

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UV İLE KÜRLENEBİLEN SU BAZLI POLİÜRETAN AKRİLAT BİNDERLERİN
SUNİ DERİYE ŞABLON BASKI YÖNTEMİYLE UYGULANMASI VE BASKI
YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gülçin BAYSAL

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

OCAK 2020

**UV İLE KÜRLENEBİLEN SU BAZLI POLİÜRETAN AKRİLAT BİNDERLERİN
SUNİ DERİYE ŞABLON BASKI YÖNTEMİYLE UYGULANMASI VE BASKI
YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Gülçin BAYSAL
(503152801)**

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Burçak KARAGÜZEL KAYAOĞLU

OCAK 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503152801 numaralı Doktora Öğrencisi Gülçin BAYSAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “UV İLE KÜRLENEBİLEN SU BAZLI POLİÜRETAN AKRİLAT BİNDERLERİN SUNİ DERİYE ŞABLON BASKI YÖNTEMİYLE UYGULANMASI VE BASKI YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Burçak KARAGÜZEL KAYAOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ömer Berk BERKALP**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Rıza ATAV
Namık Kemal Üniversitesi

Prof. Dr. Erhan ÖNER
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 12 Aralık 2019
Savunma Tarihi : 15 Ocak 2020





Aileme,



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasına başladığım günden beri yardımlarını, önerilerini ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, değerli danışman hocam Doç. Dr. Burçak Karagüzel KAYAOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarının yürütülmesinde, bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren sayın hocalarım Prof. Dr. Ömer Berk BERKALP'a, Prof. Dr. RIZA ATAV'a, Prof. Dr. Fatma Seniha GÜNER'e ve Öğr. Gör. Dr. Berdan KALAV'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na 215M995 no'lu proje kapsamında çalışmamıza verdikleri destekten ve ayrıca doktora bursiyeri olarak çalıştığım süre boyunca sağladığı finansal kaynaktan dolayı teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi en büyük destekçim olan kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2019

Gülçin Baysal
(Tekstil Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	3
1.2 Tezin Özgün Yönü	4
2. LİTERATÜR ÖZETİ	7
2.1 UV Kaplamalar	7
2.2 UV ile Kürlenebilen Formülasyonlar	10
2.2.1 UV ile kürlenebilen bağlayıcılar	10
2.2.2 Foto başlatıcılar	20
2.2.3 Pigmentler ve diğer katkı maddeleri	22
2.3 UV Kürleme İşlemi	25
2.4 Farklı Renkli Pigmentlerin UV Kürleme Davranışları.....	29
2.5 Şablon Baskı Metodu ve Uygulama Alanları.....	30
2.6 UV ile Kürlenebilen Su Bazlı PUA Bağlayıcıların Tekstil Yüzeylerindeki Uygulamaları	32
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	41
3.1 Malzemeler.....	41
3.2 Ekipmanlar	43
3.3 Metot	47
3.3.1 PUA bağlayıcıların sentezine yönelik ön çalışmalar ve deney planının oluşturulması	47
3.3.2 Solvent bazlı baskı patı formülasyonlarının hazırlanması	50
3.3.3 Su bazlı baskı patı formülasyonlarının hazırlanması	50
3.3.4 Kürleme işlemi	53
3.3.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	55
3.3.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	56
3.3.7 Pendulum sertlik ölçümleri	56
3.3.8 Renk ve parlaklık ölçümleri	57
3.3.9 Mekanik dayanım ve haslık özelliklerinin ölçümü	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	59
4.2 UV ile Kürlenen Filmlerin DSC ile Karakterizasyonu	70
4.3 Pendulum Sertlik Sonuçları.....	72
4.4 CIEL*a*b* Renk Sonuçları	83
4.5 Parlaklık Sonuçları	106

4.6 Mekanik Dayanım ve Haslık Sonuçları.....	119
4.6.1 Sürtme ve ışıık haslığı sonuçları	119
4.6.2 Aşınma dayanımı sonuçları.....	129
5. SONUÇLAR	145
KAYNAKLAR.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	161



KISALTMALAR

BD	: 1,4-bütandiol
BDDM	: Bütandiol dimetakrilat
CHD	: Sikloheksan dimetanol
DBTDL	: Dibütilkalay dilaurat
DMF	: Dimetilformamid
DMPA	: 2,2-bis (hidroksimetil) propiyonik asit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EG	: Etilen glikol
FTIR	: Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi
HD	: 1,6-heksandiol
HDDA	: Hekzandiol diakrilat
HEA	: 2-hidroksi etil akrilat
HEMA	: 2-hidroksi etil metakrilat
HMDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HQEE	: Hidrokinon bis (2-hidroksietil) eter
IPDI	: 2-izoforon diizosiyanat
ITX	: İzotiyoksanton
MA	: Molekül ağırlığı
MDI	: Metilen bisfenil izosiyanat
PCDL	: Polikarbonat diol
PEG	: Polietilen glikol
PG	: Propilen glikol
PHK	: Pigment hacim konsantrasyonu
PLA	: Poli(laktik asit)
PPG	: Polipropilen glikol
PVC	: Polivinil klorür
PU	: Poliüretan
PUA	: Poliüretan akrilat
SDBS	: Sodyum dodesil benzen sülfonat
TDI	: Tolüen diizosiyanat
TEA	: Trietilamin
TPGDA	: Tripropilen glikol diakrilat
TPTE	: Trimetilol propan triakrilik ester
TTC	: 2,3,5-Trifeniltetrazolyum klorür
UOB	: Uçucu organik bileşik
UV	: Ultraviyole



SEMBOLLER

CO₂	: Karbondioksit
Hg	: Cıva
Ga	: Galyum
TiO₂	: Titanyum dioksit
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
ΔH_m	: Erime entalpisi
X_c	: Kristallinite
T_m	: Erime noktası
T	: Geçirgenlik



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : UV ile kürlenebilen ve konvansiyonel termal yöntemle kürlenen kaplamaların özellikleri.	8
Çizelge 2.2 : UV kürlleme sistemleri için temel reçine tipleri.	13
Çizelge 2.3 : Standart reçineler ve genel özellikleri.	14
Çizelge 2.4 : Standart foto başlatıcılar ve kullanım alanları.	21
Çizelge 2.5 : Renkli pigmentler ve özellikleri.	23
Çizelge 2.6 : Literatürde UV kürlleme teknolojisinin kullanıldığı çalışmalarda renklendirme yöntemleri, bağlayıcı ve foto başlatıcı tipleri ve kullanılan yüzeyler.	34
Çizelge 3.1 : UV ile kürlenebilen su bazlı PUA sentezi için kullanılan malzemeler.	41
Çizelge 3.2 : Su bazlı UV ile kürlenebilen baskı formülasyonunda kullanılan malzemeler.	42
Çizelge 3.3 : Ön çalışmalarda su bazlı PUA sentezinde kullanılan formülasyonlar.	49
Çizelge 3.4 : Su bazlı PUA sentezinde kullanılan formülasyonlar.	50
Çizelge 3.5 : Solvent bazlı baskı formülasyonları.	50
Çizelge 3.6 : Su bazlı baskı formülasyonları.	52
Çizelge 3.7 : C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli su bazlı baskı formülasyonları.	53
Çizelge 3.8 : Su ve solvent bazlı formülasyonlar için endüstride istenen pH, viskozite ve baskı performans değerleri.	53
Çizelge 3.9 : Farklı lamba kombinasyonlarının toplam enerji miktarları.	55
Çizelge 3.10 : Farklı bant hızı ve enerji seviyelerinde uygulanan toplam enerji miktarları.	55
Çizelge 4.1: Kürlenmiş filmlerin DSC analiz sonuçları (T_g : Camı geçiş sıcaklığı, T_m : Erime noktası, X_c : Kristallinite ve AH_m : Erime ısısı).	71
Çizelge 4.2: Pigmentli (C, M, Y ve CMY (Karışım)) ve pigmentsiz filmlerin sertlik ölçüm sonuçları.	78
Çizelge 4.3: 150 °C’de 90 s süre ile kürlenen deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	84
Çizelge 4.4: 150 °C’de 120 s süre ile kürlenen deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	84
Çizelge 4.5: 150 °C’de 120 s ve 150 °C’de 90 s süre ile kürlenen deri numunelerinin renk farklılığı (ΔE) ve renk dönmesi (ΔH^*) değerleri	84
Çizelge 4.6: A1, A2 ve A3 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda su bazlı baskı uygulanmış ve suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	85
Çizelge 4.7: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	89

