

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FARKLI BAŞLATICILAR BERABERİNDE LATEX'İN FOTOVULKANİZASYONU

MELİKE ÇAKIROĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2015

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne bu çalışma için gerekli imkanı sağladığından dolayı teşekkür ederim.

Bitirme çalışmam sırasında tanıma fırsatı bulduğum ve yüksek lisans yapmaya karar vermemde önemli katkısı olan, güler yüzü ve enerjisi ile ilgisini esirgemeyerek her zaman ve her konuda destek olup tüm bilgi, birikim ve tecrübelerini sıklıkla bizlere aktaran, öğrencisi olmamı kabul edip, bu güzel çalışma grubunda yer alma fırsatı verdiği için tez danışmanım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nergis ARSU'ya;

Bitirme tezi çalışmalarım sırasında kendisini tanıma fırsatı bulduğum ve iyi ki tanışmışım dediğim, sıklıkla tüm bilgi, birikim ve anlayışıyla her zaman yanımda olan ve tez çalışmalarım dışında da maddi manevi olarak desteğini eksik etmeyen, sıcakkanlılığı ile aynı zamanda ablam gibi hissettiğim Sayın Doç. Dr. Demet KARACA BALTA'ya;

Tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimi ile her zaman yanımda olup destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Meral AYDIN'a;

Çalışmalarım süresince desteğini eksik etmeyen, takıldığım konularda bilgileri ve tecrübeleriyle hem hocam hem abim olarak yanımda olan Öner İZGİN'e ve Doç. Dr. Gökhan TEMEL'e;

Tez çalışmamda sıklıkla yardım eden değerli abim Karabey EROĞLU, Mustafa DEMİRELLİ, Nurcan KARACA, Oset YILAL, Tolga ÇEPER ve tüm NARSU grubuna;

Bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip, tüm hayatım boyunca beni karşılıksız destekleyen, her zaman yanımda olduklarını bildiğim değerli ailem, canım halama ve ailemizin altıncı üyesi olan kardeşim Hilal FIRAT'a;

İş hayatında da yollarımızın kesiştiği çok değerli arkadaşım Dilek Gül YILMAZ'a;

Her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen değerli arkadaşım Efe AKIN'a;

Son olarak emeği geçen herkese destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Haziran, 2015

Melike ÇAKIROĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	4
2.1 Işığın Doğası	4
2.2 Elektromanyetik Spektrum	5
2.3 Beer – Lambert Kanunu	8
2.4 Moleküler Orbital Kuramı	9
2.5 Jablonski Diyagramı	13
2.6 Işımasız Geçişler	14
2.6.1 İç Dönüşüm	15
2.6.2 Sistemler Arası Geçiş (ISC)	16
2.7 Serbest Radikal Polimerizasyonu	16
2.7.1 Başlama	17
2.7.2 Çoğalma	18
2.7.3 Sonlanma	19
2.8 Fotobaşlatıcı Sistemleri	20
2.8.1 I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları	21
2.8.2 II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları	22
2.8.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları	25
2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi	27

2.10 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları	29
2.10.1 Orta Basıncılı Ark Lambaları.....	29
2.10.2 Ksenon Lambalar.....	31
2.11 UV ile Sertleştirme Teknolojisi Ve Uygulamaları	32
2.12 Kauçuk.....	35
2.12.1 Elde Edilmesi	35
2.12.2 Kauçuğun Tarihteki Gelişimi	36
2.12.3 Kullanım Alanları	37
2.12.4 Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	39
2.13 Vulkanizasyon.....	41
2.13.1 Vulkanizasyon Mekanizması	41
2.14 Ağ Yapısı ve Çapraz Bağ Yoğunluğu	43
2.14.1 Ağ Yapısı	43
2.14.2 Çapraz Bağ Yoğunluğu	44
2.14.3 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Belirlenmesi	45
2.14.4 Hızlandırıcı Maddelerin Vulkanizasyona Etkisi	46
2.14.5 Çapraz Bağlayıcı Tiyolen.....	46
2.15 Fotovulkanizasyon	47
2.16 Konu İle İlgili Literatür Özeti	48
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEMLER	50
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	50
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	50
3.3 Filmlerin Hazırlanması.....	50
BÖLÜM 4	
DENEYSEL SONUÇLAR	52
4.1 Fotobaşlatıcı ve Tiyol Etkisi	52
4.1.1 Zamana Bağlı FT-IR Spektroskopisi	52
4.1.2 Mekanik Özellikleri.....	55
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	59
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGE LİSTESİ

E	Fotonların enerjisi
A	Absorbans
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
c	Işımanın yayılma hızı
E	Elektrik alan
M	Manyetik alan
Φ	Kuantum verimi
I	Işık yoğunluğu
[c]	Molar konsantrasyon
k	Hız sabiti
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
S_0	Temel singlet hal
S_1	1. Singlet hal
S_2	2. Singlet hal
T_1	Triplet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
Ar	Argon
Hg	Cıva
nm	Nanometre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
MPa	Megapascal
F	Kuvvet
λ	Gerilim

KISALTMA LİSTESİ

C	Karbon
EB	Elektron bombardımanı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
H	Hidrojen
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
LED	Işık yayan diyotlar
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
Ph-SH	Tiyofenol
Ph-(SH) ₂	1,2 – Benzenditiyol
SOMO	Yarı dolu orbital
TTMP	Trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat)
TX	Tiyokzanton
TX-OCH ₂ COOH	2-(karboksimetoksi) tiyokzanton
TX-SCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit
TX-SH	2-Merkaptotiyokzanton
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga	4
Şekil 2.2 Elektromanyetik radyasyonun tüm dalgaboylarındaki spektrumu	5
Şekil 2.3 Elektromanyetik radyasyonun tüm dalgaboylarındaki spektrumu	6
Şekil 2.4 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	9
Şekil 2.5 Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler	10
Şekil 2.6 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması	11
Şekil 2.7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi [19]	12
Şekil 2.8 Jablonski diyagramı	14
Şekil 2.9 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması	18
Şekil 2.10 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu	18
Şekil 2.11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı....	19
Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.....	20
Şekil 2.13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.....	20
Şekil 2.14 Benzoinin I. Tip fotobaşlatma mekanizması.....	21
Şekil 2.15 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması	24
Şekil 2.16 Ticari Tiyokzanton türevleri.....	24
Şekil 2.17 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	25
Şekil 2.18 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması....	27
Şekil 2.19 Orta basınçlı civa lambası	30
Şekil 2.20 Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak bağ enerjilerinin gösterilmesi	32
Şekil 2.21 UV sertleştirme sisteminin kullanıldığı alanların gösterimi.....	33
Şekil 2.22 UV sertleştirme işleminin gösterimi ve UV kaynaklı çapraz bağ oluşumu	34
Şekil 2.23 2004 yılı itibariyle dünyadaki kauçuk tüketimi	37
Şekil 2.24 Çapraz bağlı olan ve çapraz bağlı olmayan elastomerler arasındaki fark	38
Şekil 2.25 Cis 1,4-poli isopren	39
Şekil 2.26 (A) İsoopren, (B) Poli-isoopren	39
Şekil 2.27 Cis 1-4 isopren	40

Şekil 2.28 Kükürt atomunun farklı yapıları	42
Şekil 2.29 Poli isoprenin çapraz bağlanması	42
Şekil 2.30 Kauçuklara katılan çeşitli katkı maddelerinin değişik çapraz bağlanma şekilleri ile bağlanması	42
Şekil 2.31 Kauçuğun ağ yapısı modeli	44
Şekil 2.32 Kauçuktaki bazı özelliklerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlı değişimi.	45
Şekil 2.33 Tiyolen fotopolimerizasyonunda kullanılan tiyol bileşiği çeşitleri	47
Şekil 2.34 Disubstitüye "en" grubuna radikal tiyol grubunun tersinir katılması	47
Şekil 4.1 TXSH ve TX-SH + tiyol bileşiklerini içeren NR Lateks formülasyonların RT-FTIR Spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan dönüşüm yüzdesi değerlerinin zamana karşı grafiği	53
Şekil 4.2 TX+tiyol bileşiklerini içeren NR Lateks formülasyonların RT-FTIR spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan dönüşüm yüzdesi değerlerinin zamana karşı grafiği	54
Şekil 4.3 Dambıl şekilli apart ile kesilmiş filmler	55
Şekil 4.4 TXSH ve TXSH+tiyol bileşiklerini içeren NR lateks formülasyonların gerilme-uzama eğrileri.....	57
Şekil 4.5 TX+tiyol bileşiklerini içeren NR lateks formülasyonların gerilme-uzama eğrileri	58
Şekil 4.6 Fotovulkanizasyon işlemi sonrası filmin uzaması	58

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon	11
Çizelge 2.2 Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri	35
Çizelge 2.3 Lateksin içeriği	35
Çizelge 2.4 Çapraz bağlanmış ve bağlanmamış elastomerlerin özellikleri	38
Çizelge 2.5 Doğal kauçuğun avantaj ve dezavantajları	40
Çizelge 2.6 Pişirme sırasında ham lastikte gözlenen değişiklikler	41
Çizelge 2.7 NR Lateksin Fotovulkanizasyon İşleminde Kullanılan Formülasyon Listesi..	51
Çizelge 2.8 TXSH ve tiyol içeren NR lateks filmlerdeki yüzde uzama miktarı	55
Çizelge 2.9 TXSH ve TX başlatıcıları içeren NR lateks filmlerdeki gerilme kuvvetine bağlı olarak maksimum uzama (σ_{max})	56

ÖZET

FARKLI BAŞLATICILAR BERABERİNDE LATEX'İN FOTOVULKANİZASYONU

Melike ÇAKIROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Fotopolimerizasyon işlemi özellikle endüstriyel alanda çok kullanılan bir yöntemdir. Fotopolimerizasyon reaksiyonları sıvı malzemelerin katıya dönüştüğü reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlarda en önemli bileşen fotobaşlatıcıdır.

Doğal kauçuğun tiyol-en reaksiyonları aracılığıyla fotokimyasal olarak vulkanizasyonu, zararlı proses maddelerinin uzaklaştırılması açısından kullanılan yeni bir yaklaşımdır. Çapraz bağlanma reaksiyonları; seçilen fotobaşlatıcının UV ışıkla uyarılmasını içerir; bu da tiyol-enin katılma reaksiyonu sonucunda tiyo-eter bağlarının oluşmasına izin verir. Fotokimyasal proses sadece vulkanizasyonun oluşumuna kolaylık sağlamaz, ayrıca endüstriyel açıdan da iyi yapılandırılmış bir yöntemdir.

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı özelliği olan 2- Merkaptotiyokzanton (TX-SH) etkin fotobaşlatma verimine sahiptir ve tek bileşenli doğası, TX-SH' in hem triplet fotobaşlatıcı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu yüzden TX-SH reaksiyonun başlatılması için herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymaz. Bu fotobaşlatıcı ile başlayan polimerizasyon mekanizması, temel haldeki TX-SH'ın ışık ile uyarılarak $^3\text{TX-SH}^*$ triplet haline geçmesi, artan enerjisiyle kendi üzerinden H

alınımıyla beraber tiyil radikalini oluşturması ve ardından da monomere katılmasıyla oluşur ve α -parçalanmaya uğradıklarından oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmezler.

Bu çalışmada II. Tip bir fotobaşlatıcı olan 2- Merkaptotiyokzantonun (TX-SH) NR lateksin kūrleřtirilmesinde etkisi incelenerek ikili fotobaşlatma sistemleriyle kıyaslanmıştır. İkili fotobaşlatma sistemleri; tiyokzantonun (TX); tiyofenol (Ph-SH), 1,2-benzenditiyol (Ph-(SH)₂) ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TTMP) yardımcı başlatıcıları beraberinde hazırlanan formūlasyonları ile gerçekteştirilmiştir. TX-SH fotobaşlatma mekanizmasına gōre oluşan tiyol radikallerinin NR lateksin foto vulkanizasyonundaki etkisi zamana baēlı FT-IR spektroskopisi yōntemi kullanılarak incelendi. Fotovulkanizasyon sonucu elde edilen filmlerin mekanik ōzellikleri gerilme-uzama testi ile deēerlendirildi.

Anahtar Kelimeler: Fotovulkanizasyon, NR Lateks, fotobaşlatıcı, 2-Merkaptotiyokzanton, FT-IR, mekanik ōzellikler

ABSTRACT

PHOTOVULCANIZATION OF LATEX WITH DIFFERENT INITIATOR

Melike ÇAKIROĞLU

Department of Chemistry

Msc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Photopolymerization process is a widely process that used in industrial fields especially. Photopolymerization reactions are converting reactions which is converting liquid to solid and photoinitiators are the most important component in this reactions. Photochemical curing reaction through the thiol natural rubber, a new approach is used for the removal of harmful substances process. Cross-linking reactions; includes UV light excitation of the selected photoinitiator; which reacts thiol-ene join allows the formation of thio-ether bonds. The process is not only provide convenience to the formation of photochemical curing but also a well-structured method in the industry.

One component II. type 2-Mercaptothioxanthone (TX-SH) which has an effective photoinitiator feature and TX-SH 's single-component nature allow both triplet photo sensitizers and to be used as hydrogen donor. Therefore TX-SH does not need any auxiliary initiator to initiate the reaction. The mechanism of polymerization photoinitiator starting with this basic state pass into triplets 3TX-SH^* by TX-SH stimulated by light, with rising energy through their creation with the H radical thiyl intake and then formed by joining monomers and α -fragmentation are not affected because they suffer the negative effects of oxygen. In this study, single component II.type 2-Mercaptothioxanthone which is a photoinitiator examining the impact on

curing NR latex, compared with binary photoinitiator systems. Binary photoinitiator systems were performed formulation of thioxanthone of thiophenol, 1,2-benzenedithiole and trimethylolpropane tris (3-mercaptopropionate) auxiliary initiators. Thiol radicals that generated by the TX-SH photoinitiator mechanism of the effect of the NR latex photo-curing, were analyzed by using a time-based effects of FT-IR spectroscopy in photo curing method. The mechanical properties of the films obtained photo-curing was evaluated by uniaxial stress-strain test.

Keywords: Photovulcanization, NR Lateks, photoinitiator, 2-Mercaptothioxanthone, FT-IR, mechanical properties

1.1 Literatür Özeti

Fotopolimerizasyon bilimi ve teknolojisi son yıllarda birçok uygulamada hem bilimsel hem de endüstriyel olarak önem kazanmıştır [1]. Sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli geliştirilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle üstün özelliklere sahip yeni malzemelere duyulan ihtiyaç ve bu ihtiyaca cevap verecek malzeme arayışları devam etmektedir.

Ultraviyole (UV) ile kürleştirme (sertleştirme) işlemi çok önemli bir fotokimyasal işlemdir. UV ile kürleştirmenin amacı; % 100 sıvı olan kaplamaların formülasyonlarını % 100 katıya dönüştürmektir. En temel olarak fotopolimerleşme ile sertleşme; bir sıvı (monomer) fazın, katı (polimer) faza dönüşmesidir. Birçok endüstriyel alanda UV ile kürleştirme işlemleri kullanılmaktadır. Baskı ve paketleme, ambalaj, elektronik ve ahşap endüstrilerinde, yapıştırıcı, optik fiber, baskı plakaları ve 3D fotomodelleme alanlarında UV kürleştirme teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

UV ile sertleştirme; sahip olduğu hızlı sertleşme, kimyasallara mükemmel dayanım ve formülasyonlardaki çeşitlilikler gibi özellikleri ile çevresel avantajlar, özgün fiziksel özellikler ve üretim etkinliği açısından birçok avantaj sağlamaktadır [2]. Uyarma, endüstride ultraviyole ve elektron ışını radyasyonu olarak yer alır. Günümüzde devamlı dalga lazerleri ve 'ışık yayan diyotlar' (LED) uyarma kaynağı olarak kullanılırlar [3]. Bu teknoloji, uygun dalgaboyunda ışığı absorplayarak, çok fonksiyonlu monomeri çapraz bağlı yapıya dönüştürecek radikalleri üretir [4].

Yüksek kuvantum verimine sahip serbest radikal fotobaşlatıcılarının geliştirilmesi ile bu endüstriyel uygulamalar da daha hızlı bir gelişim göstermiştir, solvent kullanılmaması ve düşük enerji tüketimi sebebiyle ekonomik ve çevresel avantaja sahip olmuştur [5]. Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcı seçimi yapılırken; iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması ayrıca kokusuz olması gibi özelliklere sahip olması tercih edilir.

Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. I. Tip fotobaşlatıcı gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu, I. tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır. Bazı moleküllerin uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli olmadığından dolayı, uyarılmış halleri I. tip bölünme reaksiyonu vermez. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır. I. tip başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300-400$ nm ($\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir ve triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler [3][6]. Başlama aşaması bimoleküler reaksiyona dayandığı için II. tip başlatıcılar I. tiplerden daha yavaş çalışmaktadırlar. Yardımcı başlatıcı varlığına ihtiyaç duymadan kendi üzerindeki gruplardan protonu alarak reaksiyonu başlatabilen yeni II. Tip görünür bölge tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda Arsu ve grubu tarafından sentezlenmektedir. Bunlardan 2-Tiyokzanton-tiyooasetik asit (TX-SCH₂COOH), 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-OCH₂COOH) ve 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH) etkin fotobaşlatma verimlerine sahiptirler [7][8].

Doğal kauçuğun tiyol-en reaksiyonları aracılığıyla fotokimyasal olarak vulkanizasyonu, zararlı proses maddelerinin uzaklaştırılması açısından kullanılan yeni bir yaklaşımdır.

Vulkanizasyon, çapraz bağlanma işlemidir ve kauçuğu oluşturan polimer zincirlerinin; sıcaklık veya ışık altında ve vulkanize edici maddelerin yardımıyla çapraz bağlar ile birbirlerine üç boyutlu olarak bağlanmasıdır. Moleküllerin, çapraz bağlarla birbirine bağlanması ile meydana gelen ağ örgüsü sayesinde yer değiştirmeyen bir yapının elde edilmesidir. Vulkanizasyon reaksiyonları; çifte bağlı yani doymamış karbon atomları üzerinde olur ve seçilen fotobaşlatıcının UV ışıkla uyarılmasını içerir ki bu da tiyol-en katılma reaksiyonu sebebiyle tiyoeter bağlarının oluşumuna izin verir [9].

Bu çalışmada lateksin, II. Tip tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan 2-Merkaptotiyokzanton ve çoklu tiyol bileşikleri 1,2-benzenditiyol, tiyofenol ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) beraberinde gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemleri fotokimyasal olarak gerçekleştirildi ve fotopolimerizasyon FTIR metodu ile incelendi. Elde edilen malzemelerin mekanik özellikleri Devotrans cihazı ile saptandı.

