenon türevleri	
Tiyoksonton türevleri	

Tablo 2.4 b : Katyonik Fotobaşlatıcılar

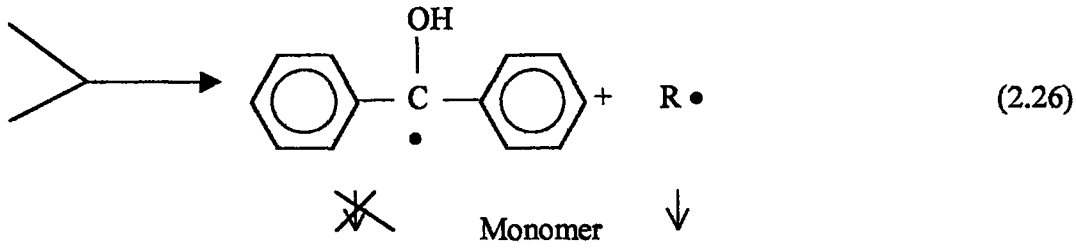
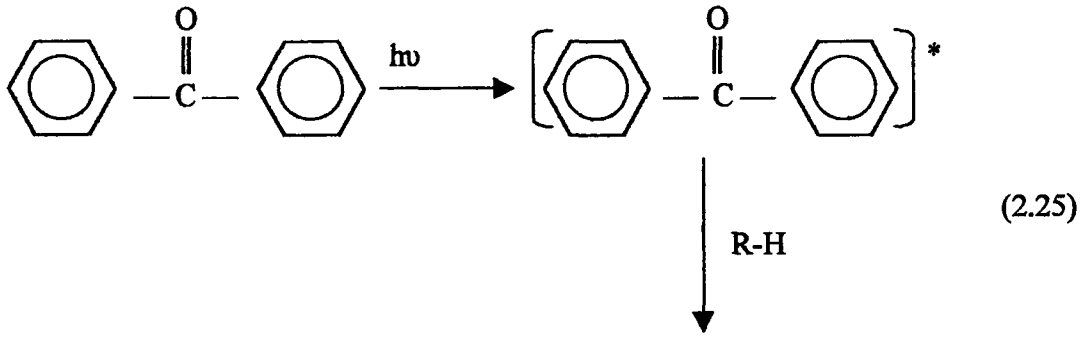


Benzoil radikali fototepkimeyi başlatan asıl gruptur. Diğer radikaller bazı durumlarda fotokimyasal tepkime verebilir. Bu sınıftaki başlıca başlatıcılar, benzoin eter türevleri, benzil ketaller, hidroksi alkilfenoller,  $\alpha$ -amino ketonlar ve açilfosfin oksitlerdir. Son iki grup özellikle pigmentli sistemlerde kullanılmaktadırlar

### 2.3.3.2. Hidrojen Transferi ile Radikal Oluşturan Fotobaşlatıcılar

Benzofenon veya tiyoksanton gibi aromatik ketonlar UV ışınları ile parçalanmazlar. Bu tip başlatıcılar H-verici molekül ile kompleks oluşturup, H-transferi yaparak ketil radikali ve polimerleşmeyi başlatan radikali oluştururlar.

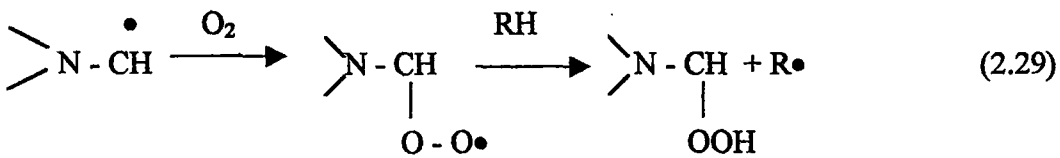
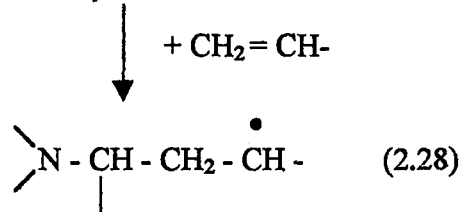
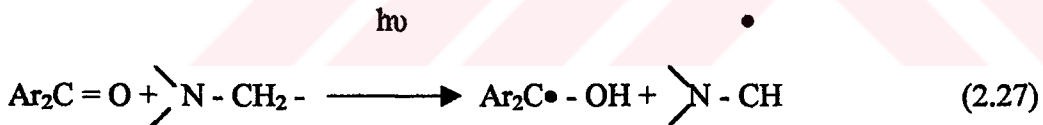
Aktif olmayan ketil radikali, radikal-radikal birleşmesi ile yok olurken, tepkime H-verici yapıdan oluşan radikal ile başlatılır (2.25,2.26). Tersiyer aminler,  $\alpha$ -amino alkil radikalın monomerin çifte bağına tepkime vermesi neticesinde tepkimeyi hızlandırdıklarından yardımcı başlatıcı (co-initiator) olarak işlev görürler. Tablo 2.4'te çeşitli başlatıcılar verilmiştir [17].



Polimer

Polimer

Monomerin içinde çözünen oksijen, zincir peroksidasyonunu başlatarak ısısal ve fotokimyasal bozunma tepkimelerine sebep olan hidroperoksit gruplarını oluşturur (2.27,2.28). Radikal polimerizasyonlarında tersiyer aminler, oksijenin önleyici etkisini formül 2.29'da verilen mekanizma ile azaltırlar.

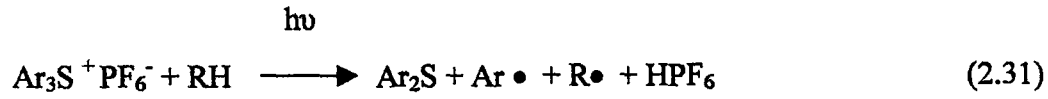
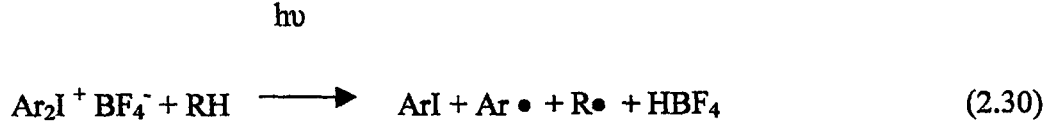


Tersiyer aminlerin UV ışınları ile başlatılan tepkimelerdeki avantajları ile beraber, amino grubu nedeniyle sararmaya neden oldukları gözönüne alınmalıdır. Buna karşılık, özellikle benzofenonun başlatıcı olarak kullanıldığı sistemlerde, sinerjik



etkisi ve H-verici molekülün bulunmadığı sistemlerde işlevini yitirmesi tersiyer aminlerin kullanımında devamlılık sağlamıştır.

Bronsted asitleri genellikle, ortamda H-verici moleküllerin olduğu durumlarda diaril iyodonyum ve triarilsülfonyum tuzlarının parçalanması ile oluşurlar.



Kuvvetli protonik asitler, vinil eter ve heterosiklik monomerlerin katyonik polimerleşmelerinde kullanılırlar. Atmosferik osijene karşı duyarlılığın olmaması ve UV ışınları ile aydınlatma bittikten sonra da polimerizasyonun devam etmesi katyonik polimerizasyon sistemlerinin önemli özelliklerindedir.

#### 2.3.4. Katkı Maddeleri

Diğer kaplama çeşitlerinde, belirli amaçlar için kullanılan katkı maddeleri UV ışınları ile sertleştirilen kaplama çeşitlerinde de aynı amaçlı kullanılmaktadır. Bunlar;

- Köpük kesiciler (silikonlar),
- Düzgünleştirici ilaveler (silika veya kil),
- Islatıcılar (silikon yağları),
- Yapışmayı arttırıcılar (floranmış alkoller),
- Yüzey sürtünmesini düşüren kaydırıcılar (vaks veya silikonlar),
- Reaktif olmayan reçineler,
- Stabilizatörler

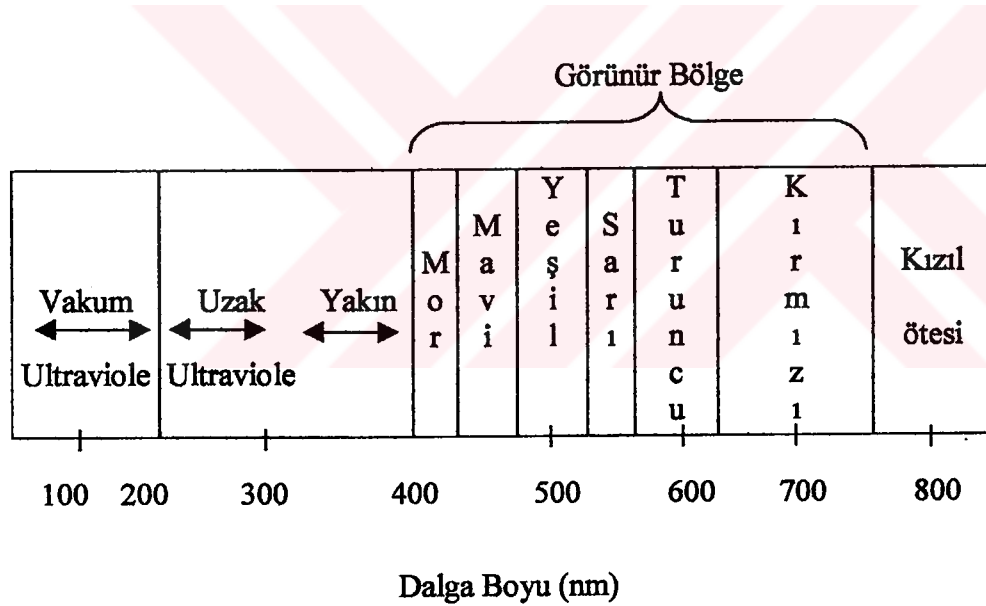
Yukarıdaki listeye ilave olarak boyar maddeler de sayılabilir. Titandioksit, karbon siyahı ve ftalosiyanın gibi boyar maddelerin UV ışınlarını absorblamaları veya yansıtmaları nedeniyle fotokimyasal tepkime yavaşlamaktadır. Son yapılan

çalışmalarda, boyar maddelerin absorbsiyon yapmadığı 360 – 400 nm dalga boylarında absorbsiyon yapan fotobaşlatıcılar geliştirilmiştir.

#### 2.4.Ultraviole Işınlarının Kaynakları

UV işınlarının kaynakları çeşitlilik göstermektedir. UV işınları geniş dalga boylarından oluşmaktadır (şekil 2.5). Bu nedenle; bir UV işınları kaynağının etkinliğı, kullanılan fotobaşlatıcının absorbsiyon spektrumunun aynı bölgede olmasıyla ilişkilidir.

UV sistemlerinde kullanılan kaplama ve boyaların çoğunun absorbsiyonları 200 – 400 nm arasında yayılmaktadır.



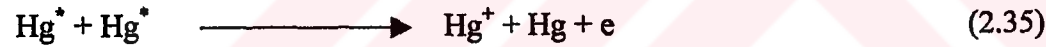
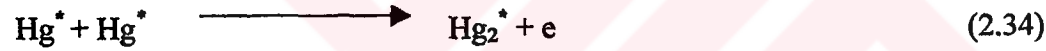
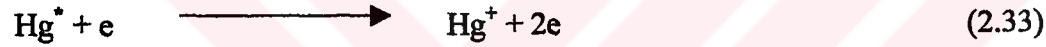
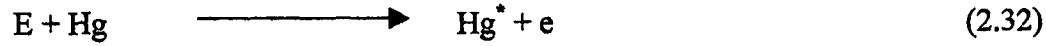
şekil 2.5 : Işık dalga boyları

UV işınları ile sertleştirilen kaplama ve mürekkeplerde yaygın olarak civa buharlı lambalar kullanılmaktadır. Civa buharlı lambalar düşük, orta ve yüksek basınçlı lambalar olmak üzere üç grupta toplanmaktadır [5].

### 2.4.1. Düşük Basınçlı Lambalar

Civa buharlı lambalar arasında en ucuz ve en etkili olan düşük basınçlı lambalardır. Oldukça düşük ısılarda ( $40^{\circ}\text{C}$ )  $10^{-2}$  ile  $10^{-3}$  Torr basınç aralığındadırlar. Düşük ve orta basınçlı lambalar, havanın vakumlandığı ve lambauçlarının kuartz ile kapandığı sistemlerdir. Kısmi olarak argon veya ksenon gazları ile doldurulmuşlardır. Gaz karışımının içinde düşük miktarda civa bulunmaktadır [5].

Elektrotlar lambanın her iki ucunda olup, elektrik akımı elektrotlardan geçtiğinde lamba içinde ark oluşmaktadır. Civa atomlarının buharlaşması ve iyonlaşması, elektronların birbirleriyle çarpışarak yeterli miktarda kinetik enerji üretmeleri ile gerçekleşir.



Uyarılmış civa elektronları bir geçiş seviyesinden diğerine geçerler. Düşük geçiş seviyelerinde enerji, fotonlar halinde salınır. Foton tarafından yayılan dalga boyu, hangi seviyeden salındığına bağlı olarak değişir.

Düşük basınçlı UV lambaların çıkış gücü etkilidir. Işık şiddeti düşük olup, yüzey üzerine kısa dalga boylarının yayılımı etkili olmadığından tepkime süresi uzamaktadır. Bu nedenle bu tip lambalar, ucuz ve uzun ömürlü olmalarına rağmen yaygın olarak kullanılmamaktadırlar.

### 2.4.2. Orta Basınçlı Civa Lambalar

Orta basınçlı lambalar UV ışınları ile sertleşen mürekkep ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük basınçlı lambalara göre çıkış güçleri daha fazladır.

Yaklaşık  $10^2$  Torr basınçla çalışmaktadırlar. Lamba tüpü şeffaf kuartz malzemeden hazırlanmış olup, aydınlatma süresinde  $700^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar sıcaklık yükselmektedir. Sıcaklığı kontrol altına alacak ve oluşabilecek ozonu ortamdan çekebilecek bir sistem ile çalışmalıdır. Bu tip lambaların ömürleri 1000 – 2000 saat arasındadır, % 17.4 UV bölgesi, % 28.8 görünür bölgede ışık yayarlar, % 53 oranında enerji ise ısı olarak açığa çıkar.

### **2.4.3. Yüksek Basınçlı Civa Lambalar**

Yüksek basınçlı lambalar, 10 atm üstünde çalışırlar. Civa ve ksenon gaz karışımı ile doldurulmuşlardır. Işık gücü orta basınçlı lambalara göre 10 katı, düşük basınçlı lambalara göre 100 katı fazladır. Diğer tarzdaki lambalara göre küçük boyutlu olup, genel olarak litografik baskılarda kullanılırlar.

### **2.5. Yanma Ve Yanma Geciktirimi**

Yanma geciktirici kaplamalar her geçen gün önem kazanmaktadır. Yangın sırasında insan hayatını tehlikeye sokan en önemli faktörün bina içinde kullanılan malzemeler olduğu deneyimler neticesinde belirlenmiştir. Bu tip malzemelerin alevlenmeyi arttırdığı göz önüne alınarak yanmazlık; yanma geciktirilmesi çalışmalarına ağırlık verimştir.

Günümüzde yanma geciktirimi üzerinde çalışılan ana başlıklar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır;

- Sert poliüretan köpükler,
- Vernikler, ahşap işleme malzemeleri ve boyalar,
- Sentetik elyaflar,
- Polimerik elektirik malzemeleri.

Yanma geciktirimi genellikle iki sınıfa ayrılmaktadır; selülozik malzemeler ve polimerik malzemeler. Selülozik malzemelere, yüksek oranda OH grubu içermeleri nedeniyle polimerik malzemelerden farklı tekniklerle yanmazlık işlemi uygulanmaktadır.

İdeal yanma geciktirici kaplama veya boya, alev almayan, aleve karşı dayanıklı ve malzemeyi aleve karşı koruyabilen nitelikte olmalıdır. Bununla beraber, dekoratif olmalı, tekrar kaplanabilmeli veya boyanabilmeli, kimyasal ve mekanik aşınmaya dayanıklı olmalı ve maliyet yaygın olarak kullanılan sistemlere göre yüksek olmamalıdır. Bu güne kadar yapılan araştırmalar neticesinde istenen özellikleri sağlayan kaplamalar henüz hazırlanamadığından bu konudaki araştırmalar ve çalışmalar tüm hızı ile devam etmektedir.

### 2.5.1. Yanma Teorisi

İçerisinde polimerik yapılar barındıran malzemelerin yanma prosesleri sıcaklığın arttırımı, ısısız bozunma ve tutuşma olmak üzere üç ana aşamadan oluşmaktadır [18].

**Sıcaklığı Arttırma:** Isısız bozunma noktasına kadar ısıtılan amorf ya da kristal yapılı polimerler, erime noktasında ya da camsı geçiş noktasında yumuşamaya başlarlar. Termoset veya çapraz bağlı polimerler ısı karşısında yapılarına bağlı davranışlar gösterirler. Genellikle bu yapıdaki polimerler bozunma sıcaklığına kadar sertliklerini kaybetmezler.

**Isısız Bozunma:** Polimerlerin ısısız bozunmaları ikinci aşamada gerçekteşir. Çoğunluk monomerler ( $\alpha$ -metilstiren) ya da poli (metilakrilat) yapılı polimerler, bozunarak öncelikle yüksek sıcaklıkla parlayabilen monomerler oluştururlar. Termoset polimerler ya da fenolik reçineler kısmi olarak bölünerek daha karmaşık bir yapıda bozunurlar. Isısız bozunma sonucunda oluşun yapıların, alev alabilirliği ve miktarı malzemenin tutuşurluk özelliklerini belirlemede önemli bir yer tutar. Poli- (vinil klorür) bazı gibi polimerlerin ısısız bozunmalarında, hidrojen klorür gibi gazlar açığa çıkar. Ortamda oksijenin, hatta yapının içinde oksijen bulunması ısısız bozunmayı kolaylaştırır.

**Tutuşma:** Malzemenin kolay tutuşurluğu yanma hızını arttırmaktadır. Polimerik malzemelerin tutuşurluk özelliklerinin incelenmesi devam etmektedir. Bu incelemelerde kullanılan yöntemler ve alev kaynaklarına göre sonuçlar değişmektedir.

Malzemenin tutuşma noktası iki şekilde tanımlanabilir:

a)Parlama noktası, malzemenin alev gibi harici bir ısı kaynağı ile ısıtıldığında havanın malzeme etrafında dolaşıp yeterli miktardaki yanıcı gazlar ile malzemeyi sararak tutuştuğu en düşük sıcaklık derecesidir.

b)Alev alma noktası, malzemenin herhangi bir alev kaynağı olmadan kendiliğinden tutuştuğu sıcaklık derecesi olup; ortamdaki havanın sıcaklığı ve havalandırma hızı ile değişebilmektedir.

### 2.5.2. Yanma Mekanizması

Yanma basitçe alev üçgeni ile açıklanabilir. Yanma olabilmesi için yakıt, ısı ve oksijen gerekli olan üç kritik faktördür [19]. Harici ısı kaynakları malzeme üzerine ısıyı iletirler. Isınma sonucu malzemenin sıcaklığı artar ve ısıyı yayar. Belirli bir sıcaklığa ulaşan malzeme, ortamdaki atmosferik oksijenle uçucu gazlar oluşturur. Bu gazların oksijenle birleşmesi sıcaklığı artırır.

Malzemedeki sıcaklık artışı:

- a) Malzemenin ısısal iletkenlik katsayısına
- b) ısısal iletkenliğine
- c) Karışım ve buharlaşma ısısına bağlıdır.

Hidrokarbonların gaz alevleri dört ana aşamadan oluşmaktadır. Geçiş aşamasında sıcaklıkta ve bileşenlerin oranlarında büyük değişiklik olmasına rağmen kimyasal tepkime olmaz. Sonraki aşamada ise hidrokarbonlardan su, karbonmonoksit ve alkil radikalleri açığa çıkar. Açığa çıkan karbonmonoksit, radikallerle tepkime vererek yükseltgenip karbondioksit oluşur. Son aşamada ise radikallerin fazlası açığa çıkar ve aşamalı olarak ısısal denge sağlanır.

Yanma sırasındaki tepkimeler, çoğunlukla radikal tepkimeler olup, gerçekleşme süreleri 10-13 saniyeden daha kısadır. Bu tepkimelerin sıcaklıkları, oluşan gaz bileşiklerine göre değişmekle beraber 100 ile 5000°C arasında değişebilmektedir. Hidrokarbonların yanma sonucu oluşturdukları sıcaklık genellikle 1500 ile 2500°C arasındadır.

### 2.5.3. Yanmanın Geciktirilmesi ve Engellenmesi

Yanma geciktirimi, yanma işleminin engellenmesi ilkesine dayanır. Daha önce belirtildiği gibi yanma işlemi birkaç aşamadan oluşmakta ve çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Yanma geciktirilmesi veya engellenmesi işlemi tanımlamak ve yanma geciktirilmesini sağlamak amacıyla yanma aşamaları ve bu aşamalardaki yanma geciktirici malzemelerin çalışma prensiplerinin incelenmesi gerekmektedir [20-23];

- Isısal bozunma
- Yalıtım
- Gaz Çıkışı
- Kimyasal Tepkime.

#### 2.5.3.1. Isısal Bozunma

Yanma, harici bir kaynağın sıcaklığı artırması sonucu alev alma ya da doğrudan alev ile temas sonucu gerçekleşir. Teorik olarak, yanan nesneden ısı veya alev kaynağını uzaklaştırmak ısısal bozunmayı durdurarak yanmayı yavaşlatır. Hatta bazı durumlarda alev kendiliğinden söner. Bazı yanma geciktirici malzemeler, ısısal iletkenliği artırarak ısıyı yayarlar. Fosfor içeren bileşikler yanma sonucu katranımsı kalıntı oluşturarak, yanıcı karbonik gazlara göre ısısal iletkenliği artırır ve yanan malzemenin oksitlenmesini engellerler [24]. Bir mol karbon yanarak karbon monoksit oluşturduğunda 110,5 kJ açığa çıkar. Eğer tamamen oksitlenerek karbondioksit dönüşürse 393,5 kJ enerji açığa çıkar.



Karbon kömürü açığa çıkmamış enerjisinin büyük bir kısmını içermektedir [25]. Yanma geciktirici malzeme, ısıyı iletirken karbondioksit oluşumu için gerekli olan enerjiyi yaymaktadır. Ortamda gerekli ısıyı bulamayan malzeme karbon monoksit dönüşmektedir. Daha az ucucu ve yanıcı olan karbon monoksit katranımsı kalıntı

oluşturmaktadır. Bu oluşum, yüzey üzerinde tabaka oluşturmak suretiyle oksijen ve ısı yalıtımı yaparak yanmayı söndürmekte veya geciktirmektedir.

### 2.5.3.2. Yalıtım

Yanma geciktirici malzemelerin bazıları düşük sıcaklıklarda eriyerek, içinde veya üstünde buldukları malzemeyi kaplarlar. Bu tarz kaplamalar, yanıcı gazlar, oksijen ve ısı gibi yanmayı besleyen faktörlere karşı yalıtım yaparlar. Yanma söndürülmesi sırasında köpük kullanımı ile yalıtım ve eriyen bir kaplama ile yalıtım aynı prensipte çalışmaktadır. Bu yöntemle işlev gören yanma geciktirici malzemelere boraks ve borik asit örnek olarak verilebilir.

### 2.5.3.3. Gaz Çıkışı

Yanma geciktirici malzemelerin bazı türleri ısı karşısında bozularak yanıcı olmayan gazlar açığa çıkartırlar. Isı karşısında su ve karbon dioksit oluşturan kimyasallar da yanma geciktirici malzeme olarak kullanılmaktadır. Amaç; CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O gibi yanıcı olmayan gaz bileşenlerinin açığa çıkarak alevlerin oksijenle beslenmesini engellemektir. Bu nedenle, sodyum karbonat, bikarbonat, amonyum halojenürler, fosfatlar, sülfatlar gibi bileşikler yanma geciktirici olarak kullanılmaktadırlar.

Halojenli gazlar kullanarak yanmanın geciktirilmesi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Halojenler, yanma sırasında açığa çıkan ve tepkimeye sebep olan alkil radikallerinin yerini alıp, ortam içindeki oranlarını düşürmekte ve yanmayı geciktirmekte veya engellemektedirler. Bu durum yanma entalpisinin azalması ile direkt alakalıdır. Yüksek enerjili karbon-hidrojen bağı (413 kJ mol<sup>-1</sup>) yerine daha düşük enerjili karbon-halojenür bağı ( karbon-klorür; 326 kJ mol<sup>-1</sup>) sisteme dahil olarak tepkime entalpisini ve dolayısı ile açığa çıkan enerji miktarını düşürmektedir. Bu bağlamda aynı test halojenlerin karşılaştırmalarında kullanıldığında F < Cl < Br < I sırası tespit edilmektedir. Ortamda yanma zincirini besleyen alkil radikalleri yerine halojenürler oluşmaktadır [3,18].



Yapılan deneylerde klorür içeren bileşiklerin yanma hızını geciktirdiği ve klorür miktarı ile bu gecikmenin orantılı olduğu tespit edilmiştir. Yanma hızı  $CH_4 > CH_3Cl > CH_2Cl_2 > CHCl_3 > CCl_4$  bileşiklerinde sırasıyla azalmaktadır.

#### 2.5.3.4. Kimyasal Tepkimeler

Kimyasal tepkimeler ile yanma geciktirimi Lewis asit ve bazları tepkimelerine dayanmaktadır. En etkili kimyasal tepkimeler, boraks, sodyum karbonat veya bikarbonat gibi zayıf asitlerin tuzları tarafından gerçek-leştirilmektedir. En kolay bozulan zayıf bazlar, fosfat, sülfat ve halojenürlerin amonyum tuzlarıdır. Bu kimyasallar, yanıcı olmayan katran ve gazlar açığa çıkartarak yanmayı engeller veya durdururlar.

## 2.6. KORUYUCU FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

### 2.6.1. IR-Spektroskopisi Yöntemi

Filmlerin IR-spektrumlarında, UV ışınları ile aydınlatma süresine bağlı olarak çifte bağların azalma oranları üzerinden polimerizasyon dönüşüm oranı belirlenmektedir. Dönüşüm, benzoin metileter (BME) kullanarak yapılan aydınlatmada,  $1640\text{ cm}^{-1}$  deki  $C=C$  gerilim titreşim bandının azalışına bağlıdır. Çifte bağların, 15 sn içinde % 80 oranında, 30 saniye sonunda ise tamamının kaybolduğu tespit edilmiştir [26, 27]. FT-IR ile yapılan çalışmalarda aydınlatma ile spesifik bandların değişimleri tespit edilebilmektedir.

### 2.6.2. Soxhlet İle Ekstraksiyon Yöntemi

UV ışınları ile sertleştirilen polimerizasyondaki dönüşüm oranı, Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile jel miktarı tayin edilerek tespit edilmektedir. IR ile % 50-60 oranında çifte bağların dönüştüğünün tespit edilmesine karşın jel tayini sonuçları % 100 oranına yaklaşmaktadır [26, 28].

### **2.6.3. Mekanik Yöntemler**

Kullanım alanı geniş olan UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların mekanik özellikleri kullanım amacına göre değişim göstermektedir. Bu tip kaplamalara uygulanan mekanik özelliği belirlemeye yarayan yöntemler diğer kaplama sistemlerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Kaplamaların mekanik özellikleri, sertleştirilmeden önceki özellikleri, kaplanan yüzey üzerindeki özellikleri ve serbest film özellikleri olmak üzere üç ana grupta toplanmaktadır.