Çizelge 4.8: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	90
Çizelge 4.9: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	94
Çizelge 4.10: A2, B1 ve B2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	95
Çizelge 4.11: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri, (Ss: Standart sapma).	98
Çizelge 4.12: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin C* ve h° renk değerleri.	99
Çizelge 4.13: PPG 1-3 bağlayıcıları kullanılarak %3 pigment konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonlarla su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	102
Çizelge 4.14: PPG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	103
Çizelge 4.15: PEG 1-3 bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	104
Çizelge 4.16: PEG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.	105
Çizelge 4.17: 150 °C’de 90 ve 120 s süre ile kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık ölçüm sonuçları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	106
Çizelge 4.18: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık test sonuçları.	117
Çizelge 4.19: PPG 1-3 ve PPG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin parlaklık değerleri.	117
Çizelge 4.20: PPG 1-3 ve PPG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin parlaklık değerleri.	117
Çizelge 4.21: 150 °C’de 90 s ve 120 s süre ile kürlenmiş deri numunelerinin yaş ve kuru sürtme haslık sonuçları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	120
Çizelge 4.22: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin sürtme haslığı test sonuçları.	125
Çizelge 4.23: PPG 1-3; PPG A-C; PEG 1-3 ve PEG A-C formülasyonları ile UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin kuru haslık sonuçları.	127
Çizelge 4.24: PPG 1-3; PPG A-C; PEG 1-3 ve PEG A-C formülasyonları ile UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin yaş sürtme haslık sonuçları.	127
Çizelge 4.25: 90 s süre kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası ağırlık kayıpları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	130
Çizelge 4.26: 150 °C’de 105, 120, 135 ve 150 sn süre ile kürlenmiş numunelerin aşınma test sonucu elde edilen ağırlık kayıpları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	131
Çizelge 4.27: 150 °C’de 120 s süre kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonunda elde edilen ağırlık kayıpları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	132
Çizelge 4.28: A1, A2 ve A3 Formülasyonları ile baskı yapıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) sonuçları, (P: pigment).	133

Çizelge 4.29: A1, A2 ve A3 Formülasyonları ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) baskı yapıp kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) sonuçları, (P: pigment).	137
Çizelge 4.30: Farklı foto başlatıcı oranı (1:1, 1:2 ve 2:1) içeren %34, %46 ve %57 katı içerikli A1, A2 ve A3 baskı patlarıyla basılan ve kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) değeri.	138
Çizelge 4.31: C, M, Y ve CMY (Karışım) farklı renkli pigmentler ile %3 pigment konsantrasyonunda baskı yapıp kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) değeri.	141
Çizelge 4.32: PEG 1-3 ve PEG A-C bağlayıcıları ile UV baskı uygulanıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) test sonuçları.	143
Çizelge 4.33: Ticari bağlayıcı ve sentezlenen bağlayıcı ile basılıp kürlenene suni deri numunelerinin baskı performanslarının karşılaştırılması, (TB: ticari bağlayıcı, SB: sentezlenen bağlayıcı).	147





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : UV kürleme teknolojisinin uygulama alanları.	8
Şekil 2.2 : UV kaplamaların teknolojik açıdan 2013-2020 pazar payı beklentisi.	9
Şekil 2.3 : UV kaplamaların teknolojik açıdan 2013-2020 pazar payı beklentisi.	9
Şekil 2.4 : Dünya’da UV kaplama uygulamalarının pazar payları, (NAFTA: Kuzey Amerika Serbest Ticaret Antlaşması, EMEA: Avrupa, Orta Doğu ve Afrika).	10
Şekil 2.5 : Bağlayıcı, pigment ve kumaş arasındaki etkileşimler.	12
Şekil 2.6 : Segmentli PU yapısı.	16
Şekil 2.7 : Doğrusal PU yapısı.	16
Şekil 2.8 : a) C.I. Pigment Red 254 kimyasal formülü, b) C.I. Pigment Blue 15:1 kimyasal formülü.	25
Şekil 2.9 : a) C.I. Pigment Red 122 kimyasal formülü, b) C.I. Pigment Yellow 110 kimyasal formülü.	25
Şekil 2.10 : Elektromanyetik spektrum.	26
Şekil 2.11 : UV ışık ile başlatılan serbest radikal fotopolimerizasyon.	28
Şekil 2.12 : Düz şablon baskı şematik gösterimi.	31
Şekil 2.13 : Baskılı kumaşların UV ışık altında kürlenmesi.	36
Şekil 3.1 : Sentez çalışmasında kullanılan a) vakumlu fırın, b) evaporatör cihazı.	43
Şekil 3.2 : a) Mekanik karıştırıcı, b) viskozimetre, c) pH metre.	44
Şekil 3.3 : a) Film aplikatörü, b) etüv.	44
Şekil 3.4 : a) Baskı makinesi, b) UV kürleme cihazı ve c) radyometre.	45
Şekil 3.5 : (a) Parlaklık ölçüm cihazı, (b) FTIR spektroskopisi, (c) spektrofotometre ve (d) pendulum sertlik cihazı.	46
Şekil 3.6 : a) Sürtme haslığı test cihazı, b) ışık haslığı test cihazı, c) aşınma test cihazı.	46
Şekil 3.7 : Su bazlı PUA’nın sentez reaksiyon şeması.	48
Şekil 3.8 : Suni deri numunelerine şablon baskı yöntemiyle pigment baskının uygulanması ve UV kürleme hattı şematik gösterimi.	54
Şekil 4.1: A3 formülasyonu ile hazırlanan farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenmiş pigmentli filmlerin FTIR analizi.	60
Şekil 4.2: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenmiş A1, A2 ve A3 pigmentli filmlerin FTIR analizi.	60
Şekil 4.3: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenmiş B1, C1 ve D1 pigmentli filmlerin FTIR analizi.	61
Şekil 4.4: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenmiş B2, C2 ve D2 pigmentli filmlerin FTIR analizi.	62
Şekil 4.5: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenmiş A3 pigmentli filmlerin FTIR analizi.	63

Şekil 4.6: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenene %3 pigment konsantrasyonlu A1, A2 ve A3 pigmentli filmlerin FTIR analizi.	63
Şekil 4.7: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde farklı bant hızlarında kürlenene pigmentsiz X formülasyonu ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.	64
Şekil 4.8: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde 8 m/dk bant hızında kürlenene C, M, Y, CMY (Karışım) formülasyonları ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.	65
Şekil 4.9: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde 10 m/dk bant hızında kürlenene C, M, Y, CMY (Karışım) formülasyonları ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.	66
Şekil 4.10: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde 12 m/dk bant hızında kürlenene C, M, Y, CMY (Karışım) formülasyonları ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.	67
Şekil 4.11: Sentezlenmiş su bazlı PUA'nın FTIR analizi.	67
Şekil 4.12: PPG-1 formülasyonu ile hazırlanan farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenene pigmentsiz filmlerin FTIR analizi.	69
Şekil 4.13: PPG-1 formülasyonu ile hazırlanan farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenene pigmentli filmlerin FTIR analizi.	69
Şekil 4.14: A1, A2 ve A3 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	73
Şekil 4.15: B1, C1 ve D1 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	73
Şekil 4.16: B2, C2 ve D2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	74
Şekil 4.17: A1, B1 ve B2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	75
Şekil 4.18: A2, C1 ve C2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	76
Şekil 4.19: A3, D1 ve D2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	76
Şekil 4.20: A3 formülasyonları ile hazırlanan pigmentli filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.	77
Şekil 4.21: PPG 1-3 formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.	80
Şekil 4.22: PPG A-C formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.	81
Şekil 4.23: PEG 1-3 formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.	81
Şekil 4.24: PEG 1-3 formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.	82
Şekil 4.25: PEG 1, PEG-A, PPG-A ve PPG-1 formülasyonlarının pigmentli film sertlik değerleri.	82
Şekil 4.26: A1, A2 ve A3 formülasyonları ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılıp kürlenene suni deri numunelerinin K/S değerlerinin dağılımı.	87
Şekil 4.27: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında basılan ve kürlenene suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerlerinin dağılımı.	87
Şekil 4.28: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7P) su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin kürlenmiş görüntüleri, (P: pigment).	88

Şekil 4.29: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenen suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerlerinin dağılımı.	91
Şekil 4.30: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenen suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerlerinin dağılımı.	91
Şekil 4.31: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin kürlenmiş görüntüleri, (P: pigment).	92
Şekil 4.32: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin kürlenmiş görüntüleri, (P: pigment).	93
Şekil 4.33: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin görüntüleri.	97
Şekil 4.34: PPG (1-3; A-C) ve PEG (1-3; A-C) formülasyonları ile basılıp GaGaHg lamba kombinasyonu ile kürlenen suni deri numunelerinin görüntüleri.	100
Şekil 4.35: PEG 1-3 formülasyonları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin K/S renk verimi dağılımları.	101
Şekil 4.36: PEG A-C formülasyonları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin K/S renk verimi dağılımları.	101
Şekil 4.37: Farklı kürleme süresinin (90 s ve 120 s) ve pigment konsantrasyonunun film parlaklığı üzerine etkisi, (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	107
Şekil 4.38: A1, A2 ve A3 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	108
Şekil 4.39: B1, C1 ve D1 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	110
Şekil 4.40: B2, C2 ve D2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	110
Şekil 4.41: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunun su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları dağılımı.	112
Şekil 4.42: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunun su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	112
Şekil 4.43: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunun su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	113
Şekil 4.44: A1, B1 ve B2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	114
Şekil 4.45: A2, C1 ve C2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	115
Şekil 4.46: A3, D1 ve D2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.	115
Şekil 4.47: PPG-3, PPG-C, PEG-3 ve PEG-C formülasyonları ile baskı yapıp kürlenen suni deri numunelerinin parlaklık değerlerinin dağılımı.	118
Şekil 4.48: A1, A2 ve A3 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	121
Şekil 4.49: A1 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	121