1.2 Tezin Amacı

NR Lateks kullanılarak, fotovulkanizasyon işlemi sonucunda sentezlenen eldivenlerde tek bileşenli 2. Tip fotobaşlatıcı olan 2-merkaptotiyokzanton kullanılarak, çok daha kısa sürede dayanıklı ve esnek bir malzeme elde edildi. Kıyaslama işlemi tiyofenol, 1,2-benzenditiyol ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) kullanılarak hazırlanmış formülasyonların fotovulkanizasyon sonucu elde edilmiş filmleri ile yapılmıştır.

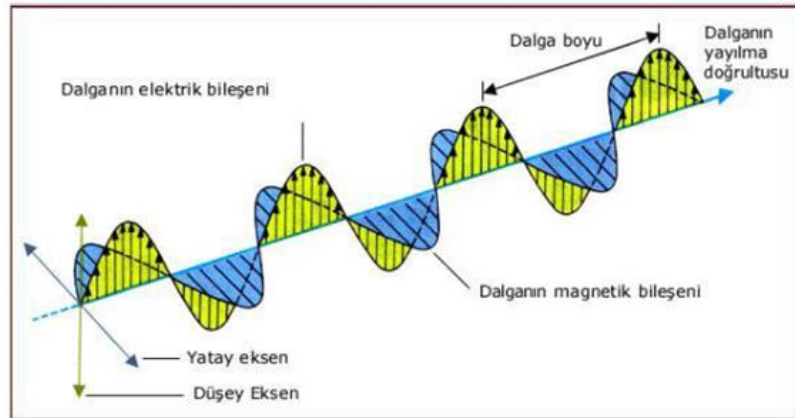
1.3 Hipotez

Tek bileşenli 2. Tip fotobaşlatıcı olan TX-SH'in fotovulkanizasyonu ile elde edilen filmlerin, yardımcı başlatıcı kullanımına gerek olmaması ve çözücü olarak su kullanılması ile fotovulkanizasyon işleminin kokusuz ortamda gerçekleştirilmesi, mekanik dayanımının artmış olacağı ve filmlerde sararmanın olmayacağı varsayılmıştır.

2.1 Işığın Doğası

Işık; insan gözü ile algılanıp değerlendirilebilen optik radyasyondur. Optik radyasyon, ya dalga benzeri karakterine ya da; foton karakterine göre yorumlanır. Işık enerjisini taşıyan taneciklere Einstein 'foton' adını vermiştir. Tanecik modeline göre foton, ışık enerjisini taşıdığı kabul edilen ve kütlesi olmayan çok hızlı taneciklerdir.

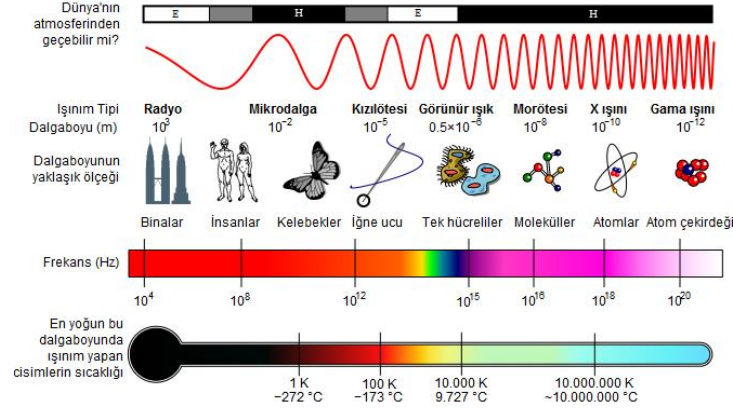
Elektromanyetik radyasyon yani ışık, elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik (E) bir de manyetik alanı (M) vardır [10].



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Fotokimyada ışık, elektromanyetik spektrumun 200 nm ile 1500 nm’lik uzak ultraviyole ve yakın infrared bölümleriyle ilişkilidir. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ile 700 nm dalgaboyu aralığında gerçekleşir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Elektromanyetik radyasyonun tüm dalgaboylarındaki spektrumu

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir [11].

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır [10].

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} = h * c * \nu \text{ J.foton}^{-1} \quad (2.1)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti (6,6256x10⁻³⁴ J.s.foton⁻¹)

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

c = Işık hızı (2,9979x10⁸ m.s⁻¹)

λ = Işığın dalgaboyu (m)

ν = Dalga sayısı (m⁻¹)

Fotonlar, 10-15 s gibi çok kısa bir zaman diliminde maddeler tarafından absorplanırlar. Bu kısa zaman zarfında foton absorplayan molekülün elektronik yapısı değişirken, molekülün çekirdeğinin pozisyonunda herhangi bir değişim olmaz. Bir molekül tarafından fotonun absorplanabilmesi iki koşula bağlıdır:

1- Eşitlik 2.2'ye göre uyarılmış enerjiye sahip olabilen bir molekül kromoforik gruplara sahip olmalıdır.

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.2)$$

E_n : Uyarılmış hal enerjisi

E_0 : Temel hal enerjisi

2- İki enerji seviyesi arasındaki geçiş, molekülün yük dağılımında bir değişikliğe neden olmalıdır (örneğin, dipol momentinde) [12].

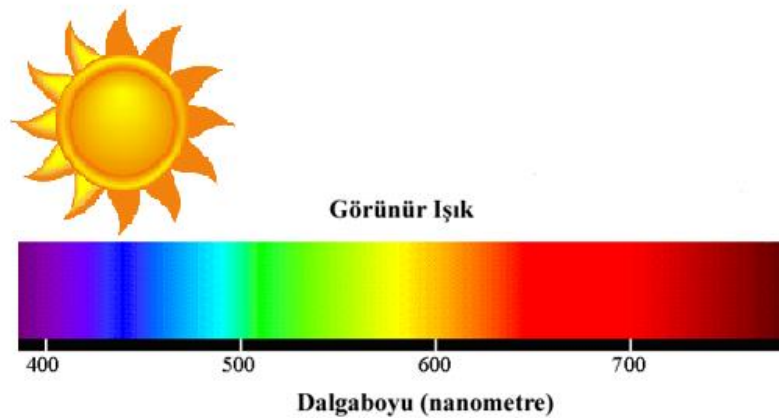
Elektromanyetik spektrumun bir parçası olan ultraviyole ışığın dalga boyu, 40 – 400 nm aralığındadır. Aşağıda belirtilen dört bölgeye bölünmüştür [13];

Vakum UV: 40–200 nm

UV C: 200–280 nm

UV B: 280–315 nm

UV A: 315–400 nm



Şekil 2.3 Elektromanyetik radyasyonun tüm dalga boylarındaki spektrumu

Vakum UV, ampullerin dış zarf malzemesi olarak kullanılan kuvarz tarafından güçlü bir şekilde emilir. Hem bu nedenle, hem de nüfuz etme derinliğinin az olması dolayısıyla vakum ultraviyole alışılagelmiş ışıkla kürleştirme işlemi için uygun değildir.

Elektromanyetik radyasyon fonksiyonel monomer, oligomer ve polimerleri içeren birçok işlemde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Bu proseslerde esas olarak yeni kimyasal bağların oluşmasını etkilemek için değerlendirilirler. Polimerik sistemlerde kullanılan ışık, bazı özel durumlarda gözle görünür aralıkta 750 nm'ye varan dalga boylarını içerse de, ultraviyole spektral aralığı 200 nm'den 400 nm'ye uzanan dalga boylarına sahiptir. Radyasyon enerjisi, artan frekans (veya azalan dalgaboyu) ile arttığı için, kısa dalgalar büyük miktarda enerji içerir. Bu enerji, ışığa duyarlı sistemlerde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açarlar ve absorbe edilen enerji daha sonra polimerizasyon veya çapraz bağlama reaksiyonları başlatabilen türler oluşturur.

Gelen ışığın dalgaboyundaki bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorblamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir [3].

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalgaboylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalgaboyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir [14].

Bunun için bir tüp içinde bulunan maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalgaboyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir [14].

Işığın absorpsiyonu formülasyonlar tarafından genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalgaboyunda ışığı absorblıyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın

emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir [14].

Işık kuvantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı 'kuvantum verimi' olarak tanımlanır ve ' Φ ' ile gösterilir (Eşitlik 2.3).

$$\Phi = \frac{\text{Bir sistemde reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan kuvant sayısı}} \quad (2.3)$$

Kuvantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir [15].

Enerjinin korunumu kanununa göre Φ toplam= $\sum \Phi_i = 1'$ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1'e eşittir [10][11][16].

2.3 Beer – Lambert Kanunu

Deneyssel olarak ışığın absorpsiyonu, 1 cm genişliğindeki bir örnek küvetinden ışın demeti geçirilerek, şiddette meydana gelen değişimi ölçmeye dayanır ve sonuç λ dalgaboyunun fonksiyonu veya dalga sayısı $\nu = \lambda^{-1}$ olarak kaydedilir. İzotropik, homojen ve ışığı absorplayan c (mol L⁻¹) konsantrasyonunda ki bir bileşik için ışığın absorpsiyonu Eşitlik 2.4'deki gibidir.

$$\log (I_0/I_t) = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.4)$$

A = Absorbans

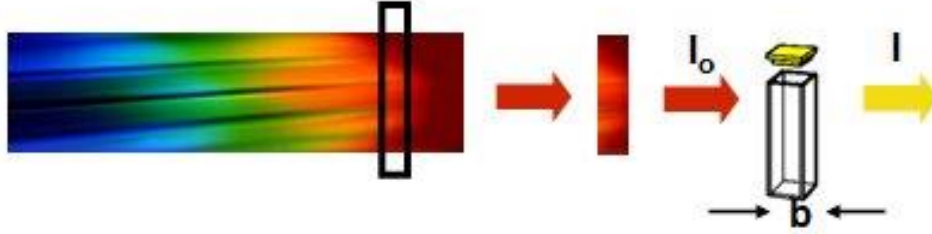
I_t = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.L^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)



Şekil 2.4 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuvantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalgaboyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir [17].

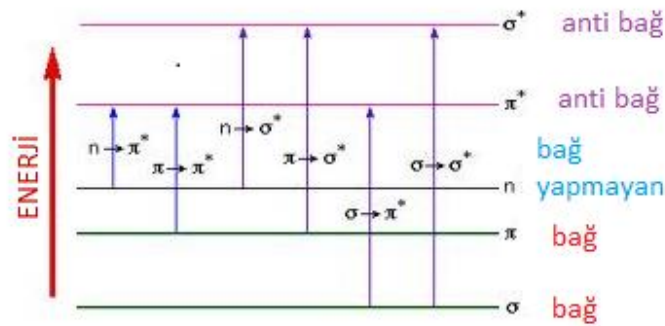
2.4 Moleküler Orbital Kuramı

Bir molekülün elektronik yapısındaki değişiklikler molekül orbital kuramı yardımıyla açıklanabilir [18].

Moleküler orbitallerin, bir molekül içindeki atomların değerlik kabuğundaki elektronlarının çizgisel olarak birleşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. İki komşu atomun iki tane tek orbitalinin birleşmesi sonucu iki tane molekül orbitali oluşur. Bu molekül orbitallerden biri önceki haline göre daha düşük enerjili hale geçerken diğeri daha yüksek enerjili hale geçer. Oluşan bu düşük enerjili orbital, bağ orbitali olarak adlandırılır. Bağ orbitalinde birbirine zıt spinli olan elektron çifti bulunmaktadır. Yüksek enerjili orbital ise bağ karşıtı orbital olarak adlandırılır. Bu orbital temel halde boş olarak bulunur, fakat molekülün elektronik olarak uyarılması halinde bu orbital elektronlar tarafından doldurulabilir.

Birbirinden farklı molekül orbital tipleri vardır ve bunlar; bağ yapan σ ve π , bağ yapmayan n orbitalleri ve bağ karşıtı orbitaller σ^* ve π^* ' dir. σ ve σ^* orbitalleri birbirlerine göre çekirdek arası ekseninde tamamen simetrik iken π ve π^* orbitalleri ise çekirdek arası eksenini içeren düzlemde birbirlerine karşı ters simetrik konumdadırlar. Oksijen, azot ve fosfor gibi heteroatomlarda yer alan n orbitali ise bağ yapmaz ve izole edilmiş atomlarla yaklaşık olarak aynı enerji seviyesinde bulunur. Eğer bir elektron çifti n orbitaline yerleşmiş durumda ise ortaklanmamış elektron çifti olarak adlandırılır.

Basit molekül orbital kuramı birçok varsayıma dayanmaktadır. Örneğin σ ve π orbitallerinin etkileşmediği farz edilir. Dahası, moleküller her biri yalnızca iki çekirdeği örten lokalize orbitaller ile tanımlanırlar. Delokalize orbitallerin iki çekirdekten fazlasına sahip olması yalnızca konjuge sistemlerde π bağının varolması durumunda ortaya çıkacağı düşünülür. Temel haldeki bir molekül bir foton absorpladığında, n , σ veya π orbitallerinin birinde bulunan elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesindeki σ^* veya π^* orbitaline çıkar. Esas itibarıyla $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri mümkündür (Şekil 2. 5).



Şekil 2.5 Molekül orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler

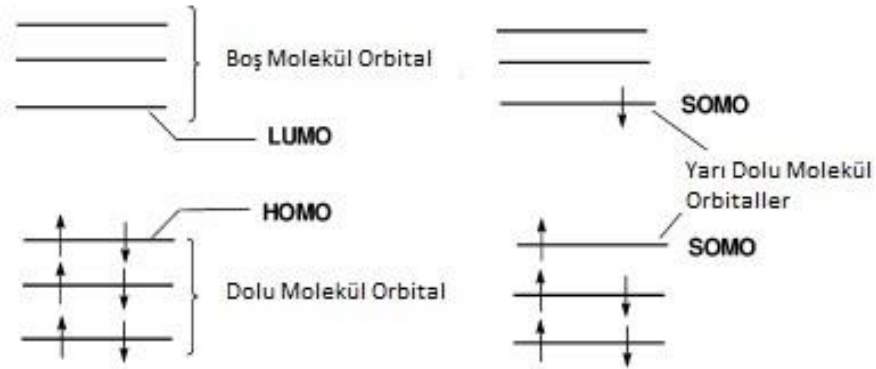
Şekil 2.5'den de görüldüğü gibi orbital enerjileri $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ şeklinde artmaktadır. Orbital enerjilerindeki farklılıklara göre, çeşitli dalga boylarındaki ışığın absorplanması sonucu elektron geçişleri Çizelge 2.1' de açıklanmıştır.

Çizelge 2.1 Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon

Elektron Geçişi	Absorpsiyon Bölgesi (nm)	Absorpsiyon katsayısı ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100-200	10 ³
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250	10 ² -10 ³
$\pi \rightarrow \pi^*$ (İzole π "bağları") (Konjuge π bağları)	180-250 220-IR	10 ² -10 ⁴
$n \rightarrow \pi^*$ (İzole gruplar) (Konjuge kısımlar)	220-320 250-IR	1-400

Dalgaboyunun 200 nm' den büyük olduğu durumlarda foton absorpsiyonu σ yerine n veya π elektronlarının geçişlerini başlatır.

Genellikle moleküler orbitaller 'dolü', 'yarı dolü' ve 'boş' olarak sınıflandırılırlar. HOMO ve LUMO kısaltmaları sınır orbitalleri için kullanılır. HOMO, en yüksek dolü ve LUMO en düşük boş moleküler orbital anlamına gelmektedir. SOMO ise yarı dolü orbitali belirtmek için kullanılan bir ifadedir (Şekil 2. 6) [12].



Şekil 2.6 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması

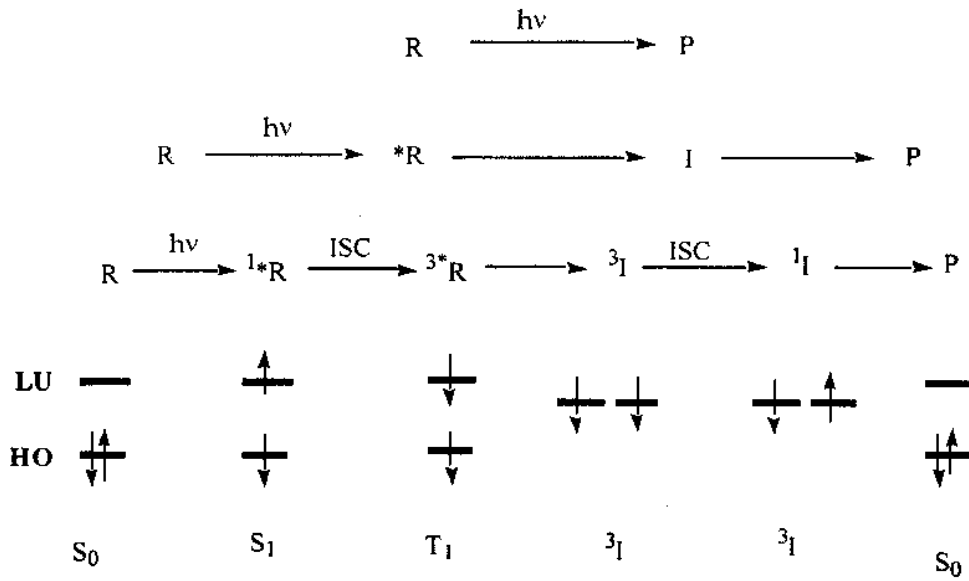
Bir molekül fotonu absorpladıktan sonra uyarılmış hale geçer ve uyarılmış haldeki atom/molekül kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel

işlemler; ısısal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji aktarımı ve ısımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur [16].

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir. Bunlar; enerjinin korunumu, momentumun korunumu (orbital ve spin), kütleinin korunumu, yükün korunumu.

Işığın bir fotonunun ($h\nu$), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorplanması. Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon. Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için ısısal olarak başlayan reaksiyonu. *R'nin direkt olarak P'ye dönüşümü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

Herhangi bir organik molekül ailesi için (keton, alkan, enon, aromatik bileşikler v.b.) R, *R, I ve P'nin moleküler orbital ve spin yapıları Şekil 2. 7'de gösterilmektedir [19].



Şekil 2.7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi [19]

R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital olan HOMO ve en düşük enerjili boş orbital olan LUMO'nun elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı

enerjili iki orbitalde biradikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. *R ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir.

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere ‘Hund’ kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline ‘temel singlet hal’ (S_0) denir.

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında ‘uyarılmış singlet hal’ (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline ‘triplet hal’ (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından ‘Pauli prensibi’ uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş meydana gelir [16].

Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler 1RP (1I) ve 3RP (3I) ile gösterilir [19].