#### **2.6.3.1. Sertleştirilmemiş Kaplamanın Özellikleri**

Kaplama ve boya teknolojisinde, uygulama ve kullanım kolaylığı açısından bu tür malzemelerin belirli bir viskozitede olmaları gerekmektedir. Uygulama alanına göre kaplamanın viskozite ve tiksotropik özelliği değişebilmektedir. Kalite kontrol parametreleri arasında yoğunluk ölçümleri de yer almaktadır.

#### **2.6.3.2. Film ile Kaplanan Yüzey Üzerindeki Özellikleri**

Kaplama ve boyaların, dekoratif özelliklerinin yanısıra, uygulandıkları malzemeyi her türlü dış etkiden koruma özellikleri de bulunmalıdır. Bu nedenle kaplanmış yüzeyin korunma verimliliğinin test edilmesine yönelik, kaplanmış yüzey üzerine bazı testler uygulanmaktadır. Bu testlerin çoğunluğu standardize edilmiştir; American Standard Test Methods (ASTM), Alman DIN normları ve ülkemizde ise TSE tarafından adlandırılıp numaralandırılmıştır.

Bir yüzey kaplamanın akla gelebilecek ilk koruma faktörü yüzey üzerine gelebilecek darbe karşısındaki dayanımı ve yüzeyi ne kadar koruduğudur. Bu özelliği ölçmek üzere kaplanmış yüzey üzerine "Darbe Testleri" uygulanmakta ve dayanıklılık ölçülmektedir [29]. Darbe testleri ile bağıntılı olarak kaplamanın sertliğini ölçen birçok metot vardır. Bu test metotları kaplamanın cinsine göre değişmekte yüzey kaplamalarda genellikle "Sarkaç Sertliği" ölçülmekte, sonuçlar König veya Persöz cinsinden verilmektedir.

Kaplama yüzeyinin parlaklığı parlaklık ölçerler ile 20' ve 60' ölçülmekte, yüzey düzgünlüğü kontrol edilmektedir [30]. Yüzey özellikleri arasında sararma eğilimi de gözlenmektedir.

Kullanım alanına göre su, alkali, asit, ev kimyasalları ve çözücülere dayanımı test edilmektedir [31].

Kaplamanın çizilme dayanımı genellikle tırnak ile yapılan darbeler neticesinde gözle kontrol edilmektedir. Yüzey üzerinde yapışma, yapışkan bantlarla veya blok yapışması metotlarıyla kontrol edilmektedir. Konik mandrel cihazı ile metal üzerine yapılan kaplama türlerinin elastikiyetleri tespit edilmektedir [32].

### 2.6.3.3. Serbest Film Üzerinde Yapılan Testler

Gerilme-gevşeme ölçümleri numunenin sabit bir gerilim altındaki davranışı ve numuneye uygulanan kuvvetin ölçümü esasına dayanır. Test, numune kırılana kadar devam eder. Numunenin gerilmesi motor gücüyle sıkma veya hidrolik pistonla sıkıştırma ile gerçekleşir. Sabit uzama elde edilebilen test metotları gerilme-gevşeme ölçümleri için uygun olan metoddur.

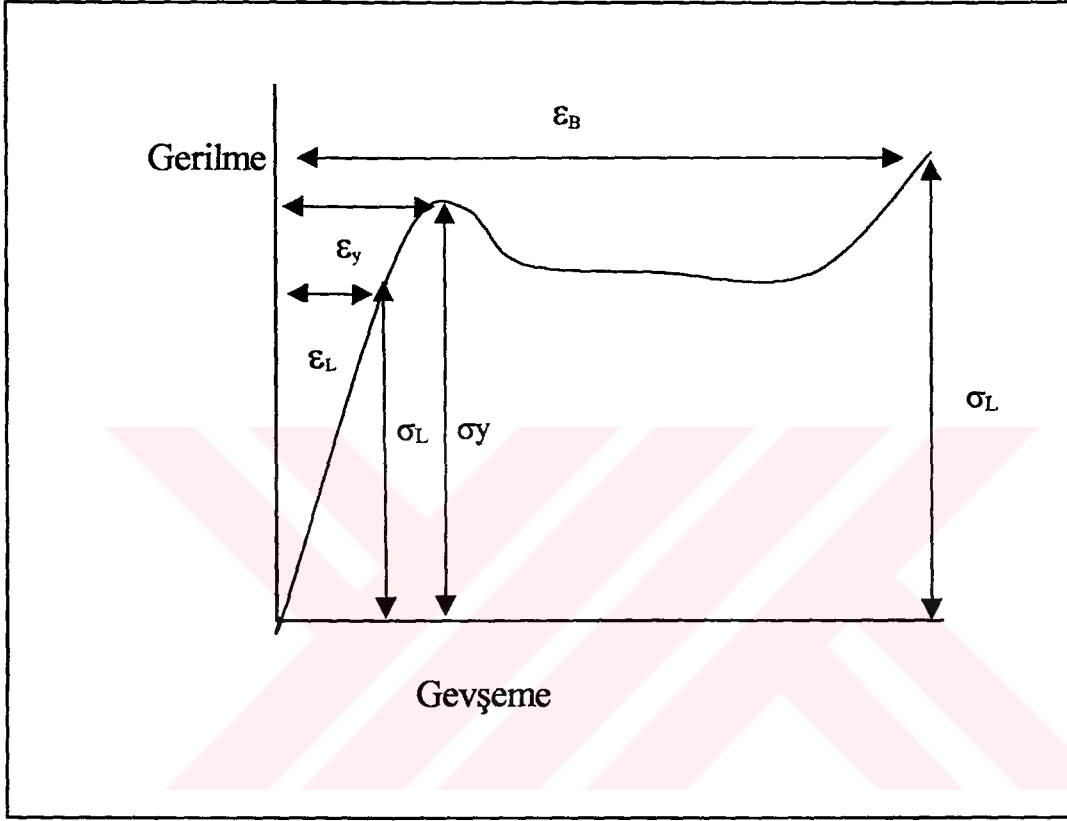
Şekil 2.6'da olası bir gerilme-gevşeme eğrisi verilmiştir. Bu eğri, kuvvetin uzama değişmesine (L-Lo) karşılık elde edilir ve gerilmeye karşılık ( $\sigma$ ) gevşeme  $\epsilon$  olarak tekrar çizilir. Birim alana karşılık gelen kuvvet ve gevşemenin zamadaki değişmesine karşılık olduğundan her iki şema benzer şekilde olur [33].

Sonuç olarak;

$$\text{Gevşeme } \epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{Kt}{L_0} \quad (2.36)$$

$K_t$ : Gevşeme katsayısı

Gerilme: Herhangi bir zamandaki uzamaya karşılık birim alana uygulanan kuvvettir.



$\sigma_y$  : Kopma gerilimi.

$\sigma_B$  : Kopma dayanıklılığı.

$\epsilon_y$  : Kopma durumunda uzama.

$\epsilon_B$  : Kopma noktasındaki uzama.

Şekil 2.6: Genel gerilme - gevşeme eğrisi.

$$A = \frac{A_0 L_0}{L} \quad (2.37)$$

Bazı durumlarda, 2.36 eşitliği ile tanımlanan gevşeme, aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanıp, gerçek şekil değiştirme olarak adlandırılır.

$$\text{Gevşeme : } \epsilon = \ln (L/L_0) \quad (2.38)$$

Gerilme-gevşeme tanımlarında,

E: Young modülü

$\sigma_y$ : Kopma gerilimi

$\epsilon_y$ : Uzama

$\sigma_B$ : Kopma dayanıklılığı

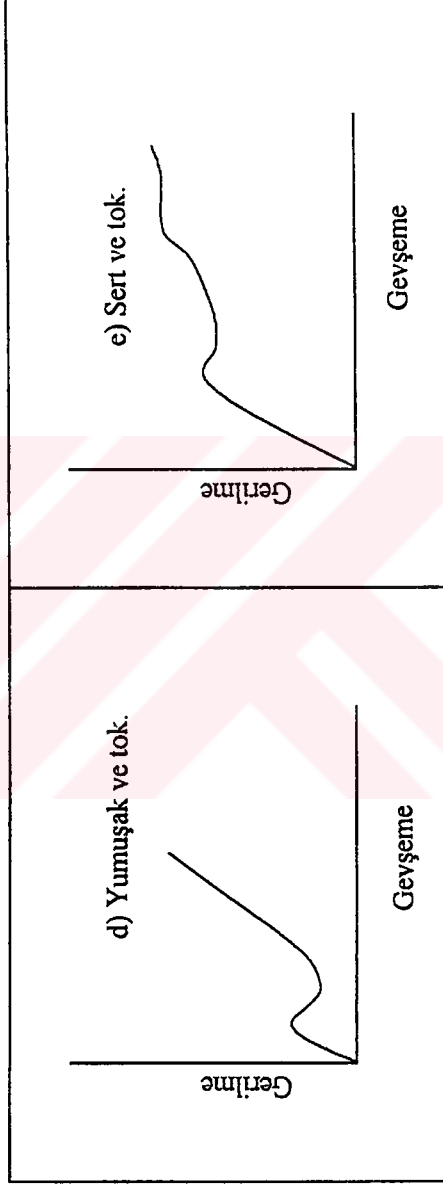
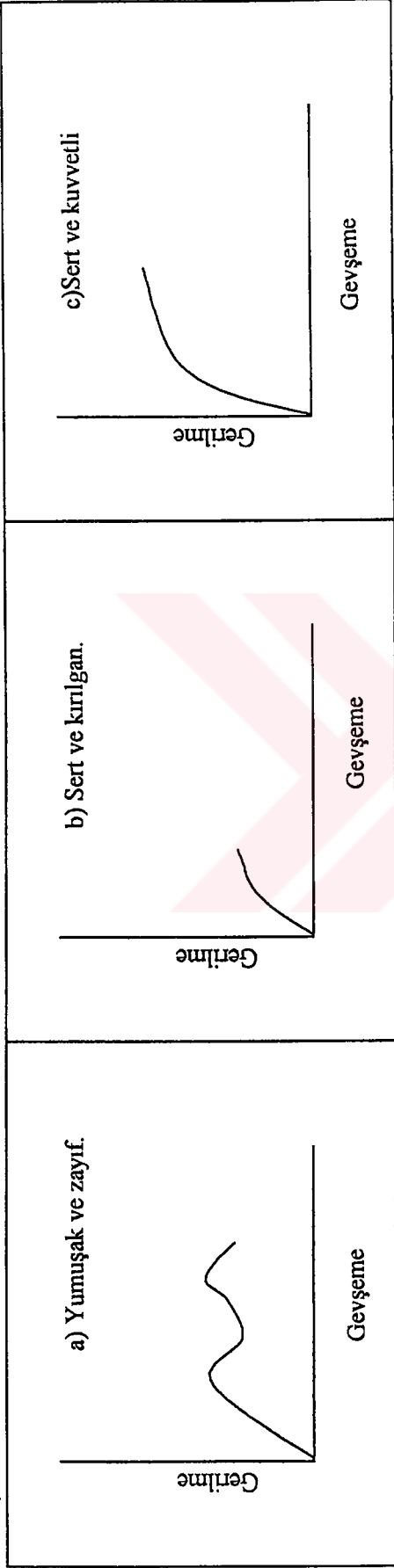
$E_B$ : Kırılma uzaması kavramları vardır.

Akma noktası (yield point) gerilmenin maksimuma ulaştığı noktadır. Bazı durumlarda kesin bir noktadan ziyade bir plato eğrisinin ulaşıldığı en üst değerdir. Sonuç, örnek kırıldığında elde edilir. Kırılgan maddeler akma noktasında ya da akma noktasına varmadan kırılırlar. Gerilme-gevşeme eğrilerinde Young modülü başlangıçtaki doğrusal eğriden hesaplanabilir:

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{\sigma}{\epsilon L} \quad (2.39)$$

Polimerler gerilme-gevşeme eğrilerine göre beş çeşide ayrılırlar (Şekil 2.7).

1. Yumuşak ve zayıf polimerler: Düşük modüllü, düşük gerilim kuvvetli, orta dereceli uzama özellikleri vardır.
2. Sert ve kırılgan polimerler: Yüksek modüllü, yüksek gerilim kuvvetlidirler, fakat akma olmadan, küçük uzamalarla kırılırlar.



Şekil 2.7: Polimerlerin yapılarına göre gerilme -şekil değiştirme eğrileri.

3. Sert ve kuvvetli polimerler: Yüksek modüllü, yüksek gerilim kuvvetlidirler ve uzamaları kabaca % 5 oranındadır.
4. Yumuşak ve tok polimerler: Bunların Young modülleri düşük olup akma değerleri veya platoları yüksek oranda uzar, orta dereceli yüksek kırılma (% 20-1000) özellikleri vardır.
5. Sert ve tok polimerler ise düzenli uzamazlar.

Polimerlerin mekanik özellikleri, yükün uygulama hızı, sıcaklık gevşeme miktarı (strain) gibi test şartlarına bağlı olduğu için mekanik özelliklerine göre; camsı katı, viskoz sıvı gibi sınıflandırılmaları kolay değildir. Bir polimer Şekil 2.8'de gösterildiği gibi sıcaklık ve deney süresine bağlı olarak camsı, kırılabilir bir katı veya elastik madde özellikleri gösterebilir [34].

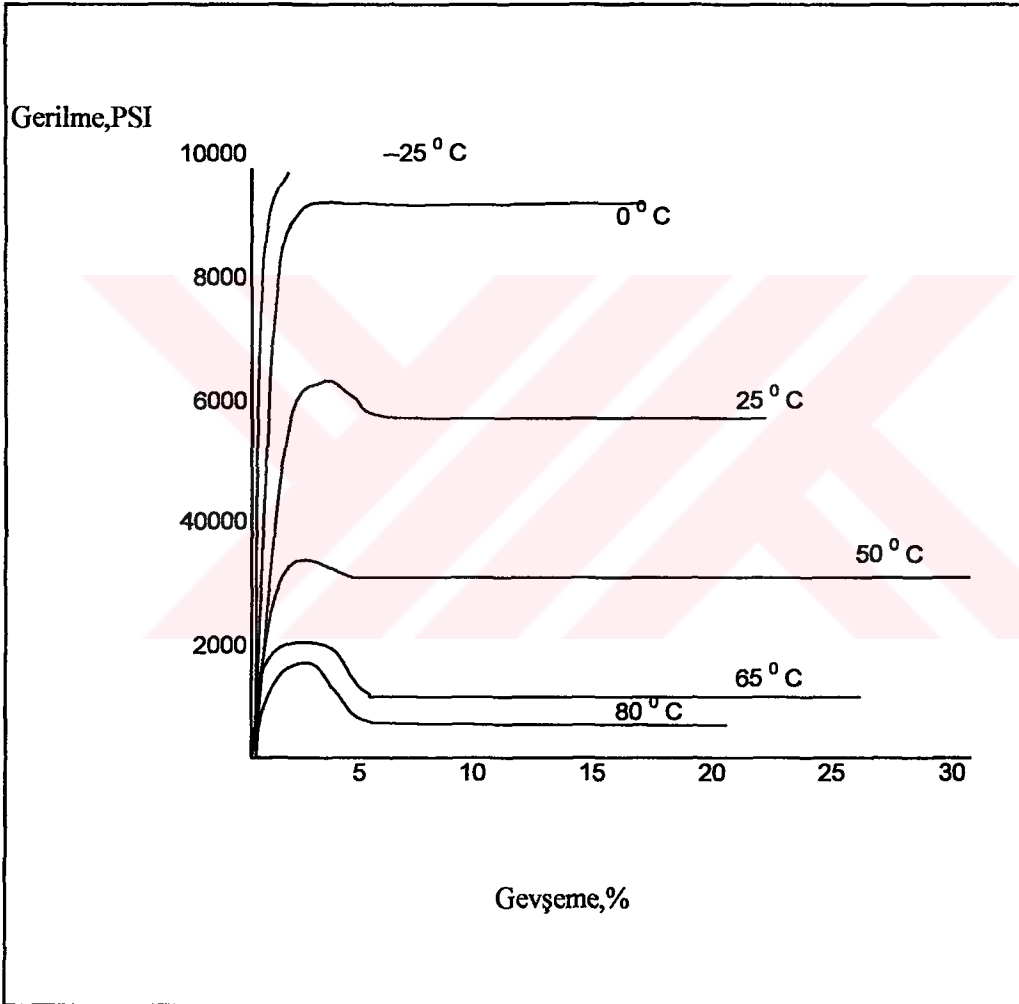
#### **2.6.4. Yanma Geciktirilmesi Tayini**

Yanma geciktirilmesinin tayini için birçok test metodu geliştirilmiştir. Genel olarak bu tür testler, malzemenin, boyutlarına, ortamdaki rutubet miktarına ve havalandırma koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle bir çoğu standardize edilmiştir [18,19].

Yatay yanma testi, genel olarak tekstil ürünlerinin yanma özelliklerinin test edilmesinde kullanılmaktadır. Standart test metodu üzerinde yapılabilecek değişikliklerle kaplamaların test edilmesinde de kullanılabilir. Yatay yanma testi, prensip olarak alevin belirli bir açı ve yükseklikle malzeme üzerine uygulanması ve malzemenin alev alma süresinin ve yayılımının tespit edilmesi esasına dayanmaktadır.

Oksijen indeksi testi [35], polimerik malzemelerin yanma özelliklerinin test edilmesinde yaygın olarak kullanılan test metodudur. Bu test metodunda, numune bir gaz bacası içinde yakılmakta ve malzemenin tutuşması için elverişli olan azot ve oksijen karışımları tayin edilmektedir.

Yatay yanma ve oksijen indeksi tayini testleri her ne kadar standardize edilmiş olsalar dahi sonuçları, testleri yapan kişinin tecrübesine göre sapmalar gösterebilir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve



Şekil 2.8 : Gerilme- gevşeme özelliklerinin sıcaklıkla değişimi.



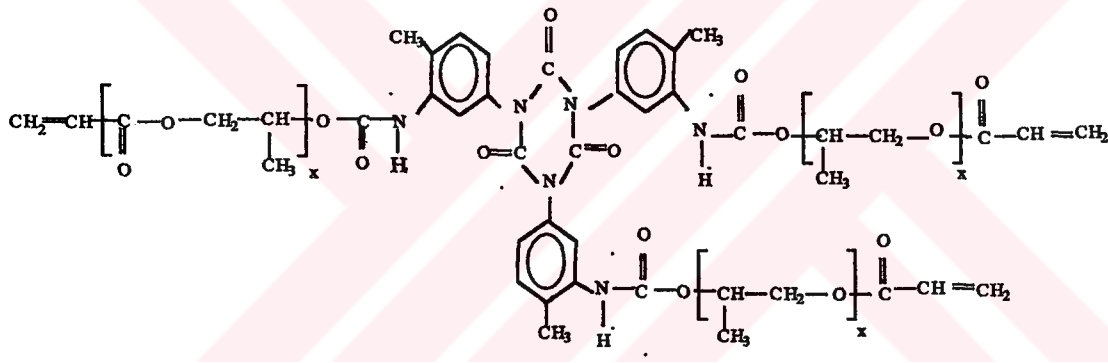
Termogravimetrik Analiz (TGA) uygulanabilecek termal analizler arasında sayılabilir. Bu test metodları ile tekrarlanabilir ve hassas sonuçlar alınabilmektedir. Yaygın olarak, yanma karakteristiğinin incelenmesinde TGA analizleri kullanılmaktadır [3, 19, 37]. TGA metodu, yanma gecikmesi mekanizmasının yapısının ve hangi sıcaklıkta ve ne oranda gerçekleştiğinin tespiti esasına dayanır.



## BÖLÜM 3: KULLANILAN KİMYASAL MADDELER, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER

### 3.1. KİMYASAL MADDELER

**Aromatik Üretan Triakrilat :** UCB firmasından temin edilen Eb. 204 isimli malzeme, % 25 oranında 1,6 heksandiol diakrilat içermektedir. Hiçbir işlem görmeden, olduğu gibi kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır.



Viskozite (25°C, mPa.s): 17000

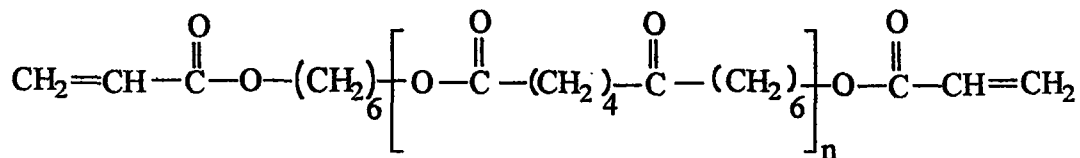
Renk (Gardner) : 2

Mw : 2000

Fonksiyonalite : 3

Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>) : 1.12

**Poliester Hekza Akrilat:** UCB firmasından temin edilen Eb. 830 isimli malzeme, % 100'lük olarak hiçbir işlem görmeden, olduğu gibi kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır.



Viskozite (25°C, mPa.s): 50000

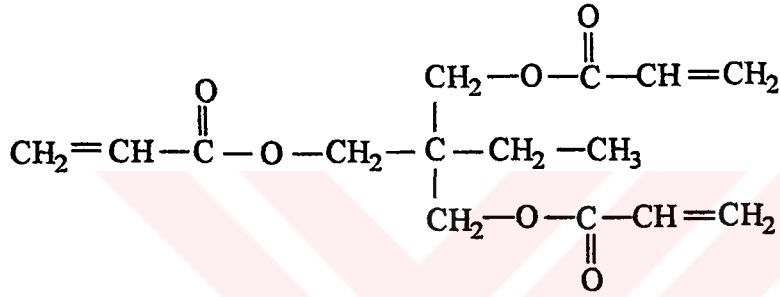
Renk (Gardner) : 3

Mw : 1500

Fonksiyonalite : 6

Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>) : 1.18

**Trimetilpropan Triakrilat (TMPTA):** UCB firmasından temin edilmiş ve hiçbir işlem görmeden doğrudan kullanılmıştır ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır.



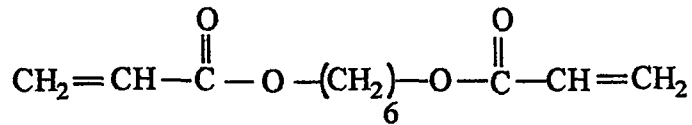
Viskozite (25°C, mPa.s): 115

Renk (Gardner) : 150 A

Fonksiyonalite : 3

Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>) : 1.11

**1,6-Hekzandiol Diakrilat (HDDA):** UCB firmasından temin edilerek doğrudan kullanılmış ve buzdolabında saklanmıştır.



Viskozite (25°C, mPa.s): 10

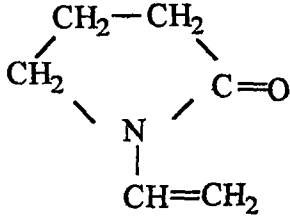
Renk (Gardner) : 200 A

Fonksiyonalite : 2

Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>) : 1.11

**N-Vinil 2-Prolidon (NVP):** BASF firmasından temin edilen ve % 99.5 saflıkta olan monomer buzdolabında tutulmuş ve olduğu gibi kullanılmıştır.

(Homopolimerinin Tg sıcaklığı 175°C'dir [ 38].)



**Stiren :** Stiren monomeri Petkim'den temin edilmiştir. İnhibitörü uzaklaştırmak amacıyla alumina kolondan süzülen monomer, kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır.

**Aromatik Üretan Diakrilat :** UCB firmasından, Eb. 210 isimli malzeme kullanılmıştır. Hiçbir işlem görmeden, olduğu gibi kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır.

Viskozite (25°C, mPa.s): 3900

Renk (Gardner) : 2

Mw : 1500

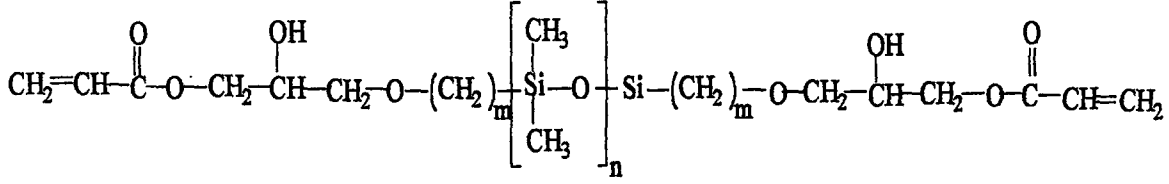
Fonksiyonalite : 2

Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>) : 1.11

**Reaktif Seyrelticiler:** UCB firmasından, polietilenglikol di akrilat (Eb. 11), gliserol bazlı üç fonksiyonlu akrilik oligomer (OTA 480), dimetilolpropan tetra akrilat (Eb.140), dipentaeritritol hekza akrilat (DPHA) isimli malzemeler kullanılmıştır. Hiçbir işlem görmeden, olduğu gibi kullanılmış ve buzdolabında saklanmıştır.

**Pentabromo Benzil Akrilat (PBBA):** Dead Sea Bromine Group firmasından FR-1025 M adlı malzeme kullanılmıştır. % 99.8 saflıkta olan malzeme işlem görmeden kullanılmıştır. Monomerin brom içeriği % 70 olup; erime noktası: 117°C'dir. Homopolimerinin Tg sıcaklığı 154°C'dir.

**Silikon Akrlat:** Goldshimit Chemical Corparation firmasından temin edilen Tegomer V-Si 2550 isimli  $\alpha,\omega$ -akriloksi (hidroksi)sonlu organofonksiyonel polimetilsiloksan işlem görmeden kullanılmış ve kullanım öncesi buzdalabında saklanmıştır.



Mn(g/mol)	: $\approx 4000$
Viskozite (25°C, mPa.s)	: 250
Fonksiyonalite	: 2
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	: 0,99
Hidroksil Sayısı (mgKOH/g)	: 28

**Cözücüler :** Jel yüzdesi tayini için analitik saflıktaki Merck ürünü aseton, U.V. ölçümlerinde Merck aseton ve izopropil alkol kullanılmıştır. Aseton, kullanılan tüm monomer ve oligomerleri için uygun bir çözücüdür.

**2-Hidroksi-2-Metil-1-Fenilpropan-1-on (HMPP):** Ciba firmasından temin edilen Daracure 1173 adlı fotobaşlatıcı, işlem görmeden doğrudan kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır (Tablo 3.1).

**4-(2-Hidroksi Etoksi) Fenil-(2-Hidroksi-2-Metil Propil) Keton (HEMP):** Ciba firmasından temin edilen Irgacure 2959 adlı fotobaşlatıcı, işlem görmeden doğrudan kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır (Tablo 3.1).

**2,2-Dimetoksi-2-Fenil Asetofenon (DMPA):** Ciba firmasından temin edilen Irgacure 651 adlı fotobaşlatıcı, işlem görmeden doğrudan kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır (Tablo 3.1).

**Açılıfosfin Oksit Başlatıcılar:** Ciba firmasından temin edilen Irgacure 1700; Bis (2-6-dimetoksi benzoil)-2,4-, 4-trimetil pentil fosfin oksit (% 25 BAPO, % 75 HMPP)

Tablo 3.1: Bu çalışmada kullanılan fotoblaştırmacılar ile ilgili genel bilgiler.