Şekil 4.50: A2 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	122
Şekil 4.51: A3 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	122
Şekil 4.52: A1, B1 ve B2 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	123
Şekil 4.53: A2, C1 ve C2 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	124
Şekil 4.54: A3, D1 ve D2 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).	124
Şekil 4.55: 150 °C’de 90 s süre ile kürlen suni deri numuneleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	130
Şekil 4.56: 150 °C’de 90 s süre ile kürlen suni deri numunelerinin 20,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	131
Şekil 4.57: 150 °C’de 105, 120, 135 ve 150 s süre ile kürlen suni deri numunelerinin 50,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	132
Şekil 4.58: 150 °C’de 120 s süre ile kürlen suni deri numuneleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	132
Şekil 4.59: 150 °C’de 120 s süre ile kürlen suni deri numunelerinin 50,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	132
Şekil 4.60: 150 °C’de 120 s süre ile kürlen suni deri numunelerinin 70,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).	133
Şekil 4.61: A1 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.	134
Şekil 4.62: A1, A2 ve A3 formülasyonları ile baskı yapıp kürlenmiş numunelerin 20.000 devirdeki ağırlık kayıpları dağılımı.	135
Şekil 4.63: A2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.	135
Şekil 4.64: A3 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.	136
Şekil 4.65: D2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.	139
Şekil 4.66: A3, D1 ve D2 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve kürlenmiş numunelerin 20.000 devirdeki ağırlık kayıpları dağılımı.	140

UV İLE KÜRLENE BİLEN SU BAZLI POLİÜRETAN AKRİLAT BİNDERLERİN SUNİ DERİYE ŞABLON BASKI YÖNTEMİYLE UYGULANMASI VE BASKI YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Pigment baskı yöntemi, hemen hemen tüm elyaf veya karışımlarına uygulanabilir olmasından dolayı tekstil endüstrisinde desenlendirmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Baskının kürlenmesi esnasında binder polimerleşerek pigmentler ile film tabakası oluşturmaktadır, bu işlem için geleneksel olarak yüksek miktarda enerji tüketimi olan ısı (termal) kürlenme tekniği uygulanmaktadır. Ayrıca baskı patında kullanılan solvent (çözücü) bazlı formülasyonlar yüksek seviyede uçucu organik bileşik (UOB) içerdiği için insan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır.

Diğer taraftan, termal yolla kürlenmiş kaplamalara kıyasla, ultraviyole (UV) ile kürlenebilen kaplamalar, formülasyonlarının çok düşük seviyede UOB içermesi ve neredeyse hiç hava kirliliğine yol açan zararlı madde içermemesi nedeniyle çevre dostu olarak kabul edilmektedirler. UV kürlenme, yer tasarrufu, düşük enerji tüketimi, hızlı ve güvenilir kürlenme ve oda sıcaklığında fikse gibi avantajları nedeniyle kâğıt, ahşap, metal, tekstil dijital baskı ve plastik endüstrileri gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. UV ile kürlenebilen su bazlı poliüretan akrilat (PUA) binderler yüksek aşınma direnci, esneklik, parlaklık, çizilmeye ve kimyasallara karşı direnç gibi avantajlara sahiptirler. Tekstil ve deri ürünlerinin pigment baskısında hâlihazırda solvent bazlı formülasyonlar ve termal kürlenme tekniği kullanılmaktadır.

Mevcut çalışmada UV ile kürlenebilen su bazlı PUA binder içeren pigmentli formülasyonlar geliştirilerek ilk defa şablon baskı metodu ile suni deriye uygulanmıştır. Bu kapsamda hem ticari hem de sentezi yapılan PUA tabanlı bağlayıcılar kullanılarak baskı formülasyonlarının geliştirilmesi ve uygun UV kürlenme şartlarının belirlenmesi ile çevre dostu yeni bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, tez çalışmasının ilk aşamasında ticari binder kullanılarak su bazlı baskı patı formülasyonları üç farklı katı içerikte (%34, %46 ve %57) ve iki tip foto başlatıcının, (Omnirad 819® DW (fenil-bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfin oksit) ve Omnirad® 500 (1-hidroksisikloheksil fenil keton ve benzofenonun karışımı)) sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlarında kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Ayrıca, formülasyonlar farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) hazırlanarak suni deriye baskı yapılmış ve bağlayıcı, pigment konsantrasyonu ve foto başlatıcı oranının baskı performansları üzerine etkisi incelenmiştir.

Baskı uygulanmış suni deri numuneleri farklı UV lamba kombinasyonlarında (galyum (Ga), cıva (Hg), GaHg, GaGaHg) ve güç seviyelerinde (60, 90 ve 120 W cm⁻¹) kürlenmiştir. Kürlenmiş baskı filmlerinin sertlik özellikleri ölçülmüş ve filmlerin yapılarındaki kimyasal değişimler fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Baskı verimliliği açısından en iyi performans sağlayan UV ile

kürlenebilen formülasyon; %46 katı içerik, 1:1 foto başlatıcı oranı ve %3 pigment konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Gerek enerji sarfiyatı gerekse baskı performans değerleri açısından kürlleme için; GaHg lamba kombinasyonu ve 120 W cm^{-1} güç seviyesinin kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Suni deri numuneleri üzerine su bazlı UV ile kürlenebilen ve endüstride uygulanan reçete baz alınarak, solvent bazlı formülasyonlarla baskı işlemleri yapılmış ve sonrasında baskı parlaklık ve renk değerleri, sürtme ve ışık haslığı ve aşınma dayanımı incelenerek, her iki yöntemin baskı sonuçları kıyaslanmıştır. Suni deri numunelerinde, solvent bazlı termal yöntemle kürlenebilen formülasyona kıyasla, geliştirilen UV ile kürlenebilen formülasyon ile daha yüksek sürtme haslığı (kuru sürtme: 4/5 ve yaş sürtme: 3/4) ve aşınma dayanımı (80,000 devir) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçların endüstriyel açıdan istenen minimum baskı performans değerlerini (kuru sürtme: 4 ve yaş sürtme: 3; aşınma dayanımı >50,000 devir) karşıladığı ve geliştirilen yöntemin endüstriyel açıdan uygulanabilir olduğu ortaya konmuştur.

Çalışmanın devamında farklı renkli pigmentler ile baskı patları hazırlanmış, suni deriye uygulanarak farklı kürlleme şartlarında (bant hızları: 8, 10 ve 12 m/dk ve güç seviyeleri: 60, 90 ve 120 W cm^{-1}) kürlenerek UV baskı performansları incelenmiştir. Magenta pigment içeren formülasyon ile en yüksek sertlik değeri, yani yüksek kürlleme derecesi, elde edilmiştir. En düşük sertlik değerleri ise siyah renge benzer özellik gösterdiği için CMY (C, M ve Y pigmentlerinin eşit oranda karışımı) pigmenti ile hazırlanan formülasyonla elde edilmiştir. UV bölgede (200-400 nm) magenta pigmentinin UV ışık geçirgenliği en yüksek olduğu için, polimerizasyon için gerekli olan foto başlatıcının UV ışık absorpsiyonunu daha az etkilemektedir, dolayısı ile en iyi baskı performans değerleri (kuru sürtme: 4/5 ve yaş sürtme: 3/4; aşınma dayanımı: 90,000 devir) magenta pigment içeren formülasyon ile elde edilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında, su bazlı PUA bağlayıcılar, farklı tip ve molekül ağırlıklı polioller (polipropilen glikol, PPG₁₀₀₀ ve PPG₂₀₀₀ g mol⁻¹; polietilen glikol, PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀ g mol⁻¹) ve farklı miktarlarda 2,2-bis (hidroksimetil) propiyonik asit (DMPA) kullanılarak, 2-izoforon diizosiyonat (IPDI) temelli olarak, ticari bağlayıcı ile eş değer katı içerikte (%70) sentezlenmiştir. Sentezlenen bağlayıcılar baskı patlarında kullanılarak suni deride uygulanabilirlikleri incelenmiştir. Sentez reaksiyonları ve UV ile kürlenen filmlerde yapıda oluşan kimyasal değişiklikler, FTIR ile karakterize edilmiştir. UV ile kürlenen filmlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile karakterize edilmiştir.