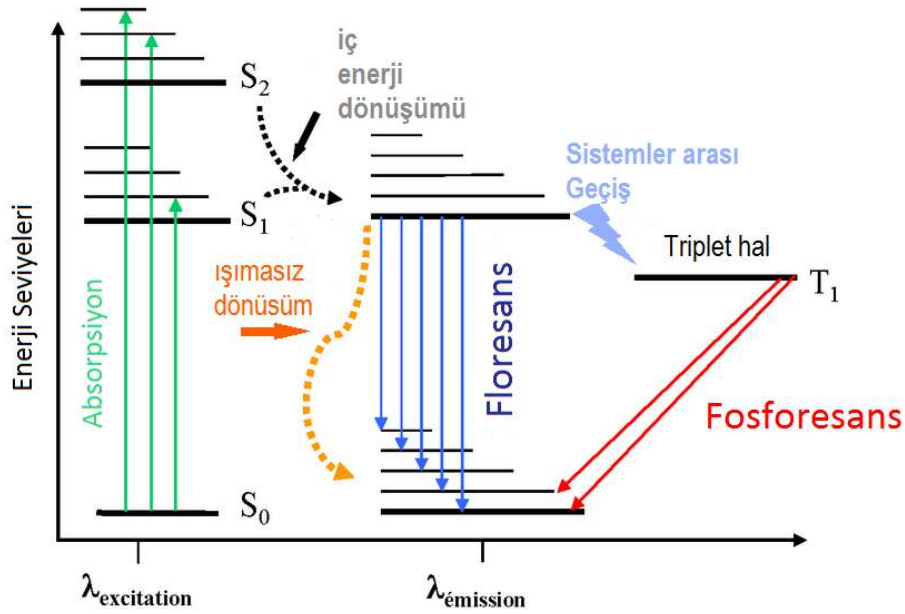
2.5 Jablonski Diyagramı

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom / molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom / molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom / molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir. Böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak “*lüminesans*” denir.

Floresans ve fosforesans, lüminesansın özel durumlarıdır. Uyarılma şekli foton absorpsiyonudur ki, bu da soğuran türü elektronik olarak uyarılmış hale getirir.

Atomların düşük enerji seviyesine taşınmasına eşlik eden foton emisyonları da ‘fotolüminesans’ olarak adlandırılır. Fotolüminesans, ışığın madde ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan, olası fiziksel etkilerden biridir [20].

Moleküllerin fotonlar tarafından uyarılması ayrıca çekirdekte bazı titreşimlere yol açar. Bu durum şekil 2. 8’ deki Jablonski diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 2.8 Jablonski diyagramı

Diyagram moleküldeki çeşitli enerji hallerini, uyarılmış hallerin oluşması ve yok oluşu esnasındaki geçişleri göstermektedir. Foton absorpsiyonu temel hal S_0 ve uyarılmış haller S_1 , S_2 arasında elektron geçişlerine neden olur. Foton enerjisinin E_1 iyonizasyon enerjisini geçtiği durumlarda ise elektronun kopması durumu gerçekleşir. Fakat bu olay dalgaboyunun UV ve görünür bölge arasında ($\lambda = 200-800$ ve $h\nu = 6.2-1.6$ eV) olduğu durumlarda gerçekleşmez [12].

2.6 Işımasız Geçişler

Bir molekülün elektronik uyarımı genellikle molekülün temel hal denge geometrisinden farklı bir hal geometrisi almasına neden olur. Eğer uyarılma enerjisi yeteri kadar yüksekse en yüksek enerji seviyesinin moleküler titreşimlerinde uyarılmış hale geçer. Bu şekilde sıcak moleküllerin reaksiyonları oluşur.

Çift atomlu bir molekül bir reaksiyona girmek üzereyken potansiyel enerji bariyerlerini geçmeden önce ilk olarak molekülün titreşim enerjisi normal titreşimler ve moleküler arası çarpışmalara paylaştırılmak üzere dağıtılır. Bu durum titreşim enerjilerinin çevreyle alış veriş edilebildiği ve termal dengenin 10^{-11} s gibi kısa zaman dilimlerinde kurulabildiği yoğun faz durumları için geçerlidir [12].

2.6.1 İç Dönüşüm

İç dönüşüm, aynı spin çokluğundaki iki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiştir. Çözültide bu işlemi, en son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru titreşimsel gevşeme takip eder. Fazla titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün çevresindeki çözücü molekülleri ile çarpışması sırasında çözücüye transfer edilebilir [20].

Bir molekül birinci elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa, titreşimsel gevşeme (ve singlet uyarılmış hal S_1' den yüksekse iç dönüşüm) uyarılmış molekülleri, S_1 singlet halin 0 titreşimsel seviyesine doğru $10^{-13} - 10^{-11}$ saniyelik bir zaman ölçeğiyle yönlendirir.

S_1' den S_0' a iç dönüşüm mümkündür, ancak S_1 ile S_0 arasındaki daha büyük enerji aralığından dolayı S_2' den S_1' e olan dönüşümden daha az elverişlidir. Bu nedenle S_1' den S_0' a iç dönüşüm fotonların emisyonu (floresans) ve foton emisyonlarının (fosforesans) gözlenebileceği triplet hale sistemler arası geçişle rekabet edebilir [20].

$S_n \rightarrow S_l$ ve $T_n \rightarrow T_l$ geçişleri çok hızlı olduğundan uyarılmış üst hallerin ömrü çok kısa ve emisyon kuvantum verimi çok düşüktür. Çoğu durumda dedektörün hassaslığına bağlı olarak en düşük halde luminesans gözlenir ve Kasha kuralına bağlı gerçekleşen bir durumdur. Azulenin S_2 halinden floresans uzun zamandır bilinmesine rağmen benzenoid bileşikler için yüksek ve en düşük uyarılmış hallerden floresans ilk defa 1969 yılında Geldorf tarafından gözlemlenmiştir.

Ayrıca ışımasız $S_l \rightarrow S_0$ geçişleri $S_n \rightarrow S_l$ geçişlerinden daha uzun sürmektedir. Çoğu aromatik bileşikte floresan ve $S_l \rightarrow S_0$ iç dönüşümleri ilk uyarılmış singlet halin kısmen etkinliğinin ortadan kalkmasına neden olur. Bu yüzden kademeli olarak gerçekleşen

yüksek uyarılmış hallerin iç dönüşümleri S_0 yerine S_1 düzeyine kadar sonlanır. Sonuç olarak iki ışısız geçiş $S_n \rightarrow S_1$ ve $S_1 \rightarrow S_0$ birbirinden farklı iki oran sabitine sahiptir ve bunlar sırasıyla 10^6 ve 10^7 dir.

2.6.2 Sistemler Arası Geçiş (ISC)

Singlet halden triplet hale ve triplet halden singlet hale geçişler elektronların spinlerinin değişmesi ile mümkün bir durumdur. En düşük uyarılmış singlet ve triplet hallerin etkisizleştirilmesi önemli bir durumdur ve sistemler arası $S_1 \rightarrow T_1$ ve $T_1 \rightarrow S_0$ geçişleri ile olur. Bu geçişlerin oran sabitleri sırasıyla k_{ST} ve k_{TS} dir. $S_1 \rightarrow T_1$ geçişi S_1 in doğrudan spin-yörünge eşleşmesi sonucu üst T_1' e geçmesiyle veya $T_n \rightarrow T_1$ iç dönüşümünü takip eden T_n' in üst hallerinden birine spin-yörünge eşleşmesiyle gerçekleşir. Oran belirleyici basamak spin yönünün değiştiği basamaktır ve oran sabiti k_{ST} değeri 10^7 - 10^{11} arasında değişir. Bu değer geçişlerin gerçekleştiği seviyelerin enerji boşluklarının yanı sıra spin-yörünge eşleşmesinin büyüklüğüne de bağlıdır.

Naftalen için $k_{ST} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ ve 1-bromonaftalen için $k_{ST} = 10^9 \text{ s}^{-1}$ değerleri arasındaki fark ağır atom etkisi aracılığıyla açıklanabilir. Ayrıca spin-yörünge eşleşmesinin etkisinin bir göstergesidir. Oran sabitleri k_{ST} ve k_{TS} birbirinden yaklaşık 10^9 gibi bir değer kadar farklılık gösterebilir.

Sistemler arası geçiş oranı oksijen gibi paramanyetik moleküllerin varlığında veya halojenlerin veya organometalik maddelerin varlığıyla artırılabilir. Bunlar konsantrasyona bağlı olan etkilerdir.

2.7 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Foto sertleştirmede uygulanan UV enerjisi, C-C ve C-H bağlarını kırsa bile genellikle kullanılan monomerler düşük absorban ve zayıf parçalanmadan dolayı yeterli sayıda başlatıcı türleri oluşturmazlar. Bu nedenle, özel bir fotobaşlatıcı kullanılır. Bu fotobaşlatıcılar uyarılmış ve sistemler arası geçiş aracılığıyla oluşan ürünlerdir. Aynı zamanda çeşitli deaktivasyon reaksiyonları ile oluşmuştur. Radikalin oluşumu ile radikal polimerizasyonu başlatılabilir. Radikal polimerizasyon evresi, bir

fotobaşlatıcı molekülü tarafından bir fotonun absorpsiyonu ile başlar ve uyarılmış haldeki elektronun daha yüksek enerjili hale geçmesiyle sonuçlanır. Bu uyarılmış halleri çeşitli prosesler takip edebilir. İlk olarak, deaktivasyon ışısız iç dönüşümü ve ısı dönüşümü ile temel hale döner veya floresans emisyonuyla devam edebilir. İkinci olarak, sistemler arası geçiş (ISC) tarafından bir elektron spin çevrilmesi uyarılmış triplet hale yol açar. Fotokimyasal işlemler, istenen serbest radikaller gibi aktif türlerin oluşumuna yol açar ve molekül singlet halden daha çok iki ortaklaşmamış elektron çiftinin bulunduğu triplet halde bulunur.

Serbest radikal olarak adlandırılan reaktif türlerin oluşumu, monomer sönümlenmesi, oksijen sönümlenmesi ve fosforesans gibi deaktivasyon işlemleri ile yarış halindedir. Uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının direkt oksijen sönümlenmesi, α -bölünebilen türdeki fotobaşlatıcıların çok kısa ömürlü triplet halleri olması durumunda çok olası değildir; fakat nispeten uzun ömürlü triplet hallerden dolayı H abstraksiyonunda çok daha fazla gerçekleşmektedir.

Triplet haldeki iki temel reaksiyon, başlatıcı türlerinin oluşumuna, bir α -bağının molekül içi bölünmesine veya moleküller arası bir H atomu abstraksiyonuna neden olabilir.

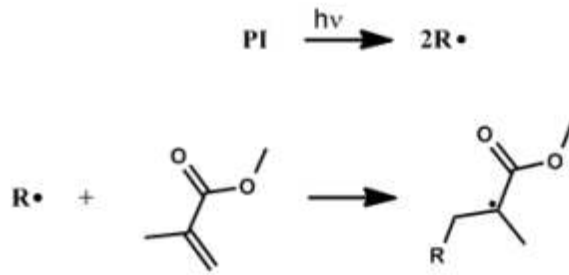
Molekül içi bölünme radikallerin oluşumu için en etkin yöntemdir. Çünkü H abstraksiyonu bimoleküler türde olan bir reaksiyondur. H abstraksiyonu difüzyonu kontrollüdür ve birkaç deaktivasyon reaksiyonuyla beraber gerçekleşebilir. Fotobaşlatıcının etkinliği, farklı kuvantum veriminin bir fonksiyonudur bunun nedeni her basamakta birçok yan reaksiyon meydana gelmesidir [21].

2.7.1 Başlama

Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir [22][23].

İyi bir başlatıcı demek, aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif

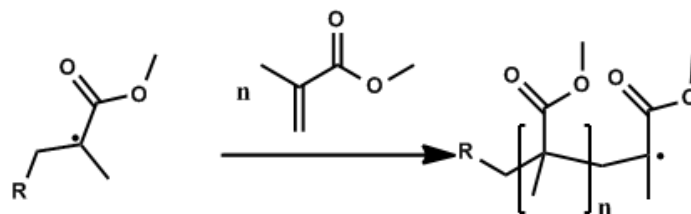
olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin, monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da, radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir. Başlamanın veriminin tümü, farklı kuvantum verimlerinin karmaşık bir fonksiyonudur. Alfa bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcı ve bir H abstraksiyonu yapacak türdeki fotobaşlatıcı Şekil 2. 9’ da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

2.7.2 Çoğalma

Çoğalma basamağı, etkili sertleşmenin sağlanmasında en önemli basamağı oluşturmaktadır. Çoğalma basamağı bir zincir reaksiyonudur ve bu reaksiyonun çoğalma basamağında üretilen bir radikal, saniyenin çok küçük bir kısmında 1000 monomer ünitesinden daha fazlasına katılabilir. Başlangıç basamağından sonraki basamaklar, polietilen, polistiren veya polipropilen gibi termoplastik polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmakta olan tek fonksiyonlu monomerin radikal polimerizasyonuna benzemektedir.



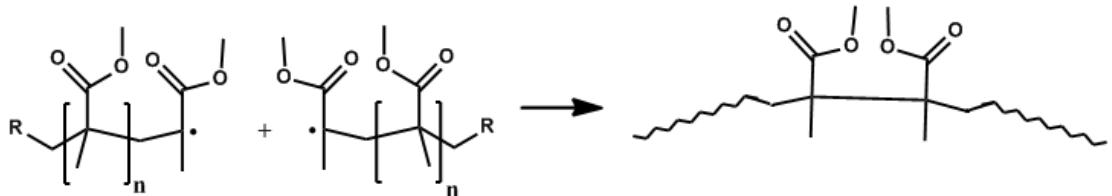
Şekil 2.10 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu

Kaplama sistemlerindeki temel farklılık, oligomer veya çok fonksiyonlu monomerlerin kullanılmasıyla oluşur ve çapraz bağlı yapının oluşumuna yol açar. Çoğalma reaksiyonunda transfer reaksiyonları da ayrıca önemli bir rol oynamaktadır. Çoğalma reaksiyonlarında büyüyen radikal zincir diğer monomer ünitesine eklenmez; fakat bir komşu R-H grubundan H abstrakte eder. Kalan R- radikali daha sonra başka bir büyüyen zincir başlatabilir, büyüyen polimer zincirinin sonlanmasına yol açabilir; fakat zincir reaksiyonunu sona erdirmez.

Radikallerin oksijen ile reaksiyonu, lineer polimer reaksiyonlarında genellikle inert şartlar altında gerçekleştirilmesinden dolayı önemli bir rol oynamaz. Ancak kaplamanın sertleşmesi atmosferik koşullar altında gerçekleştirilir ve oksijen etkileşimi büyük bir rol oynar [21].

2.7.3 Sonlanma

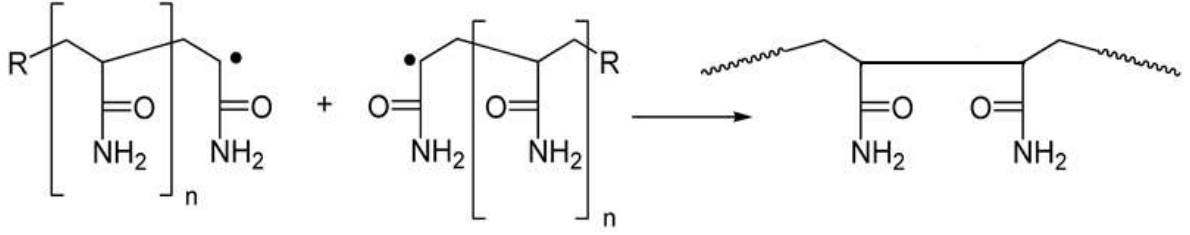
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma reaksiyonları çeşitlidir.



Şekil 2.11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı

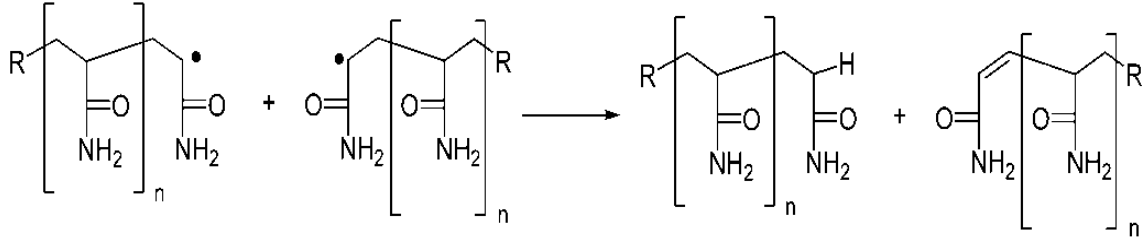
Sonlanma adımı, birleşme ile sonlanma (Şekil 2.12) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.13) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması

Orantısız sonlanmada bir radikal zinciri sonundaki radikal, ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşerek bir hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması

2.8 Fotobaşlatıcı Sistemleri

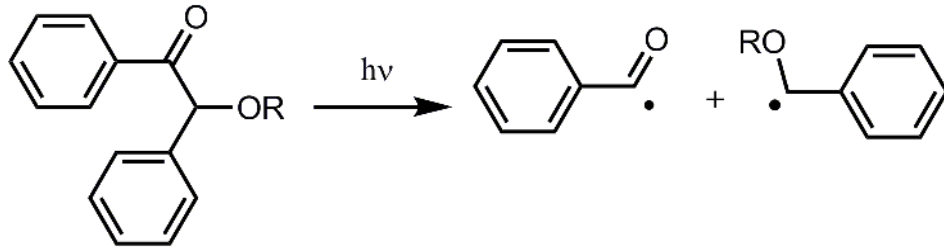
Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu, I. tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I. tip bölünme reaksiyonu vermez çünkü; uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir moleküle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır [3].

2.8.1 I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Tipik I. tip fotobaşlatıcılar çoğu kromofor vazifesi gören aromatik karbonil gruplar içerirler. Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir [24].

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa ' α -bölünmesi', eğer bağ β pozisyonunda ise ' β -bölünmesi' gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu I. Tip Norrish Reaksiyonu olarak adlandırılır.



Şekil 2.14 Benzoinin I. Tip fotobaşlatma mekanizması

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300-400$ nm ($\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiptirler. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler [3][6]. Benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılarıdır.

2.8.2 II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Benzofenon gibi diaril ketonların foto-indirgenmesi pinokol tipi ürünler verir. Diaril ketonlar zayıf C-C bağları içermemelerinden dolayı uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların foto-indirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar farklı tipteki hidrojen vericilerle reaksiyona girerek karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere ‘uyarıcı (sensitizer)’ denir [25][26]. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon gerçekleşebilir; hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı ve uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Foto-indirgenmede alkol, eter, tiyol ve aminler gibi birçok bileşik uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

Sistemlerin sertleşme hızları, yardımcı başlatıcı eklenmediğinde birçok uygulama için çok yavaş kalabilir. Yardımcı başlatıcının uyarılmış ketonun deaktivasyon işlemleriyle yarışması açısından fotokimyasal basamakta etkin olması gerekir. Yardımcı başlatıcı tarafından üretilen radikalin başlatıcı etkinliği çok önemlidir. Benzofenon ve ürünleri bimoleküler başlatıcı sistemlerinde en çok kullanılan aromatik ketonlardandır. Diğer keton tipleri ise; tiyokzanton, antrakınon ve ketokumarinler gibi görünür bölge uygulamalarında kullanılan başlatıcılardır [14].