Fotoblaştırmacı	Kısaltma	Ticari İsim	Absorbsiyon Dalga Boyu (nm)	$\epsilon$ ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>3</sup>	Formül
2 Hidroksi-2-metil-fenil propanon	HMPP	Daracure 1173	265-280 <sup>1</sup> 320-335 <sup>2</sup>	3.705x10 <sup>4</sup>	
4-(2-Hidroksi etoksi) fenil-(2 hidroksi-2-metilpropil) keton	HEMP	Irgacure 2959	275-285 <sup>1</sup> 320-330 <sup>2</sup>	5.032x10 <sup>4</sup>	
2,2 dimetoksi-2-fenil asetonfenon	DMPA	Irgacure 651	330-340 <sup>1</sup>	4.579x10 <sup>4</sup>	
Bis(2,6-dimetoksi benzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfin oksit, 75% HMPP	BAPO/HMPP	Irgacure 1700	245 <sup>1</sup> 325 <sup>2</sup>	3.075x10 <sup>4</sup>	
2,2,6-Trimetil benzoil difenil fosfin oksit, 50% HMPP	TPO/HMPP	Daracure 4265	270-290 <sup>1</sup> 360-380 <sup>2</sup>	1.446x10 <sup>4</sup>	

<sup>1</sup> Düşük konsantrasyon, 2x10<sup>-5</sup> g/ml, metanol.

<sup>2</sup> Yüksek konsantrasyon, 4x10<sup>-4</sup> g/ml, metanol.

<sup>3</sup> Metanol at 254 nm.

ve Daracure 4265; 2,4,6 trimetil benzoil difenil fosfin oksit (% 50 TPO, % 50 HMPP) fotobaşlatıcıları işlem görmeden doğrudan kullanılmış ve kullanım öncesi buzdolabında saklanmıştır (Tablo 3.1).

**Vinilfosfonik Asit Monomeri (VPA):**Aldrich kimyasallarına ait olan % 97'lik VPA monomeri olduğu gibi kullanıldı.

Mw : 108.03 g/mol

Mp : 41 – 45°C

Yoğunluk(g/cm<sup>3</sup>) : 1.389 g/cm<sup>3</sup>

**İzotridesil Alkol 6 mol Etoksile (ITDA-6EO):** Condea firmasının ürünü olan ITDA-6EO olduğu gibi kullanıldı.

pH (% 5) : 5.0 – 7.0

Hidroksil Sayısı (mgKOH/g) : 115 – 125

Asit Sayısı : mak. 0.5

DHP (% 10'luk, % 25'lik BDG ile): 72 – 74

**Fosforpentoksit:** Clariant firmasının ürünü olan % 99.5'lik fosforpentoksit olduğu gibi kullanıldı.

### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Infra Red Spektrofotometresi : Shimadzu FT-IR - 820 PC

Ultraviole Spektrofotometresi : Hewlet Packard U.V. Spektrofotometre 8453

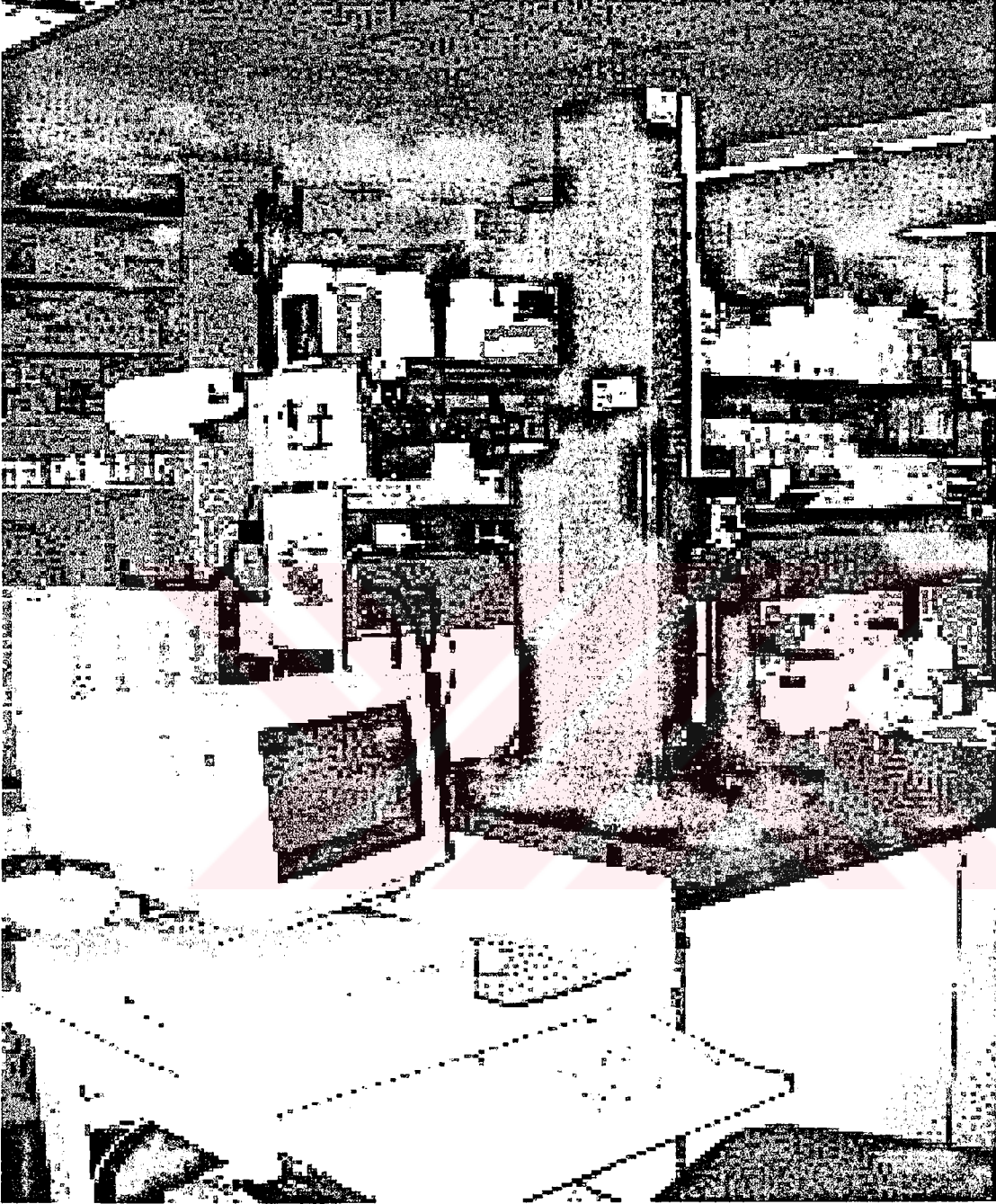
Tensilon : Zwicki 1120 (Şekil 3.1)

Film Aplikatörü : 4-Yüzlü paslanmaz çelik aplikatör

U.V.-Lambası ve Kabini : Laboratuvarımızda hazırlanmış olup, 30 cm yükseklikten aydınlatma yapan 8 adet

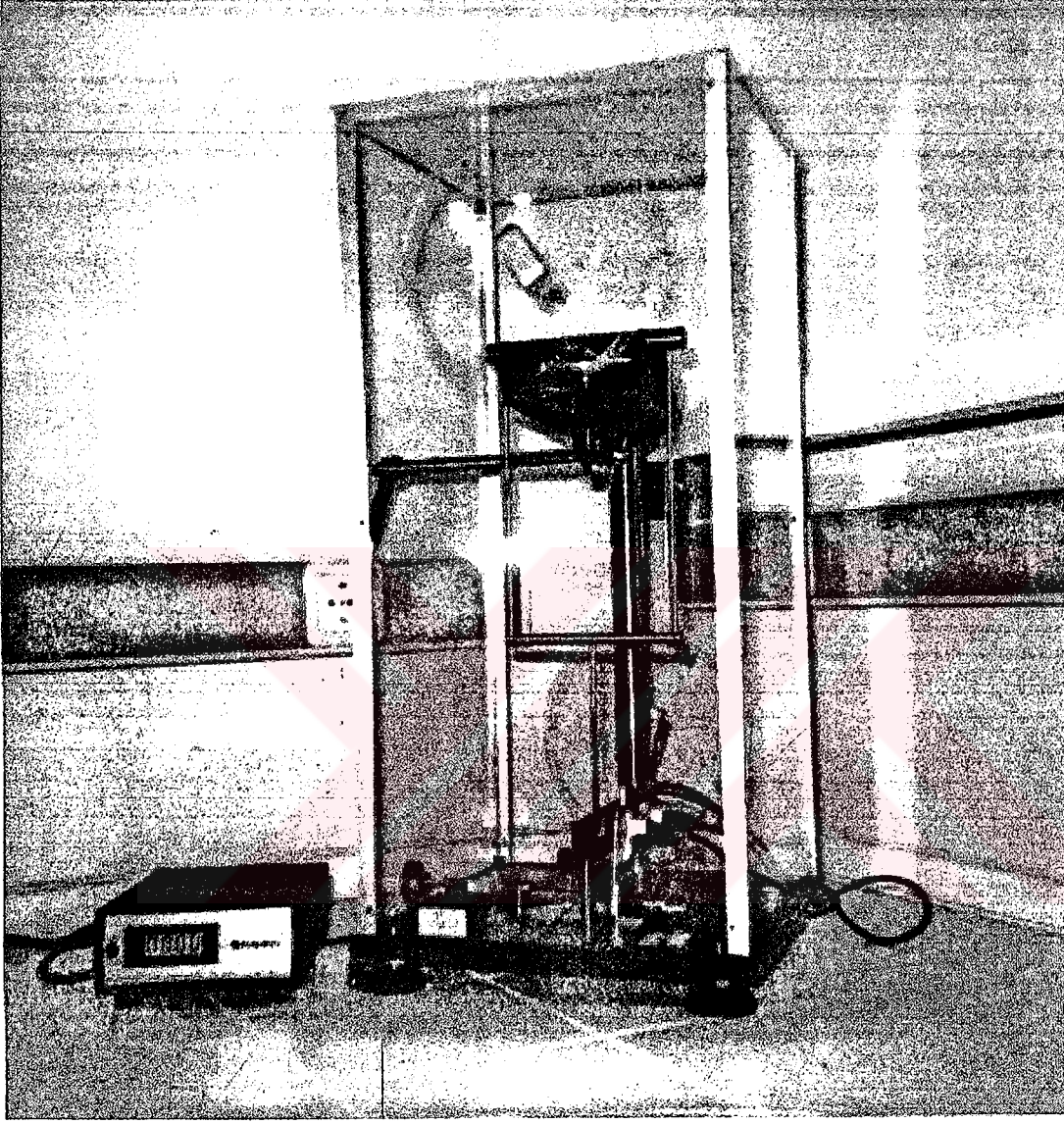
Phillips TL 6 W/08 F6T5 BLB lamba içeren kabindir. Kullanılan lambalar 350-400 nm





Şekil 3.1 :Tensilon aleti, Zwiki 1120.





Şekil 3.2 :Koenig & Persöz Sarkaçlı Sertlik Ölçer.

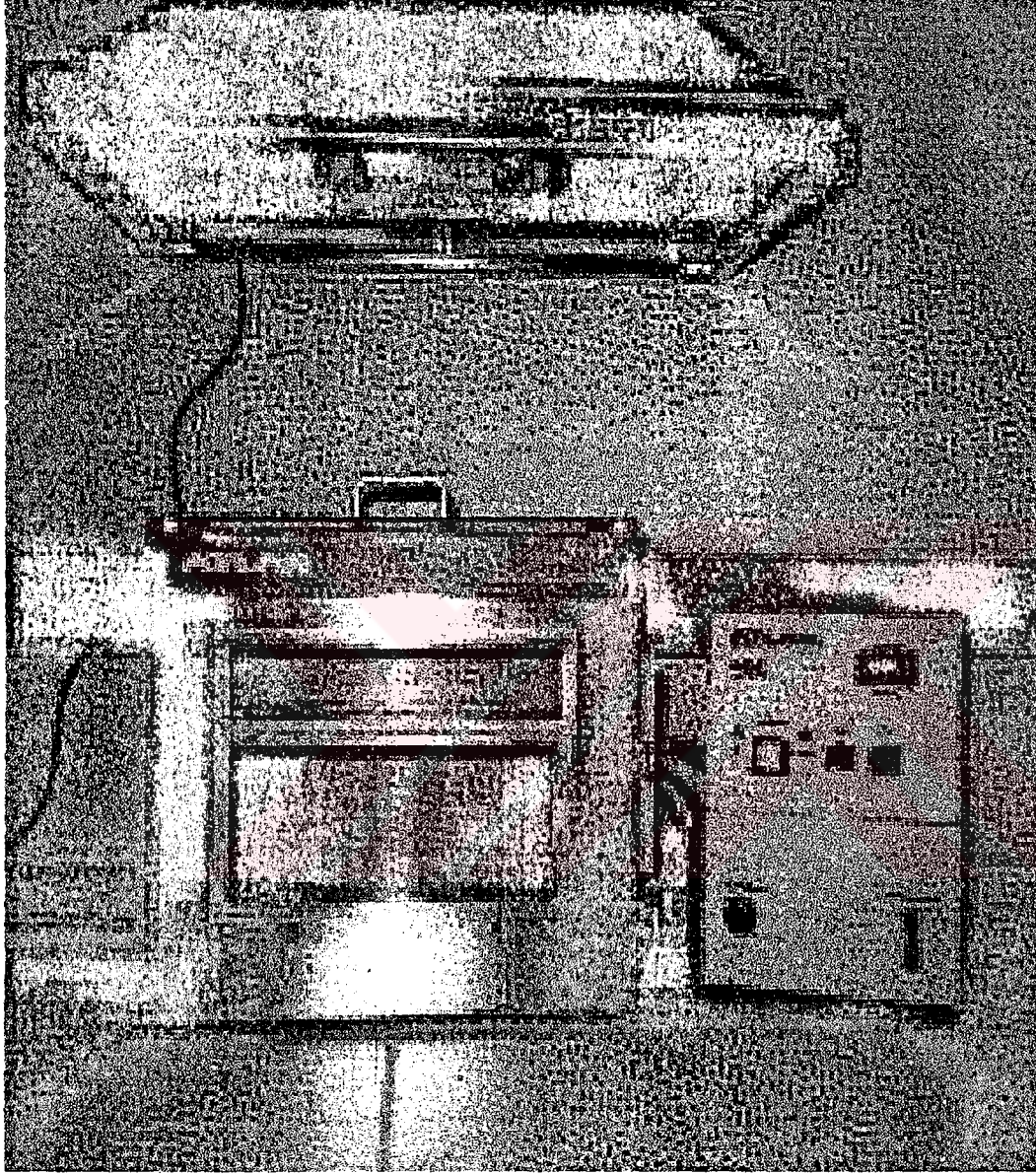
( $\lambda_{max}$  :375 nm) dalga boyları arasında aydınlatma yapmaktadır.

- Sertlik Ölçer** : Sheen König & Persoz pendulum hardness (Şekil 3.2)
- Parlaklık Ölçer** : Novo-glossmetre
- Yatay Yanma Geciktirilmesi Tayini** : Atlas HVM yatay yanma kabini (Şekil 3.3)
- Termogravimetrik Analizatör** : Shimadzu TGA 50
- Oksijen İndeksi Tayin Cihazı** : Laboratuvarımızda standarda göre hazırlanmıştır (Şekil 3.3).
- Renk Ölçer** : Dr. Lange Luci 100 spektrofotometre.
- Kalıp** : Oksijen indeks tayini yapabilmek için 12 x 0.4 x 0.6 cm ebatlarında numune elde edilen cam kalıp hazırlanmıştır.
- Karıştırıcı** : IKA-RW tipi pervaneli karıştırıcı kaplama karışımlarının hazırlanmasında kullanıldı.
- Kül Fırını** : Heraus marka kül fırını.
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre** : Du Pont Instrument 910.
- NMR Spektrofotometre** : Bruker AC 250.

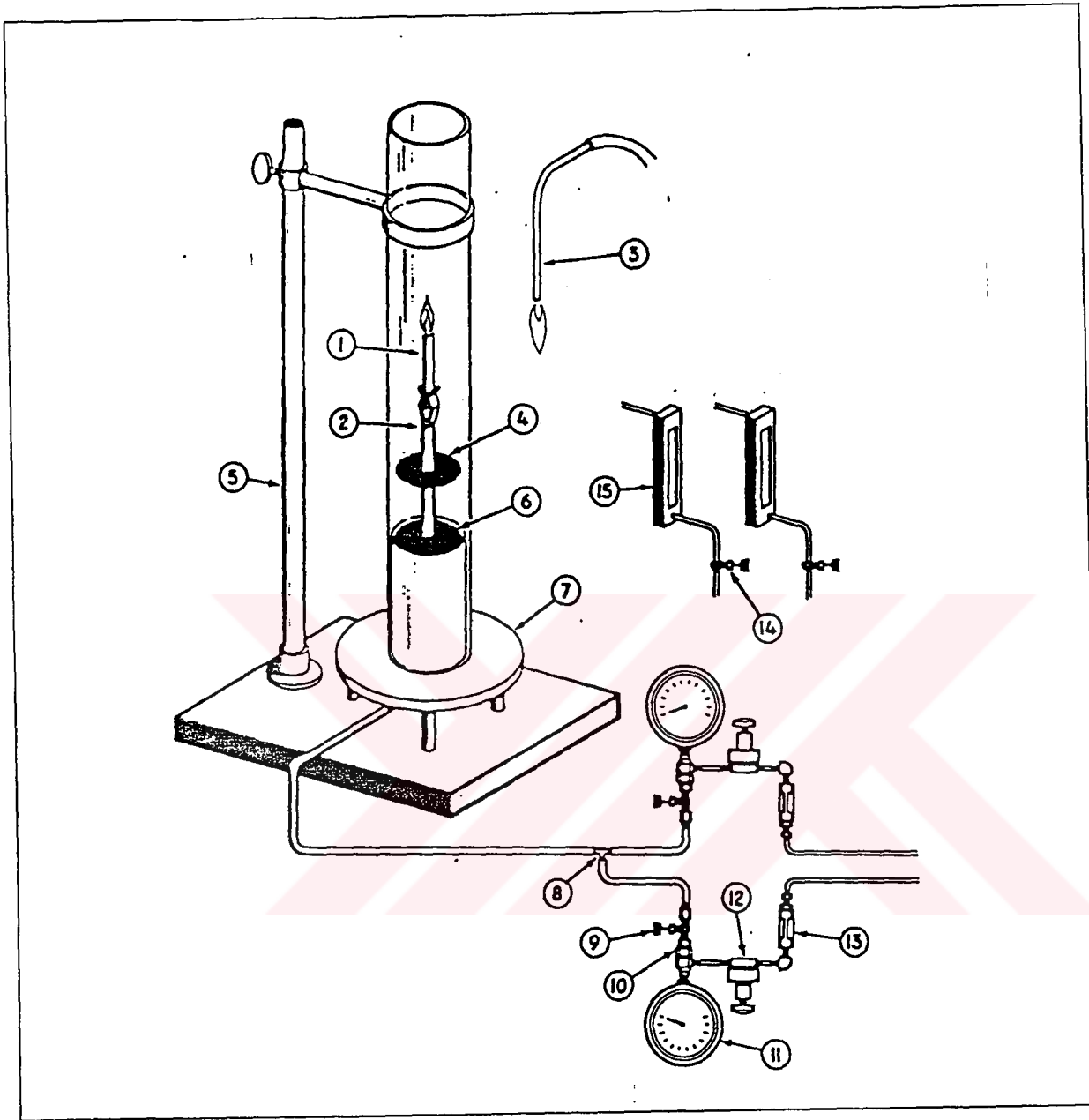
Filmler cam plaka üzerine 120  $\mu$ m aplikatör ile çekilerek UV lamba ile 20 dk aydınlatma sonucu sertleştirilmişlerdir. Sertlik, parlaklık gibi testlerin çoğu cam plaka üzerine kaplanan malzeme üzerinden yapılmıştır. Serbest filmler ise cam plaka üzerine yapılan kaplamaların 24 saat suda bekletilerek cam yüzeyden ayrılıp kurutulmaları ile elde edilmiştir.

Yatay yanma ve renk testleri için karton plakalar üzerine aplikatör ile 120 $\mu$ m kalınlığında çekilip, 20 dk aydınlatılarak hazırlanan kaplamalar kullanılmıştır.





Şekil 3.3 : Yatay yanma kabini. Atlas HVM model.



1.Yanan numune	6.Cam bilyeler	11.Manometre
2.Maşa	7.Kaide	12.Basınç regülatörü
3.Ateşleyici	8.T-boru	13.Filtre
4.Koruyucu	9.Kapama valfi	14.İğne valf
4.Ayak	10.Geçiş	15.Rotametre

Şekil 3.4 : “Oksijen İndeksi Testi” düzeneği.

### **3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER**

Bu çalışmanın ilk aşamasında UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların formülasyonları hassas terazide dikkatlice bir beher içine tartılarak pervaneli karıştırıcı ile homojen hale gelinceye dek karıştırılarak hazırlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise hazırlanan kaplamalar, kalıplarda veya cam üzerine film olarak uygulanarak UV ışınları ile fotoçapraz bağlanmıştır. Fotoçapraz bağlanan numunelerin fiziksel ve kimyasal analizleri aşağıda verilen yöntemlerle yapılmıştır.

#### **3.3.1. Film Hazırlanması ve Kalıp Dökülmesi**

Oksijen indeksi tayini için ise özel olarak hazırlanmış cam kalıplara önce kalıp ayırıcı silikon sprej sıkılmış, etüvde kurutulan kalıp içine numune dökülerek UV ışınları ile 20 dk aydınlatma yapılmıştır.

#### **3.3.2. Jel Yüzdesi Tayini**

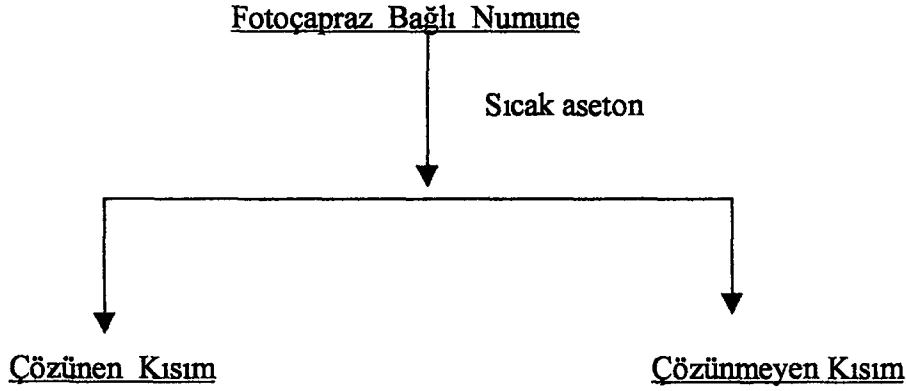
Elde edilen tartımı alınmış filmlere Soxhlet cihazında 48 saat süre ile sıcak aseton ekstraksiyonu uygulanmıştır. Çözünmeyen kısım 50°C sabit tartıma gelinceye dek kurutulmuş ve kalan kısım jel yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Ekstraksiyon şeması Şekil 3.5'de verilmiştir.

#### **3.3.3. Sertlik Ölçümü**

Cam üzerine 120µ uygulanmış ve UV ışınları altında fotoçapraz bağlanmış kaplamaların, 4 saat 25°C ve % 65 bağıl nemde şartlandırıldıktan sonra sertlik ölçer cihazında, sertlikleri Persöz cinsinden ölçülmüştür.

### 3.3.4. Parlaklık Ölçümü

Cam üzerine 120µm uygulanmış ve U.V. ışığı ile 20 dk aydınlatılmış filmlerin parlaklık ölçer ile 60 derece açı ile parlaklıkları ölçülmüştür.



Monomer, oligomer, fotobaşlatıcı.

Fotoçapraz bağlanmış polimer.

Şekil 3.5: UV ışınları ile fotoçapraz bağlanan kaplama numunelerinin ekstraksiyon şeması.

### 3.3.5. Mekanik Özellikler

120µm cam üzerine uygulanarak elde edilmiş filmler cam plakalardan ayrılarak kurutulmuş ve 23°C ve % 65 bağıl nemde 2 saat koşullandırılmışlardır. Filmlerin (50 x 200 mm boyutunda) Zwicki 1120 cihazında uzama katsayıları ve uygulanan kuvvetin tespiti yapılmıştır.

### 3.3.6. Renk Ölçümü

Beyaz karton üzerine 120µm kalınlığında uygulanarak hazırlanmış kaplamaların spektrofotometrede renk ölçümleri yapılmış ve alınan sonuçlar Lab skalasına göre Tablo 4.5'de verilmiştir.

### 3.3.7. UV Spektroskopik Analiz

Kullanılan fotobaşlatıcıların İzopropil alkol içindeki (0.01 M) çözeltilerinin UV absorbans ölçümleri yapılmıştır (Şekil B.7). Çalışmada kullanılan tüm monomer ve

oligomerlerin UV absorpsanları alınmış ve absorpsan grafikleri Şekil B.8'de verilmiştir.

### 3.3.8. FT-IR Spektroskopik Analiz

Kullanılan oligomerlerin ATR hücresi üzerinden doğrudan spektrumları alınmıştır. Kaplamanın aydınlatılmadan önceki ve sonraki spektrumu karşılaştırılarak, polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği akrilik 1640 cm<sup>-1</sup> gerilme titreşim piklerinin azalmaları ile desteklenmiştir (Şekil B.3). Ayrıca sentezlenen yüzey aktif maddenin karakterizasyonu FT-IR ile yapılmıştır (Şekil B.14).

### 3.3.9. Yatay Yanma Tayini

Yanma geciktirilmesi, yatay yanma cihazında Amerikan Ulaştırma Bakanlığı (U.S. Deptif Transportation) No: 302 standardına göre tayin edilmiştir [36]. Kaplamalar karton plaka üzerine 120µm uygulanarak aydınlatılmıştır. Hazırlanan kaplamalar standarda göre şartlandırılmış ve test edilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$B = 60 \times D/T \quad (3.1)$$

B : Yanma hızı (cm/dk)

D : Alevin ulaştığı mesafe (cm)

T : Alevin D mesafesini alması için geçen süre (sn)

Elde edilen sonuç aşağıdaki tanımlara göre sınıflandırılır:

- Alev almaz (DNI): Malzeme yakıldıktan sonra alev almaz.
- Kendiliğinden söner (SE9): Malzeme alev alır, fakat zamanlama bölgesinde kendiliğinden söner (3.81 cm).
- Kendiliğinden söner/yanma hızı yoktur (SE/NBR602): Malzeme alev alır, fakat 3.81 cm çizgisinden sonra 60 sn içinde söner ve 5.08 cm'den fazla yol almaz.



- d) Yanma hızı 10.16 cm/ dk ile kendiliğinden söner (SE/B4): Malzeme yanmaz, fakat alev yüzeyde 10.16 cm/dk hız ile ilerler. Başlangıçtan (3.81 cm çizgisi) 60 sn sonra 5.08 cm fazla yanıp söner. Yanma hızı (3.1) eşitliğine göre hesaplanır.
- e) Yanma hızı 10.16 cm/dk (B4): Yanma hızı (3.1) eşitliğine göre hesaplanır.

### 3.3.10. Oksijen Limit İndeksi Tayini

ASTM D 2863.77 standardına göre hazırlanan numuneler yine aynı standarda göre test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.7,8,9'da verilmiştir. Hesaplamalarda aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\% O_2 = (100 \times O_2) / (O_2 + N_2) \quad (3.2)$$

$O_2$  : Oksijenin hacimsel akış hızı (ml/sn)

$N_2$  : Azotun hacimsel akış hızı (ml/sn)

### 3.3.11. Termogravimetrik (TGA) Analiz

TGA analizleri hava ile, sıcaklığın 10°C/dk ile arttığı koşullarda yapılmıştır.