Bağlayıcı sentezinde yüksek moleküler ağırlıklı PEG poliolü (MA: 2000 g mol⁻¹) ve daha düşük miktarda DMPA (%4,89) kullanımı ile diğer sentezlenen bağlayıcılara kıyasla daha üstün aşınma dayanımı (60,000 devir) ve sürtme haslık değerleri (yaş sürtme: 3/4 ve kuru sürtme: 3/4) elde edilmiştir. Sentezlenmiş bağlayıcı ile suni deri örneklerinde, ticari bağlayıcıya göre, daha yüksek renk verimi değerleri elde edilirken, sürtme haslığı, parlaklık ve aşınma direnci değerleri ticari bağlayıcıdan daha düşük seviyede elde edilmiştir. Sentezlenen bağlayıcının baskı performansının endüstride istenen minimum değerleri (kuru sürtme: 4 ve yaş sürtme: 3; ışık haslığı 5; aşınma dayanımı >50,000) karşıladığı, suni deri ve tekstil yüzeylerinde güvenli bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında, UV ile kürlenebilen su bazlı PUA binder içeren pigmentli baskı formülasyonlarının suni deri üzerinde şablon baskı metodu ile uygulanabilirliği ilk defa gösterilmiş ve bu sayede yenilikçi bir metot geliştirilmiştir.

UV kürleme sisteminin tekstil suni deri baskı sektöründe yaygınlaştırılabilmesi için gerekli olan bilgi birikimine katkı sağlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçların, gelişmekte olan tekstilde UV baskı alanında yapılacak yeni çalışmalara yön vermesi ve su bazlı bağlayıcılar ve UV kürleme teknolojisinin birlikte kullanılmasına dayanan yeni projelerin fikirlerinin oluşumuna katkı sağlayacağı öngörülmektedir.





SCREEN PRINTING OF UV CURABLE WATER-BORNE POLYURETHANE ACRYLATE BINDER ON SYNTHETIC LEATHER AND DEVELOPMENT OF THE PRINTING METHOD

SUMMARY

Pigment printing method has been predominantly used for patterning in the textile industry because of its applicability on almost any fibers or blends. During curing and formation of a polymeric film layer of the binder with pigments, thermal curing has been traditionally applied which consumes a high amount of energy. Moreover, solvents used in the printing paste, pose a threat to human health and environment since they contain volatile organic compounds (VOCs). On the other hand, ultraviolet (UV) curable inks, coatings and adhesives have been considered environmentally friendly compared to thermally cured coatings, as their formulations contain very low level of volatile organic compounds and almost no air pollutants.

UV-curable water-borne polyurethane acrylate (PUA) binders offer advantages such as high abrasion resistance, flexibility, gloss, scratch and chemical resistance. UV curing has been used in many industrial applications such as paper, wood, metal, textile digital printing and plastic industries due to its advantages such as space saving, low energy consumption, fast and reliable curing and fixation at room temperature. However, solvent-based formulations and thermal curing process have been currently used in pigment printing of textiles and leather products.

In the current study, pigmented formulations including UV-curable water-borne PUA binder were developed and for the first time applied onto synthetic leather using screen printing method. Within this context, both commercial and synthesized PUA based binder materials were employed. A new environmentally friendly printing method was developed and proposed in this study including the optimum UV curing conditions and binder formulations.

Within this context, in the first step of this thesis work, water-borne printing paste formulations were prepared with three different solid contents (34%, 46% and 57%) and two types of photoinitiators (Omnirad 819[®] DW (Phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide) and Omnirad[®] 500 (a blend of 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone and benzophenone)) at different ratios of 1:1, 1:2 and 2:1, respectively. Formulations were also prepared at different pigment concentrations of 3%, 5% and 7%. The effect of binder, pigment concentration and photoinitiator ratio on the printing performance were investigated.

Printed synthetic leather samples were cured under different UV lamp combinations (gallium (Ga), mercury (Hg), GaHg, GaGaHg) and power levels (60, 90 and 120 W cm⁻¹). The hardness properties of the UV cured printing films were measured and the chemical changes in the structure of the films were analyzed by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The UV-curable formulation, providing the best printing performance, was determined as; solid content of 46%, equal photoinitiator

ratio (1:1) and pigment concentration of 3%. It was concluded that GaHg lamp combination and 120 W cm^{-1} power level should be used with respect to energy consumption, high fastness and abrasion resistance. Pigment printing was applied onto the synthetic leather samples with both water-borne UV-curable formulations and solvent-based formulations.

Then, gloss and color values, crock and light fastness and abrasion resistance values of printed synthetic leather samples were examined and printing results of both methods were compared. On the synthetic leather samples, better crock fastness (dry crock: 4/5 and wet crock: 3/4) and abrasion resistance (80.000 cycle) values were obtained with the UV-curable formulation than solvent-based thermal curable formulation. The printing results obtained with the developed UV-curable formulation were within the range of industrially acceptable values, i.e., dry and wet crock fastness of 4 and 3, respectively, and abrasion resistance >50.000 cycles, showing that the proposed method was industrially applicable.

Subsequently, the effect of different color pigments on UV curing of printing formulations was investigated. Formulations prepared with different color pigments were printed on synthetic leather and cured under different curing conditions (belt speeds of 8, 10 and 12 m/min and power levels: 60, 90 and 120 W/cm^{-1}) and UV printing performances were examined.

The highest hardness value was obtained with the formulation including magenta pigment, as it had the highest transmission of UV light in the UV region (200-400 nm) and it had less negative effect on the UV light absorption of the photoinitiator producing free radicals necessary for polymerization. The lowest hardness values were obtained with the formulation prepared with CMY (blend of C, M and Y pigments) pigment as it has similar properties to black color. Therefore, the best printing performance values (dry crock: 4/5, wet crock: 3/4 and abrasion resistance: 90.000 cycles) were obtained with formulation including magenta pigment.

In the second stage of this study, water-borne PUA binders were synthesized at a solid content of 70% which was equivalent to the commercial binder, using two types of polyols (poly (propylene glycol), PPG₁₀₀₀ and PPG₂₀₀₀ g mol^{-1} ; poly (ethylene glycol), PEG₁₀₀₀ and PEG₂₀₀₀ g mol^{-1}) at different molecular weights and 2-isophorone diisocyanate (IPDI) and 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) at different amounts. Synthesized binders were used in printing pastes and their applicability and printing performances on synthetic leather were examined. Synthesis reactions of PUA and chemical changes in the UV cured polymeric films were characterized by FTIR. The thermal properties of UV cured films were characterized by differential scanning calorimetry (DSC).

According to the results obtained, with the use of higher molecular weight of PEG polyol (M_n : 2000 g mol^{-1}) and lower amount of DMPA (4.89 wt %) in binder synthesis, superior abrasion resistance (60.000 cycles) and fastness values (wet crock: 3/4 and dry crock: 4/5) were obtained compared to other synthesized binders. While higher color strength values were obtained in the printed synthetic leather samples prepared with synthesized binder, crock fastness, gloss and abrasion resistance values were lower than those of commercial binder.

The use of a higher molecular weight polyol and a lower amount of DMPA increased binder flexibility by increasing the soft segment in the binder structure, so that binder together with the pigment was efficiently bonded to the surface, therefore acceptable abrasion resistance and crock fastness values were obtained. It was found that the

printing performance of the synthesized binder have met the minimum requirements in the industry, i.e., dry and wet crock fastness of 4 and 3, respectively, light fastness of 5, abrasion resistance >50.000, confirming its applicability on synthetic leather and textile surfaces.

As a result, in this thesis study, for the first time, the screen printing of water-borne UV-curable pigmented PUA based printing formulations on synthetic leather was demonstrated. The outcomes of this study contributed to the current knowledge in the field of UV-curable pigmented printing on synthetic leather and may lead to new studies on UV printing on textiles using UV-curable water-borne binders.





1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde, klasik ve uygulaması kolay bir yöntem olan pigment baskı yaygın olarak kullanılmaktadır. Pigment baskıda, pigmentler bir bağlayıcı (binder) yardımıyla genellikle konvansiyonel termal kürleme tekniği ile, bağlayıcının çapraz bağlanarak polimerik bir film tabakası oluşturması suretiyle, kumaş üzerine bağlanmaktadır [1], [3-11]. Pigment baskı, kullanılan bağlayıcı türüne bağlı olarak, yüksek kürleme sıcaklığı ve düşük sürtme haslığı gibi dezavantajlara sahiptir. Dolayısıyla pigment baskılı ürünlerin kalitesini arttırmak için sertlik, esneklik ve yapışma kabiliyeti gibi bağlayıcı madde özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Pigment baskıda kullanılan termal kürleme yöntemi yüksek miktarda enerji tüketimi gerektiren maliyetli bir yöntemdir ve pigment baskı patında kullanılan solvent bazlı formülasyonlar yüksek oranda uçucu organik bileşik (UOB) ihtiva etmekte, insan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda kürleme işlemi bu sıcaklıklara dayanıklı olmayan yüzeylerin tahrip olmasına neden olmaktadır [12-14].