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip ikincil ve üçüncül aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi ile bir radikal iyon çifti oluşur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan

aminin iyonizasyon potansiyeli bileşimin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β 'daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

Sterik etkiler ve delokalizasyondan dolayı ketil radikali polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Diğer yandan α -aminoalkil radikalleri akrilatlar için etkin başlatıcılardır.

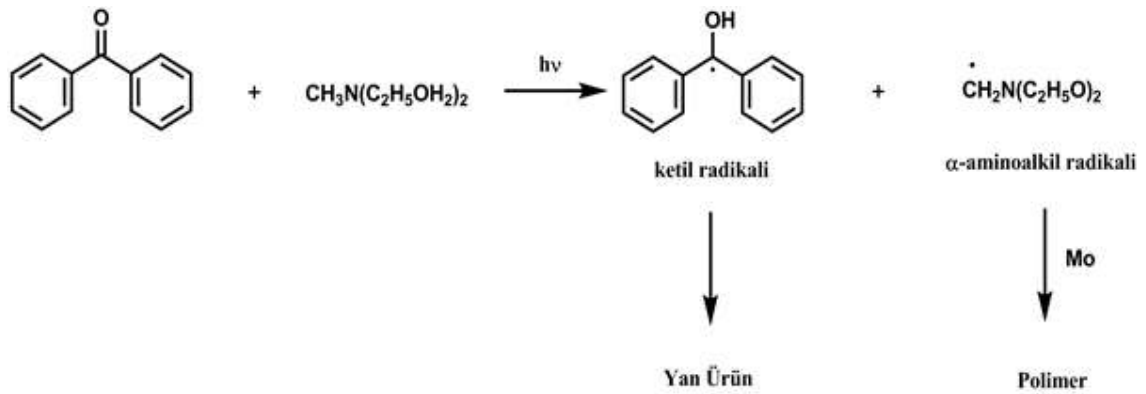
4,4'Bis(dimetilamino) benzofenon (Mişler ketonu), amino gruplarına sahip aromatik bir ketondur ve 365 nm'de benzofenondan daha güçlü absorbanza sahiptir. Mişler ketonunun benzofenonla beraber kullanılması sinerjistik bir etki oluşturarak etkin bir başlatıcı sistemi sağlar. Antrakinonlar da yardımcı başlatıcı ile kullanılan yüksek aktiviteye sahiptirler [14].

2.8.2.1 Benzofenon / Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşimin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β 'daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler, dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

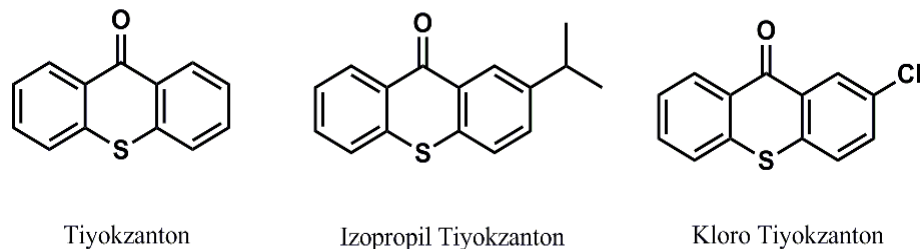
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2.15) [3][6].



Şekil 2.15 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması

2.8.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle beraber kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak, absorbsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzefenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler [24]. Çözünürlüğünün artırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış olan tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Ticari Tiyokzanton türevleri

Bunun yanı sıra, sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzanların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem

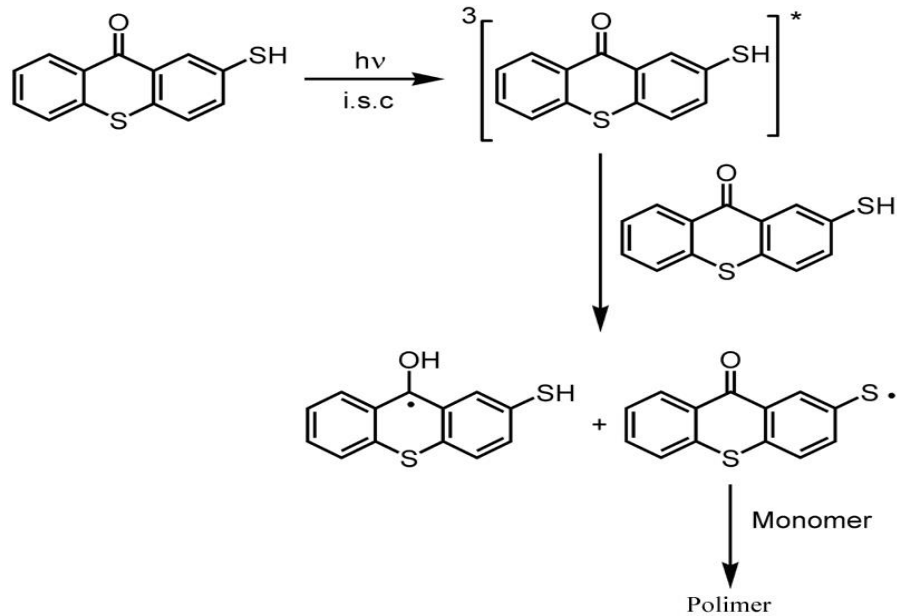
kazanmaktadırlar.

2.8.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.8.3.1 2-Merkaptotiyokzanton

TX-SH fotobaşlatıcısının tek bileşenli doğası, TX-SH' in hem triplet foto hassaslaştırıcısı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu yüzden TX-SH reaksiyonun başlatılması için herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymaz. Bu fotobaşlatıcı ile başlayan polimerizasyon mekanizması, temel haldeki TX-SH'ın ışık ile uyarılarak $^3\text{TX-SH}^*$ triplet haline geçmesi, artan enerjisiyle kendi üzerinden H alınımıyla beraber tiyil radikalini oluşturması ve ardından da monomere katılmasıyla oluşur [8].



Şekil 2.17 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

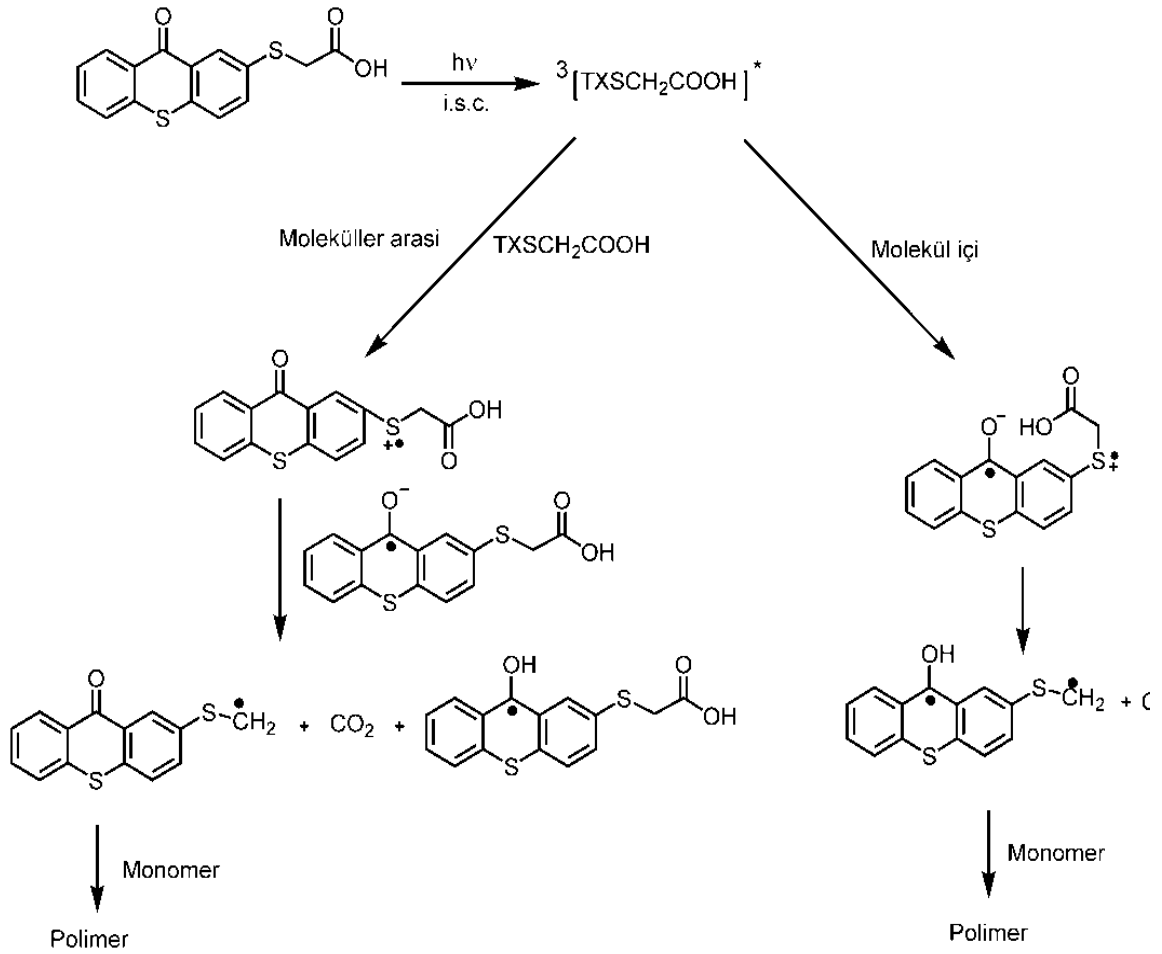
TX-SH serbest radikal polimerizasyonu için en etkili fotobaşlatıcılardan bir tanesidir. Kokusuz yeni bir başlatıcı olan TX-SH, ek bir hidrojen verici donör kullanılmasına gerek kalmaz ve havasız ortamda akrilat ve stiren monomerlerinin polimerizasyonunu başlatır. Ayrıca yakın-UV spektral bölgede UV kürleştirme cihazından en verimli ışık emilimini sağlamak için mükemmel bir optik absorpsiyon özelliğine sahiptir. Bu özellikleri ile TX-SH çeşitli pratik uygulamalarda geniş kullanım alanına sahiptir.

Aromatik karbonil/amin kombinasyonları, akrilat polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcı sistemi olmasına rağmen, monomerlerin düşük söndürme oranı ve stiren R-amino radikallerin düşük reaktivitesi nedeniyle, stiren monomerlerine karşı daha az reaktiftir. TX-SH ile gözlemlenen yüksek başlatma etkinliği, tiyil radikallerinin daha yüksek reaktivitesi nedeniyle sağlanmaktadır [8].

2.8.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

Tiyokzanton asetik asit türevleri II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur. Tiyokzantonun asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır [7]. Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen alımını gerçekleştirirler.

2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($\text{TX-S-CH}_2\text{-COOH}$) ve 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton ($\text{TX-O-CH}_2\text{-COOH}$) bileşikleri serbest radikal polimerizasyonu için bimoleküler fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.



Şekil 2.18 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

Mekanizmada, uyarılmış başlatıcının kükürt ve oksijen atomu ile fotobaşlatıcının temel hali arasındaki elektron-transfer reaksiyonunu dekarboksilasyon izler ve oluşan alkil radikalleri polimerizasyonu başlatır [7] (Şekil 2.18).

2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır [27]. Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin

oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür. Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 'den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıkla sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikler ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.18'da gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır [14].

Aminin etkinliği ve oksijenin geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir [3].

2.10 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işıık Kaynakları

Bir seri lamba, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

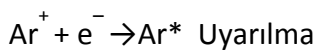
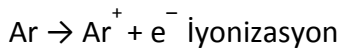
- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Eksimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot sertleştirme lambaları
- Devamlı dalga (c.w.) ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodlarıdır.

Yukarıda yazılan kaynaklar belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır [13].

2.10.1 Orta Basınçlı Ark Lambaları

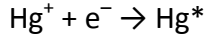
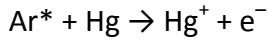
UV ile sertleştirme işlemini için en sıklıkla kullanılan lamba türü, orta basınçlı civa lambalarıdır. Emisyon spektrumu, yaygın biçimde kullanılan başlatıcıların uyarılması için bilgi verir. Bundan başka, bu tip lambaların oldukça basit bir tasarımı vardır ve üretim için kolayca uyarlanabilirler. Genellikle kullanılan güç seviyeleri 40 ile 200 W/cm² aralığında olup, özel uygulamalar için daha yüksek enerji seviyesinde olanlarda mevcuttur.

Orta basınçlı civa lambaları, her ucunda tungsten elektrodları olan silindirik bir kuvarz tüpten oluşur. Tüp az bir miktar civa metali, buhar ve bir başlatıcı gaz (genellikle argon) içerir. Elektrodlara yüksek voltaj uygulandığı zaman, başlatıcı gaz iyonize olur :



Ar* : Argonun uyarılmış hali

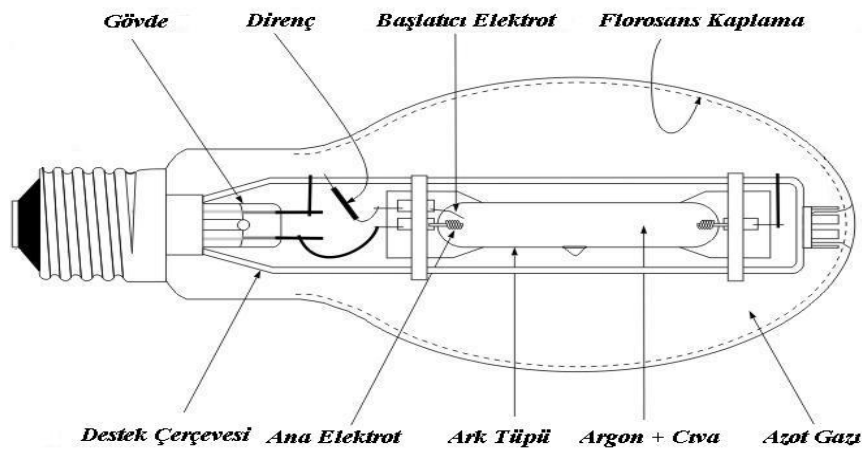
İyonize edilen elektronun argon katyonu ile birleşimi, bir civa atomuna enerji veren ve sonradan onu iyonize eden, elektronik olarak uyarılmış civa atomu üretir:



Hg^* : Civanın uyarılmış hali

Civa katyonunun bir elektron ile birleşiminden ortaya çıkan elektronik olarak uyarılmış civa atomu, enerjisini ışımalı olarak kaybeder. Yukarıdakiler, lambada meydana gelen proseslerin sadece ufak bir bölümüdür ancak birleşik etkisi, UV ve gözle görünür bölgede ışık emisyonu ile ısı oluşumudur.

Isı, civa metalinin bir kısmını buharlaştırır. Civa katyonları iletkenidir ve elektrodlardan geçen akım, kararlı hale ulaşıncaya kadar artar. Şekil 2.19' da bu tür bir lamba örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.19 Orta basınçlı civa lambası

Orta basınçlı lambanın spektral çıktısı, katkılama yani gaz karışımına küçük bir miktar metal halojenür eklenmesiyle değiştirilebilir. Genellikle katkılanan lambalar, demir ve galyum lambalarıdır. Yayılan ışığın yoğunluğu ile spektral çizgilerin göreceli yoğunluklarının zaman içinde değişmesine rağmen, orta basınçlı civa lambaların uzun yaşam süreleri vardır (genellikle 3000 saatten fazla). Bu da performansı etkiler, öyle ki; lamba yanabilir ancak çıktı o kadar düşüktür ki reaksiyonu başlatamaz. Bu nedenle ışık yoğunluğunun bir radyometre kullanılarak periyodik olarak kontrol edilmesi gerekir.

2.10.2 Ksenon Lambalar

Ksenon lambalar, t p biçimli ve noktasal kaynak ampüller olarak bulunurlar. Bu tür bir lambanın ürettiği radyasyon, 400 nm'nin altındaki dalgalarda özellikle zengin ve canlı değildir, bundan dolayı da uygulamaları biraz sınırlıdır. Bununla birlikte, ksenon lambaları darbeleri hale getirmek mümkündür, bu da; onların en üst değer parlaklık ve aydınlığı elde etmelerini sağlar. Ticari olarak mevcut olan darbeleri ksenon lambalarının, UV ve görünür spektral aralıkta emisyonları vardır. Gaz dolgusunu değiştirmek, UV açısından zengin bir çıktı meydana getirir.

Darbeleri ksenon lambaların avantajları şunlardır:

- Darbeler kısadır; böylelikle belirgin bir ısı birikimi oluşmaz,
- Cıvayı buharlaştırmak için dereceyi artırmak gerekmez; bu nedenle ksenon lambalar oldukça düşük ısılarda çalışırlar,
- Lambalar mikrosaniyeler içinde kapatılabilir, böylece sürekli infrared radyasyon ve ışık kesici panjur montajı gerekmez,
- Araya azot gazı eklemeye gerek yoktur,
- Yüksek değerdeki gücü ile darbeleri ışık, opak malzemelerin içinden, sürekli ışıktan daha etkin bir şekilde geçer,
- Darbeler arasındaki soğuma periyodu nedeniyle bu lambalar, oldukça düşük ısılarda çalışırlar ve böylelikle de ürünün yüksek ısıları tolere etmediği imalat prosesleri için uygundur.

Ksenon lambalar ozon gazı üretmezler ama malzemelerin ozona karşı duyarlı olduğu proseslerde kullanılabilirler. İlave bir avantajı da, ozonun kaldırılması için fabrika havalandırma sistemine gereksinim duyulmamasıdır.