### 3.3.12. Kül Yüzde Tayini

Hazırlanan filmlerin Heraus kül fırınında 800°C iki saat yakılması sonucunda elde edilen küller tartılarak kül yüzde tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.12'de verilmiştir.

### 3.3.13. Diferansiyel Taramalı Kalorimetrik (DSC) Analiz

DSC analizleri azot gazı altında ; -100 ile 300 °C arasında ve sıcaklığın 10°C/dk arttığı koşullarda yapılmıştır. Herhangi endotermik veya ekzotermik tepkime gözlenmediğinden DSC grafikleri verilmemiştir.



### 3.3.14. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Analizi

$\text{CDCl}_3$  ile çözülen örneğin  $^1\text{H-NMR}$  spektumu alınmış ve Şekil B.15'de verilmiştir.



## BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların hazırlanması ve bu kaplamalara yanma geciktirici ve/veya yanmazlık özelliği kazandırılması amaçlanmıştır. Son yıllarda, UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalar, avantajlarından dolayı kaplama ve boya türleri arasında artan önemle yerini almıştır. Yanmazlık ve yanma geciktirimi araştırmaları ise yangının binanın iç ve dış yüzey malzemeleri ve kullanılan eşyalar sebebiyle büyüdüğünün tespit edilmesi üzerine gündeme gelmiş ve bu konudaki çalışmalar özellikle alkid reçinesi bazlı boya türlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, alkid bazlı boyalar dolgu ve pigment içerdiklerinden, inorganik malzemeler kullanılmasında herhangi ciddi bir problemle karşılaşmamıştır. Buna karşılık, saydam bir kaplama türü olan ve UV ışınları ile sertleştirilen kaplama türlerinde metal hidroksitler, halojenür, fosfor, nitrojen ve sülfür içeren ve polimerik zincire dahil olmayan yanma geciktirici malzemeler, kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerini bozmaktadırlar [23]. Bu nedenle, polimerik zincir içinde yer alan ve sisteme dahil olabilecek yanma geciktirici özelliği olan monomer araştırılmıştır. Seçilen monomerlerle hazırlanan kaplamaların mekanik, fiziksel özellikleri ve yanma eğilimleri incelenmiştir.

UV ışınları ile sertleşen kaplamaların yapıları, kaplamanın hazırlanmasında kullanılan fotobaşlatıcıların, oligomerlerin, monomerlerin yapılarına ve oranlarına ve ayrıca aydınlatma süresine bağlıdır (Şekil B.1). Öncelikle aydınlatma süreleri ve kaplamanın mekanik özellikleri incelenmiştir. Poliüretan akrilat oligomer sistemin yaygın olarak kullanılması nedeniyle, poliüretan akrilat bazlı UV ışınları ile sertleşen kaplama reçetesi hazırlanmıştır. Bu reçete ağırlıkça, % 4 fotobaşlatıcı (HMPP), % 33 poliüretan diakrilat oligomer ve % 49 TMPTA ve % 14 polietilen diakrilat içermektedir. Karışım homojen hale getirilmiş ve aplikatör ile cam plakalara 120µm uygulanarak çeşitli sürelerde aydınlatılmıştır. Jel yüzdesi tayinleri yapılarak

aydınlatma süresine karşılık artan jel yüzdesinin değişimi Şekil B.1'de çizilmiştir. Ayrıca aydınlatma süresi ve kullanılan monomerlerin fonksiyonlularının sertlik üzerine etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %33 poliüretan diakrilat oligomer, % 4 fotobaşlatıcı (HMPP), % 49 TMPTA ve %14 seyreltme monomeri içeren ana reçeteye bağlı kalarak, sırasıyla polietilen diakrilat, akrillenmiş üç, dört ve altı fonksiyonlu seyreltme monomerleri kullanarak bir seri hazırlanmıştır. Cam plakalara 120 µm kalınlığında uygulanmış karışımlar değişik sürelerde aydınlatılmıştır. Persöz cinsinden sertlik ölçüm sonuçları grafik halinde Şekil B.2'de verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi artan aydınlatma süresi ve fonksiyonlularite sayısı ile filmlerin sertlikleri artmıştır. Monomerde fonksiyonlu grup sayısını artırmak tepkime hızını, çapraz bağlanma yoğunluğunu ve sertliği artırmakta, esnekliği azaltmaktadır [40-41].

Artan aydınlatma sürelerinde tepkimenin ilerlemesi, FT-IR spektrofotometresi ile takip edilmiştir (Şekil B.3.). Spektrum incelendiğinde, 1050 ve 1550  $\text{cm}^{-1}$  bandlarına bulunan OH ve N-H grupları eğilme titreşimleri pik siddetlerinin değişmediği, buna karşılık tepkimeye giren 810, 1640  $\text{cm}^{-1}$  bandlarında bulunan akrilik çifte bağlara ait gerilme titreşim pik siddetlerinin aydınlatma ilerledikçe küçüldüğü gözlenmektedir [13]. Ayrıca, Yapılan DSC analizlerinde herhangi endotermik veya ekzotermik tepkimeye rastlanmaması çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu çalışmada,  $\alpha$ -bölünmesi ile radikal parçacıklar oluşturarak reçine yapısında bulunan olefinik yapılar ile tepkime veren fotobaşlatıcılar kullanılmıştır. Çeşitli fotobaşlatıcılar; 2 hidroksi-2,2'-dimetil fenil propanon (HMPP), 4-(2-hidroksi etoksi) fenil (2-hidroksi-2 metil propil) keton (HEMP), 2,2 dimetoksi-2 fenil asetofenon (DMPA), bis(2-6- dimetoksibenzoil)-2,4-,4- trimetilpentil fosfin oksit (%25) ve HMPP(%75) karışımı (BAPO/HMPP), 2,2,6 trimetil benzoildifenil fosfin oksit (%50) ve HMPP(%50) karışımı (TPO/HMPP) denenerek, sisteme en uygun ve verimi yüksek fotobaşlatıcı seçimi amaçlanmıştır. Ayrıca kullanılan yanma geciktirici monomer ile fotobaşlatıcıların uyumlulukları; çapraz bağlanma, fiziksel özellikler ve yanma geciktirimi bağlamında araştırılmıştır.

Kullanılan fotobaşlatıcıların yapıları, kimyasal formülasyonları, ticari isimleri ve diğer bilgiler Tablo 3.1’de verilmiştir.

#### 4.1. PBBA Monomeri İle Yanma Geciktirimi ve Etkileri

Pentabromo benzil akrilat (PBBA) monomeri, yapısında bulunan akrilik grup aracılığı ile radikal polimerleşen sisteme katılacağından ve ayrıca halojenür içermesi nedeniyle yanma geciktirici özelliği olduğundan yanma geciktirici monomer olarak kullanılmıştır [3, 42]. Öncelikle, poliüretan akrilat oligomer bazlı tipik bir reçete hazırlanmıştır. Bu reçetede ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında HMPP fotobaşlatıcı kullanılmıştır. PBBA, tek fonksiyonlu grup içermesi sebebiyle reçetede kullanılan tek fonksiyonlu NVP monomeri yüzde oranından düşülerek % 1, 2, 3 oranlarında ilavesi yapılmıştır.

PBBA monomerinin etkisinin UV ışınları ile sertleştirilen diğer sistemlere etkisini araştırmak üzere doymamış poliester oligomer ile ayrı bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan reçete ağırlıkça % 80 doymamış poliester akrilat, % 15 stiren, % 5 HMPP ile hazırlanmıştır. % 3 ve 5 oranlarında PBBA, stiren miktarından düşülerek ana reçeteye dahil edilmiştir. Fotobaşlatıcıların  $\alpha$ -bölünmesi ile oluşturdukları radikallerle, akrilik gruplar ve PBBA monomerinin serbest radikal polimerleşmeleri şematik olarak Şekil B.4’de verilmiştir.

Poliüretan akrilat, doymamış poliester akrilat oligomer bazlı ve PBBA içeren UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların Bölüm 3’de açıklanan yöntemlerle kimyasal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca, poliüretan akrilat oligomer bazlı sistemlerde çeşitli fotobaşlatıcıların etkilerini ve bu fotobaşlatıcıların PBBA monomeri ile olası etkileşimlerini araştırmak üzere Tablo 3.1’de verilen fotobaşlatıcılarla yukarıda verilen ana reçeteye bağlı kalarak poliüretan akrilat oligomer bazlı bir seri reçete hazırlanmıştır. İlerleyen

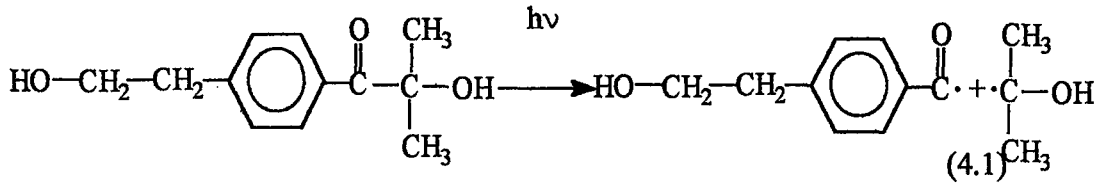
aşamalarda görüleceği gibi % 3 PBBA monomeri ilavesi ile yanma geciktirimi sağlanabildiğinden hazırlanan serinin paralel çalışması % 3 PBBA içerecek şekilde gerçekleştirilmiştir.

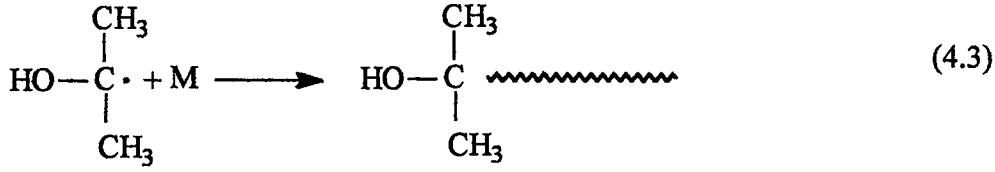
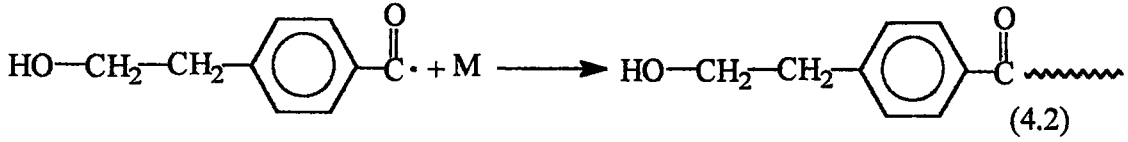
Aynı oranda çeşitli fotobaşlatıcılar içeren poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplama numunelerinin değişik sürelerde aydınlatmaları yapılmış ve jel yüzde tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar, jel yüzdesine karşılık aydınlatma süresi grafikleri ile

Şekil B.5 ve B.6'da verilmiştir. Söz konusu grafikler incelendiğinde, poliüretan akrilat oligomer bazlı sistemde artan aydınlatma süresi ile jel yüzdesinin artış eğilimi açıkça görülmektedir. Ayrıca, aynı artış eğilimi PBBA monomerli seride de gerçekleşmiş olup, monomerin çapraz bağlanma üzerinde olumsuz etkisi olmadığı belirlenmiştir.

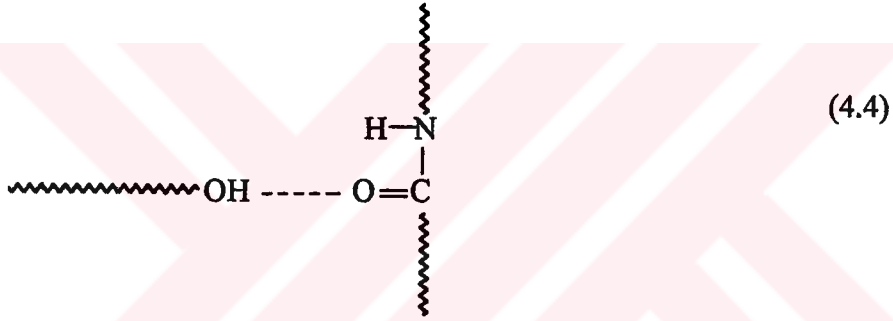
Bununla beraber fotobaşlatıcıların verimliliği jel yüzdeleri esas alınarak incelendiğinde; verimi en düşük fotobaşlatıcı HEMP, en yüksek fotobaşlatıcı ise BAPO/HMPP ve DMPA bulunmuştur [43]. Bir anlamda artan çapraz bağlanma, artan jel yüzdesine, ve dolayısıyla artan film sertliğine sebep olmaktadır. HEMP fotobaşlatıcısının veriminin; jel yüzde değerinin düşük olmasına rağmen her iki seride de en yüksek sertlik değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

HEMP fotobaşlatıcısı ışınlandırıldığında diğer başlatıcılarda olduğu gibi  $\alpha$ -bölünmesine uğrar ve iki radikal oluşturur (4.1). Her iki radikal biriminin monomerik elektronik yapısına bağlı olarak farklı reaktivite gösterebileceği beklenir. Ancak literatürde, benzoil ve alkil radikallerinin her ikisinin de özellikle akrilat monomerleri için başlatıcı görevi gösterdiği belirlenmiştir [44]. Buna göre, her iki radikal de polimerizasyonu başlatır ve başlatıcı radikallerinden gelen hidroksil fonksiyonları polimer zincirlerinin uçlarında bulunur (4.2, 4.3).





Yapıdaki hidroksil grupları poliüretan gibi uygun moleküllerle hidrojen köprüleri oluşturur (4.4). Oluşan hidrojen köprüleri jel yüzdesinin yüksek olmamasına rağmen sertliği artırıcı bir etkidir. Molekül hidrojen köprüleriyle de çapraz bağlanmış özellik göstermektedir.



Bu çalışmada kullanılan fotobaşlatıcıların UV absorpsiyon grafikleri Şekil B.7 'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 375 nm 'de BAPO /HMPP başlatıcı karışımının molar absorpsiyon katsayısının diğer başlatıcılara göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu farklılık, ışık kaynağında diğer dalga boylarındaki emisyonlara ek olarak yüksek dalga boylarında başlatıcı absorpsiyonu ile çakışması nedeniyle daha fazla çapraz bağlanmaya yol açmaktadır. Ayrıca bu karışım sistemi iki başlatıcının absorpsiyon özelliklerini birleştirerek geniş bir dalga boyunda akvite göstermektedir.

DMPA başlatıcısının verimliliğinin yüksek olmasına rağmen, çözünürlüğünün düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük çözünürlük oranı başlatıcının karışım içinde çökmesine sebep olmuş ve hazırlanan filmlerin yüzeyleri bozulmuştur. Pütürlü yüzey filmin parlaklığını düşürmüştür (Tablo 4.1).

Doymamış poliester ve poliüretan akrilat oligomer bazlı sistemlerde kullanılan tüm monomerlerin UV absorpsiyonları ölçülmüş ve grafik halinde Şekil B.8’de verilmiştir. UV bölgesinde, düşük dalga boylarında tespit edilen tipik monomer absorpsiyonları UV ile sertleşen kaplamalarda kendiliklerinden radikal oluşturamayacak kadar zayıf olup, fotoçaprazbağlanma için yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle sisteme, UV ışığı ile tepkime vererek aktif radikaller oluşturan fotobaşlatıcılar ilave edilmektedir.

Poliüretan akrilat ve doymamış poliester akrilat oligomer bazlı sistemlerin her ikisinde de PBBA monomeri homojen halde karışmıştır. Karışımlarda faz ayrılması, çökme ve oluşan filmlerde yüzey bozukluğu veya parlaklık kaybına rastlanmamıştır (Tablo 4.2 ve 4.3). Jel yüzdeleri PBBA monomeri ilavesiyle belirli bir düşüş göstermektedir. NVP monomerinin karboamid grubu içermesi çapraz bağlanma oranını artırmaktadır [14, 40, 45, 46]. Bu nedenle NVP monomeri yerine PBBA monomeri kullanmak jel yüzdesini düşürmüştür. Dolayısıyla; sertlik değerleri PBBA ilavesi ile belirgin bir düşme göstermiştir. Sertlik değerlerindeki bu düşüş, kopma dayanımı ve uzama yüzdelерinin artışı ile paralellik göstermektedir.

Doymamış poliester akrilat bazlı filmlerin, kopma dayanımları incelendiğinde artan PBBA monomeri oranı ile uzama yüzdesinin düştüğü ve kopma dayanımının azaldığı görülmektedir (Tablo 4.3). Kullanılan monomere ait homopolimerin Tg değerinin elastikiyet ve mukavemet üzerindeki etkisi kendini göstermektedir. Stiren monomeri (homopolimerinin Tg sıcaklığı 100°C) yerine daha sert PBBA monomeri (homopolimerinin Tg sıcaklığı 154°C) kullanmak elastikiyeti düşürmüştür (Şekil B.9). Literatürde, UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda kullanılan monomerlerin homopolimerlerine ait Tg değerlerinin kaplamaların mekanik özellikleri üzerine etkileri belirtilmiştir [14,40,45-47].

Hazırlanan filmlerin renkleri Dr. Lange spektrofotometrede Lab sisteminde ölçüldüğünde; PBBA monomerinin renk üzerinde değişmelere yol açmadığı, fakat fotobaşlatıcı yapısının oluşan filmin rengini değiştirebileceği görülmüştür (Tablo 4.4). HEMP fotobaşlatıcısının, filmi gözle görülür şekilde sararttığı belirlenmiştir.

Fotobaşlatıcının oluşturduğu radikallerin kimyasal yapısı ve reçine ile etkileşimleri renk değişimine sebep olmaktadır.

Tablo 4.1 : Çeşitli fotobaşlatıcılar ile hazırlanan poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamaların fiziksel özellikleri

<i>Fotobaşlatıcılar</i>	<i>PBBA %</i>	<i>Sertlik Persöz<sup>c</sup></i>	<i>Parlaklık 60<sup>rd</sup></i>
<i>HMPP<sup>a</sup></i>	0	110	146
<i>HEMP<sup>a</sup></i>	0	210	150
<i>DMPA<sup>a</sup></i>	0	83	135
<i>BAPO/ HMPP<sup>a</sup></i>	0	120	147
<i>TPO/ HMPP<sup>a</sup></i>	0	183	147
<i>HMPP<sup>b</sup></i>	3	86	149
<i>HEMP<sup>b</sup></i>	3	207	149
<i>DMPA<sup>b</sup></i>	3	79	133
<i>BAPO/ HMPP<sup>b</sup></i>	3	115	143
<i>TPO/ HMPP<sup>b</sup></i>	3	174	143

<sup>a</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında fotobaşlatıcı içermektedir.

<sup>b</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 7 NVP, % 5 fotobaşlatıcı ve %3 PBBA oranında içermektedir.

<sup>c</sup> Cam plaka üzerine 120µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin sertlik değerleri König-Persöz sarkaçlı sertlik ölçerinde ölçülmüştür.

<sup>d</sup> Cam plaka üzerine 120 µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin parlaklıkları Novo-Glosmetrede ölçülmüştür.



Tablo 4.2 : Poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamalarda <sup>a</sup> artan PBBA monomer oranının fiziksel özelliklere etkisi.

<b>PBBA %</b>	<b>Jel Yüzdesi<sup>b</sup></b>	<b>Parlaklık 60<sup>c</sup></b>	<b>Sertlik, Persöz<sup>d</sup></b>	<b>Uzama %<sup>e</sup></b>	<b>Kopma Daya. (KPA)<sup>f</sup></b>
0	95.83	146	110	5.2	187
1	83.87	148	107	9	270
2	82.42	148	80	23.6	701
3	81.90	149	86	51	728

<sup>a</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında HMPP içermektedir. NVP oranından düşülerek PBBA ilave edilmiştir.

<sup>b</sup> 20 dk. aydınlatılmış numuneler 48 saat asetonda ekstrakte edilmiş, sabit tartıma gelinceye dek kurutulup yüzde hesabı yapılmıştır.

<sup>c</sup> Cam plaka üzerine 120µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin sertlik değerleri Konig-Persöz sarkaçlı sertlik ölçerde ölçülmüştür.

<sup>d</sup> Cam plaka üzerine 120 µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin parlaklıkları Novo-Glosmetrede ölçülmüştür.

<sup>e,f</sup> cam plaka üzerine uygulanmış ve 20 dk aydınlatılmış filmler 5x20 cm boyutlarında kesilerek tensilon aletinde ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 4.3: Doymamış poliestere akrilat oligomer bazlı kaplamalarda <sup>a</sup> artan PBBA oranının fiziksel özelliklere etkisi.

<b>PBBA %</b>	<b>Jel Yüzdesi<sup>b</sup></b>	<b>Parlaklık 60<sup>c</sup></b>	<b>Sertlik, Persöz<sup>d</sup></b>	<b>Uzama %<sup>e</sup></b>	<b>Kopma Daya. (KPA)<sup>f</sup></b>
0	89.50	147	270	19.6	1080
3	88.93	148	263	14	816
5	90.60	142	255	7.2	458

<sup>a</sup> Kaplama ağırlıkça % 80 doymamış poliestere akrilat, % 15 stiren, % 5 HMPP ile hazırlanmıştır. PBBA, stiren miktarından düşülerek ilave edilmiştir.

<sup>b</sup> 20 dk. aydınlatılmış numuneler 48 saat asetonda ekstrakte edilmiş, sabit tartıma gelinceye dek kurutulup yüzde hesabı yapılmıştır.

<sup>c</sup> Cam plaka üzerine 120µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin sertlik değerleri Konig-Persöz sarkaçlı sertlik ölçerde ölçülmüştür.

<sup>d</sup> Cam plaka üzerine 120 µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin parlaklıkları Novo-Glosmetrede ölçülmüştür.

<sup>e,f</sup> Cam plaka üzerine 120 µm uygulanmış ve 20 dk aydınlatılmış filmler 5x20 cm boyutlarında kesilerek tensilon aletinde ölçümleri yapılmıştır.

Ayrıca fotoliz sonucu tam parçalanmayan başlatıcıların sertleşme sonrası ışığı absorblayıp fotokimyasal tepkimelere yol açabileceği gözönünde bulunmalıdır. Reçine içine ağırlıkça % 2 ilave edilmiş; HEMP başlatıcısı için dönüşüm değeri % 78.20, en az sararmaya neden olan HMPP ve TPO/HMPP karışımları için bu değer sırasıyla % 95.12 ve % 90.55'dir [43].

Poliüretan akrilat ve doymamış poliester bazlı filmlerin ısısal özellikleri, Termogravimetrik analiz (TGA ), yanma eğilimleri ise Oksijen Limit İndeksi (LOİ %) ve Yatay Yanma Tayini analizleri ile incelenmiştir. PBBA monomeri oranının artması ile ısısal karahlığın düştüğü ve bozunmanın PBBA monomeri içermeyen sistemlere göre daha fazla olduğu TGA eğrilerinden görülmektedir (Şekil B.10). 400 - 440°C aralığında, PBBA monomeri içermeyen kaplamada ağırlık kaybı% 20 oranında iken, % 3 oranında PBBA içeren kaplama numunesinde ağırlık kaybı % 42 oranındadır. Daha yüksek oranda bozunan numune, yanmayı geciktirme işlevini sağlayan hidrojen bromürü ortama daha yüksek oranda vermektedir.

Birçok alanda, malzemenin sıcaklık karşısında daha kararlı olması ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunması istenen özelliktir. Buna karşılık, halojenür içeren bileşenlerde, yanma geciktirimi sağlanması için bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek oranda gerçekleşmesi gerekmektedir. Bozunma aşamasında, yanma sırasında açığa çıkan ve yanma için yakıt kaynağı olan hidrokarbon radikalleri yerine daha az reaktif olan Brom radikali oluşur.

Brom radikali ortamdaki hidrojen radikali ile birleşerek HBr tabakası halinde malzemenin üzerinde birikerek oksijen ile teması engeller. Oksijen ile beslenemeyen yanma kendiliğinden söner. Şekil B.11'de oluşan halojenür gazların tabaka halinde yalıtım işlevi görmesi şematik çizimle verilmiştir.

TGA eğrilerinde bozunmalarını gördüğümüz poliüretan akrilat bazlı reçinelerin LOİ analizleri yapıldığında PBBA oranının artması ile LOİ % değerlerinin arttığı ve bu artışın TGA eğrilerindeki bozunma ile paralel seyrettiği görülmektedir. PBBA monomerinin % 5 oranında ilave edilmesi ile LOİ değeri; % 17'den % 32'ye yükselmiştir (Tablo 4.5). Polimerik malzemelerde malzemenin yanma geciktirimi sağlayan veya kendiliğinden söner özellikte olması için kabul edilen LOİ değeri %

26 'dır [48]. Bu veriler doğrultusunda poliüretan akrilat bazlı sistemlerde % 3 oranında PBBA monomeri kullanımı ile yanma geciktirimi sağlanmıştır.

Tablo 4.4 : Poliüretan akrilat oligomer bazlı filmlerin Lab cinsinden renk değerleri.

<i>Fotobaşlatıcı</i>	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>HMPP<sup>a</sup></i>	92.56	0.28	1.40
<i>HEMP<sup>a</sup></i>	94.24	- 5.82	19.33
<i>DMPA<sup>a</sup></i>	96.38	0.38	1.69
<i>BAPO/HMPP<sup>a</sup></i>	91.92	- 0.06	2.10
<i>TPO/HMPP<sup>a</sup></i>	92.99	0.35	1.64
<i>HMPP<sup>b</sup></i>	96.24	0.20	2.27
<i>HEMP<sup>b</sup></i>	95.93	- 5.69	19.55
<i>DMPA<sup>b</sup></i>	96.24	0.32	2.53
<i>BAPO/HMPP<sup>b</sup></i>	94.98	- 1.10	5.48
<i>TPO/HMPP<sup>b</sup></i>	95.55	0.18	2.37

<sup>a</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında fotobaşlatıcı içermektedir.

<sup>b</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 7 NVP ve %3 PBBA ve % 5 oranında fotobaşlatıcı içermektedir

L : Kontrast, açıklık-koyuluk

-a : Yeşil

a : Kırmızı

-b : Mavi

b : Sarı

Tablo 4.5 : Poliüretan ve doymamış poliester akrilat bazlı kaplamalarda PBBA monomerinin yanmazlık üzerine etkisi.

<b>PBBA %</b>	<b>Poliüretan akrilat oligomer reçinesi, LOİ %</b>	<b>Poliester akrilat oligomer reçinesi, LOİ %</b>
<b>0</b>	17	17
<b>1</b>	24	-
<b>2</b>	26	-
<b>3</b>	32	33
<b>5</b>	-	37

LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

Yanma geciktiriminin tespiti için TGA ve LOİ analizleri ile Yatay Yanma Tespiti yapılmıştır. Ancak, Yatay Yanma Tespiti tekstil malzemeleri için kullanılan bir analiz yöntemidir ve polimerik filmlere de uygulanabileceği düşünülerek bu çalışmada kullanılmıştır.

Karton tabaka üzerine kaplanan filmler UV ışınları ile sertleştirildikten sonra Yatay Yanma Cihazında yakılmak sureti ile test edilmişlerdir. Bu yöntemle alınan sonuçların birbirleri uyum içinde olmadığı gibi tekrar edilebilirlik özellikleri de yoktur. Her ne kadar aynı kartondan kesilmiş plakalar üzerinde test yapılsa da, alınan tutarsız sonuçlar kartonların eşdeğer olmamasına bağlanmıştır. Bu nedenle Yatay Yanma sonuçları verilmemiş ve çalışmanın ilerleyen aşamalarında bu yöntem kullanılmamıştır.