Son yıllarda çevre mevzuatları ile UOB salınımına kısıtlamaların getirilmesi nedeniyle, endüstride düşük miktarda solvent ihtiva eden veya solvent bazlı çözücü kullanmayan polimerlerden elde edilen kaplamalar üzerine araştırmalar yoğunlaşmaktadır [15]. Bu gereklilikleri yerine getirmek için daha düşük miktarda UOB içeren yüksek katı içerikli kaplamalar ve organik çözücü yerine su kullanılan, UOB içermeyen su bazlı kaplamalar geliştirilmiştir. Bu kaplamaların kürlenmesinde ise, yüksek miktarda enerji tüketimi gerektiren konvansiyonel termal kürlemeye alternatif bir yöntem olarak radyasyon kürleme teknolojilerinden olan UV kürleme öne çıkmaktadır. UV kürleme, yer tasarrufu, düşük enerji tüketimi ve çevre kirliliği, hızlı ve güvenilir işlem, sıcaklığa duyarlı hassas malzemeler için oda sıcaklığında fıkse gibi avantajlar sunarak, tekstil ürünlerini de içeren birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır [16-18].

Poliüretan (PU)'lar üstün mekanik ve fiziksel özellikleri ve film oluşturma davranışlarından dolayı baskı, kaplama ve yapıştırıcılarda yaygın olarak

kullanılmaktadır [19], [20]. Düşük ve orta katı içerikte sentezlenebilen hem çevre dostu hem de teknolojik avantajlara sahip olan su bazlı PU malzemelere olan ilgi gün geçtikte artmaktadır [20-32]. Termal olarak kürlenene ticari su bazlı PU'ların çoğu, termal kürlenene solvent bazlı PU'lara kıyasla sertlik ve aşınma dayanımı gibi düşük mekanik özelliklere ve çözücü direncine sahiptirler. Ancak, kendilerine has segmentli yapıları ve akrilat ile modifikasyonlarından dolayı UV ile kürlenebilen su bazlı poliüretan akrilat (PUA)'lar tekstil ve diğer yüzeylerde daha yüksek aşınma direncine ve yapışma özelliğine, esneklik, parlaklık, sertlik, çizilmeye ve kimyasallara karşı dirence sahiptir [21], [24], [33-41].

Bu çalışmada, UV ile kürlenebilen ticari su bazlı PUA içeren pigmentli baskı formülasyonlarının geliştirilmesi ve suni deriye şablon baskı metodu ile ilk defa uygulanması, ayrıca su bazlı PUA bağlayıcıların farklı tip ve moleköl ağırlıklı polioller (polipropilen glikol, PPG₁₀₀₀ ve PPG₂₀₀₀ g mol⁻¹; polietilen glikol, PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀ g mol⁻¹) ve farklı miktarlarda DMPA kullanılarak IPDI temelli olarak sentezlenmesi ve baskı performans sonuçlarının ticari bağlayıcılar ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanması amaçlanmıştır.

Tekstil ve suni deri baskı sektöründe geleneksel olarak termal yöntemle kürlenebilen solvent bazlı formülasyonlar kullanılmaktadır ve dolayısıyla termal kürlenme sistemleri sektöre adapte edilmiştir. Bu çalışma sonucu geliştirilen metot ile alternatif, çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlayan UV ile kürlenebilen su bazlı sistemlerin suni deri üzerinde uygulanabilirliğinin gösterilmesiyle, bu sistemlerin tekstil ve suni deri baskı sektöründe yaygınlaştırılabilmesi için gerekli olan bilgi birikimine katkı sağlanması hedeflenmektedir. Bu tez çalışması altı bölümden oluşmaktadır.

İlk bölümde giriş, tezin amacı ve özgün yönü yer almaktadır.

İkinci bölümde;

- UV kaplamalar, UV ile kürlenebilen formülasyonlar, UV kürlenme işlemi, farklı renkli pigmentlerin UV baskı performansı üzerine etkileri, şablon baskı metodu ve uygulama alanları ve UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcıların tekstil yüzeylerindeki uygulamalarını kapsayan literatür özeti,

Üçüncü bölümde;

- Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan gereç ve yöntemler yer almaktadır.

Dördüncü bölümde;

- Deneysel çalışmalar kapsamında; solvent bazlı termal kürlenebilen ve su bazlı UV ile kürlenebilen PUA ticari ve sentezlenmiş bağlayıcıların suni deriye pigment baskı ile uygulanması ve elde edilen sonuçların kıyaslanması yer almaktadır.

Beşinci bölümde, deneysel çalışmalar kapsamında bulunan sonuçların değerlendirilmesi ve öneriler yer almaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Suni deri, spor ayakkabıları, terlik, çanta, kemer, ajanda kabı, oto üst döşeme, koltuk döşemelikleri gibi pek çok kullanım alanına sahiptir ve gerçek deri ürünlerinin kullanıldığı hemen her alanda alternatif ve daha ucuz ürünler olarak tercih edilmektedir. Son yıllarda gerçek deri maliyetlerindeki meydana gelen artış, üreticilerin ürün tercihlerinde suni deri yönünde değişikliğe gitmesine neden olmuştur. Su geçirmezlik, dayanıklılık ve fiyat uygunluğu gibi avantajlar sunması sektörde suni deriye olan talebi hızla artırmıştır. Ülkemiz suni deri üretiminde dünya ikinciliğini yakalamış, makine parkı, donanım, yapılan modern yatırımlar, Ar-Ge ve tasarım çalışmaları, üretim ve pazarda uzmanlaşma ve sağlanan kalite standartları neticesinde rakip ülkelere yakın seviyeye gelinmiştir.

Hammadde ve üretim teknolojisinde sağlanan gelişmeler sonucunda, son yıllarda doğal deri yerine sıklıkla kullanılmaya başlanan suni derinin imalatında polivinil klorür (PVC) ve PU kullanılmaktadır. PU ürünler, PVC ürünlere oranla daha pahalı olmakla beraber, daha ekolojik olmaları, nefes alabilirlik, yumuşaklık, teknik değerler ve görünümünden dolayı doğal deriye çok yakın özellikler taşımaları nedeniyle tercih edilmektedir. PU kaplama suni deri ürünleri; ev ve ofis döşeme, mont, kaban ve ayakkabı alanlarında tercih edilmektedir. Suni deri çeşitlerinin kullanım alanlarının bu şekilde genişlemesiyle renklendirme ve desenlendirme gittikçe önem kazanmıştır. Bu kapsamda, özellikle ayakkabı ve döşemelik sektörlerine yönelik suni derilerin desenlendirilmesinde yüksek seviyede uçucu organik bileşik içeren ve konvansiyonel termal yöntemle kürlenebilen solvent bazlı bağlayıcılar içeren formülasyonlar rulo (şablon) baskı tekniğiyle uygulanmaktadır. Konvansiyonel solvent bazlı sistemlerde kullanılan çözücülerin maliyetlerindeki artış ve kürlemede

yüksek enerji tüketimi gerektirmesi ile CO₂ salınımını azaltma ihtiyacı, endüstride UV ile kürlenebilen su bazlı sistemlere olan ilgiyi arttırmaktadır.

Bu tez çalışmasında:

- Su bazlı UV ile kürlenebilen ticari PUA bağlayıcı ve foto başlatıcı içeren pigment baskı patı formülasyonlarının geliştirilerek, suni deri numuneleri üzerine şablon baskı yöntemiyle uygulanması,
- Farklı UV enerji kaynakları ile farklı güç seviyelerinde kürlenen baskı filmlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve suni deri üzerindeki baskı performanslarının incelenmesi,
- Formülasyondaki bağlayıcı ve pigment konsantrasyonunun, foto başlatıcı oranının ve farklı renkte pigmentlerin (C, M, Y ve CMY (Karışım)) suni deri baskı performansı üzerine etkisinin incelenmesi,
- Su bazlı UV ile kürlenen ve solvent bazlı konvansiyonel termal yolla kürlenen formülasyonların baskı performanslarının karşılaştırılması,
- Ticari PUA ile aynı katı içeriğe (%70) sahip su bazlı UV ile kürlenebilen PUA'ların iki farklı tip ve molekül ağırlıklı poliol (polipropilen glikol, PPG₁₀₀₀ ve PPG₂₀₀₀ g mol⁻¹; polietilen glikol, PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀ g mol⁻¹) ve farklı miktarlarda DMPA kullanılarak IPDI temelli olarak sentezlenmesi, karakterizasyonlarının yapılması, baskı patı formülasyonunda kullanılarak suni deride uygulanabilirliklerinin incelenmesi ve sonuçların ticari bağlayıcılar ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanması amaçlanmıştır. Baskı performansları açısından uygun renk verimi, parlaklık, aşınma dayanımı, sürtme ve ışık haslığı değerlerini veren formülasyon ve kütleme şartları belirlenmiştir.

Tez çalışması sonucunda elde edilen çıktılarla, UV ile kürlenebilen pigment baskının suni deri ve tekstil sektöründe uygulanması ve yaygınlaşması için endüstriyel uygulamalara ışık tutacak gerekli bilgi birikiminin oluşturulmasına katkı sağlanmıştır.

1.2 Tezin Özgün Yönü

Tez çalışması kapsamında;

- Suni deriye şablon baskı metodu kullanılarak UV ile kürlenebilen su bazlı PUA binder içeren pigmentli formülasyonlar ilk olarak uygulanmıştır. Bu sayede

UV kürleme Şartları ve baskı formülasyonlarının oluŐturulmasını da içeren yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Baskı formülasyonlarında baskı patı içerisinde        yerine su kullanılarak  evre dostu bir yaklaŐım benimsenmiŐtir.