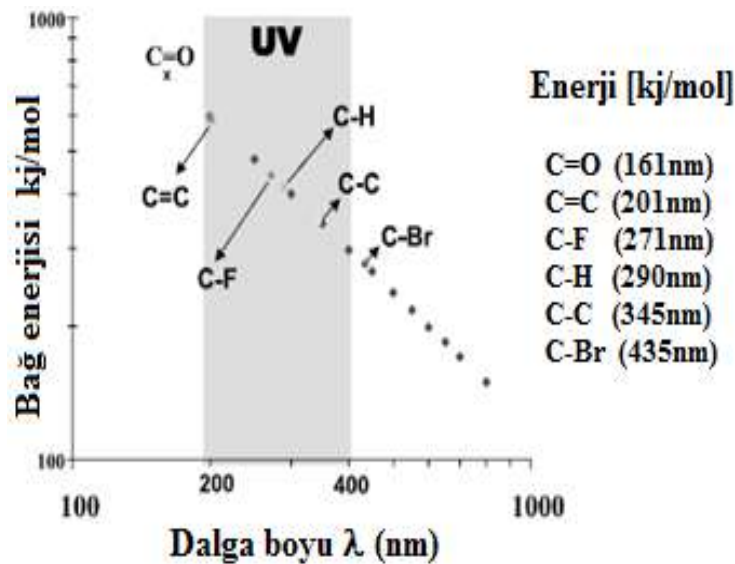
Darbeleri sertleştirme sistemleri tıbbi cihazların, elektronik aletlerin, yarı iletkenlerin ve optik fiberlerin üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Darbeleri ksenon lambaları, 360  aydınlatma gibi, belirli gereksinimleri karşılamak için çok değişik şekillerde üretilirler [13].

2.11 UV İle Sertleştirme Teknolojisi Ve Uygulamaları

UV sertleştirme, sadece sıcaklığa duyarlı malzemeleri, ahşapları, kağıtları ve plastikleri sertleştirmek için düşünülürken artık termal sertleştirme alanında alternatif sertleştirme mekanizması haline gelmiştir. Bu alternatif sertleştirme teknolojileri radyasyon kaynaklarının foton enerjisini, elektromanyetik spektrumun kısa dalgaboyu bölgesinde kullanır ve bu da, reaktif türler için hızlı bir büyüyen zincir reaksiyonuna neden olur.

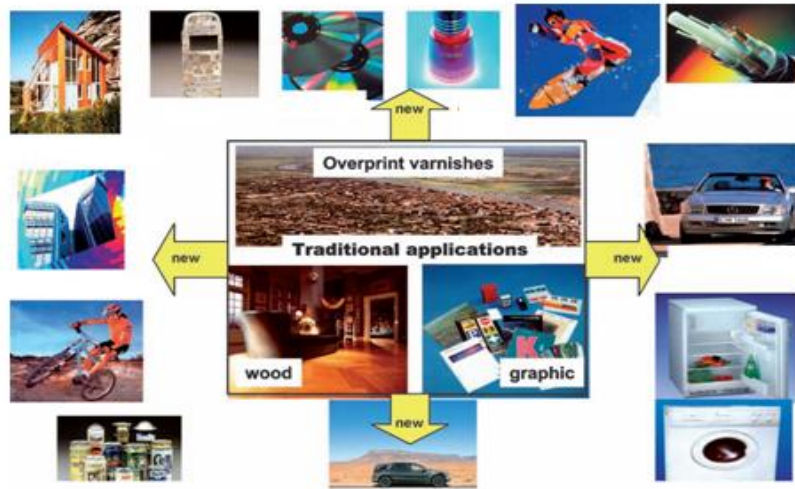
Doğrudan parçalanma işlemleri yeteri kadar etkili olmadığından UV ışığına maruz bırakma işlemlerinde çoğunlukla fotobaşlatıcılar kullanılmıştır. Ancak, UV ışığına maruz bırakılma halinde, doğrudan bölünme işlemlerinin yeteri kadar etkin olmamasından dolayı fotobaşlatıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcılar uyarılmış durumdadır ve istenilen türdeki radikal reaksiyonlarının bir basamağından sonra oluşurlar. Uzun dalgaboyuna maruz bırakma halinde, daha karmaşık enerji aktarım reaksiyonları gereklidir.

Kullanılabilir ışık enerji kaynaklarının spektrumunda, UV teknolojisi bugüne kadar kullanılan en yaygın uygulamalardan birisidir. Daha yüksek enerjili ışık kaynaklarından, e-bombardmanı teknolojisi kaplama teknolojileri için keşfedilmiştir. Yüksek hacimli sanayi uygulamaları için halen kullanılan en ekonomik teknolojidir.



Şekil 2.20 Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak bağ enerjilerinin gösterilmesi

Ancak e-demeti teknolojisini kullanmak için gerekli olan güvenlik önlemleri ve büyük yatırım maliyetleri bu uygulamanın dünya çapında yaygın olmasına hala engel oluşturmaktadır. Bu bilinçlenmenin bir nedeni, baskı mürekkepleri, kaplamalar ve yapıştırıcılarda yeni ve avantajlı formülasyon ve daha ucuz EB (elektron bombardımanı) donanımlarının geliştirilmesidir. Özellikle, EB teknolojilerinin yiyeceğe temas eden uygulamaları için ambalajların basılmasında, fotobaşlatıcılara ihtiyaç duyulmadığından dolayı UV kaplamalardan daha fazla avantajlara sahiptirler. Çünkü kaplama yeteri kadar sertleşmemişse yüzeyde göç gerçekleşebilir.



Şekil 2.21 UV sertleştirme sisteminin kullanıldığı alanların gösterimi

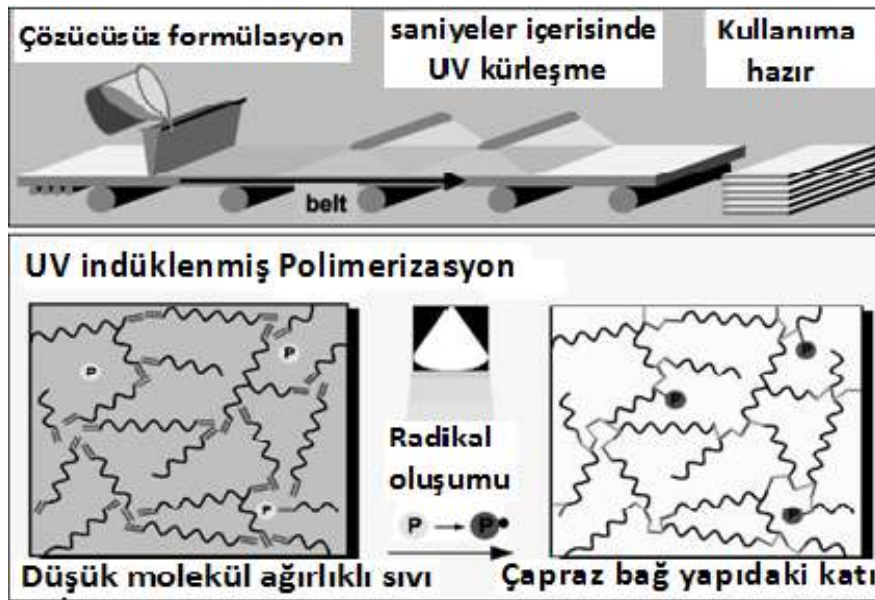
UV ile sertleştirilebilir kaplamalar genellikle sıcaklığa duyarlı malzemeler üstünde, ahşaplarda, kağıtlarda ve plastiklerde, örneğin parkeler için şeffaf kaplamalarda, vinil zemin döşemelerinde, plastikler malzemeler üstünde, CD’lerde ve projektör camlarında kullanılır.

Ancak, kaplamalar hemen hemen her yerde kullanıldığından dolayı ve geleneksel ısı ile sertleştirme sistemlerindeki iş yükünden dolayı UV kaplama sektörü daha geniş alanlarda uygulanmaktadır. Metal ve gözlük camı üzerlerinde, pencerelerin dış yüzeylerinde; soğutucular, çamaşır makineleri gibi aletlerde ve en çok araba yüzeylerinin iyi şekilde kaplanması UV ile sertleştirilebilir kaplamalar geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Kaplama uygulamalarının çokluğu, çoğu kez dikkatten kaçmaktadır. Örneğin, DVD ve CD'ler için koruyucu olarak ve yapıştırıcılarda, cam fiber kablolar üzerinde koruyucu kaplamalar olarak, meşrubatların iç ve dış yüzeylerinde, far ve ayna gibi otomotiv parçalarda ve çok fonksiyonlu elektronik parçalara kadar geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Bu liste kolaylıkla daha da uzatılabilir.

Genellikle UV ile sertleştirilebilen kaplamaların formülasyonları % 100 sıvıdır. (Sıvı formda kullanılsalar bile hiç çözücü içermemelerinden dolayı % 100 katı olarak tabir edilirler). Bununla birlikte, ısısal sertleşmeye alternatif bir yol olan UV sertleştirme göz önüne alındığında, formülasyonun vizkozitesini düşürmek amacıyla az miktardaki çözücü kullanımı, su bazlı UV ile sertleştirme formülasyonlarının ve UV ile sertleştirilebilen toz boyaların geliştirilmesi çalışmaları sürdürülmektedir.

UV kaplamaların piyasa girmesi şimdiye kadar yeni bir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Bunun birkaç sebebi vardır. En önemlisi, sadece düzlemsel substratları kullanmak mümkün olduğundan dolayı bu sertleştirme tekniğinin iki boyutlu düzlemsel yüzeylerde uygulamalarının kabul görmüş olmasıdır. Bu zamana kadar üç boyutlu nesneleri kapsayan birkaç uygulama vardır. Bu uygulamalar Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22 UV sertleştirme işleminin gösterimi ve UV kaynaklı çapraz bağ oluşumu

İki boyutlu yüzeylerdeki uygulama işlemleri, endüstriyel uygulama bazlıdır. Önce yüzey formülasyonla kaplanır, daha sonra yüzey lamba altından geçirilerek yoğun ışığa maruz

bırakılır. Saniyeden daha küçük bir zaman diliminde düşük moleküler ağırlıklı sıvı, uyarılmış fotonların radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlı ağ yapıda bir katıya dönüşür. Böylece yüzey tam olarak sertleşerek kaplanır ve kuru substrat istiflenir, daha ileri işlemler sürdürülür. Bu bileşimler, film formülasyonu ve temel kaplama özelliklerinden sorumludur (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri

Bileşenler	Yüzde	Fonksiyon
Prepolimer veya oligomer	25-85	Film oluşturma ve temel özellikler
Fotobaşlatıcı	1-4	Polimerizasyonu başlatma
Reaktif seyreltici	15-60	Film oluşturma ve viskozite kontrol
Katkılar ve pigmentler	1-50	Stabilizasyon, akışkanlık kontrolü, yüzey özelliklerinin kontrolü, vb.

2.12 Kauçuk

2.12.1 Elde Edilmesi

Doğal kauçuk Hevea Brasiliensis ağacından elde edilir. Kauçuk ağacının kabuğu özel bıçaklarla yarılarak süt görünüşlü sıvı kaplarda toplanır. Bu süt görünüşlü sıvıya lateks adı verilir. Lateksin tamamı kauçuk hidrokarbonu içermez. İçerisinde proteinli maddeler, nem ve kül bulunur.

Çizelge 2.3 Lateksin içeriği

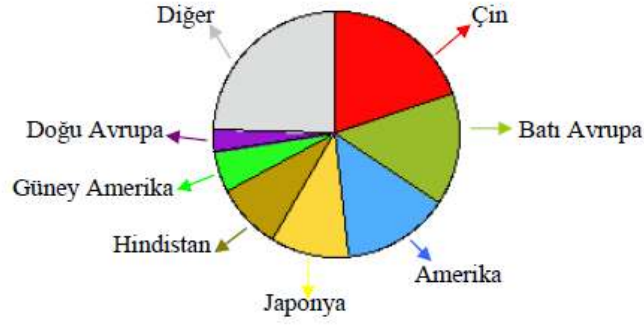
Lateks İçeriği	Yüzdesi
Su	55 – 70
Kauçuk	30 – 40
Reçine	1,5 – 2
Protein	1,5 – 3
Kül	0,5 – 1
Şeker	1 – 2

Çizilen ağaçtan normal şartlarda 4 saat kadar lateks akıtılır. Kaplarda toplanan latekse koruyucu maddeler katılarak akışkan kalması sağlanır.

2.12.2 Kauçuğun Tarihteki Gelişimi

Kristof Kolomb, Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahat esnasında Haiti’de yerlileri bir topla oynarken görmüştür. Büyük bir olasılıkla Kolomb kauçuğu elinde tutan ilk beyazdır. Kauçuğu bilimsel olarak ilk kez Amerika’ya bir araştırma gezisine çıkan bilim adamı La Condamine tanımlamıştır. Paris Akademisine bu koyu renkli reçinemi maddeyi ve raporunu göndermiştir. Raporunda bu maddenin yerliler tarafından “hevea” olarak adlandırıldığını ve ağacın gövdesine açılan yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan (lateks) elde edildiğini yazmıştır. Ayrıca Amazon Nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağacı “Cauo-chu” diye adlandırdıklarını bildirmiştir. Cau odun, o-chu ağlamak demektir. Yani “Cau-ochu” ağlayan ağaç anlamına gelmekteydi. İngilizler kauçuğun kurşun kalem izlerini silmesi sebebiyle rubber kelimesini türettir. Tabii kauçuk Brezilya kökenli bir ağaç olup çoğu kez kauçuk adıyla anılan Hevea Brasiliensis’ten elde edilir.

Bu bitkiden çok önemli sonuçlar alınmasıyla, 1876 yılında Brezilya’dan alınan tohumlar İngiltere’de yetiştirilip Seylan ve Malezya’da ilk kauçuk çiftlikleri kurulmuştur. Bugün dünyada kauçuk üretiminin büyük bölümü Malezya, Endonezya ve Sri Lanka plantasyon- larından elde edilmektedir. Ağaç, yağışın 200 cm üzerinde, ısıнын 25-35 °C sıcaklık aralığında tropik bölgelerde yetiştirilmektedir. Yaklaşık 500’den fazla tabii kauçuk türü cinsi bulunmasına rağmen bunlardan çok az bir kısmı ticari önem kazanmaktadır. Dünyada 2000 yılı göz önüne alındığında yaklaşık 7 milyon ton tabii kauçuk tüketilmektedir. Türkiye’de tüketilen tabii kauçuk miktarı yaklaşık 80.000 ton civarındadır.



Şekil 2.23 2004 yılı itibariyle dünyadaki kauçuk tüketimi

Başlangıçta kauçuğun sıcakta yumuşaması ve yapışkan bir hâl alması, soğukta sertleşerek kırılgan hâle gelmesi sebebiyle kullanımında zorluklar yaşanmaktaydı.

1839 yılında Charles Good Year kauçuk eşyayı erime noktası üzerinde kükürt buharına tutarak fiziksel özelliklerinde çok önemli değişimler olduğunu gördü. Aynı tarihlerde İngiltere’de Hancock, benzer çalışmalar yapmaktaydı. Birlikte vulkanizasyonu keşfetmiş oldular. 1898’de Dunlop hava ile şişen ilk bisiklet lastiğini yaparak kauçuğa yeni uygulama alanları açmayı başardı.

2.12.3 Kullanım Alanları

Kauçuk çok maksatlı, geniş kullanım potansiyeli olan, yaşamın her alanında iç içe olduğumuz bazıları hayati önem taşıyan lastik malzemelerin ana ham maddesidir.

Otomotiv sektöründe; akaryakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, transmisyon kayışları, contalar, aks körükleri, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri bunlara örnek verilebilir.

Beyaz eşya sektöründe kullanılan lastik körükler, contalar, sıcak ve soğuk su hortumları, bulaşık ve çamaşır makinesi gibi yaşamımızı kolaylaştıran eşyaların en önemli parçalarıdır.

Bunların dışında konveyör bant imalatı, ayakkabı üretiminde ökçe-pençe ve taban imalatı, gıda, sağlık ve elektronik sanayindeki uygulamalar kauçuğun her sektör için vazgeçilmez ürünler olduğunu göstermektedir [28].

İster doğal ister yapay olsun tüm kauçuklar elastomer adlı genel polimer sınıfının bir parçasıdır. Bu yüzden öncelikle elastomer kavramı bilinmelidir.

Elastomer: Oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki misline kadar uzatılabilen ve bu uzamayı temin eden kuvvet ortadan kalktığında hemen hemen orijinal hâline dönebilen polimerik (makromoleküller) malzemeler elastomer olarak adlandırılır. Elastomerlerde esnekliği sağlayan ikili bağlar bulunur. Elastomerler çiğ hâlde iken, yani herhangi bir kimyasal işleme, pişmeye tabi tutulmadan önce özellikleri ticari kullanım için hiç uygun değildir. Bu yüzden genellikle elastomerler, çeşitli kimyasallarda kullanılarak pişirilir. Yani vulkanize edilir.



Şekil 2.24 Çapraz bağlı olan ve çapraz bağlı olmayan elastomerler arasındaki fark

Şekil 2.24’de sol tarafta çapraz bağlanmamış, sağ tarafta ise çapraz bağlanmış bir polimer molekülü görülmektedir. Çapraz bağlanan polimerde, polimer zincirleri birbirlerine daha kuvvetli bağlanmışlardır (Kırmızı çizgiler, çapraz bağları göstermektedir).

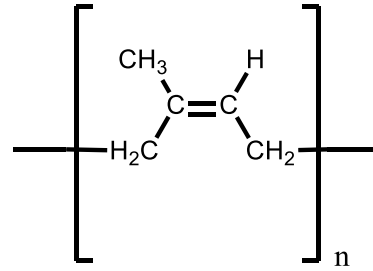
Çizelge 2.4 Çapraz bağlanmış ve bağlanmamış elastomerlerin özellikleri

Çapraz Bağlanmamış (Çiğ)	Çapraz Bağlanmış (Pişmiş, vulkanize olmuş)
Yumuşak	Daha sert
Yapışkan	Yapışkan değil
Zayıf	Kuvvetli
Düşük elastiklik	Yüksek elastiklik
Isıdan etkilenme	Isıdan daha az etkilenir
Çözünme	Çözünmez

Kauçuklar ise şekillendirilebilen ve pişme özelliğine sahip olan elastomerlerdir. Kauçuklar, kendi arasında tabii kauçuklar ve sentetik kauçuklar olmak üzere ikiye ayrılır [28].

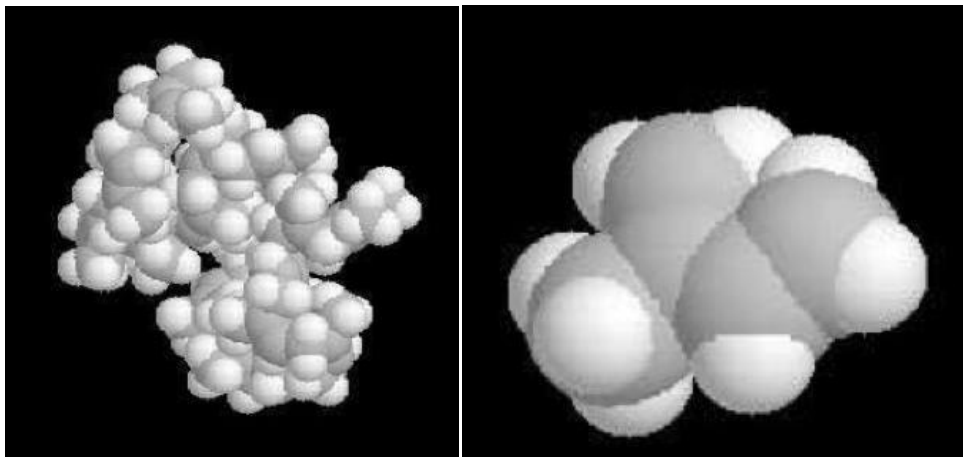
2.12.4 Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Doğal kauçuğun formülü 1826 yılında Faraday tarafından bulunmuştur. Doğal kauçuğun kimyasal adı cis 1-4 poliisopren'dir.