Yukarıda daha önce bahsedildiği gibi çeşitli fotobaşlatıcılarla poliüretan akrilat bazlı kaplamalar ve bu kaplamaların paralel serisi % 3 oranında PBBA monomeri ilavesi ile hazırlanmıştır. Her iki seriye ait numunelerin TGA ve LOİ tayinleri yapılmıştır. Şekil B.12'de verilen PBBA monomeri içermeyen kaplamaların TGA eğrileri eşdeğer olup, bu numunelerin LOİ yüzde değerleri birbirlerine çok yakındır (Tablo 4.6). Fosfor bileşenleri içeren BAPO/HMPP ve TPO/HMPP kombine fotobaşlatıcıların TGA eğrileri eşdeğer olmasına rağmen, LOİ değerleri % 17 'den %19'a yükselmiştir.

Tablo 4.6 :Çeşitli fotobaşlatıcıların, PU akrilat oligomer bazlı reçetelerde LOİ % değerleri.

<i>Fotobaşlatıcı</i>	<i>PBBA%</i>	<i>LOİ %</i>
<i>HMPP</i>	0	17
<i>HEMP</i>	0	17
<i>DMPA</i>	0	17
<i>BAPO/HMPP</i>	0	19
<i>TPO/HMPP</i>	0	19

LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

PBBA monomeri içeren ikinci seride BAPO/HMPP ve TPO/HMPP fotobaşlatıcılarına ait TGA eğrilerinde ısıl bozunma olduğu ve bu bozunmanın LOİ değerlerinde % 3.12 oranı gibi ihmal edilebilir bir değişimle yansıdığı tespit edilmiştir (Tablo 4.7 ve Şekil B.13). PBBA monomeri ve fosfor içeren başlatıcılarla hazırlanan numunelerin ısıl bozunmaları PBBA içermeyen seriye göre artmıştır. Bu çalışmada kullanılan fotobaşlatıcıların ısıl bozunma ve yanma geciktirimi üzerine kuvvetli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 4.7 : Çeşitli fotobaşlatıcıların, PBBA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamalarda LOİ % değerleri.

<i>Fotobaşlatıcı</i>	<i>PBBA%</i>	<i>LOİ %</i>
<i>HMPP</i>	3	32
<i>HEMP</i>	3	32
<i>DMPA</i>	3	32
<i>BAPO/HMPP</i>	3	33
<i>TPO/HMPP</i>	3	33

LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

## 4.2. Silikon Akrilat Oligomeri ile Yanma Geciktirimi ve Etkileri

İnert bir malzeme olan silikon içeren ve yapısında vinil grubu olan silikon akrilat monomeri kullanarak, sisteme yanmazlık özelliğinin kazandırılacağı bilinmektedir [49]. Bu varsayımdan yola çıkılarak aromatik poliüretan oligomer ve silikon akrilat monomer içeren reçeteler hazırlanmıştır. Ana reçete ağırlıkça, % 45 aromatik üreandiakrilat, %10 TMPTA, %30 HDDA, % 10 NVP ve % 5 HMPP içermektedir. Silikon akrilat monomeri % 20, 40 ve 60 oranlarında ana reçeteye karıştırılarak sisteme dahil edilmiştir. Aydınlatma sonucunda hazırlanan numunelerin sertleşmedikleri ve yaklaşık 4 saatlik bir aydınlatma sonucunda yüzeyde hala sertleşmemiş bir reçine tabakası olması sistemin kullanıma uygun olmadığını göstermektedir. Bu problem fotobaşlatıcı oranının artırılması ile giderilebilir. Buna karşılık, 6 saat aydınlatma sonucu hazırlanan numunelerin yanma üzerindeki etkilerini incelemek üzere LOİ % tespiti yapılmış ve ancak % 60 oranında silikon akrilat monomerinin kullanılması durumunda yanmanın geciktirilebileceği tespit edilmiştir ( Tablo 4.8 ).

Tablo 4.8. Silikon akrilat oligomer bazlı kaplamaların LOİ % değerleri.

<i>Silikon akrilat oligomer,%</i>	<i>LOİ %</i>
0	16
20	18
40	23
60	30

LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

### 4.3. Vinil Fosfonik Asit Monomeri İle Yanma Geciktirimi ve Etkileri

Halojen içeren yanmazlık sistemlerinde yanma sırasında ortaya çıkan gazların çevre ve canlılara verdiği zarar nedeni ile daha güvenli olarak düşünülen fosfor bileşenli sistemler araştırılmıştır. Fosforlu bileşiklerin herhangi bir zehirli gaz üretmeden farklı mekanizma ile yanma geciktirdiği literatürde verilmiştir [24, 50]. Bunun üzerine fosfor içeren vinilik yapıda bir monomer araştırılarak vinilfosfonik asit monomeri (VPA ) temin edilmiştir. Ağırlıkça, % 45 aromatik üretdiakrilat, %10 TMPTA, %30 HDDA, % 10 NVP ve % 5 HMPP içeren ana reçeteye NVP yüzdesinden düşülerek, %1, 3, 5 ve 9 oranında VPA monomeri sisteme dahil edilmiştir. Hazırlanan numunelerin analiz sonuçları Tablo 4.9'da verilmiştir.

VPA içeren filmlerin UV ışınları ile sertleştikten yaklaşık 24 saat sonra şeffaflıklarını yitirerek bulandıkları gözlenmiştir. Gözle görülebilen bu bulanma sonucunda filmlerin parlaklık dereceleri de düşmüştür. Matriks içinde bulunan fosfonik asit grupları, hidrofilik karakterde olduğundan atmosferde bulunan su moleküllerinin film yüzeyinde absorbe olmasına ve dolayısı ile bulanıklığa sebep olmuştur [51].

Jel yüzde değerlerinde VPA monomerinin artışı ile artan bir düşüş eğilimi içinde olmamasına rağmen VPA oranından bağımsız % 10'luk düşüş görülmektedir. Çekme – gevşeme dayanımları ve yüzde uzama incelendiğinde, jel yüzdelerindeki düşüşe paralel büyük bir artış tespit edilmiştir.

Ayrıca, literatürde, poliüretan köpük üretimlerinde kullanılan fosfonik asit türevlerinin esnekliği artırdığı belirtilmiştir [52].

Oksijen Limit İndeksi tayini yapıldığında, elde edilen sonuçların daha önce kullanılan yanma geciktirici monomerle kıyaslanmayacak derecede yüksek olduğu görülmüştür. Aromatik poliüretan akrilat bazlı sistemlerde %1 VPA monomeri kullanımı sistemi “kendiliğinden söner” grubuna sokmaktadır. Düşük oranlarda elde edilen yüksek yanma geciktirici özelliği ve bu monomerin halojenür içeren monomerler gibi yanma sırasında zehirli gazlar ( HBr, HCl vb ) çıkarmaması



kullanımda tercih edilmesine sebep olmuştur. Bu nedenle film yüzeyinde oluşan bulanıklığın giderilmesine çalışılmıştır.

Tablo 4.9 : VPA monomeri içeren poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamaların <sup>a</sup> fiziksel özellikleri.

VPA %	Jel Yüzdesi <sup>b</sup>	Parlaklık 60 <sup>c</sup>	LOİ,% <sup>d</sup>	Uzama % <sup>e</sup>	Kopma Daya.(KPA) <sup>f</sup>
0	95.8	146	17	5.2	187
1	82.5	108.7	42	58	1078
3	84.3	79.2	76	43.4	1006
5	84.2	64.7	>100	40	1032
9	84.6	88.5	>100	39.2	1107

<sup>a</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında HMPP içermektedir. NVP oranından düşülerek VPA ilave edilmiştir.

<sup>b</sup> 20 dk.aydınlatılmış numuneler 48 saat sıcak asetonda ekstrakte edilmiş, sabit tartıma gelinceye dek kurutulup yüzde hesabı yapılmıştır.

<sup>c</sup> Cam plaka üzerine 120µm uygulanmış ve 20 dk. aydınlatılmış filmlerin parlaklıkları değerleri parlaklık ölçerle ölçülmüştür.

<sup>d</sup> LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

<sup>e,f</sup> cam plaka üzerine 120 µm uygulanmış ve 20 dk aydınlatılmış filmler 5x20 cm boyutlarında kesilerek tensilon aletinde ölçümleri yapılmıştır.

Öncelikle, PBBA ile VPA monomerinin beraber kullanımı ile yanma geciktirimi yüksek ve şeffaf filmler elde etmek amaçlanmıştır. Çeşitli oranlarda PBBA ve VPA monomer karışımlarını içeren, poliüretan akrilat bazlı ana reçeteye bağlı reçeteler hazırlanmıştır, kullanılan yanma geciktirici toplam monomer oranı NVP oranından düşülmüştür.

PBBA ve VPA monomerlerinin karışımları ile elde edilen filmlerin de bulandıkları görülmüştür ( Tablo 4.10). Bu nedenle VPA monomerini sistem içinde homojen yayacak bir çözüm araştırılmıştır.



Fosfor grubu içeren uzun zincirli bir yüzey aktif molekülünün elektron çekimleri neticesinde VPA ile poliüretan akrilat oligomer arasında köprü oluşturarak homojen dağılımını ve su molekülleri ile temasını engelleyeceği varsayılmıştır. Fosfor grubu içeren yüzey aktif, 2.5 mol isotridesil alkol 6 mol etokisile (İTDA- 6 EO) ile 1 mol fosforpentoksitin tepkimeye sokulmasıyla sentezlenmiştir. Tepkime ekzotermik

olduğundan; tepkime kabı buz banyosunda tutulmak suretiyle soğutulmuş, fosfor pentoksit üzerine İTDA 6 EO yavaş yavaş ilave edilerek karıştırılmıştır [53].

Sentezlenen fosfat esterinin karakterizasyonu FT-IR ile yapılmıştır. Şekil B.14' de FT-IR spekturumunda yaklaşık  $990\text{ cm}^{-1}$  'de görülen  $\text{CH}_2\text{-O-P-O}$  kovalent bağına ait gerilme piki esterleşme tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı şekilde; alınan  $^1\text{H-NMR}$  spekturumunda  $\text{CH}_2\text{-O-P-O-}$  bağına ait pik 4.19 ppm ve  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$  eter bağlarına ait pik 3.65 ppm'de görülmüştür (Şekil B.15). Tepkime şematik olarak Şekil B.16'de gösterilmiştir.

Tablo 4.10. PBBA ve VPA monomerleri ile hazırlanan poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamaların<sup>a</sup> fiziksel özellikleri.

<i>PBBA, %</i>	<i>VPA, %</i>	<i>Görünüm</i>	<i>Jel, %<sup>b</sup></i>	<i>LOİ, %<sup>c</sup></i>	<i>Kopma Dayanımı (KPA)<sup>d</sup></i>	<i>Uzama, %<sup>e</sup></i>
1.5	1.5	Bulanık	80.22	47	678	26.4
0.75	2.25	Bulanık	88.52	78	832	40
2.25	0.75	Bulanık	90.07	32	680	25.8

<sup>a</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında HMPP içermektedir. NVP oranından düşülerek VPA ve PBBA ilave edilmiştir.

<sup>b</sup> 20 dk. aydınlatılmış numuneler 48 saat sıcak asetonunda ekstrakte edilmiş, sabit tartıma gelinceye dek kurutlup yüzde hesabı yapılmıştır.

<sup>c</sup> LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

<sup>d,e</sup> Cam plaka üzerine 120 mic. uygulanmış ve 20 dk aydınlatılmış filmler 5x20 cm boyutlarında kesilerek tensilon aletinde ölçümleri yapılmıştır.

Poliüretan akrilat oligomer bazlı ana reçeteye % 1 VPA ilavesi istenen yanmazlık derecesini sağladığından bu reçete üzerine % 1 oranında sentezlenen ITDA 6 mol EO fosfat esteri ilave edilerek homojen olacak şekilde karıştırılmış ve hazırlanan numuneler incelenmiştir ( Tablo 4.11 ).

Beklenildiği gibi sisteme dahil edilen İTDA 6 mol EO fosfat esteri, film yüzeyinde oluşan bulanmayı engellemiştir. Kullanılan fosfat esterinin, fosforik gruplarla etkileşimi ve nem absorpsiyonu şematik olarak Şekil B.17'de verilmiştir. Ayrıca yüzey aktif ilavesi ile film karakteristik özelliklerindeki değişim ihmal edilebilir düzeydedir.

Tablo 4.11: Yüzey aktif ilaveli VPA monomeri içeren poliüretan akrilat bazlı kaplamaların fiziksel özellikleri.

VPA,%	Yüzey aktif madde	Görünüm	Jel,% <sup>b</sup>	LOİ,% <sup>c</sup>	Kopma Dayanımı (KPA) <sup>d</sup>	Uzama,% <sup>e</sup>
1	0	Bulanık	84.42	41	1053	55.8
1	1	Şeffaf	83.20	39	992	43

<sup>a</sup> 20 dk.aydınlatılmış numuneler 48 saat asetonda ekstrakte edilmiş, sabit tartıma gelinceye dek kurutup yüzde hesabı yapılmıştır.

<sup>b</sup> LOİ % tespiti ASTM D2863-77 standart test metoduna göre yapılmıştır.

<sup>c,d</sup> Cam plaka üzerine 120 mic. uygulanmış ve 20 dk aydınlatılmış filmler 5x20 cm boyutlarında kesilerek tensilon aletinde ölçümleri yapılmıştır.

Poliüretan akrilat bazlı sistemlerde VPA monomerinin ısıl bozunma üzerine etkisini incelemek üzere % 0, 3 ve 9 oranlarında VPA monomeri içeren PU kaplama numunelerinin termogravimetrik analizleri yapılmıştır (Şekil B.18). Bu analizler sonucunda; 450°C'de % 95 ağırlık kaybına uğrayan malzemede, % 3 VPA ilavesiyle % 90, % 9 VPA ilavesiyle % 80 ağırlık kaybı belirlenmiştir.

Yanma sırasında, VPA monomeri ile çapraz bağlanarak hazırlanan kaplamalarda, yanması güç olan katran benzeri bileşikler oluşturmuştur. Fosforik asit grupları, moleküller arası tepkimeler sonucunda oluşan anhidrit yapılar üzerinden katranımsı çapraz bağlı ve yanmayan kısım oluştururlar [24, 42, 43]. Bu yapı kaplanan malzeme üzerinde tabaka oluşturarak, ısı ve oksijen yalıtımı yapmaktadır. VPA monomerinin akrilat oligomer ile çapraz bağlanması ve ısıl bozunma tepkimesi Şekil B.19 ve B.20'de verilmiştir. Oluşan katranımsı bileşiğin ısı ve oksijen yalıtım mekanizması Şekil B.21'de verilmiştir. Bu teori yüksek LOİ değerleri ve TGA sonuçları ile doğrulanmaktadır.

Farklı mekanizmalarda PBBA ve VPA monomerlerinin yanma geciktirdikleri, bu numunelerin kül tayinleri ile desteklenebilir. Tablo 4.12’de verilen kül tayinleri sonuçlarından da görüleceği gibi PBBA monomeri içeren numuneler tamamen yanmış, VPA içeren numunelerde VPA oranı arttıkça kalan inorganik kül miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.12 :VPA ve PBBA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların<sup>b</sup> kül yüzde değerleri.

<i>Monomer Cinsi</i>	<i>Monomer ,%</i>	<i>Kül,%<sup>a</sup></i>
<i>PBBA</i>	0	0
<i>PBBA</i>	1	0
<i>PBBA</i>	3	0
<i>VPA</i>	0	0
<i>VPA</i>	1	0.14
<i>VPA</i>	2	0.26
<i>VPA</i>	3	0.69
<i>VPA</i>	9	1.33

<sup>a</sup> Numunler, 800°C’de yakılarak kül yüzde tayinleri yapılmıştır.

<sup>b</sup> Kaplama ağırlıkça, % 45 aromatik poliüretan diakrilat, % 30 HDDA, % 10 TMPTA, % 10 NVP ve % 5 oranında HMPP içermektedir. NVP oranından düşülerek VPA veya PBBA ilave edilmiştir.

VPA monomeri ile fosforik grup içeren yüzeyaktif ile hazırlanan aromatik poliakrilat oligomer bazlı UV ışınları ile sertleşen kaplamalarda yanmazlık özelliği kazandırılmıştır. Esnek film yapısı istenmeyen durumlarda; poliüretan diakrilat yerine tetra ya da hekza akrilat kullanılarak daha sert kaplama türleri elde edilebilir.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, poliüretan akrilat ve doymamış poliestere akrilat oligomer bazlı UV ışınları ile sertirilen kaplamalar üzerinde çalışılmıştır. Tepkime sırasındaki çapraz bağlanmanın, aydınlatma süresi ile arttığı, artan jel yüzde oranları ve FT-IR spektrumunda  $1640\text{ cm}^{-1}$  akrilik çifte bağ absorpsiyonunun azalması ile tespit edilmiştir. Ayrıca çapraz bağlanma oranı arttıkça kaplamaların yüzey sertlikleri de artmaktadır.

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda kullanılan çeşitli fotobaşlatıcıların, geciktirici monomer; PBBA ile olası etkileşimleri tespit etmek üzere; HMPP, HEMP, DMPA, BAPO/HMPP ve TPO/HMPP gibi  $\alpha$  bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılar kullanarak yanma geciktirici monomer içeren ve içermeyen iki seri kaplama hazırlanmıştır. Kaplamaların jel yüzdeleri, parlaklıkları ve renkleri incelenmiş ve en uygun fotobaşlatıcının HMPP ve BAPO/HMPP olduğu tespit edilmiştir. Yapılan testler sonucunda PBBA monomerinin, fotobaşlatıcıların UV sertleştirme performansı üzerine etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Yanma geciktirici monomer PBBA ile hazırlanan kaplamaların yanma eğilimlerini ve ısıl bozunmalarını tespit etmek amacıyla oksijen limit indeksi ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. TGA eğrilerinden, PBBA monomeri oranı artışıyla ısıl bozunmanın arttığı görülmektedir. Isıl bozunma ile ortama HBr verilmektedir. HBr gaz tabakası yanan yüzey ile oksijen arasında yalıtım yaparak yanmayı geciktirmekte ve hatta söndürmektedir. Poliüretan akrilat ve doymamış poliestere akrilat bazlı kaplamalarda %3 PBBA kullanımı ile sisteme yanmazlık özelliği kazandırılmıştır.

Hazırlanan filmlerin yüzde uzama değerleri ve kopma dayanımları incelendiğinde kullanılan monomerlerin mekanik özellikler üzerinde etkileri açıkça görülmüştür. Poliüretan akrilat bazlı kaplamalarda, homopolimerinin NVP monomeri yerine PBBA monomerinin ilavesi elastikiyeti ve mukavemeti arttırmıştır. Doymamış

poliester oligomer bazlı kaplamalarda ise stiren monomerinin yerine PBBA ilavesi, yüzde uzama ve kopma dayanım değerlerini düşürmüştür.

PBBA monomeri ile elde edilen yanmazlık, ortamda bulunan ve yanıcı olmayan HBr gazının yoğunluğuna dayanmaktadır. Yanma sırasında ortamdaki zehirli gaz yoğunluğunun azaltılması tercih sebebidir. Bu nedenle, VPA monomeri ile zehirli gaz çıkışı olmayan yanma geciktirimi sağlamak üzere çalışma yapılmıştır. Fosforik asit türevleri yanma sırasında ısıl bozunarak katranımsı bir artık oluştururlar. Bu artık kısım, yanan yüzeyin üstünde kalarak yanmayı besleyen oksijen ve alev kaynağına karşı yalıtım yapar. VPA monomeri ile hazırlanan poliüretan akrilat bazlı kaplamanın TGA eğrileri incelendiğinde; monomer oranı artması ile bozunmadan kalan artık kısmı miktarının arttığı gözlenmektedir. Bununla beraber, LOİ yüzde değerleri incelendiğinde ise % 1 oranında VPA kullanımıyla yeterli yanmazlık derecesine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

PBBA ve VPA monomerlerinin farklı mekanizmalarda yanmayı engelledikleri TGA eğrileri ve kül tayinleri ile ispatlanmıştır. PBBA içeren numunelerin, TGA eğrilerinde monomer oranı arttıkça ısıl bozunma artmış ve kül tayinleri sonucunda tamamen yandıkları tespit edilmiştir. VPA içeren numunelerde ise TGA eğrilerinde monomer oranının artması ile bozunmaya uğramayan kısmın arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç kül yüzde değerlerindeki artışla da desteklenmiştir.

Düşük oranlarda kullanımlarda dahi yüksek verim alınan VPA monomerli yanmaz kaplamaların fiziksel özelliklerinde bazı olumsuz değişiklikler gözlenmiştir. Hazırlanan filmlerin UV ışığı ile sertleştikten bir süre sonra bulandıkları tespit edilmiştir. Bu problemi çözmek amacıyla; yapısında fosfonik grup içeren yüzey aktif bileşik; ITDA 6 mol EO fosfat esteri sentezlenmiştir. Kaplama reçetesine % 1 oranında ilave edilen fosfat esteri bulanma problemini gidermiştir.

PBBA ve VPA monomerleri ile sağlanana yanma geciktirici kaplamalara ilave olarak silikon akrilat oligomeri içeren yanma geciktirici kaplama çalışması yapılmıştır. Yüksek oranlarda silikon akrilat kullanımı ile sağlanabilen yanma geciktirimi, sertleşme zamanını geciktirmesi ve kaplama karakteristiğini değiştirmesi sebebiyle kullanıma uygun bulunmamıştır.

PBBA ve VPA yanmazlık monomerleri ile UV sertleştirilen kaplamalara yanmazlık özelliği kazandırılmıştır. Monomerlerin seçimi kaplamanın kullanım yerine göre tercih sebebi olup, kaplamaların fiziksel özelliklerine etkileri araştırılarak belirlenmiştir. Kullanılan oligomer ve monomerlerin yapısal özelliklerini göz önüne alarak yapılacak seğimle, yanmaz ve/veya yanma geciktirici kaplamanın yapısı istenen özelliklerde hazırlanabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Weiss K.D., Russel J.,** 1997. Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 203-245.
- [2] **Linak E., Kalt, F., Ishikawa, Y.,** 1993. Radiation Curable Coatings, *Spec. Chemicals, SRI International*, London.
- [3] **Guo W.,** 1992. Flame-Retardant Modification of U.V.-Curable Resins with Monomers Containing Bromine and Phosphorus, *J. Poly. Sci.* **30**, 819-827.
- [4] **Cowan D.O., And Drisko, R.L.,** 1976 Elements of Organic Photochemistry, Plenum Press, New York.
- [5] **Holman R., Oldring, P.,** 1988. U.V. and EB Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, Sita Technology, London.
- [6] **Turro N.J.,** 1978. Modern Molecular Photochemistry, Benjamin / Cummings.
- [7] **Glasstone, S., Lewis D.,** 1984 Elements of Physical Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Macmillan.
- [8] **Ranby B., Rabek, F.J.,** 1975. Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley and Sons, London.
- [9] **Billmeyer F.W.,** Textbook of Polymer Science, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-Interscience, London.
- [10] **Flory P.J.,** 1968. *Chem. Rev.*, **39**, 137-197.
- [11] **Mayo F.R., Walling, C.,** 1950. *Chem. Rev.*, **46**, 191-287.
- [12] **Oster G., Yang N.,** 1968. *Chem. Rev.*, **68** (2), 125-151.
- [13] **Decker C., Moussa K.,** 1993. Recent advances in U.V.-Curing Chemistry Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, **65**, No. 819.
- [14] **Uddin K., Khan M.A., Idriss Ali, K.M.,** 1996. Development of Polymer Films and Its Application on Leather Surfaces, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 887-895.
- [15] **Holman R.,** 1996 Radcure Coatings are the Environmentally Acceptable Technology, *The Coating Agenda*, 182-183.
- [16] **Decker C.,** 1984. Photoinitiated curing of multifunctional monomers, *Act. Polymer*, **45**, 333-347.