- Tez çalışmasında su bazlı PUA baŐlayıcıları literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, farklı tip ve molekül aŐırlıklarındaki polioller (PPG₁₀₀₀ ve PPG₂₀₀₀; PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀) ve farklı miktarlarda DMPA kullanılarak IPDI temelli olarak aseton yöntemiyle sentezlenmiş, suni deri üzerindeki uygulanabilirlikleri incelenmiş ve UV baskı performansı ticari baŐlayıcı ile karşılaştırılmıştır.





2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 UV Kaplamalar

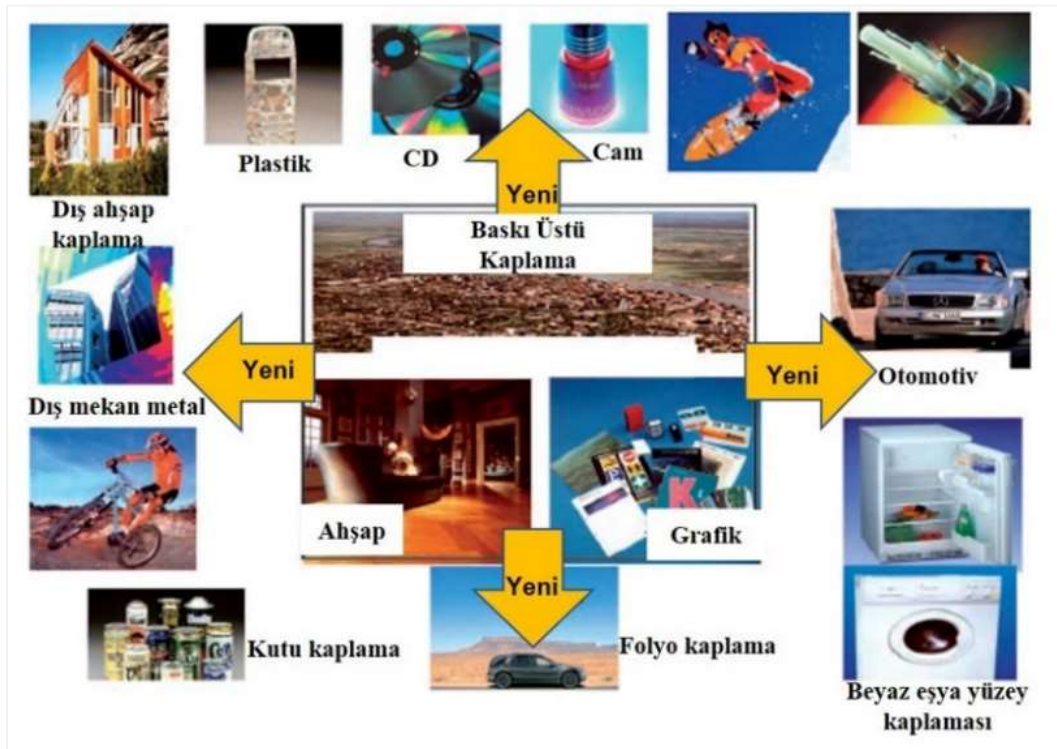
Radyasyonla kürlenebilen kaplamalar, formülasyonlarının çok düşük seviyede UOB içermesi nedeniyle çevre dostu olarak kabul edilmektedir. Bu kaplamalar, aşınmaya, çizilmeye ve kimyasallara karşı yüksek dayanım özellikleri göstermesi, ayrıca üstün renk ve parlaklık özellikleri sağlamalarından dolayı yaygın olarak ahşap, kâğıt ve plastik gibi yüzeylere uygulanmaktadır. Radyasyon kaynaklı küreme teknolojilerinden birisi olan UV küreme, konvansiyonel termal küremeye göre düşük enerji tüketimi ve kurulum maliyeti, hızlı küreme, yüksek verimlilik gibi avantajlar sunduğu için, özellikle sıcaklığa duyarlı zemin parkeleri, mobilya parçaları, kapı önleri, broşürler, kozmetik ambalajları, PVC kaplamaları ve elektronik parçaların yüzey kaplamaları gibi hassas malzemelerin kürlenmesinde, alternatif bir yöntem olarak kabul edilmekte ve termal küreme yönteminin uygulandığı metal, cam ve plastik endüstrileri gibi diğer alanlarda da öne çıkmaktadır [44], [48]. UV ile kürlenmiş kaplamaların ve konvansiyonel termal yöntemle kürlenmiş kaplamaların karşılaştırmalı özellikleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. UV ile kürlenebilen kaplamalar, hem teknolojik gelişmeler hem de UOB salınımını azaltmak için artan çevresel baskılar nedeniyle pazarda hızlı bir büyüme göstermektedirler. Şekil 2.1'de UV teknolojisinin bazı uygulama alanları gösterilmiştir [2].

Kaplama sektöründe kullanılan yöntemlerin mevzuatlarla düzenlenmesi ve çevre dostu yöntemlerin uygulanmasıyla solvent bazlı kaplamaların pazar payı önemli oranda düşmektedir. Buna bağlı olarak, çevre dostu, özellikle su bazlı UV ile kürlenebilen sistemlerin pazar payı istikrarlı bir biçimde artmaktadır [2]. Su bazlı UV ile kürlenebilen kaplamalar pek çok avantaj sunmaktadır. Su bazlı formülasyonlarda, bağlayıcı su içerisinde dispers ya da emülsiye formda olduğu için herhangi bir reaktif seyrelticiye ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden herhangi bir uçucu reaktif seyrelticinin emisyonu söz konusu değildir [47]. Teknolojik açıdan UV kaplamaların 2013-2020

pazar payı beklentisi [48] Şekil 2.2’de, UV kaplama uygulamalarının pazar payları [43] ise Şekil 2.3’teki gibidir.

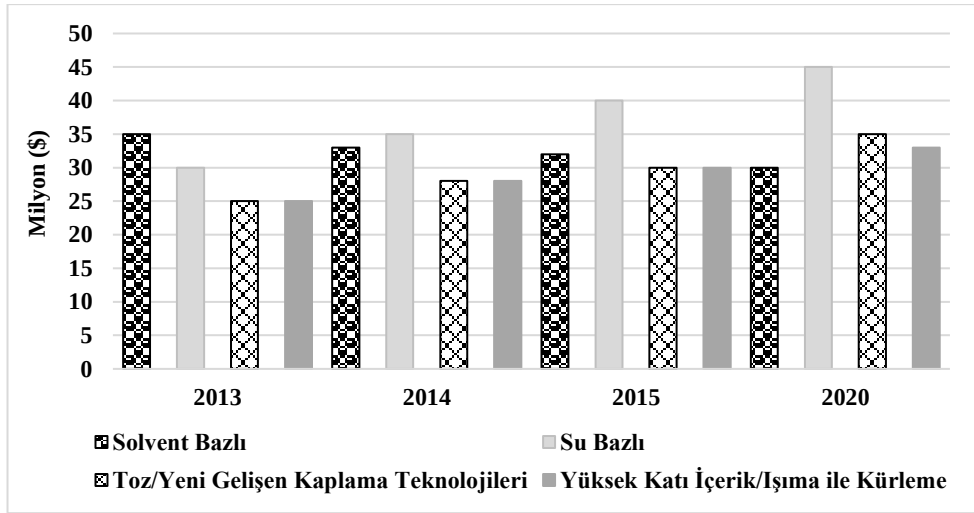
Çizelge 2.1 : UV ile kürlenebilen ve konvansiyonel termal yöntemle kürlenen kaplamaların özellikleri.

Özellikler	UV ile kürlenebilen kaplamalar	Konvansiyonel termal yöntemle kürlenebilen kaplamalar
Çevre dostu	Solvent içermez	Ortalama %30-80 organik çözücü
Enerji	Düşük (ortalama 0,046 mJ/m ²)	Yüksek (ortalama 0,5-1,1 mJ/m ²)
Üretim hızı	Çok hızlı (Hızlı kuruma süresi)	Yavaş
Maliyet	Düşük	Yüksek

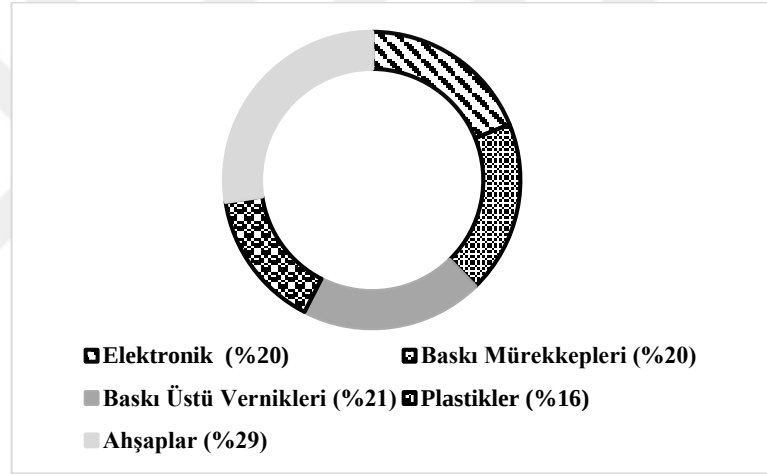


Şekil 2.1 : UV kürleme teknolojisinin uygulama alanları.