Şekil 2.25 Cis 1,4-poli isopren

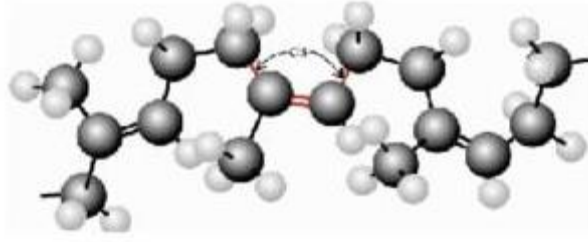
Doğal kauçuk oldukça düzenli ve % 99 cis yapısında olduğu için yüksek derecede kristallenme özelliğine sahiptir. Yani çok kolaylıkla sertleşir. Yüksek derecede kristallenme özelliğinden dolayı karbon atomlarının hareketi sınırlanmıştır. Bu nedenle kauçuk moleküllerinin mekanik ve kimyasal olarak parçalanmaları gerekir.



A

B

Şekil 2.26 (A) İsopren, (B) Poli-isopren



Şekil 2.27 Cis 1-4 isopren

Molekül yapısında içerdiği çift bağ ve metil grupları sebebiyle molekül oldukça aktiftir. Aktif çift bağların reaksiyona girme özellikleri oldukça fazladır. Örneğin, kolaylıkla kükürt ile vulkanize olur.

Doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200.000 ile 400.000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu için mükemmel işlenebilme özellikleri gösterir. Her isopren monomerinde bir adet çift bağ bulunmaktadır. Çifte bağlar ve metilen grupları aktif gruplardır. Bu gruplar vulkanizasyon işlemi için gereklidir. Bu bağlar, aynı zamanda tabii kauçuğun yaşlanmasına sebep olan oksijen ve ozon ile de reaksiyona girme özelliğine sahiptir.

Doğal kauçuk, yapay kauçuklara göre daha yüksek kopma dayanıklılığına sahiptir. Doğal kauçuktan elde edilen ürünler çok iyi elastikiyet özellikleri verir. Doğal kauçuktan üretilmiş mamuller ısıya karşı dayanıksızdır. Doğal kauçuğun avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.5'te verilmiştir [28].

Çizelge 2.5 Doğal kauçuğun avantaj ve dezavantajları

Avantaj	Dezavantaj
Yüksek dayanıklılık	Hidrokarbonlara dayanıksızlık
Düşük deformasyon	Geniş gözenek yapısı
İyi dinamik özellikler	Hava ve ozona dayanıksızlık
Kolay işleme	Değişken fiyat
Aşınmaya dayanım	Sıcağa dayanıksızlık
Polar sııcılara ayanıklılık	Düşük esneklik

2.13 Vulkanizasyon

Vulkanizasyon bir diğ er adı ile pişirme, bir çapraz bağlanma işlemidir. Kauçuğ u oluşturan polimer zincirlerinin; sıcaklık veya ışık altında ve vulkanize edici maddelerin yardımıyla birbirlerine üç boyutlu olarak bağlanmalarına vulkanizasyon denir. Isı veya ışık altında gerçekleştirilmesine göre ikiye ayrılır.

Vulkanizasyon, monomerlerin, çapraz bağlarla birbirine bağlanıp meydana gelen ağ örgüsü sayesinde yer değıştirmeyen bir yapının elde edilmesidir. Vulkanizasyon reaksiyonları; çifte bağılı yani doymamış karbon atomları üzerinde olur [29]. Pişirme sırasında ham lastikte Çizelge 2.6'da belirtilen değışiklikler olur.

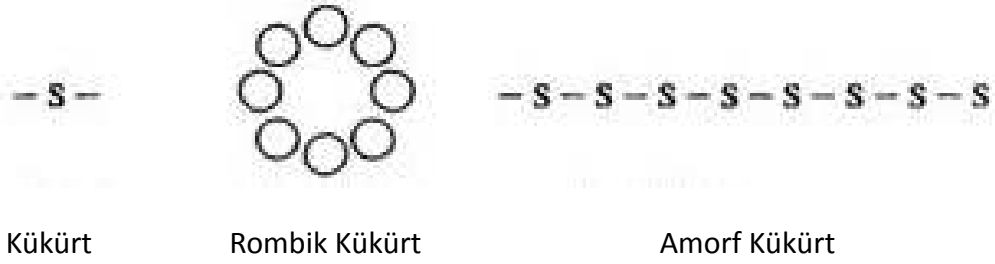
Çizelge 2.6 Pişirme sırasında ham lastikte gözlenen değışiklikler

Özellik	Ham Lastik	Pişmiş Lastik
Kopma mukavemeti	Düşük	Yüksek
Elastikiyet	Sınırlı	Çok fazla
Akışkanlık	Yüksek	Düşük
Plastizite	Plastik	Plastik değıl
Yapışkanlık	Yapışkan	Yapışkan değıl
Erirlik	Erir	Erimez

2.13.1 Vulkanizasyon Mekanizması

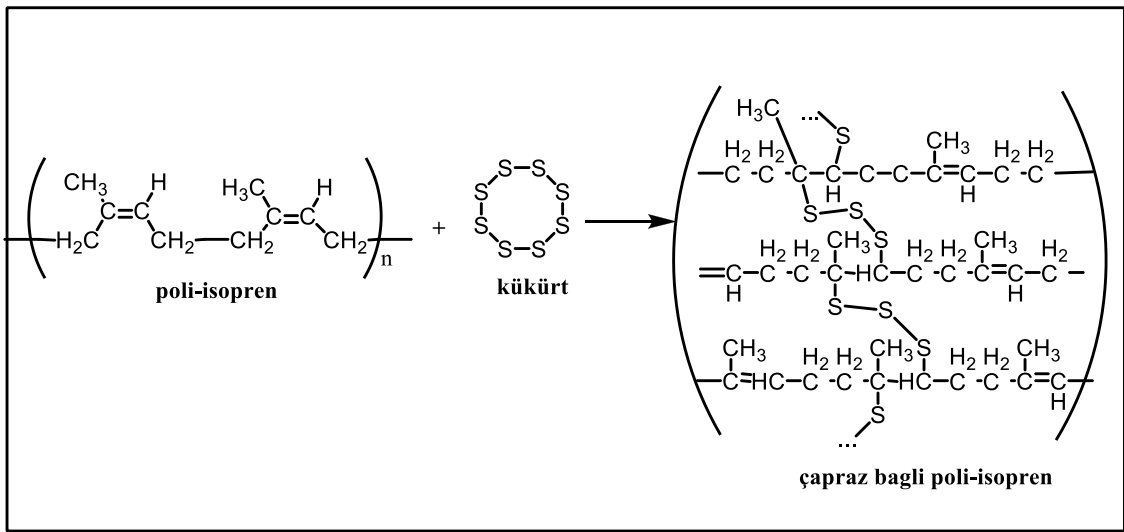
Çapraz bağlanma özelliğı, vulkanizasyonu sağılayan maddenin miktarına, aktivitesine ve reaksiyon zamanına bağılıdır. Bu özellik vulkanizasyon derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğ u olarak ifade edilir.

Kükürt; vulkanizasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan maddedir. Kükürtün iki farklı yapısı vardır. Bunlardan biri rombik, diğ eri ise amorf kükürttür. Rombik kükürt halkalı yapıda olup, sekiz kükürt atomu içerir ve kauçuk karışımında çözünür. Amorf kükürt ise polimerik yapıda olup, 118 °C ' ye kadar kauçuk karışımında çözünmez. 118 °C ' de amorf kükürt rombik kükürte dönüşür.



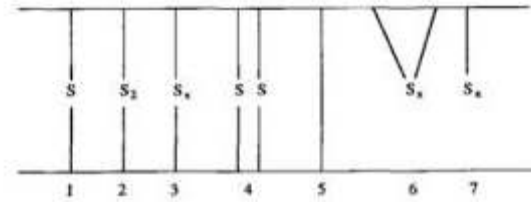
Şekil 2.28 Kükürt atomunun farklı yapıları

Poli-isoprenin rombik kükürt ile çapraz bağlanması sonucu vulkanizasyonu Şekil 2.28’de gösterilmiştir.



Şekil 2.29 Poli isoprenin çapraz bağlanması

En çok kullanılan kükürt vulkanizasyonunda diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşabilmektedir. Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır.



Şekil 2.30 Kauçuklara katılan çeşitli katkı maddelerinin değişik çapraz bağlanma şekilleri ile bağlanması

1. Mono sülfür
2. Di sülfür
3. Poli sülfür
4. $x \geq 3$ komşu bağ yapısı
5. C-C bağı
6. Zincir modifikasyonu, halkalı sülfür yapısı
7. Kükürt zincirleri

Genel olarak vulkanizasyon, kükürt ile polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonu olarak bilinir ve $R - S_x - R$ tipinde bir bağ yapısı söz konusudur [29].

2.14 Ağ Yapısı ve Çapraz Bağ Yoğunluğu

2.14.1 Ağ Yapısı

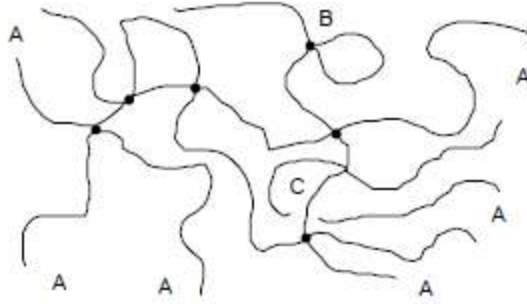
Polimer ağ yapısı (ağ örgüsü) ; birbirlerine kimyasal bağlarla bağlı çok uzun polimer zincir sistemleri olarak tanımlanabilir. Bu bağlanma şekline çapraz bağlanma denir. Kauçuğumsu özelliklerin gözlenebilmesi için üç koşulun gerçekleşmesi gerekir [31].

- 1) Serbestçe dönebilen bağlara sahip uzun zincirli moleküller bulunmalıdır.
- 2) Moleküller arasında zayıf ikinci dereceden kuvvetler olmalıdır.
- 3) Moleküllerin üç boyutlu ağ yapısını oluşturabilmesi için; uzunlukları boyunca birden fazla yerden kenetlenmesi gerekir.

Çapraz bağlanma sırasında zincirlerin birbirleri üzerinden kayması engellenir ve lateks elastik hale gelir. Ayrıca kimyasal çapraz bağlanmalarda; zincir dolaşıklığı (karışıklığı) polimer ağ yapısının esnekliğine katkı sağlar. Geçici veya kalıcı olabilirler. Polimer zincirin karışıklığı yıllar boyunca tartışıldı hatta sorgulandı. Ama günümüzde bu karışıklığın kauçuk malzemelerine elastik kuvvet sağladığı az çok kabul ediliyor [32].

Polimerlerde kullanılan dolgu malzemeleri tanımlandığı zaman polimer-dolgu etkileşimi gözlemlendi ve ayrıca bu maddelerin de üç boyutlu ağ yapısına katkı sağladığı anlaşıldı. "Oynak zincir uçları" ve "esnek şekilde etkisiz düğümler" gibi özellikler, ağ örgüsünün oluşumunda rol oynayan üç koşulun dışındadır. Maddenin serbest hacmi kısıtlanmamış

hareketlilikleri sayesinde artar. Zincir düğümleri vulkanizasyon sırasında şekil alabilir ve maddedeki esnek şekilde etkili zincir sayısından daha düşük miktarda olacaktır.



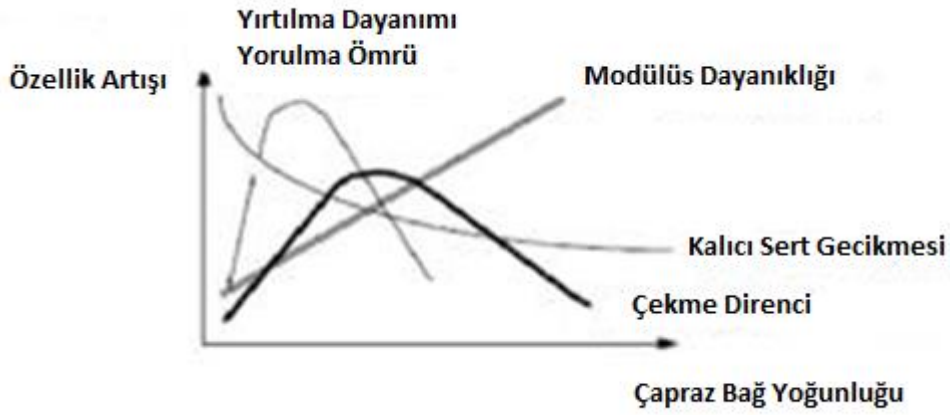
Şekil 2.31 Kauçuğun ağ yapısı modeli

Şekil 2.31’de gösterilen A - oynak zincir uçları, B - elastik olarak aktif olmayan düğümler, C -zincir karışıklığıdır.

2.14.2 Çapraz Bağ Yoğunluğu

Çapraz bağlanma yoğunluğu; ünite hacim başına olan elastik olarak etkili zincir sayısı veya çapraz bağ sayısını ifade edebilir. Bu iki özellik birbiriyle orantılıdır ve aralarındaki ilişki fonksiyonel çapraz bağ miktarına bağlıdır. Bunun yanı sıra, çapraz bağ yoğunluğu; ünite hacim başına düşen çapraz bağ sayısı olarak tanımlanabilir. Çapraz bağlanma yoğunluğu; çapraz bağlar ve zincirler arasındaki ortalama molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Ayrıca bu da ağ yapısını tanımlamanın başka bir yoludur.

Çapraz bağlanma yoğunluğunun çapraz bağlar arasındaki değeri; 15 - 1500 monomer birimli sıradan bir kauçuk için 10^{-3} mol/cm³’den 10^{-5} mol/cm³’e değişebilir. Çapraz bağ yoğunluğu polimer ağ yapısı için birinci dereceden önemlidir; çünkü oluşan son ürünün birçok fiziksel özelliği bu sayede belirlenir [33].



Şekil 2.32 Kauçuktaki bazı özelliklerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlı değişimi.

2.14.3 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Belirlenmesi

Çapraz bağlanma yoğunluğu genel olarak üç farklı yolla ölçülebilir:

- 1) Stress - Strain (gerilme-uzama) ölçümü yöntemiyle, Mooney-Rivlin eşitliğinin değerlendirilmesiyle belirlenir.
- 2) Saville ve Watson tarafından kauçuğun plato bölgesinde ve belirli bir sıcaklıkta elastik modülüsünün tanımlanması ile belirlenir.
- 3) Flory - Rehner eşitliği kullanılarak Şişme Ölçümü yöntemi ile belirlenir.

Bu yöntemler tarafından ulaşılan değerler çok dikkatli bir şekilde elden geçirilip oluşturulmalıdır. Çünkü bu yöntemler mutlak değildir fakat belirli yollarla kalibre edilmiştir. Farklı yöntemler ölçüm zamanındaki değişiklikler sebebiyle kısmen farklı sonuçlar verecektir [34].

Swelling ölçümü bir denge yöntemidir ve zincir karmaşıklığına katkısı daha azdır. Deneyin gerçekleştirilme süresi geçişi zincir karmaşıklığının serbest kalmasına olanak verir.

Çapraz bağ yoğunluğu iki alt gruba ayrılabilir. Bunlar; kimyasal ve fiziksel çapraz bağlanma yoğunluklarıdır. Şu ana kadar anlatılan kısım; kauçuk vulkanizasyonuna saf kimyasal çapraz bağların katkısıdır. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğu; kimyasal çapraz bağlanma ve zincir dolaşıklığının birleşmesiyle oluşmuştur. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğu gerilme-uzama ölçümü gibi fiziksel yöntemlerle belirlenir.

2.14.4 Hızlandırıcı Maddelerin Vulkanizasyona Etkisi

Hızlandırıcılar vulkanizasyon hızını artırarak mamul özelliklerine olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanır. Farklı kimyasal yapıda olduklarından vulkanizasyon sırasında farklı etkiler meydana getirebilmektedir.

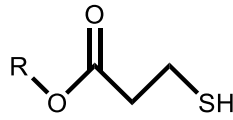
Organik hızlandırıcıları aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

- Merkapto hızlandırıcılar
- Sülfenamid hızlandırıcılar
- Thiuram hızlandırıcılar
- Ditiyokarbamat hızlandırıcılar
- Ditiyokarbamilsulfamid hızlandırıcılar
- Ksantat hızlandırıcılar
- Guanidin hızlandırıcılar
- Amin hızlandırıcılar

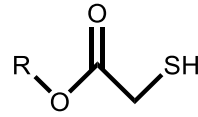
2.14.5 Çapraz Bağlayıcı Tiyolen

Charles Goodyear'ın katkılarıyla bulunan doğal kauçuğun sülfürle vulkanizasyon yöntemi klasik tiyol-en kimyasının doğuşu oldu. Günümüzde bir çok araştırmacı tiyol-en terimini maleimitler, akrilatlar gibi farklı çeşitlerde doymamış fonksiyonel grupların veya aktif olmayan C-C çifte bağının tiyollerle verdiği tepkimeleri tanımlamak için kullanır [35].

Tiyol-eni oluşturan "en" grubunun en göze çarpan özelliği, neredeyse tüm "en" yapılarının bu fotokimyasal reaksiyonda yer alabilmesidir. Tiyolen fotobaşlatıcılı polimerizasyon sisteminde üç farklı çeşitte, çok fonksiyonlu tiyol bileşikleri kullanılır. Bunlar; alkil tiyoller, tiyol glikolat esterler ve tiyol propiyonat esterlerdir. En az bir kez bile propiyonat ester veya glikolat esterli tiyol kullanımı; tiyoldeki hidrojen grupları ile ester karbonilinin hidrojen bağıyla bağlanmasıyla, sülfür-hidrojen bağının zayıflamasına sebep olduğundan çok daha iyi reaksiyon oranı verir [36].