- [17] **Baxter J.E., Davidson, R.S., Hageman, H.J., Overeem, T.,** 1988.*Makromol. Chem.*, **189**, 2769.
- [18] **Mark H., Gaylord, N.G., Bikalies,**1967.*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **7**, 1-57,Newyork.
- [19] **Dönmez K., Kallenberger, W.E.,** 1991. An Overview of Testing of Leather for Flame/Glow Retardance, *Jalco*, **86**, 93-106.
- [20] **Little R.W.,** 1947.*Flameproofing Textile Fabrics*, Reinhold Pub. Corp.
- [21] **Asbel D.,**1984.*Fundamentals of Heat Transfer for Process Engineering*, Noyes Publ., New Jersey.
- [22] **Hilado C.J.,** 1982. *Flammability Handbook for Plastics* Technomic Pub.Co., Westport, CT.
- [23] **Benedetti R.P.,** 1981. *Fire Protection Handbook Fifteenth Edition*, National Fire Protection Assoc., Quincy, MA.
- [24] **Ebdon J.R., Hunt B.J., Joseph P.,**1997 Flame Retardance in Styrenic and acrylic Polymers with Covalently-bound Phosphorus Containing Groups. *8<sup>th</sup> BBC conference on Flame Retardancy*, Stamford, CT, June 2-4.
- [25] **Blackshear P.L.,** 1974. *Heat Transfer in Fires: Thermophysics, Social Aspects, Economic Impact*, John Wiley & Sons, New York.
- [26] **Koshiha M., Hwang K.K.S., Foley, S.K., Yarusso D.J., Cooper S.L.,** 1982. Properties of Ultra-Violet Curable Polyurethane Acrylates, *J. Materials Sci.*, **17**, 1447-1458.
- [27] **Spechard T.A., Hwang K.K.S., Lin S.B., Tsay S.Y., Ding Y.S., Cooper, S.L.,** 1985. Properties of UV –Curable Polyurethane Acrylates; Effect of Reactive Diluent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 647-666.
- [28] **Labana S.S.,** 1976. Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers, *ACS Symposium Series No. 25*, Washington D.C., USA.
- [29] **ASTM D 1474-68,** 1979. Indentation Hardness of Organic Coatings, *American Society of Testing Materials*, Newyork.
- [30] **ASTM D 3928-80,**1980. Visual Evaluation of Gloss Or Sheen Uniformity, *American Society of Testing Materials*, Newyork.
- [31] **ASTM D 1647-70,** 1976. Resistance to Water and Alkali of Dried Films of Varnishes, *American Society of Testing Materials*, Newyork.
- [32] **ASTM D 522-60,**1979. Elongation of Attached Organic Coatings With Conical Mandrel Apparatus. *American Society of Testing Materials*, Newyork.
- [33] **Nielsen L.E., Landel R.F.,**1994. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Decker Inc. Newyork, 1994.
- [34] **Ward, L.M.,** 1971. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley Interscience a Division of John Wiley and Sons Ltd., London,



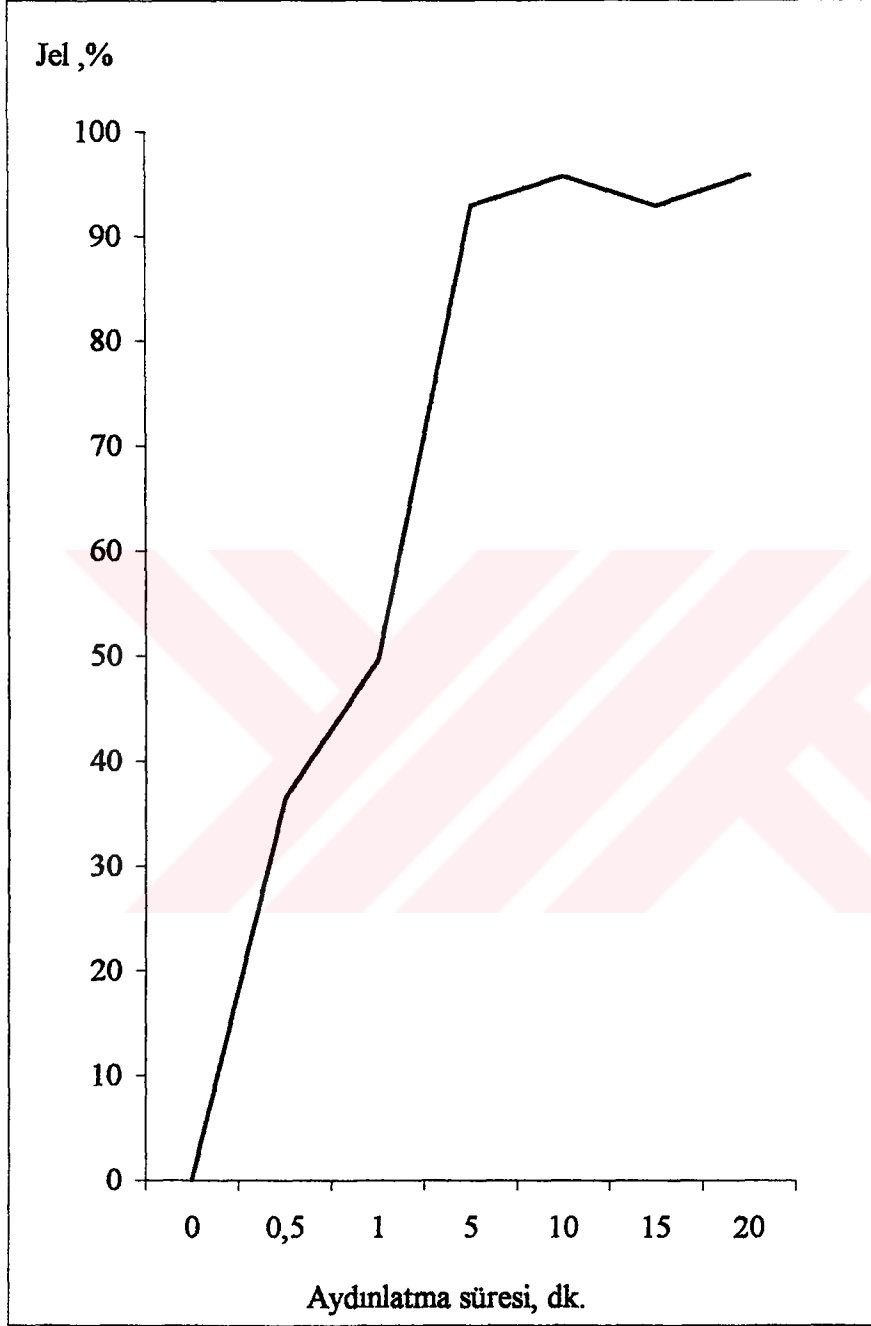
- [35] **ASTM D 2863-95**,1996. Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics, *American Society of Testing Materials*, Newyork.
- [36] **U.S.Deptiv No:302**,1996 *US.Department Transportation of Motor Vehicle Standards*, Flammability of Interior Materials, USA.
- [37] **Karaivanona, M.S., Gjurova, K.M.**, 1997. Non-Halogen-Containing Flame-retardant Ethylene-Propylene Copolymer Compositions for Cable Insulation with Nitrogen and Sulfur-Containing Fire Retardants, *J.Appl.Poly.Sci.*, **63**, 581-588.
- [38] **Barbara E., Hawkins S.**,1996 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A21, 752, Germany.
- [39] **Mezger T.**, 1995. Trends in Non-Polluting Organic Surface Coating Chemistry, *Macromol. Symp.* **100**, 101-104.
- [40] **Idris A.K.M. Mubarak A.K., Zaman M.M., Hossain M.A.**,1994. Reactive Diluent Effect On Properties of UV Cured Films. *J.Appl. Polym. Sci.* **54**, 309-315.
- [41] **Azam M.A. Mubarak A.K.,Idris A.K.M.** 1996. Effect of Diluents On Thermal and Mechanical Properties of Radiation Cured Films. *Radiat.Phys.Chem.* **47**, 295-300.
- [42] **Levchik S.V., Weil, E.D.**, 2000.Featured Article Combustion and Fire Retardancy of Aliphatic Nylons,*Polym. Int.* **49**,1033-1073.
- [43] **Segurola J., Allen N. S., Edge M., Mc Mahon A., Wilson S., Santamaria E., Parrondo, A., Pena J. M., Septien J. M. A**, 1998.Comparative Kinetic Study of Commercial Photoinitiators for UV/Visible Curable Systems, *PRA, Radcure Coatings and Inks Curing and Performance Seminar* , North Yorkshire, June22-23.
- [44] **Pappas S.P.,Chattopdhyay A.K.**, 1975. *J.polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 483.
- [45] **Hossain M.A.,Hasan, T., Khan M.A., Idriss Ali,K.M.**, 1994. *Polym. Plast. Tecn.Eng.*, **33** (1),1.
- [46] **Idriss A.K.M., Khan M.A., Hossain M.A.**,1994. *Radiat. Phys.Chem.*, **44**[4],427.
- [47] **KrongauzV., Tortorello A.**, 1995. Reactive Diluents and Properties of Ultra violet Cured Polycarbonate Urethane Acrylates, *J.Appl.Polym. Sci.*, **57**,1627-1636.
- [48] **Gündüz G., Öztürk Ş.**, 1994. Flame Retardance and Mechanical Properties of 1.3 propylene glycol based unsaturates polyester, *Polym. Plast. Technol.*, **33**, 245.
- [49] **Connel E.J., Metcalfe E., Thomas M.J.K.**, 2000. Silicate-siloxane Fire Retardant Composites, *Polym. Int.*, **49**, 1092-1094.
- [50] **Lindsay C.I., Hill S.B., Hearn M., Manton G., Everall N., Bunn A., Heron J., Fletcher I.**,2000. Mechanisms of Action of Phosphorus Based Flame Retardants in Acrylic Polymers, *Polym. Int.* **49**,1183-1192.

- [51] **Mark H.F.**,1989., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, **11**,104-117, New York.
- [52] **Harper C. A.**, 1996. Handbook of Plastics, Elastomers and Compositor, Mc Graw Hill Inc., **1**, 21-24, New York.
- [53] **Antony J., O'Lenik J.R., Parkinson J.K.**,1995. Phosphate Esters, Chemistry and Properties, *J.Soc.Dyers and Col.*,**27**,17-18.

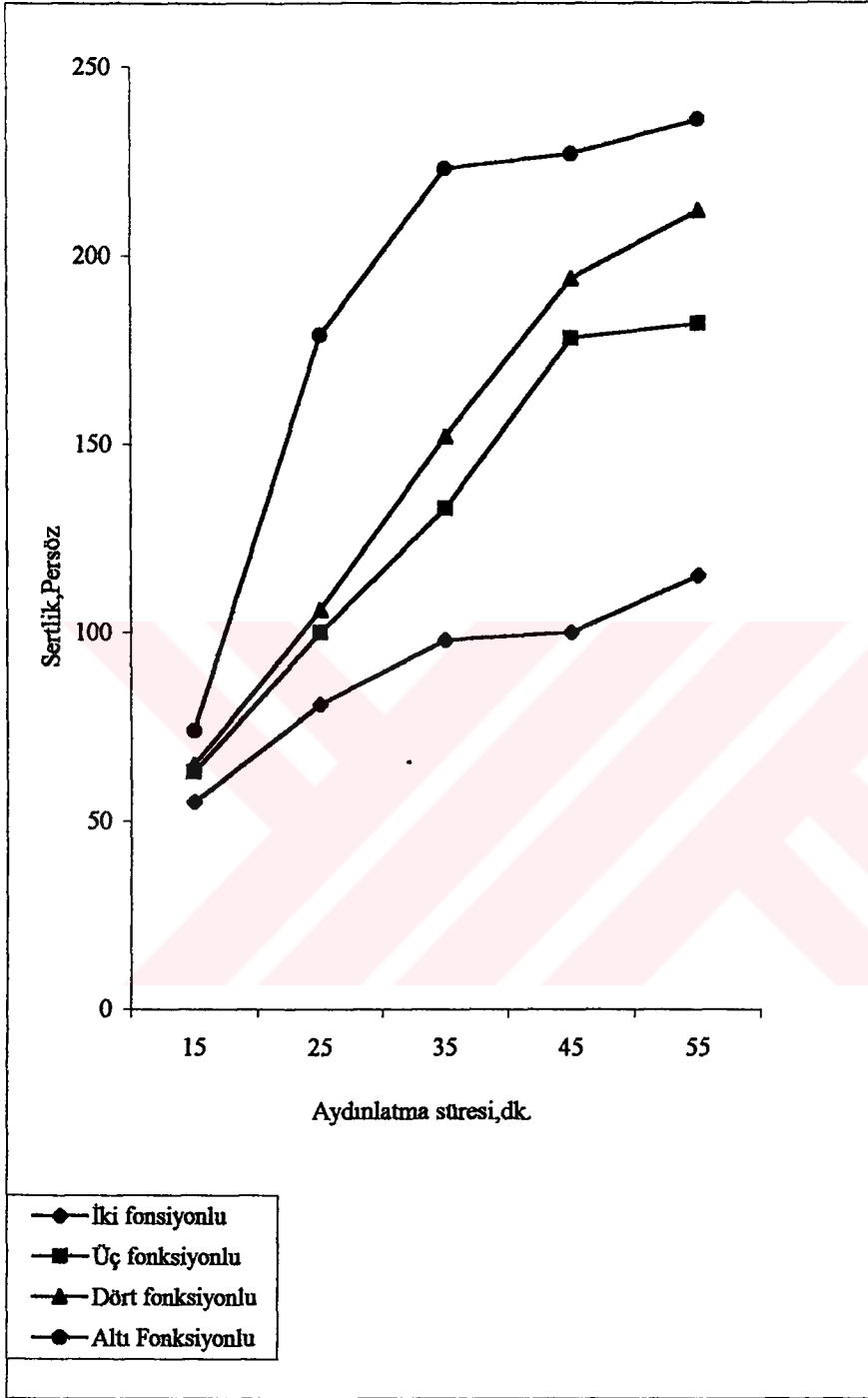


## **EKLER**

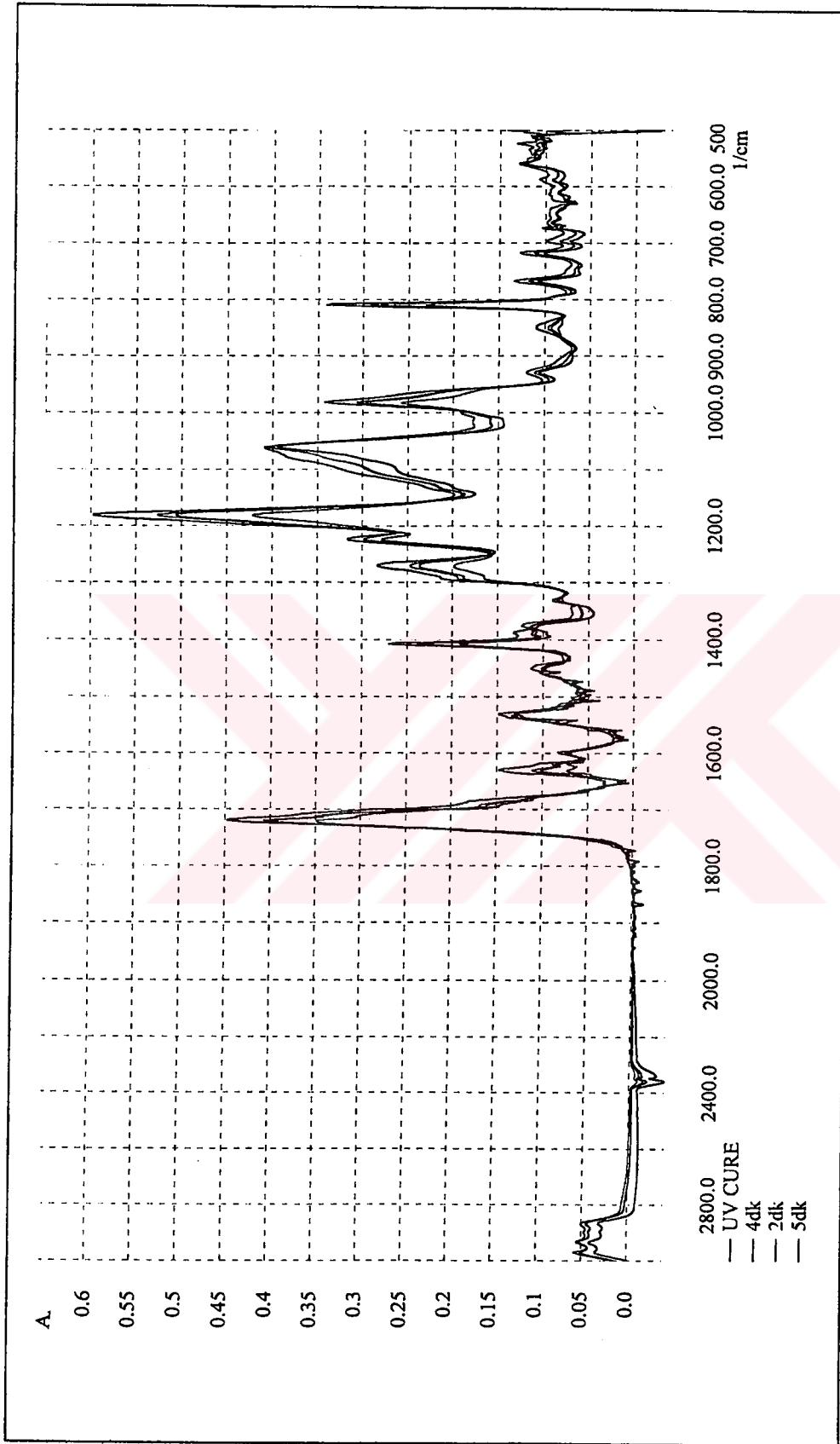




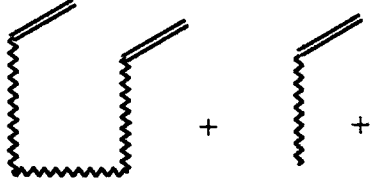
Şekil B.1: Poliüretan akrilat oligomer bazlı kaplamalara ait jel yüzdelерinin aydınlatma süresi ile artışı.



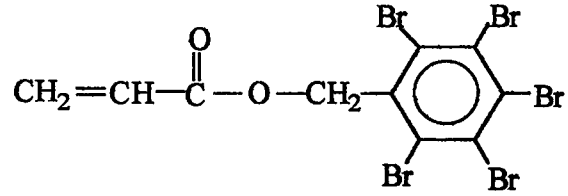
Şekil B.2: Monomerlerin fonksiyonlu grup sayıları ile PU akrilat bazlı kaplama sertliklerinin artışı.



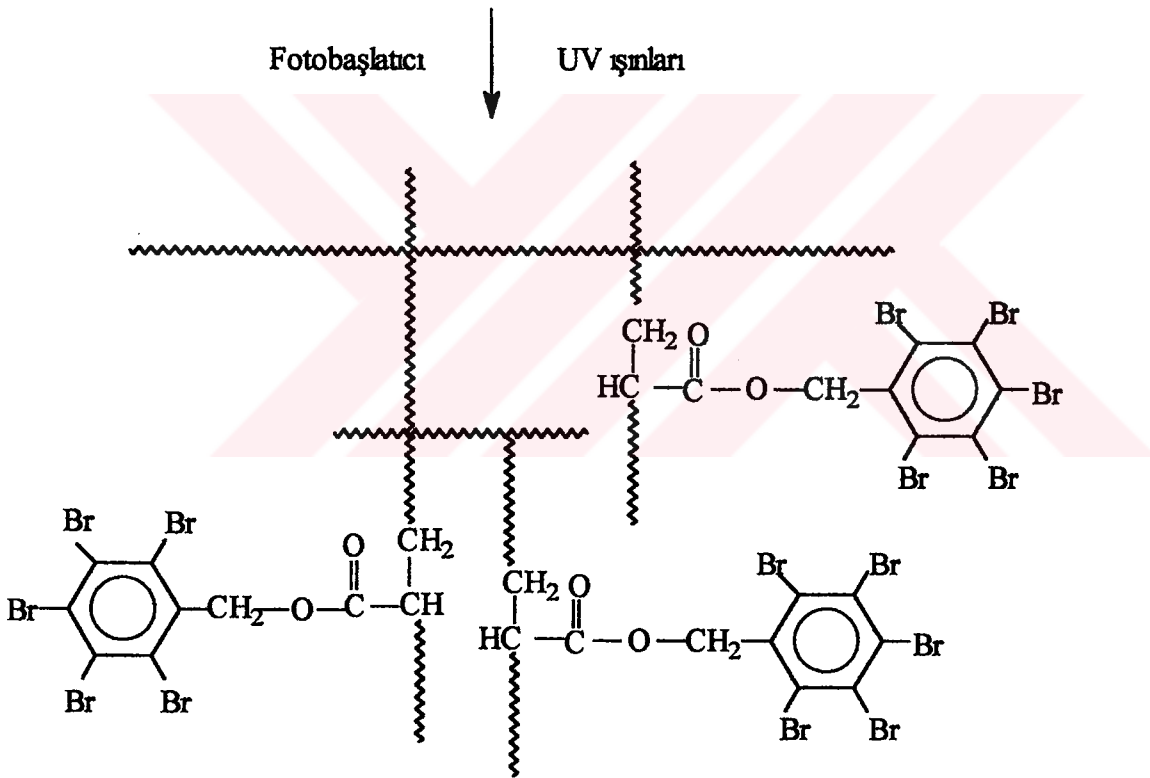
Sekil B.3 : PU-Akriyat oligomer bazı kaplamaların aydınlanma süreleri ve FT-IR absorbanları. ( Kaplama, % 5 HMPP, %60 PU-akriyat, % 10 TMPTA, %15 HDDA, %10 NVP karışımı olup cam plaka üzerine kaplanarak çeşitli sürelerde aydınlatılmıştır



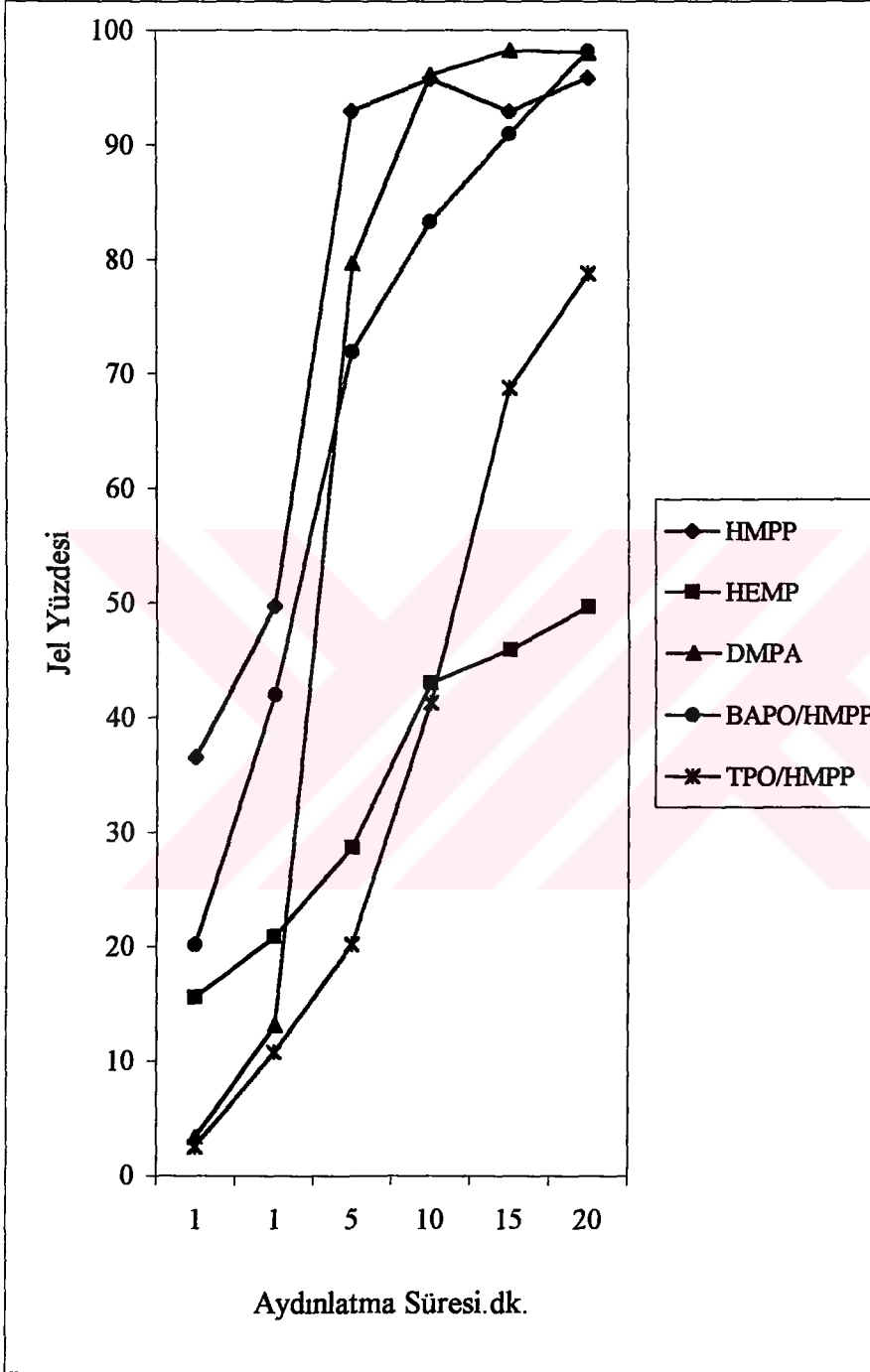
Akrilik fonksiyonlu monomer ve oligomerler



Pentabromo benzil akrilat monomeri

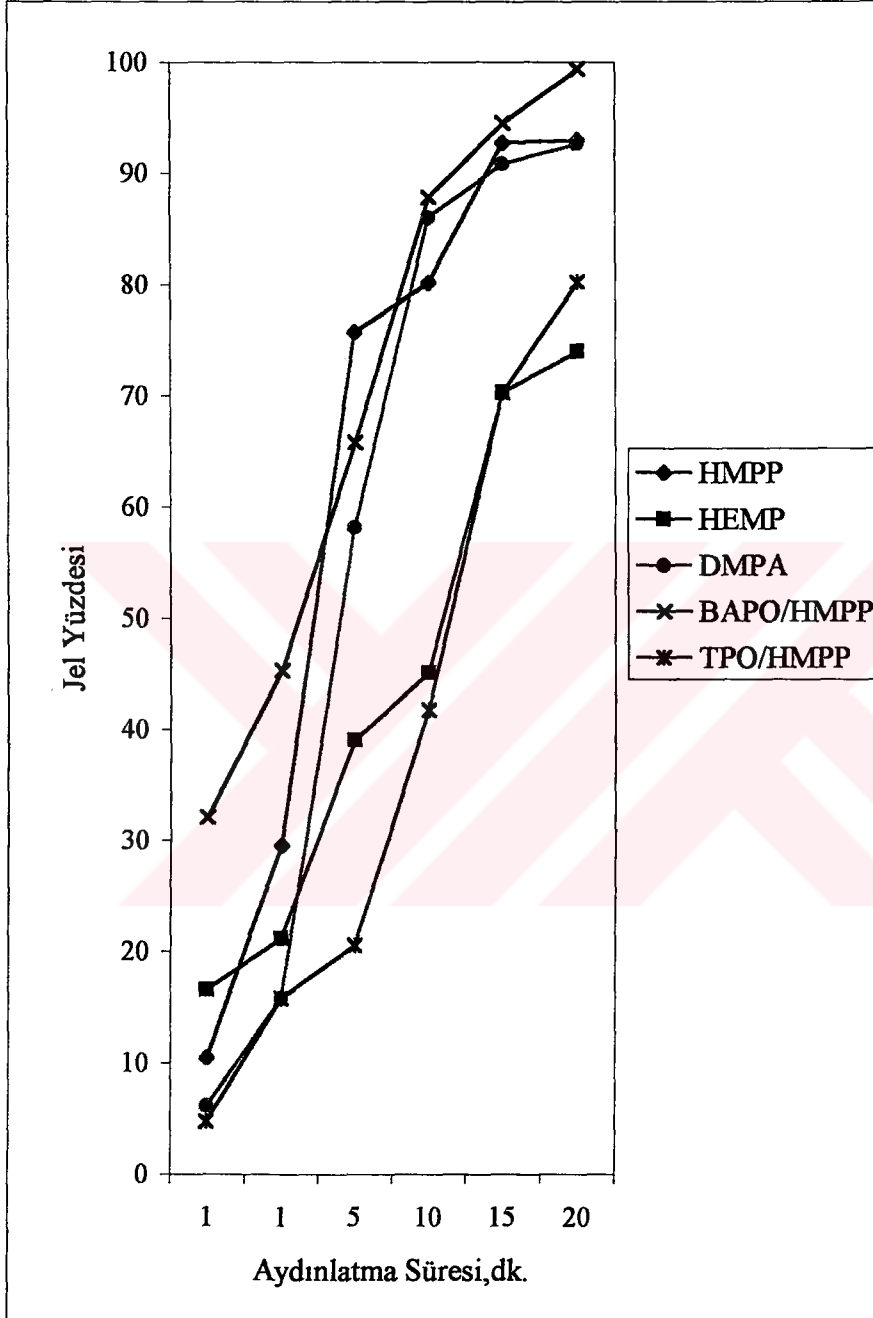


Şekil B.4 : PBBA monomerinin akrilik fonksiyonlu reçine ile polimerleşmesi.