Şekil 2.3 incelendiğinde, Avrupa’da endüstriyel ahşap kaplama daha baskın iken, ABD’de ana uygulamalar mürekkep ve baskı üstü koruyucuların yoğun olarak kullanıldığı grafik sanatlarında ve Uzak Doğu’da ise elektronik ve görüntü uygulamalarında görülmektedir. Dünya çapında, grafik uygulamalarında kullanılan mürekkepler ve baskı üstü koruma uygulamaları pazarda yüksek paya sahiptir. Her sektörde olduğu gibi UV teknolojisinde de en hızlı büyüme oranı Asya pazarındadır. Şekil 2.4’te UV kaplama teknolojisinin NAFTA (Kuzey Amerika Serbest Ticaret Antlaşması), Avrupa ve Uzak Doğu’daki kullanımı gösterilmiştir [49], [50].



Şekil 2.2 : UV kaplamaların teknolojik açıdan 2013-2020 pazar payı beklentisi.

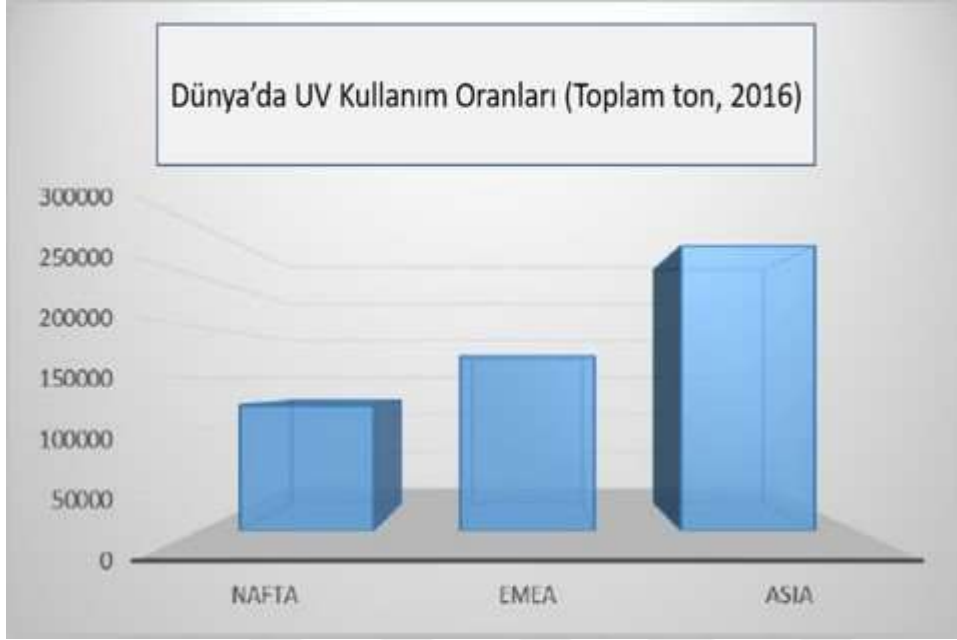


Şekil 2.3 : UV kaplamaların teknolojik açıdan 2013-2020 pazar payı beklentisi.

UV kaplamalar sağladığı avantajlardan dolayı pazar payını son 40 yıl içinde önemli ölçüde arttırmıştır. Büyüme oranları yıllardır çift haneli rakamlarla ilerlemesine rağmen, UV kaplamaların toplam kaplama pazarındaki pazar payı hala çok düşüktür (%3-5) [43].

Çünkü, UV kürleme teknolojisinde oksijen inhibisyonunun polimerizasyonu yavaşlatması buna bağlı olarak kürleme derecesinin düşmesi ve kaplamaların düşük sertlik özellikleri ve kimyasal dayanımı göstermesi, pigmentli kaplamalarda pigmentlerin foto başlatıcıların polimerizasyon için gerekli UV absorpsiyonunu engellemesi gibi dezavantajlar mevcuttur. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için önemli Ar-Ge çalışmaları dünya çapında devam etmektedir. Bu çalışmaların, termal kürleme sistemlerinde yüksek enerji kullanımı tartışmaları ve solvent bazlı

formülasyonların UOB salınımından dolayı kaynaklanan çevresel endişeler ışığında, radyasyonla kürlleme teknolojisindeki devam eden sürekli büyümeye katkıda bulunması beklenmektedir [43].



Şekil 2.4 : Dünya’da UV kaplama uygulamalarının pazar payları, (NAFTA: Kuzey Amerika Serbest Ticaret Antlaşması, EMEA: Avrupa, Orta Doğu ve Afrika).

2.2 UV ile Kürlenebilen Formülasyonlar

2.2.1 UV ile kürlenebilen bağlayıcılar

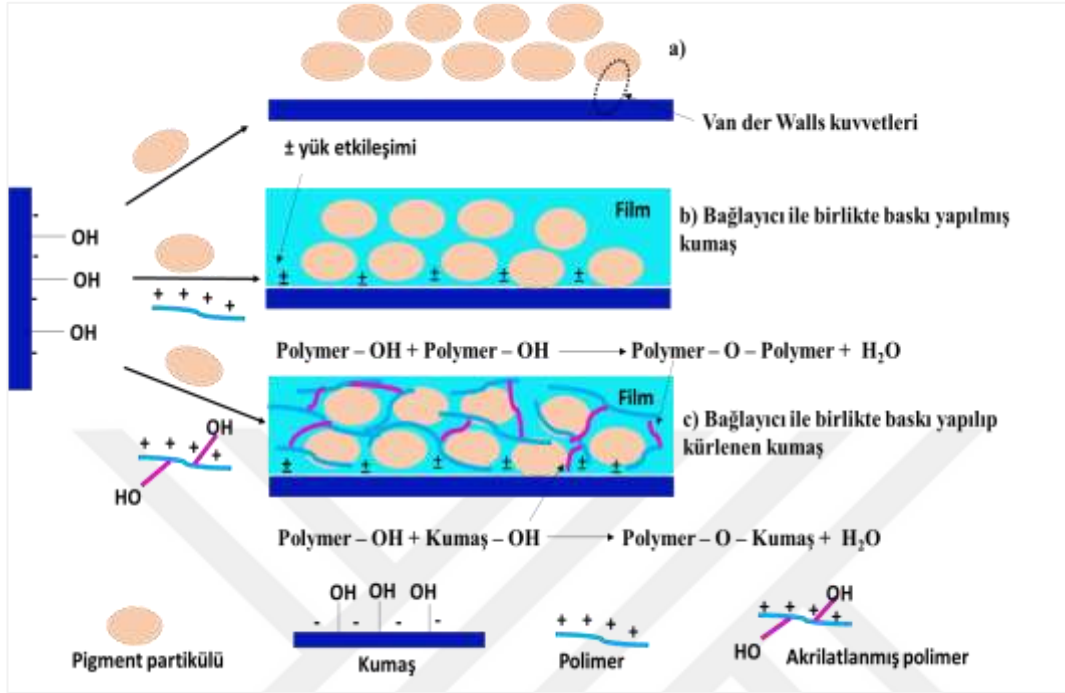
Pigmentlerin tekstil liflerine tutunmasını sağlayan bağlayıcılar, pigment ile lif arasındaki tek bağlantı olup, pigment baskının kalitesini pigment ve dolgu maddeleri ile belirleyen baskı patlarının en önemli unsurunu teşkil etmektedirler. Bağlayıcılar, liflere genellikle hidrojen (H) köprüleri ve fiziksel adsorbsiyon kuvvetleriyle bağlanmaktadır. Ancak ticari olarak mevcut olan çoğu bağlayıcılar reaktif gruba sahip komonomerler içerdiklerinden aynı zamanda liflerde bulunan hidroksil ve amino gruplarına kovalent bağlarla da bağlanmaktadır. Böylece bağlayıcı filminin yapısı kürlleme sonrasında üç boyutlu bir ağ haline dönüşerek daha stabil form almaktadır ve yüksek haslık özellikleri gösteren pigment baskılar elde edilmektedir [12], [51]. Baskı patının hemen hemen tüm özellikleri, örneğin; kuruma şekli ve süresi, diğer katmanlarla uyuşup uyuşmayacağı, dayanımı, uygulama biçimi, parlaklığı, uygulandığı yüzeydeki davranışları gibi hususlar bağlayıcılar tarafından belirlenmektedir [12].

Pigment baskının kalitesi genellikle kuru ve yaş sürtme haslıkları, yıkama haslığı, ışık haslığı ve renk verimi ile değerlendirilmektedir. Bu zellikler üzerinde kullanılan bağlayıcının cinsi ve miktarı belirleyicidir [12].