Alkil 3-merkaptopropiyonat



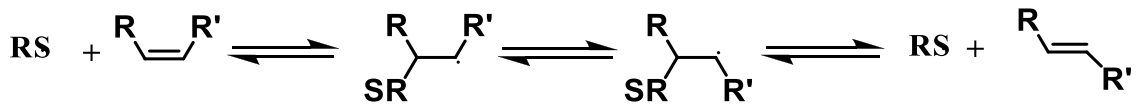
Alkil tiyoglikolat



Alkil tiyol

Şekil 2.33 Tiyolen fotopolimerizasyonunda kullanılan tiyol bileşiği çeşitleri

Literatürdeki birçok çalışma "tiyol" ve "en" moleküllerinin kimyasal yapıları ve reaktiviteleri arasındaki ilişkiyi doğrulamıştır. Bundan sonra incelenen aşama ise geniş çeşitlilikte "en" bileşikleriyle üç tiyol türünün (alkil 3-merkaptopropiyonat, alkiltiyoglikolat, alkiltiyol) verdiği reaksiyonlardır [37].



Şekil 2.34 Disubstitüye "en" grubuna radikal tiyol grubunun tersinir katılması

Tiyolen polimerizasyonu yüz yılı aşkın bir süredir incelenmektedir ve serbest radikal-aşamalı yürüme mekanizması ile ilerlediği de biliniyor. Multifonksiyonel tiyoller neredeyse tüm multifonksiyonel "en" bileşikleriyle kopolimerize olur. Reaksiyon mekanizması; gecikmeli jelleşme, düşük büzüşme, yüksek dönüşüm ve tek tip (birimli) çapraz bağlanma yoğunluğu sağlar. Bu da kendine özgü fiziksel ya da kimyasal özelliklere sahip ürünlerin oluşma kabiliyetlerini artırır. Kalın kesit kürleşmesi, oksijen duyarsızlığı, hızlı polimerleşme oranı, düşük UV bozunması gibi kabiliyetler, fonksiyonel grup polimerizasyonunun neredeyse % 100 başarılı olmasını sağlar [37].

2.15 Fotovulkanizasyon

Fotovulkanizasyon; doğal kauçuğun tiyol-en çapraz bağlayıcıları ve fotobaşlatıcı sistemleri ile UV ışığı altında kürleşme reaksiyonudur. Tiyol-en kimyası ile foto vulkanizasyon, hem lateks hem de katı film haldeki çapraz dien-kauçuk malzemeler için yenilikçi bir yaklaşımdır.

Doğal kauçuk(NR) lateks kateterler, bandajlar veya ameliyat kontrol eldivenlerinde kullanılmaktadır. Ancak daldırılmış NR lateks malzemelerin sahip olduğu önemli

özelliklerden esneklik, dayanıklılık ve geri kazanım, lateks alerjilerinin artış sorunuyla yüz yüze gelmektedir. Lateks alerjisi ilk olarak 1970'li yıllarda ortaya çıkmış ve o günden bu yana yalnızca sağlık çalışanları değil aynı zamanda bakım işçileri ve kauçuk endüstri çalışanları arasında da görülmüştür.

NR lateks ürün alerjileri tip I lateks hipersensitiviti doğal kauçuk proteinlerinden kaynaklıdır ve tip IV lateks duyarlılığı ise kauçuk katkı maddelerinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Dokunma nedeniyle ortaya çıkan alerji iki fazda görülmektedir (maruz kaldıktan 24-96 saat sonra). 1920'lerden bu yana ditiyokarbamatlar ve tiyouremeler sülfür-vulkanizasyon işleminde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanını düşürmek amacıyla hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır.

Degree ve arkadaşları dünya çapında sağlık çalışanlarının % 2,5'inin tiyourem, ditiyokarbomat ve 2-merkaptobenzotiyazol nedeniyle sağlık sorunları yaşadığını rapor etmiştir.

Tıbbi ve ameliyat eldivenlerinde kalıntı olarak bulunan hızlandırıcıların sağlık sorunlarına neden olabileceği kaygısıyla alternatif çapraz bağlanma işlemleri peroksitlerle sertleştirme veya yüksek enerji radyasyonu gibi (IR dalga, Y ışınları) yöntemlerle geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Son yıllarda laboratuvar ölçekli UV ile kürleştirilen lateks formülasyonları geliştirilmiş olmakla beraber fiziksel özelliklerindeki zayıflık, yüksek yatırım maliyeti ve üretimi ile akrilik monomerlerin kullanılması gibi sorunlara sahiptir.

Tiyol-en reaksiyonları ile NR lateksin UV prevulkanizasyonu katalizörsüz biyouyumlu ameliyat eldiveni üretimi için yeni bir yaklaşım oluşturmaktadır. UV ışıkla indüklenmiş reaksiyon, tiollerin C=C çifte bağına radikalın katılmasıyla başlar. İki'den fazla tiyol grubu içeren tiyol türevleri dien kauçuğunun etkin olarak çapraz bağlanmasına yol açar[9].

2.16 Konu İle İlgili Literatür Özeti

2011 yılında Wolfgang Kern'in yapmış olduğu bir çalışma; Tiyol-en reaksiyonu ile NR lateks UV destekli çapraz bağlanma başlatma mekanizması, foto-başlatıcının uyarılması ve parçalanmasını içermektedir. Fotobaşlatıcı olarak; Genocure DMHA, IRG 2959, IRG

907, IRG 369; çapraz bağlayıcı ajan olarak ise trimetilloolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TriTiol) ve pentaeritritol tetra(3merkaptopropiyonat) (TetraTiol) kullanılmıştır. Vulkanizasyon öncesi işlemde, UV ışması altında homolitik bağ bölünmesine maruz kalan serbest radikallerin elde edilmesi için, Tip I fotoparçalanan foto-başlatıcılar kullanılmıştır. Özellikle ünimoleküler fotobaşlatıcı seçiminin; yüksek reaktivlik, termal stabilite dahil olmak üzere Tip II fotobaşlatıcı ile çalışırken herhangi bir ek başlatıcıya ihtiyaç duyulmaması gibi önemli avantajları vardır. Fotobaşlatıcı sistemin etkinliği ile ilgili olarak, sadece bileşiğin reaktivitesi değil aynı zamanda fotobaşlatıcı absorpsiyon spektrumunun ışık kaynağına uyumu, reaksiyon karışımının iletim özellikleri ve fotofiziksel veriler (kuvantum verimi gibi) de dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte, su bazlı sistemde hidrofilik kauçuk parçacıklarının çapraz bağlaması söz konusu olduğunda, kürleştirme etkinliği polimer fazı işleme kimyasallarının difüzyon ve dağılımına bağlı olabilir [40].

Hızlandırıcı içermeyen çapraz bağlama işlemleri alanında araştırmalar özellikle sağlık sektöründe lateksin artan Tip IV alerjilerin çıkması ile yapılmıştır. Yüksek reaktivite ve absorpsiyon özelliği sebebi ile Amino alkilfenonlar sınıfından Irgacure 369, yüksek gerilim özellikleri verir ancak latekste renklenmeye neden olur. Foto-başlatıcı olarak Genocure DMHA kullanılarak, meydana gelen sararma önlenirken sterilizasyon stabilitesi ile iyi gerilme özellikleri gösterir. Buna ek olarak, trifonksiyonel merkaptopropionat esterleri, tetrafonksiyonel türevleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek çapraz yoğunluğu verimine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu çalışma bileşenlerin fotobaşlatıcı verimliliği ve reaktivitesinin yanı sıra, kimyasalların polaritesinin de önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Proses kimyasallarının kauçuk parçacıklarında etkili difüzyonunu sağlamak için, bileşenlerde düşük hidrofiliklik gereklidir. UV sertleşme öncesi eldivenin çekme özelliklerinin ilgili çapraz bağlanma yoğunlukları ile karşılaştırıldığında, ağ gerilme mukavemeti azalmasına neden olduğu görülmüştür. Ayrıca foto vulkanizasyon öncesinde oksijenden önemli ölçüde etkilenmediği gözlenmiştir [41].

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-Merkapto Tiyokzanton literatürde belirtildiği gibi sentezlendi ve fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. Tiyokzanton (98 %, Fluka), 1,2-benzenditiyol (97 %, Alfa Aesar), trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TTMP, ≥ 95 %, Aldrich), tiyofenol (99 %, Aldrich), distile su ve NR Latex (cis-1,4-polyisoprene) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Formülasyonların homojen karışması için Multistirrer manyetik karıştırıcı cihazı kullanıldı ve ince film halinde Primarc UV Technology Curing cihazı kullanılarak kürleştirildi.

İnfrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.

Gerilme-uzama testi sonuçları Devotrans gerilme-uzama tayin cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3 Filmlerin Hazırlanması

Farklı fotobaşlatıcılar ve tiyol bileşikleri farklı konsantrasyonlarda kullanıldı. Bunlar sırasıyla TX-SH ve TX fotobaşlatıcı, 1,2-benzenditiyol, trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) ve tiyofenol çapraz bağlayıcı olarak seçildi (Çizelge 2.7). Fotobaşlatıcılar ve tiyol bileşiklerinin distile suda çözünmesi sağlandıktan sonra NR

latekse ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra belirli boyut ve kalınlıkta cam yüzeye kaplandı ve UV kürleştirme cihazı ile kürleştirildi.

Çizelge 2.7 NR Lateksin Fotovulkanizasyon İşleminde Kullanılan Formülasyon Listesi

Formülasyon	Başlatıcı (% Ağırlıkça)		Tiyol Türevleri (% Ağırlıkça)		
	TX-SH	TX	Ph-(SH) ₂	TTMP	Ph-SH
F1	0,5	0	0	0	0
F2	1	0	0	0	0
F3	2	0	0	0	0
F4	0	0,5	0,5	0	0
F5	0	0,5	0	0,5	0
F6	0,5	0	0	0,5	0
F7	0	0,5	0	0	0,5

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada tek bileşenli II. Tip bir fotobaşlatıcı olan 2- Merkaptotiyokzantonun NR lateksin kürleştirilmesindeki etkisi incelenerek ikili fotobaşlatma sistemleriyle kıyaslanması gerçekleştirilmiştir.

4.1 Fotobaşlatıcı ve Tiyo Etkisi

4.1.1 Zamana Bağlı FT-IR Spektroskopisi

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı olarak sınıflandırılan 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), ışık absorplayıcı tiyokzanton grubu ile hidrojen verici davranışına sahip tiyo grubundan oluşmaktadır. Literatürde de rapor edildiği gibi II. Tip fotobaşlatıcıların aminler gibi bir yardımcı başlatıcı varlığında kullanımı filmlerde yumuşamaya neden olacağından tercih edilmez ve bu nedenle NR latekslerin kürleştirilmesinde I. Tip fotobaşlatıcılar tercih edilmektedir. Ayrıca I. Tip fotobaşlatıcılar α -parçalanmaya uğradıklarından oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmezler. Hem ışık absorplayıcı hem de tiyo grubu içeren TX-SH fotobaşlatıcısının bu işlemde etkin olacağı düşünüldü.

TX-SH'ın fotobaşlatma mekanizmasına göre oluşan tiyo radikallerinin NR lateksin foto vulkanizasyonundaki etkisi zamana bağlı FT-IR spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelendi.

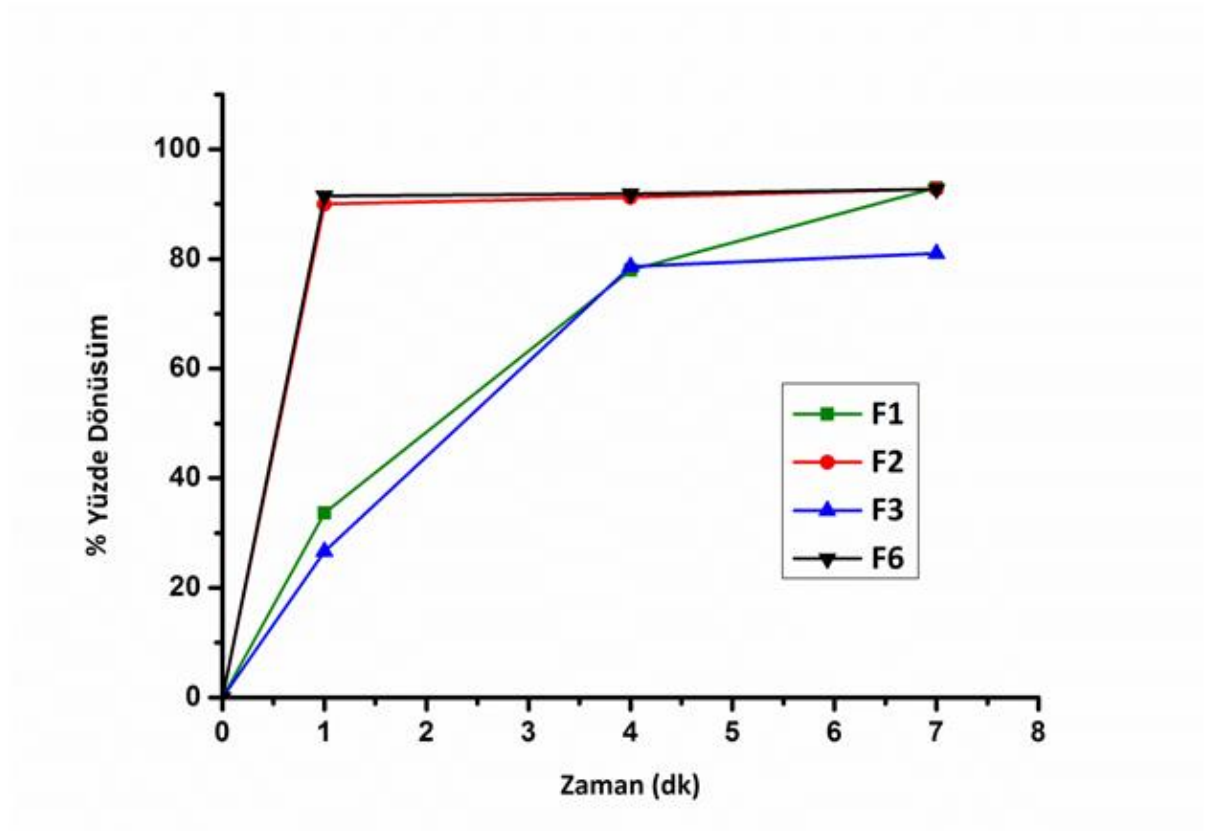
Bu yöntemde hazırlanan formülasyonlar KBr paletleri üzerine kaplanarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanı sonucunda çekilen IR spektrumlarında 1640 cm^{-1} (C=C) bandındaki değişimler izlenmiştir.

1640 cm⁻¹ bandındaki değişimlerden yararlanılarak monomerin polimere dönüşüm yüzdesi eşitlik 4.1’de verildiği gibi hesaplanmış ve yüzde dönüşümleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{A_{(1640)_t} - A_{(1640)_0}}{A_{(1640)_0}} * 100 \quad (4.1) [38]$$

$A_{(1640)_0}$ = Lateks formülasyonlarının aydınlatmadan önce 1640 cm⁻¹’deki absorbands değeri

$A_{(1640)_t}$ = Lateks formülasyonlarının t aydınlatma zamanında 1640 cm⁻¹’deki absorbands değeri

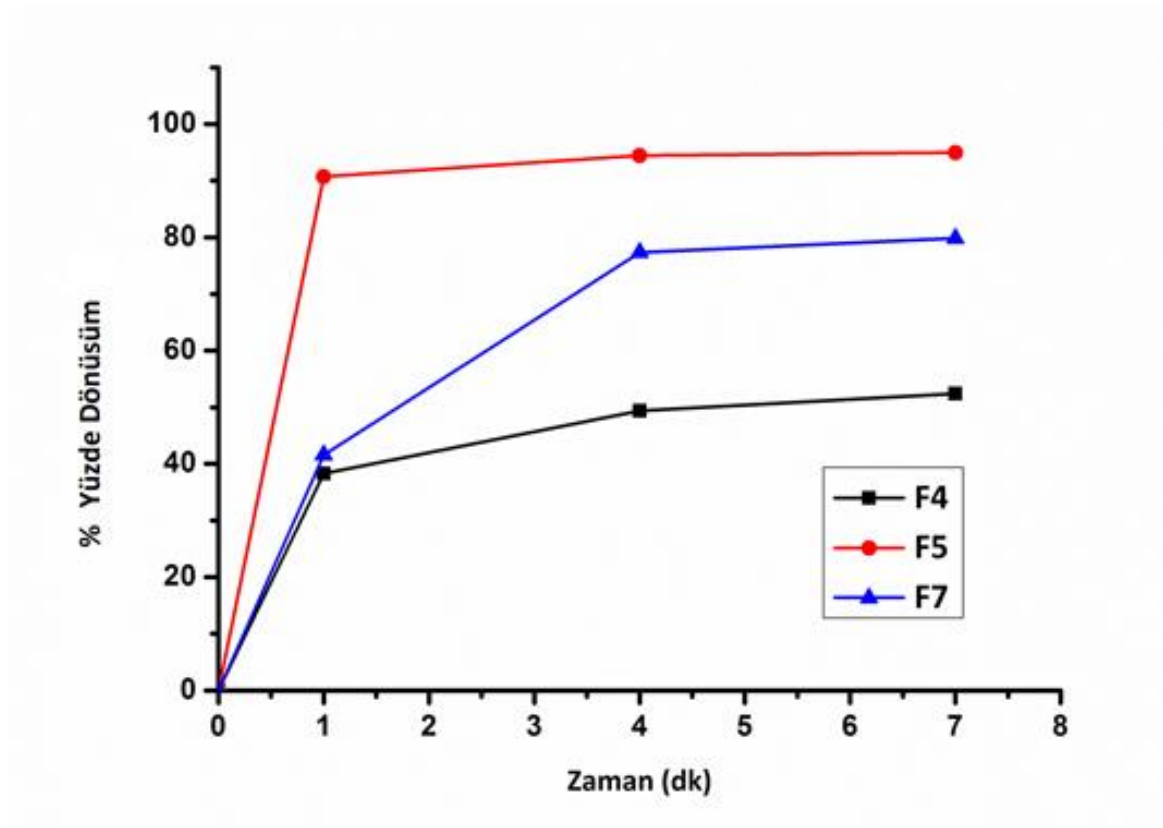


Şekil 4.1 TXSH ve TX-SH + tiyol bileşiklerini içeren NR Lateks formülasyonların RT-FTIR Spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan dönüşüm yüzdesi değerlerinin zamana karşı grafiği

R-FTIR sonuçlarına bakıldığında, kullanılan formülasyonlardan üçünün, F2, F5 ve F6, benzer fotobaşlatma özelliği sergilemiştir. Görüldüğü gibi TX-SH fotobaşlatıcısının yüksek konsantrasyonda oksijenin geciktirici etkisini azalttığı ve ilave edilen tiyol bileşiğine ihtiyaç duyulmadığı görülmektedir. Benzer olarak % 0,5 konsantrasyonunda

kullanılan TX-SH'ın benzer dönüşüm yüzde değerine ulaşması için 7 dakikalık bir zamana gereksinim duyduğu ve aydınlatma süresinin ilk 3 dakikasında oksijenden etkilenecek NR lateksin düşük dönüşüm yüzdesi verdiği görülmektedir.