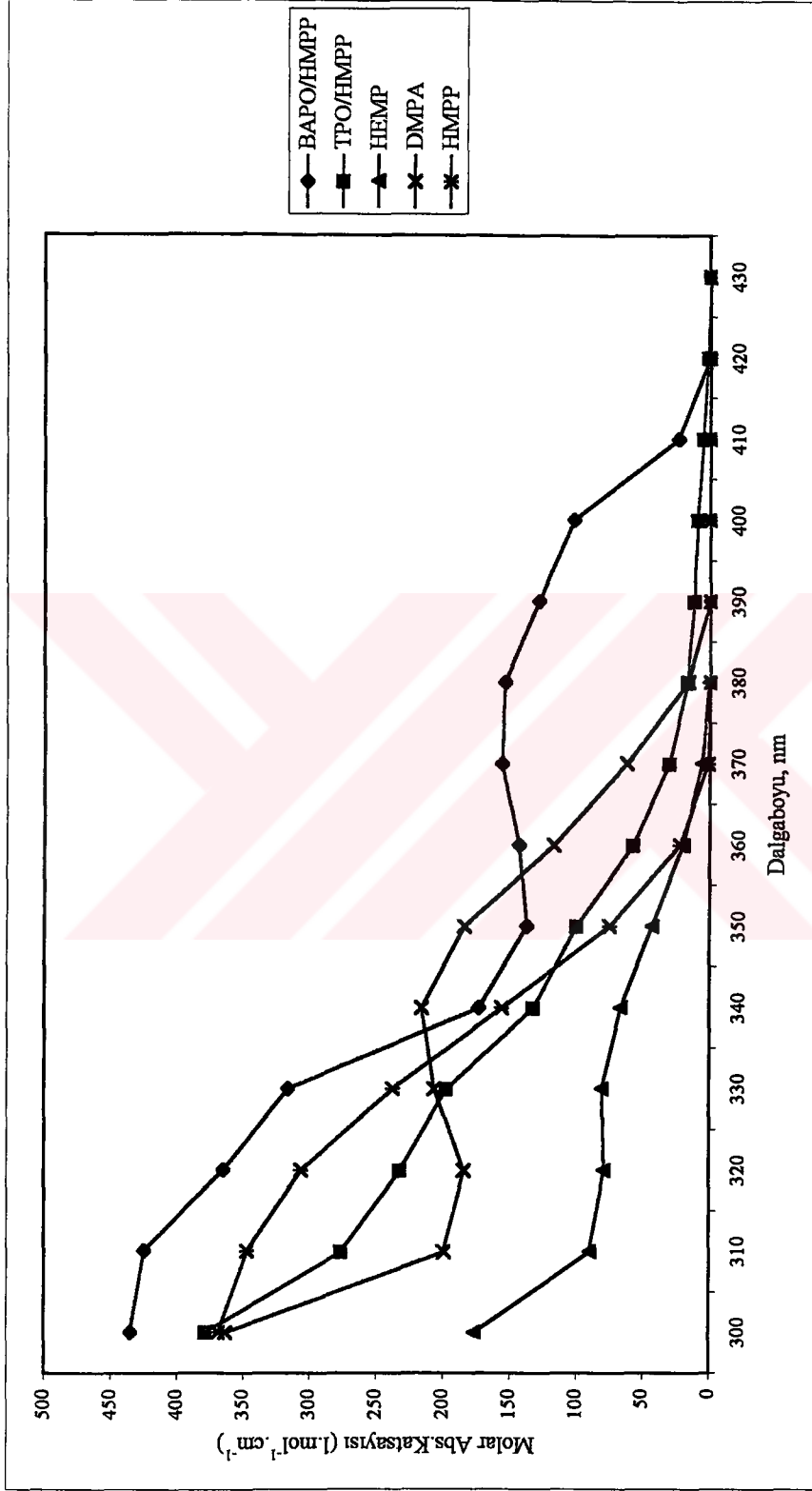


Şekil B.5 : PU akrilat oligomer bazlı kaplamalarda jel yüzdesi üzerine çeşitli fotobaşlatıcıların etkisi.

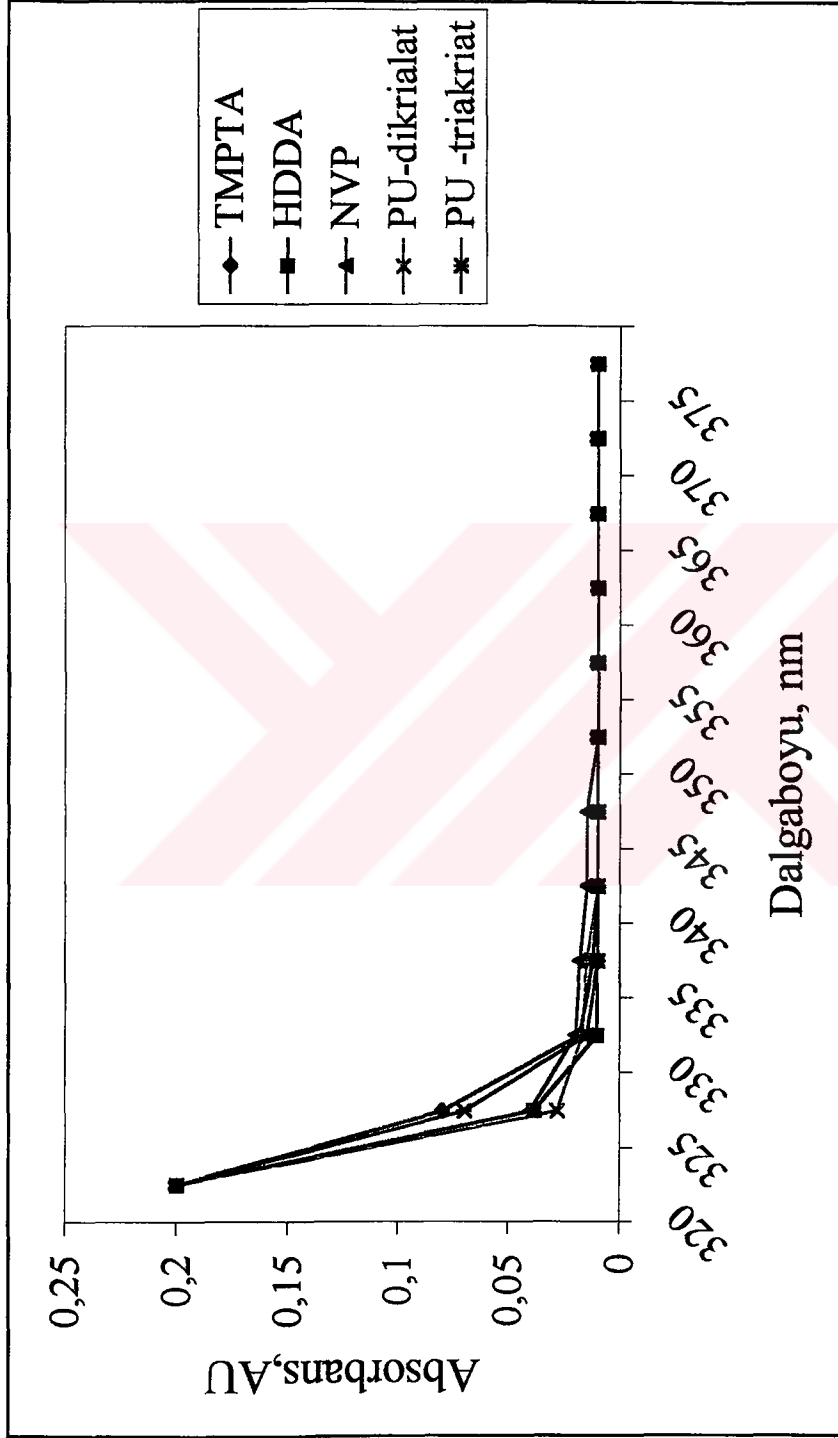




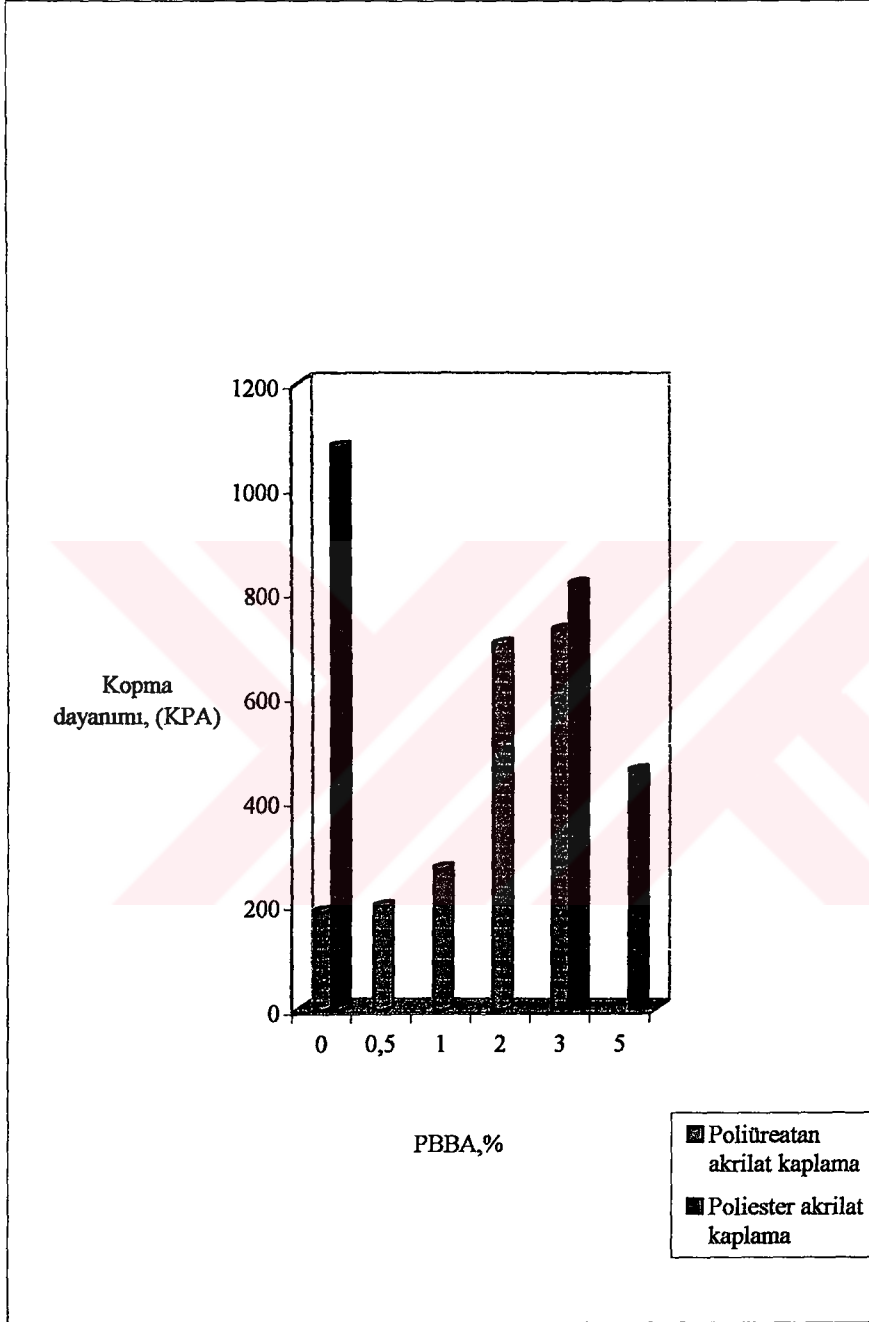
Şekil B.6 :PU akrilat oligomer bazlı ve PBBA ilaveli kaplamalarda jel yüzdesi üzerine çeşitli başlatıcıların etkisi.



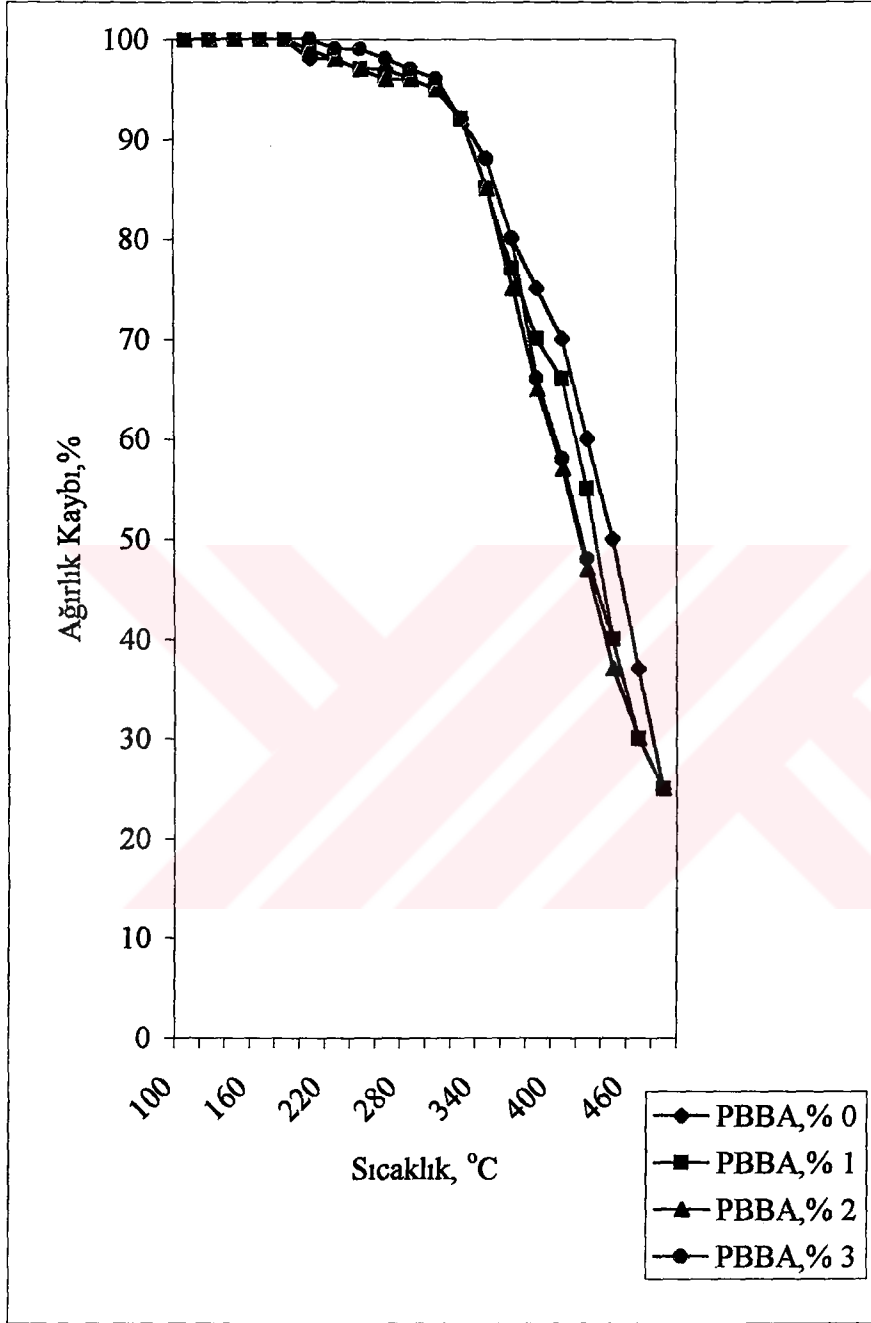
Şekil B.7: Kullanılan fotobaşlatıcıların molar absorpsiyon grafikleri (0,01M, izopropil alkol).



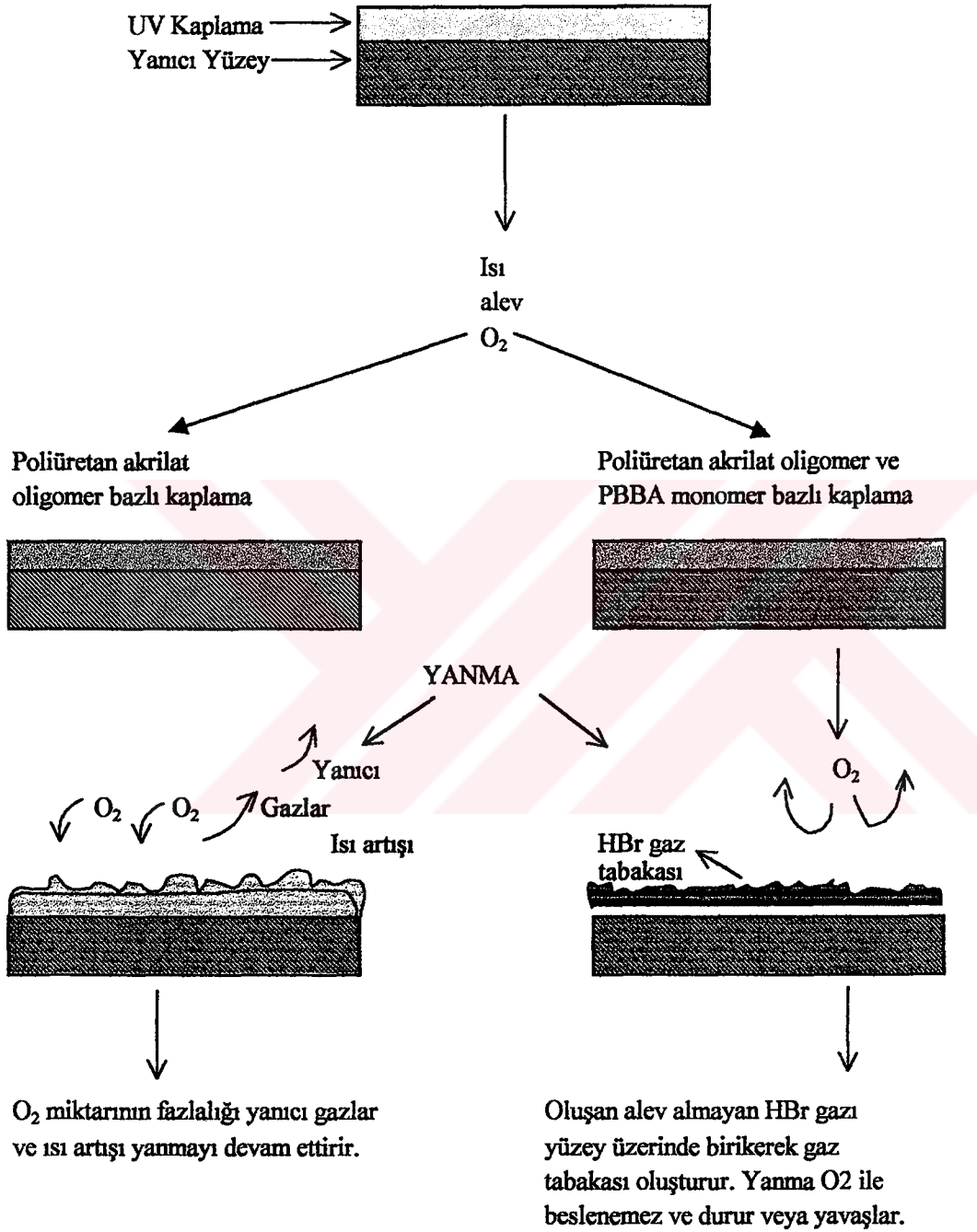
Şekil B.8: Kullanılan akrilat oligomer ve monomerlerin UV absorpsiyon grafikleri (1gr/lt, aseton).



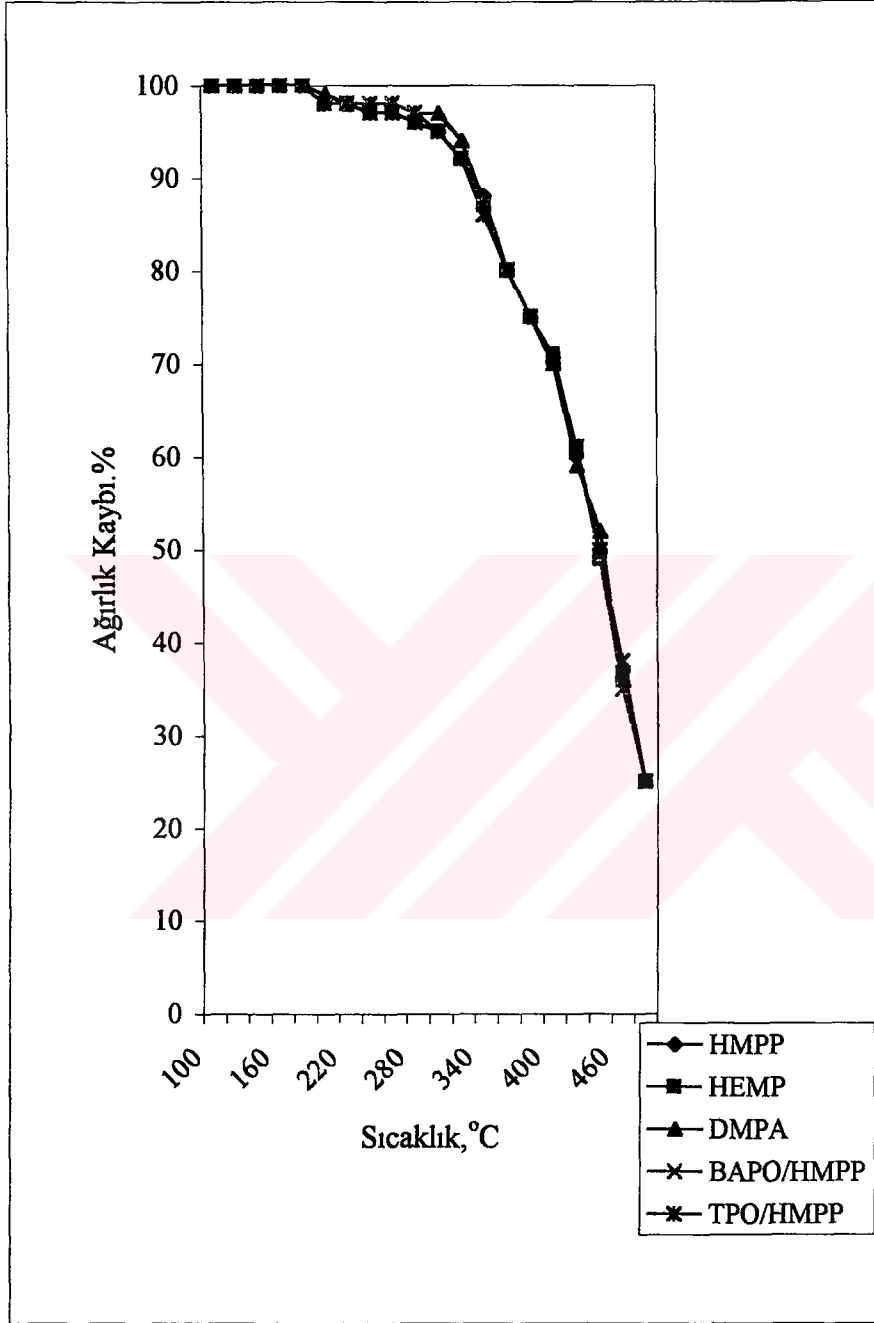
Şekil B.9 : PBBA monomerinin kopma dayanımı üzerine etkisi



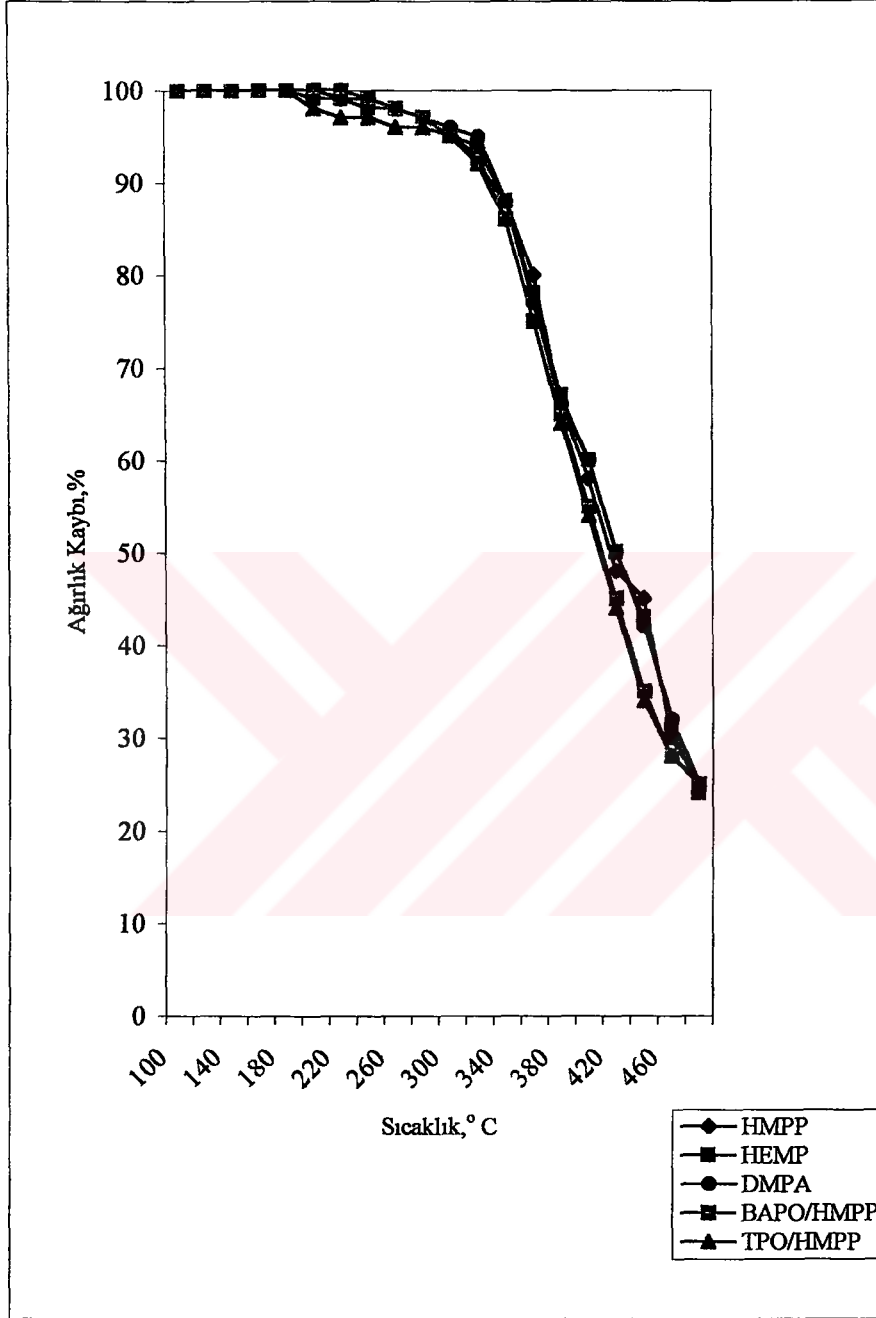
Şekil B.10 : Artan oranlarda PBBA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların TGA eğrileri.



Şekil B.11 : Yanma sırasında oluşan halojenürlerin yanma geciktirimi şeması.