TX'in fotobaşlatma mekanizması II. Tip fotobaşlatıcı sınıfına ait olup yardımcı başlatıcı olmaksızın fotopolimerizasyonda etkili olmadığı bilinmektedir. İlave edilen tiyol bileşiklerinin etkinliğini göstermek amacıyla mono, di ve tri tiyol bileşikleri ilave edilmiş ve TX'in fotobaşlatma etkinliği üzerindeki katkısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 TX+tiyol bileşiklerini içeren NR Lateks formülasyonların RT-FTIR spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan dönüşüm yüzdesi değerlerinin zamana karşı grafiği

Tritiyol'ün en etkin tiyol bileşiği davranışı sergileyerek NR lateksin maksimum yüzde dönüşüme ulaşmasını sağladığı Şekil 4.2'de görülmektedir. Deneysel veriler özetlendiğinde etkin başlatmayı sağlayan formülasyonlar

TX-SH (% 1), TX-SH (% 0,5) + TTMP (% 0,5), TX (%0,5) + TTMP (% 0,5) ve TX-SH (%0,5) formülasyonlarını içeren NR lateksin 7 dakikalık aydınlatma sonunda % 90'lık dönüşüm değerine ulaştığı görülmektedir.

4.1.2 Mekanik Özellikleri

Fotovulkanizasyon işlemi sonunda elde edilen filmlerin dambıl şekilli aparat ile kesilerek mekanik özellikleri devotrans cihazı ile saptanmıştır.



Şekil 4.3 Dambıl şekilli apart ile kesilmiş filmler

Filmlerin kalınlıkları ve devotrans cihazında tepki gösterdikleri kuvvete karşı uzama miktarları Çizelge 2.8'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.8 TXSH ve tiyol içeren NR lateks filmlerdeki yüzde uzama miktarı

Formülasyon	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Kalınlık (mm)	0,93	0,42	0,53	0,65	0,6	0,66	0,73
Kuvvet (MPa)	18,87	12,68	11,53	58,5	62,58	13	11,7
Uzama (%)	1063	1156	1236	1240	1170	1187	1200

Fotovulkanizasyon sonucu elde edilen filmlerin mekanik özellikleri tek eksenli gerilme-uzama testi ile değerlendirildi. Film kalınlığının bilinmesinin önemi nedeniyle, kalınlığı belirli, olan filmler standart boylarda dambıl şekilli aparat ile kesilerek hazırlandı (L=30

mm, W= 4,9 mm). Gerilme-uzama testi her bir örnek için 3 kez yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Young modülüs değerleri gerilme-uzama eğrilerinin doğrusal kısımlarında elde edilmiştir. Sonuçlar Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.3'deki formülleri kullanılarak elde edilmiştir.

$$\sigma = (F(\lambda) * \lambda) / A_0 \quad (4.2) [39]$$

$$\lambda = L/L_0 \quad (4.3) [39]$$

Burada;

A_0 = Gerilmeden önceki filmin enine kesiti

λ = Gerilim

L_0 = Filmin gerilmeden önceki boyu

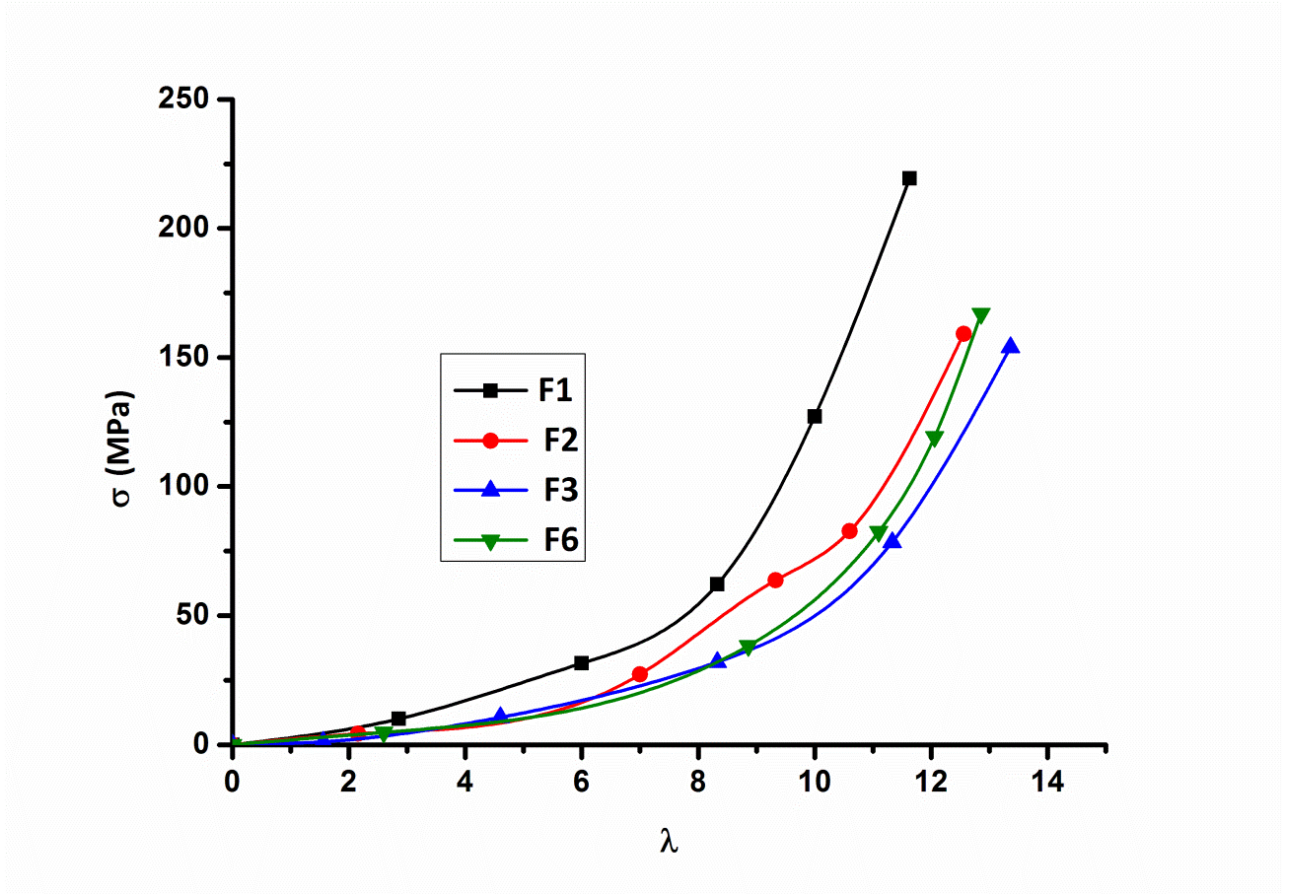
L = Filmin gerilmeden sonraki boyu.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 2.9'da ve Şekil 4.4 ile Şekil 4.5'de verilmektedir.

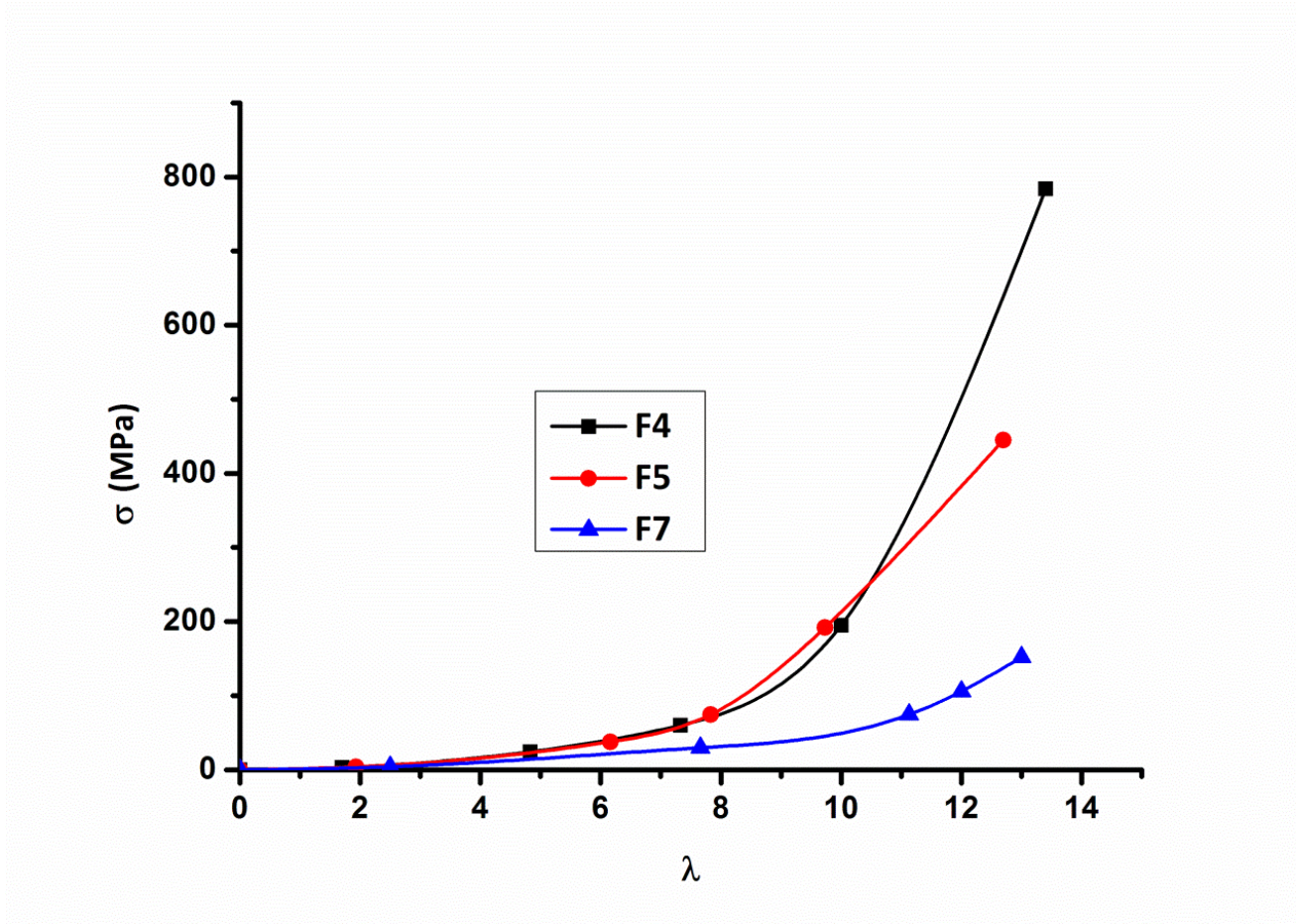
Çizelge 2.9 TXSH ve TX başlatıcıları içeren NR lateks filmlerdeki gerilme kuvvetine bağlı olarak maksimum uzama (σ_{max})

Formülasyon	F (MPa)	λ_{max}	σ_{max} (MPa)
F1	18,87	11,63	219,45
F2	12,68	12,56	159,2
F3	11,53	13,36	154
F4	58,5	13,4	783,9
F5	62,58	12,7	445
F6	13	12,86	167
F7	11,7	13	152,1

Çizelge 2.9'da görüldüğü gibi en yüksek uzama değerinin F1 formülasyonunda gerçekleştiği (% 1240) görülmüştür ve TX+ Ph(SH)₂ ikili sisteminin kullanıldığı formülasyon için de benzer uzama elde edilmiştir. TX-SH'ın % 1 oranında kullanıldığı formülasyon için bu değer 1156 olarak bulunmuştur. TX-SH'ın kullanıldığı formülasyonlarda en güçlü dayanım % 0,5 TX-SH içeren formülasyonda gözlenmiştir.



Şekil 4.4 TXSH ve TXSH+tiyol bileşiklerini içeren NR lateks formülasyonlarının gerilme-uzama eğrileri



Şekil 4.5 TX+tiyol bileşiklerini içeren NR lateks formülasyonların gerilme-uzama eğrileri
Fotovulkanizasyon işlemi sonrasındaki filmlerin uzaması Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Fotovulkanizasyon işlemi sonrası filmin uzaması

SONUÇ VE TARTIŞMA

Sonuç olarak; tek bileşenli bir fotobaşlatıcı ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan TX-SH'ın kullanıldığı formülasyonların polimerizasyon dönüşümleri ve % uzama değerleri iki bileşenli sistemle kıyaslandığında, TX-SH fotobaşlatıcısının kullanıldığı formülasyonlarla TX+TTMP ikili sisteminin % dönüşüm değerlerinde bir farklılık olmadığı ve TX-SH fotobaşlatıcısının % 1'lik konsantrasyonunun 1 dk'nın altında % 90'lık dönüşüm yüzdesine ulaştığı görülmektedir. Mekanik özellikleri açısından ele alındığında en yüksek uzama değerinin % 2 oranında TX-SH kullanılan formülasyonda gerçekleştiği bulunmuştur (% 1240). Benzer uzama değeri TX+ Ph(SH)₂ ikili sisteminin kullanıldığı formülasyon için elde edilmiştir. TX-SH'ın % 1 oranında kullanıldığı formülasyon için bu değer 1156 olarak bulunmuştur.

Fotovulkanizasyon işleminde kullanılan hızlandırıcı kaynaklı alerjik reaksiyonlar ve sağlık sorunları bu hızlandırıcıların kullanımındaki sınırlılığa, tek bileşenli TX-SH fotobaşlatıcısının kullanıldığı formülasyonların çözüm olacağı düşünülmektedir. Fotovulkanizasyon işlemi sonunda elde edilen çapraz bağlı lateksin % uzama değerlerinin uygunluğu kullanılan başlatıcının tek bileşenli olmasının düşük olasılıkla alerjik reaksiyonlara yol açacağı ve endüstriyel uygulamalardaki kolaylık açısından iyi bir alternatif olacağı açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, 7. Kısım, New York
- [2] Apohan, N. K., Amanoel, A., Arsu, N., Güngör, A., (2004). Progress in Organic Coatings
- [3] Davidson, R.S., (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- [4] Arsu, N., (2002). "Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as synergist in UV-curing applications", Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry 153 (1-3): 129-133 2002
- [5] Crivello, J. V., Liu, S. S., " Synthesis and Cationic Photopolymerization of Monomers Based on Nopol", Newyork Center for Polymer Synthesis, Departmant of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.
- [6] Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring", Munich: Hanser Publishers.
- [7] Aydın M., Arsu N. ve Yağcı Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromolecular Rapid Communications, 24:718-723.
- [8] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", Macromolecules, 36:2649-2653.
- [9] Schlögl, S., Temel, A., Schaller, R., Holzner, A., Kern, W., (2011). "Characteristics of the Photochemical Pre vulcanization in a Falling Film Photoreactor", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 124, 3478-3486
- [10] Wayne, R.P., (1970). Photochemistry, University Lectures, London.
- [11] Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- [12] Schnabel W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.

- [13] Drobny, J.G., (2003), "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- [14] Dietliker, K., (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Vol.III, "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization", Ed:P.T., Oldring, SITA.
- [15] Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- [16] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). Elements of Organic Photochemistry Plenum Press, NewYork and London.
- [17] Pappas, S.P., (1985). UV Curing: Science & Technology Volume II. Technology Marketing Corporation, Norwalk, CT, USA.
- [18] Barrow, G. M., (1962). Introduction to Molecular Spectroscopy, New York.
- [19] Turro, N.J., (1991). Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, N.Y.
- [20] Valeur, B., (2001), "Molecular Fluorescence, Principles and Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [21] Schwalm, R., (2007). UV Coating Basics, Recent Developments and Applications, Elsevier, Amsterdam
- [22] Odian, G., (1991). Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press, New York.
- [23] Odian, G., (2004). Principles of Polymerization, John Wiley & Sons Press, IV. Baskı, New York.
- [24] Yağcı, Y., Moszner, N., Arsu, N., Temel, G., Aydogan, B., Yılmaz, B., (2010). "Thioxanthone-Fluorenes as Visible Light Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromolecules.
- [25] Liska, R., (2004). "Photoinitiators with Functional Groups. VI. Chemically Bound Sensitizers", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42:2285-2301.
- [26] Keskin, S., Jockusch, S., Turro, N. J. ve Arsu, N., (2008). "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromolecules, 41:4632-4634.
- [27] Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. ve Hoyle, C.E., (2006). "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (Meth)acrylates Photopolymerization", Polymer, 45:6155-6162.
- [28] Lastik Hamuru Ham Maddeleri, (2008). Kimya Teknolojisi; Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- [29] Ham Lastik Vulkanizasyonu, (2010). Kimya Teknolojisi; Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.

- [30] L. R. G. Treloar , (1975), The Physics of Rubber Elasticity, 3d ed., Clarendon Press, Oxford.
- [31] R. H. Boyd, P. J. Phillips, (1993), The Science of Polymer Molecules, Cambridge University Press, Cambridge
- [32] A. Y. Coran, (1994) , ch 7 in Science and Technology of Rubber, 2nd ed.,eds. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, Academic Press, San Diego.
- [33] R. Hagen, L. Salmén, (1996) 1997, B. Stenberg, J. Polym. Sci, Polym. Phys., 34 .
- [34] MATTHEW J. KADE, DANIEL J. BURKE, CRAIG J. HAWKER , (2009), The Power of Thiol-ene Chemistry.
- [35] Cole, (2001) M. C. Dissertation, University of Southern Mississippi.
- [36] CHARLES E. HOYLE, TAI YEON LEE, TODD ROPER , (2004) , Thiol–Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future
- [37] Arsu, N., Davidson, R. S., (1994), “Photoinitiation of acrylate polymerization by 2- methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propan-1-one - some effects of the morpholino substituent”, Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry 84 (3): 291-297
- [38] Boue, F., Galembeck, F., Lee, L., Doi, T. R., Bragança, F. C., Rezende, C. A., (2010). “Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties”, Polymer.
- [39] Crivello, J. V.; Dietliker, K., (1998). “In Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints”, Bradley, G., Ed.; John Wiley and sons: London; Vol. III, Chapter 6.
- [40] Kern, W., Temel, A., Schaller R., Höchtel, M., (2005). “Determination of Residual Vulcanization Accelerators in Natural Rubber Latex Films Using FTIR Spectroscopy”, Rubber Chemistry and Technology.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melike Çakıroğlu
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.05.1989 / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : melikecakiroglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen	Çamlıca Kız Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-2014	Yıldız Teknik Üniversitesi	Öğrenci Asistanı
2014-2015	Ar-Ge Evi Stratejik Planlama Tic. Ltd. Şti.	Ar&Ge Proje Uzmanı
2015-Halen	Yakem Kimya Tic. Ltd. Şti.	Ar&Ge Uzmanı