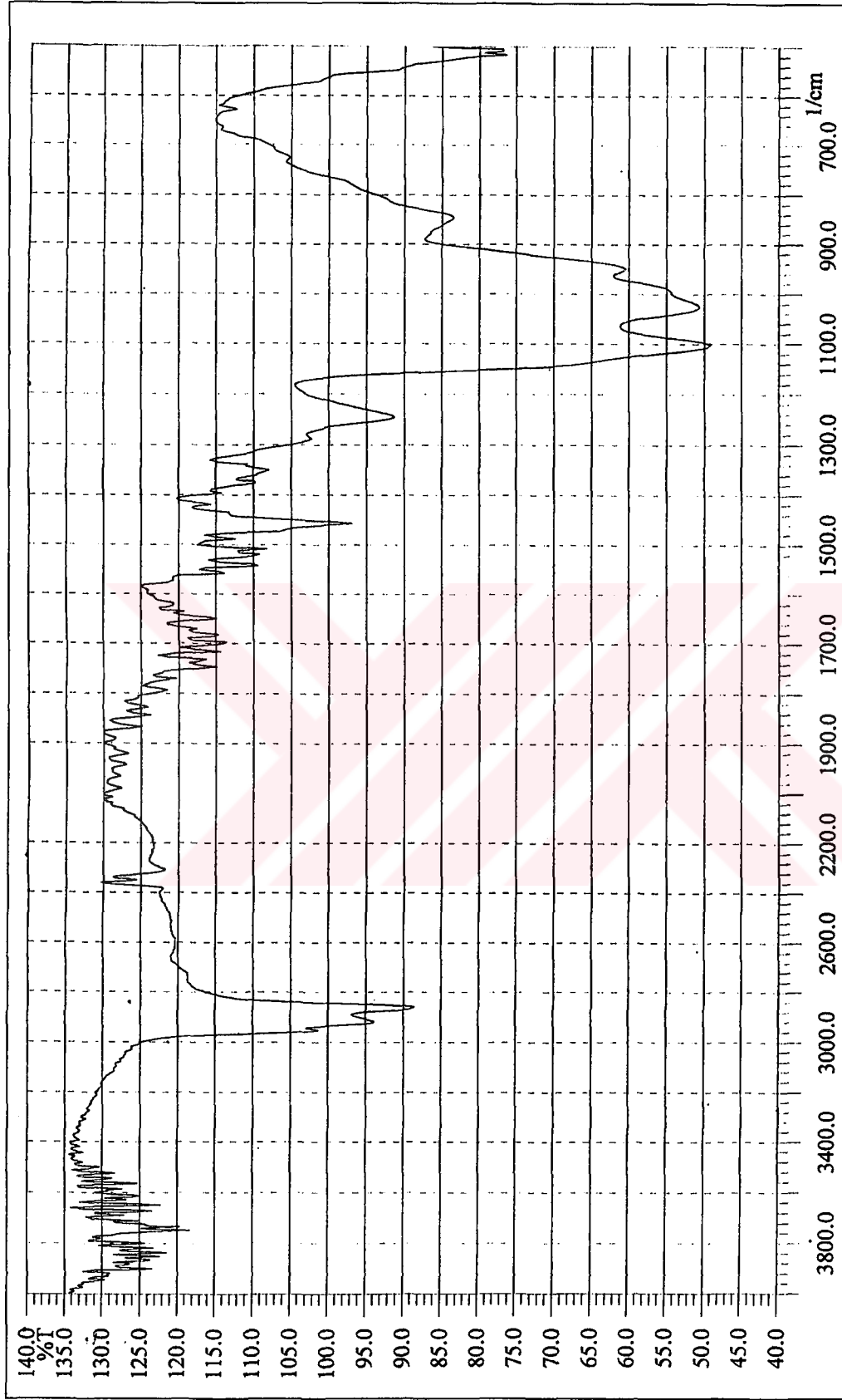


Şekil B.12 : Çeşitli fotobaşlatıcılarla hazırlanan PU akrilat bazlı kaplamaların TGA eğrileri.

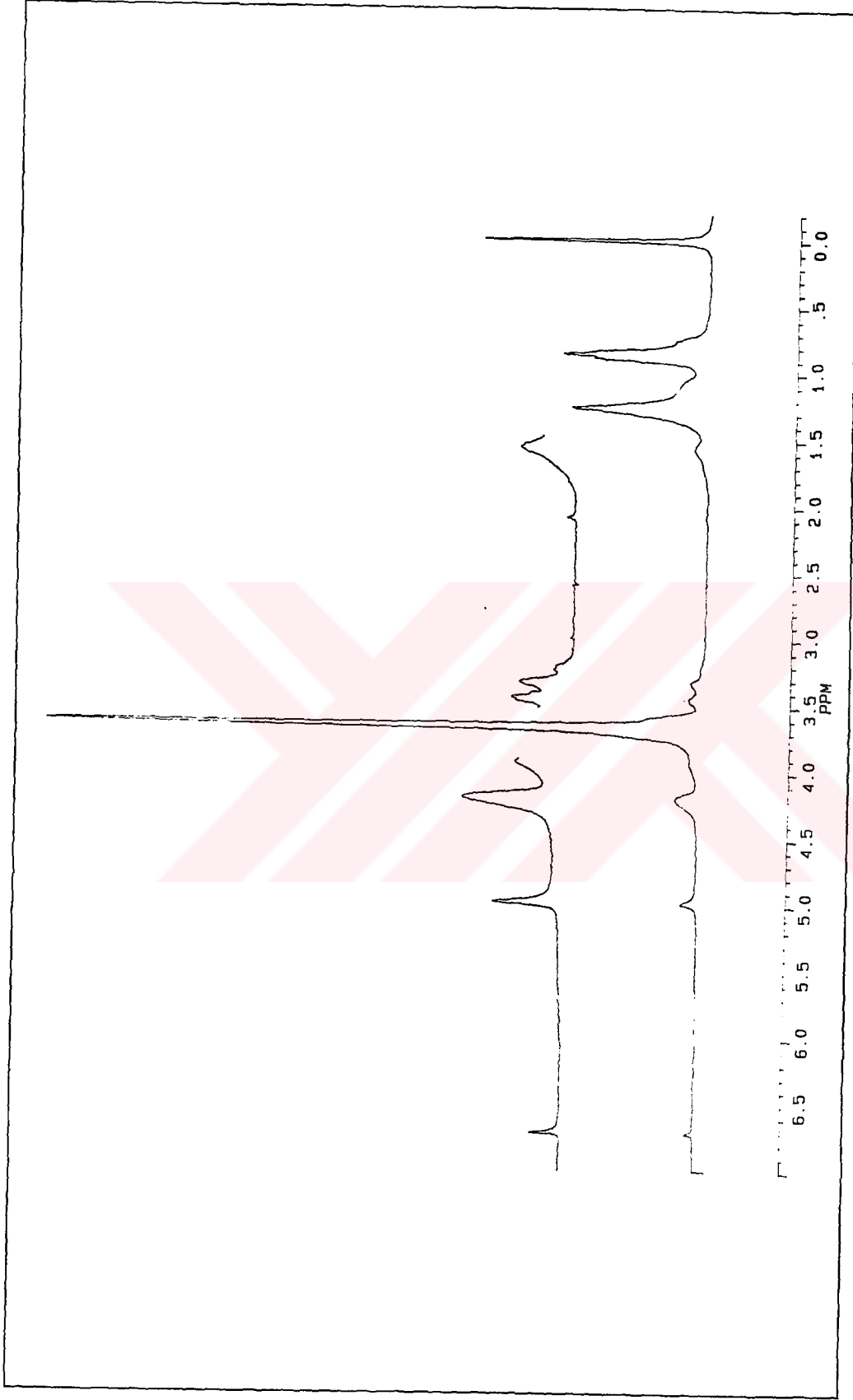


Şekil B.13 : Çeşitli fotobaşlatıcılarla hazırlanan ve % 3 PBBA monomeri içeren PU akrilat oligomer bazlı kaplamaların TGA eğrileri.

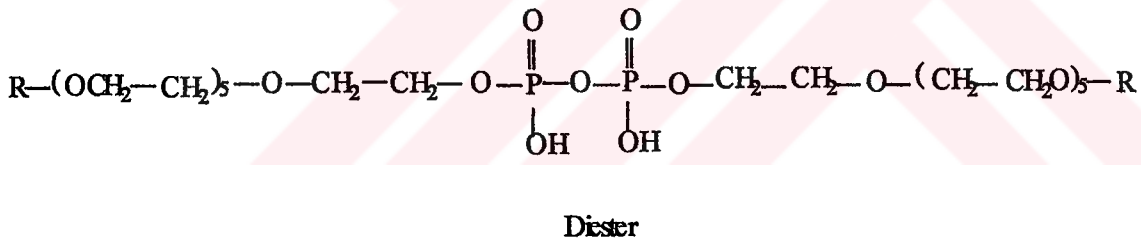
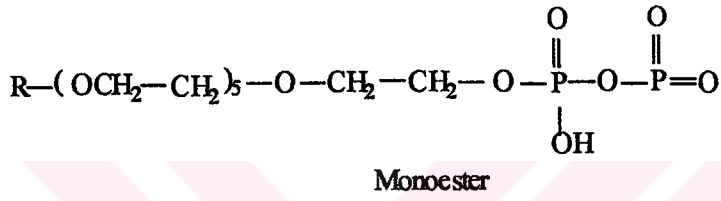
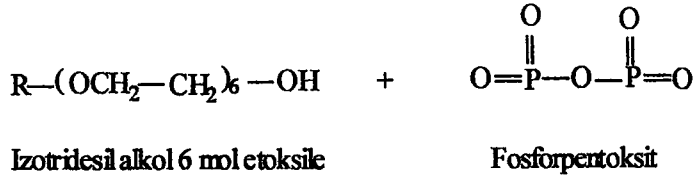




Şekil B.14 : İzotridesil alkol 6 mol etoksile fosfat esteri FT-IR grafiği.

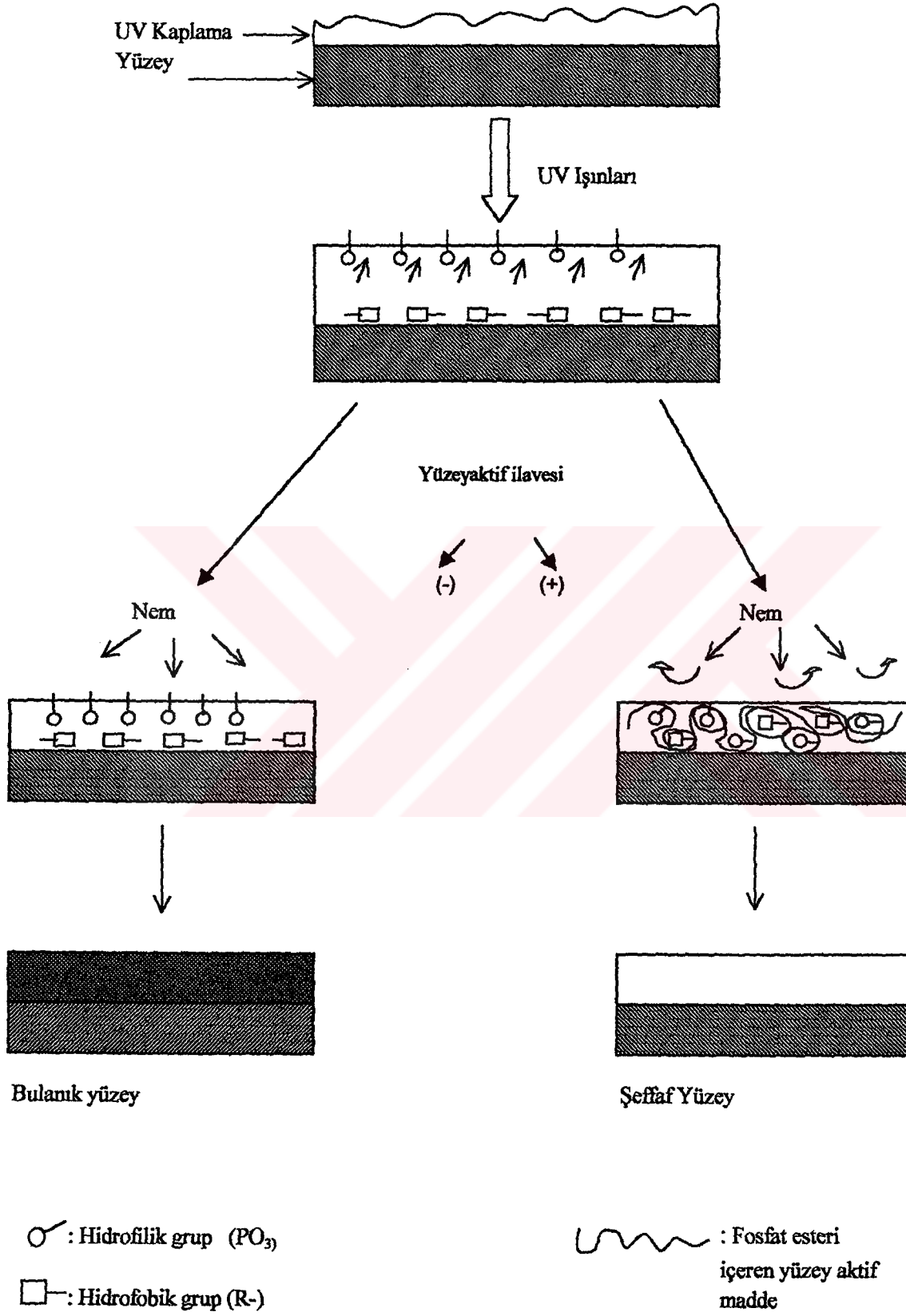


Şekil B.15 : İzotridesil akol 6 EO fosfat esteri <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

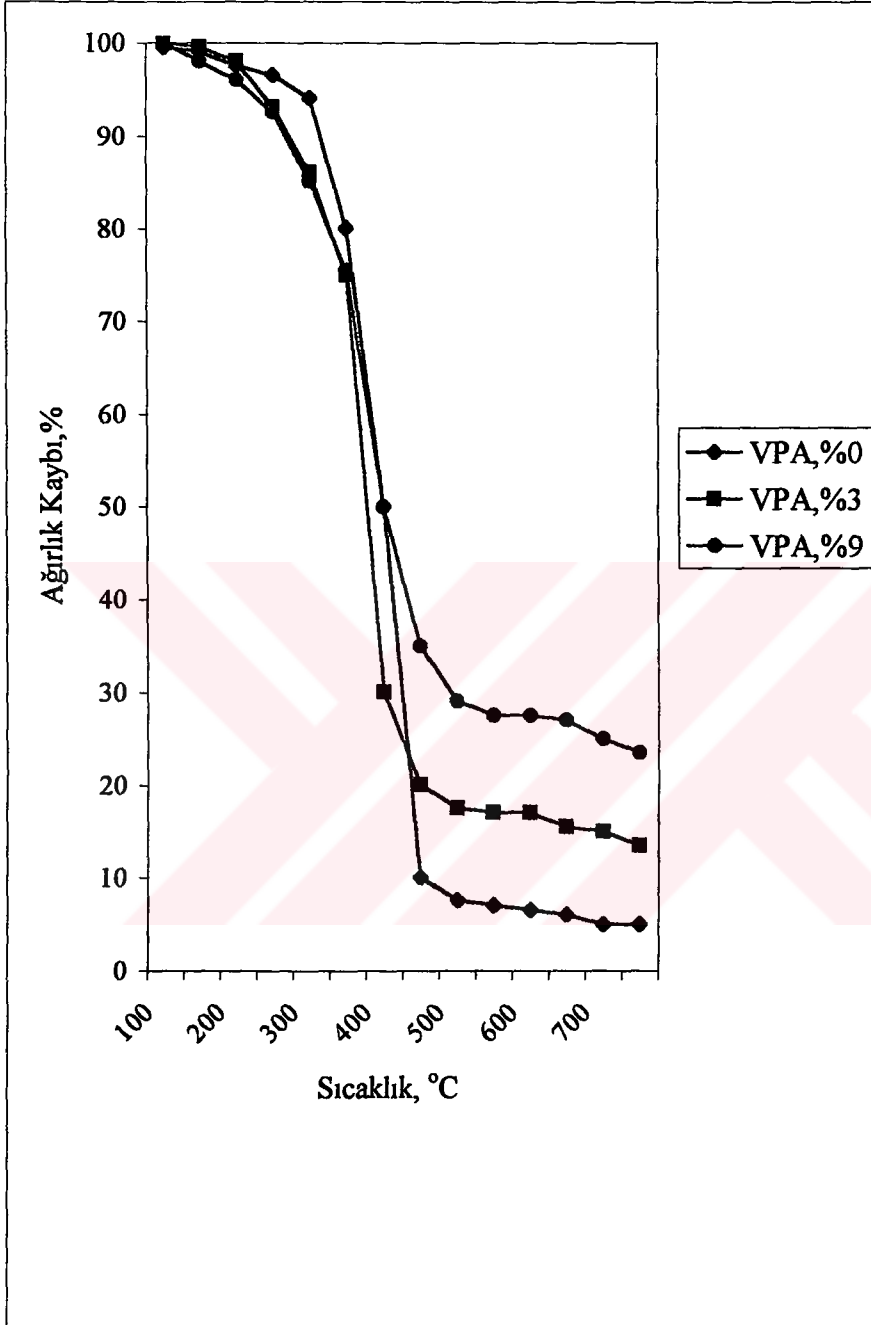


R: C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>

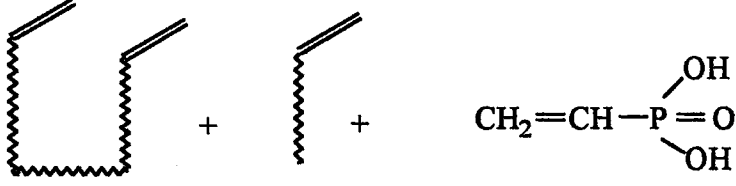
Şekil B.16 :İzotridesil alkol 6 mol etoksile fosfat (mono ve di ) esteri sentezi.



Şekil B.17: VPA monomeri içeren PU akrilat bazlı filmlerin havanın nemi ile etkileşimleri.

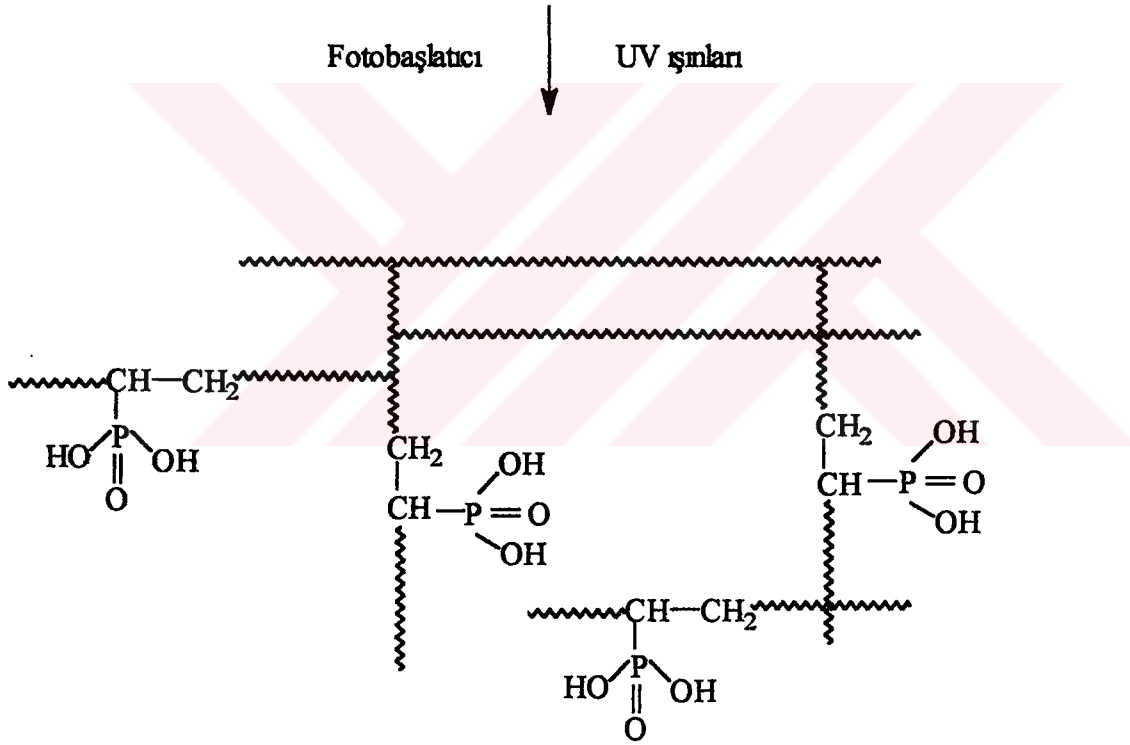


Şekil B.18: VPA monomeri içeren PU akrilat bazlı kaplamaların TGA eğrileri.

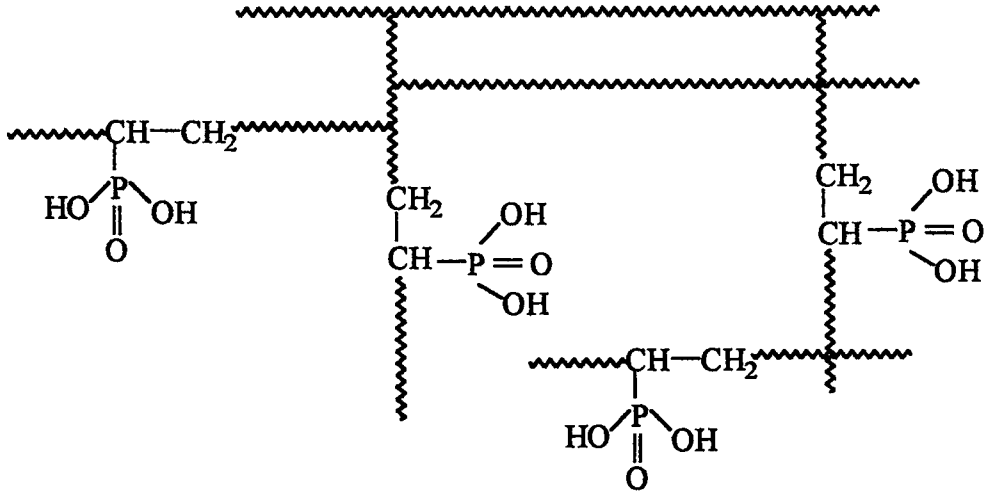


Akrilik fonksiyonlu monomer ve oligomerler

Vinilfosfonik asit monomeri

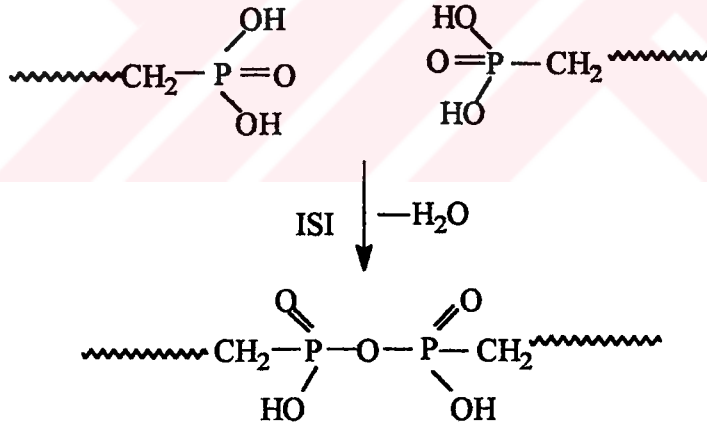


Şekil B.19 : VPA monomerinin akrilik fonksiyonlu reçine ile polimerleşmesi.

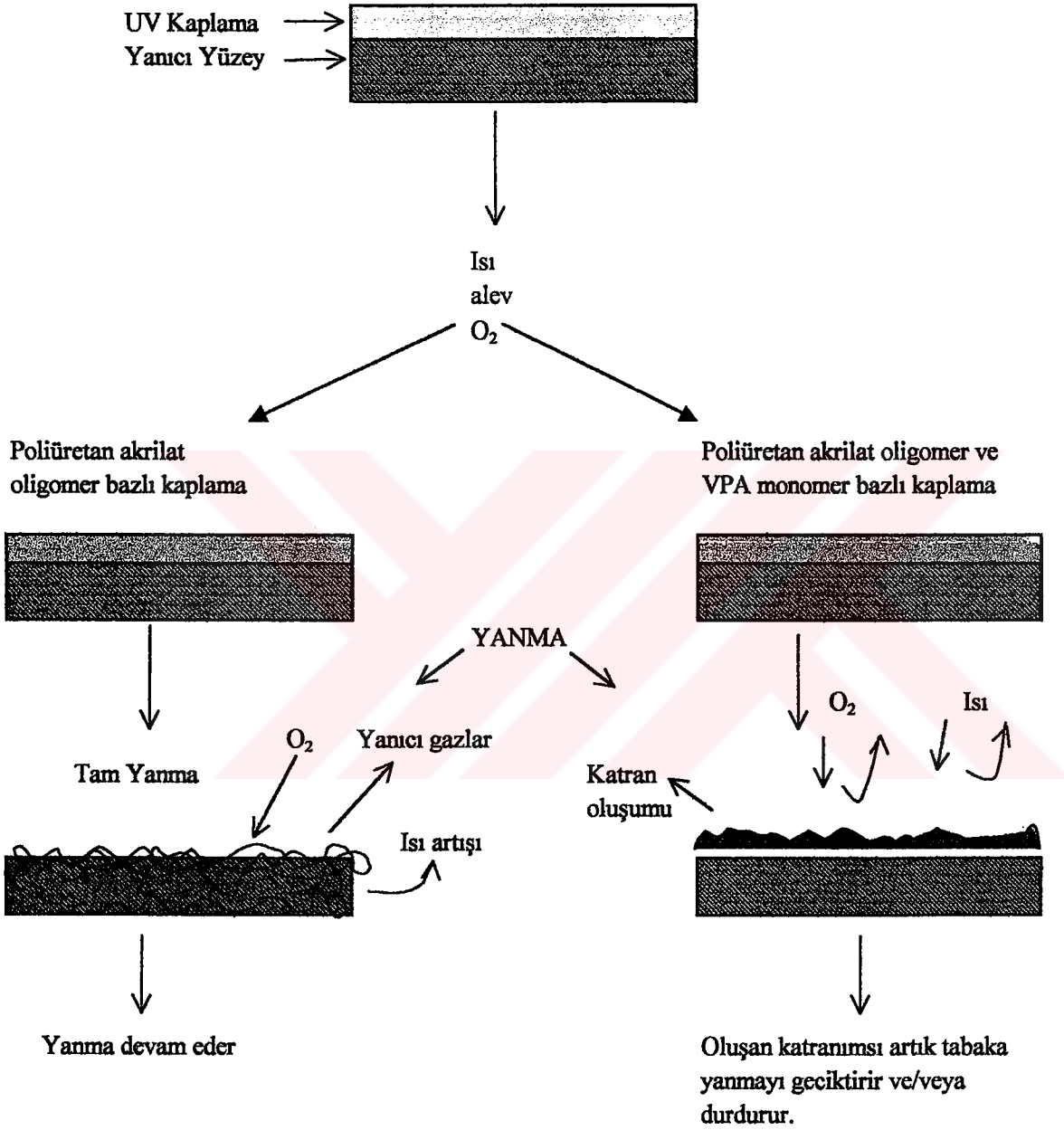


Vinilfosfonik asit monomeri içeren akrilik fonksiyonlu reçine

YANMA



Şekil B.20 : VPA monomeri içeren akrilik fonksiyonlu reçinenin ısısal bozunması ile anhidrit yapı üzerinden yanmayan artık oluşturma mekanizması [23].



Şekil B.21 : VPA monomeri içeren poliüretan akrilat bazlı kaplamalarda yanma geciktirimi.



## ÖZGEÇMİŞ

Tülin İmamoğlu, 1969 yılında Kerkük'te doğmuş, ilk, orta ve lise eğitimini Sakarya ve İstanbul'da tamamlamıştır. 1992 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Yüksek Lisans programını tamamlayıp, 1995 yılında doktora çalışmalarına başlamıştır.

Yüksek Lisans çalışmalarıyla beraber özel sektörde boya ve tekstil sanayi dallarında çalışmıştır.

Yayınlanmış makaleleri aşağıda verilmiştir:

[1] İmamoğlu T., Önen A., Yağcı Y., 1995. Polymers with Acyloxime Ester Groups in the Main Chain. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 224, 145.

[2] İmamoğlu T., Yağcı Y., 2001. Photocuring of Acrylate oligomer in the Presence of Vinyl Phosphonic Acids as a Flame Retarding Monomer and the Properties of the Cured Films. Turkish Journal of Chemistry, 25, 1-9.

[3] İmamoğlu T., Yağcı Y., 2001. Photocuring of Acrylate Oligomers Containing Penta bromo Benzyl Acrylate as a Flame Retarding Monomer and the Properties of the Cured Films. Journal of Applied Polymer Science, basımda.