Baskı patı içerisinde yer alan zincir halindeki bağlayıcı makromolekülleri, kurutma sırasında çözücünün buharlaşmasıyla, ihtiva ettikleri reaktif gruplar üzerinden birbirlerine bağlanmakta, pigment partiküllerini de içine alarak çapraz bağlanmış bir film yapısı oluşturmaktadır. Binder filminin oluşması iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda çözücü ve yüzey aktif maddeler buharlaşma yoluyla pattan uzaklaşmakta, katı bağlayıcı partikülleri lif üzerine çökerek stabil olmayan ve yapışma özelliği düşük olan bir katı tabaka oluşturmaktadır. İkinci adımda ise katı form alan bağlayıcı partikülleri sürekli bir film formuna dönüşerek life henüz fazla sağlam olmayan bir şekilde bağlanmaktadır. Kurutmadan sonra yapılan fiksaj işlemi sırasında meydana gelen çapraz bağlanmış film elastikiyet, gerginlik ve gelişmiş adhezyon özellikleri kazanmaktadır. Çapraz bağlama reaksiyonu zincir halindeki bağlayıcı makromoleküllerinin içerdikleri reaktif gruplar arasında meydana gelir ve yıkama banyoları ve endüstriyel atmosfer vb. hidrolize neden olan etkenlere karşı dayanıklı kovalent bağlar oluşur. Binderin bağlanma reaksiyonun yürüyebilmesi için asidik şartlar gereklidir. Fikse sırasında amonyak açığa çıkmaktadır ve oluşan poliakrilik asit gerekli asidik ortamı sağladığı için sistem pH'ı bazikten zayıf asite doğru giderken binderin bağlanma mekanizması başlar. N-metilolamid grupları arasındaki çapraz bağlama reaksiyonu asidik şartlar altında (pH 3-5) meydana gelmektedir ve reaksiyon sonunda su veya alkol açığa çıkmaktadır [12], [51].

Bağlayıcı, pigment ve kumaş arasındaki etkileşimler şekil 2.5'te gösterilmiştir. Kumaşa ile pigment arasında Van der Waals kuvveti dışında başka bir kuvvet yoktur. Van der Waals etkileşiminin elektrostatik ve kovalent bağ kuvveti gibi diğer etkili kuvvetlere kıyasla çok zayıf olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, pigment ile kumaş arasındaki etkileşim çok zayıf olduğu için az miktarda pigment kumaşa tutunmaktadır (şekil 2.5 a)). Bağlayıcı eklendiğinde ise kumaşın yüzeyinde pigmentlerle birlikte şeffaf bir film oluşmaktadır. Dolayısıyla, şekil 2.5 b) ve şekil 2.5 c)'de görüldüğü gibi pigmentin yüzeye fikse edilmesi sağlanmaktadır. Bağlayıcı yapısında yer alan monomerler, şekil 2.5 b)'de görüldüğü gibi kumaşa bağlı pigment miktarını daha da arttırmak için kumaşın yüzeyi üzerindeki negatif yüklerle elektrostatik etkileşimler üretebilmektedirler. Ayrıca, bağlayıcıdaki çapraz bağlanan monomerler, kumaş

üzerindeki hidroksil ile kovalent kimyasal bağlar üreterek, Şekil 2.5 c) 'de görüldüğü gibi kumaşa pigmenti fikse etmektedirler. Pigmentler bağlayıcıya zayıf Van der Waals etkileşimleri ile tutunarak polimer zincirleri arasına yerleşmektedir [52].



Şekil 2.5 : Bağlayıcı, pigment ve kumaş arasındaki etkileşimler.

Bağlayıcılar çok çeşitli olup en çok kullanılanlar poliüretan, alkid, epoksi, poliester, silikon, amino, fenolik, selülozik, hidrokarbon, klor-kauçuk, vinil-akrilik ve emülsiyon reçineleridir [43]. UV ile kürlenebilen bağlayıcılar düşük sıcaklıkta kürlleme, yüksek işlem hızı, düşük enerji tüketimi gibi avantajlara sahip olmaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. UV ile kürlenebilen polimerler kürlleme reaksiyonunda polimerizasyon ile oluşan yüksek çapraz bağ yoğunluğundan dolayı yüksek mekanik, kimyasal ve ısı dayanımı göstermektedirler [1-5], [8-12]. Çizelge 2.2'de başlıca reçine tipleri gösterilmiştir. Ana reçine türleri, radikal olarak polimerize olabilen doymamış poliesterler, polieterler, poliüretanlar, epoksitler ve vinileterler gibi akrilat ile sonlandırılmış moleküllerdir. Epoksit ile sonlandırılmış oligomerler ve vinil eterler katyonik olarak kürlenmektedirler. En yaygın kullanılan UV ile kürlenebilen reçineler, yüksek reaktiviteye sahip olmalarından dolayı akrilat temellidirler. Metakrilat içeren oligomerler de kullanılabilirler, ısıya ve aşınmaya karşı dayanımları yüksektir, ancak metakrilatlar daha yavaş tepkime vermektedirler ve esneklikleri akrilatlarla göre daha düşüktür bu nedenle, akrilatlarla karışım halinde kullanılabilirler [12], [41], [51].

Çizelge 2.2 : UV kürleme sistemleri için temel reçine tipleri.

Radikal	Kasyonik	Foto başlatıcı içermeyen
Akrilatlar	Epoksitler	Donör-Akseptör Sistemleri
- Epoksi akrilatlar	- Bisfenol A-	Maleimid akseptör
- Poliester	diglisidil- eter	- N-etil-MI
akrilatlar	- 3,4-epoksisiklo-	- N-fenil-MI
- Üretan akrilatlar	hekzimetil-3',4'-	Vinil eter-donör
- Polietir	epoksisikloheksan	- Trietilenglikol di-
akrilatlar	karboksilat (ECC)	vinileter Alil eter –
- Akrilatlanmış	Vinil eterler	donör
poliakrilatlar	- VE oligomerler	Kendiliğinden başlayan
- Akrilat yağları		- β -keto-Michael
Doymamış Poliesterler		- Katılma oligomerleri
Poli-ENE-Tiol sistemleri		
Isopren-stiren-blok		
kopolimerleri		

Bir kaplamadan beklenen özellikler çok yönlü olduğu için, çoğu durumda tek tip reçine ile tüm özellikler elde edilemeyebilir. Bundan dolayı istenen özellikleri karşılaması için birçok farklı reçine türü mevcuttur. Çizelge 2.3'te standart reçineler ve özellikleri verilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan UV ile kürlenebilen başlıca bağlayıcılar epoksi, poliester ve üretan akrilatlardır. Akrillenmiş poliakrilatlar, hidroksil, epoksit, asit veya anhidrit uç içeren fonksiyonel poliakrilatların polimer modifikasyonu sonucu elde edilmektedir. Bu gruplar, daha sonra doymamış monomer ihtiva eden tamamlayıcı fonksiyonel gruplarla esterifikasyon veya katılma reaksiyonuna girerler [2]. Epoksi akrilatlar akrilik asit ve metakrilik asit ile tepkimeye girerek epoksi akrilat reçineleri oluşturmaktadır. Epoksi akrilat reçineleri, epoksi reçinelere ve akrilatlara ait özellikleri bir arada bünyesinde barındırmaktadır. Ticari reçineler arasında epoksi reçineleri en yaygın türdür ve reçinelerdeki aktif epoksi gruplarından karakterize edilmektedirler. Epoksi reçineler, plastikler ve yapıştırıcıların üretiminde kullanılan termoset polimerlerdir ve polifonksiyonel aminler veya asit anhidridler gibi kürleme bileşikleriyle karıştırıldığında istenilen fiziksel özellikleri gösteren çapraz bağlı yapılara dönüşmektedirler. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir reçine grubudur. En çok üretilenler Bisfenol A bazlı epoksi reçinelerdir; bunlar epiklorohidrin ve bisfenol A bileşiklerinden

üretilmektedir. Kimyasal ve korozyon direnci, iyi mekanik özellikleri, çeşitli yüzeylere karşı gösterdiği yüksek yapışma ve dielektrik özellikleri, yüksek gerilme ve bükülme dayanımı ve ısı kararlılığı, epoksi reçinelerin kaplama endüstrisinde öncü bir konumda bulunmasını sağlamaktadır. Ayrıca düşük maliyetleri, yüksek kürlenme hızları ile dikkat çekmektedirler. Ancak, epoksi temelli malzemelerin sert ve kırılğan yapıda olmaları tekstil endüstrisindeki kullanımlarını kısıtlamaktadır [51], [53], [54].

Poliester akrilatlar, çoğunlukla ahşap ve kâğıt kaplamalarda kullanılmaktadır. Kolay temin edilebilmeleri ve çok ucuz olmaları sebebiyle avantajlıdır. Ancak, UV ışık ile kürlenme sürelerinin uzun olması, sararma, oksijen duyarlılığı, yüzey dayanımının zayıf olması, yüksek oranda uçuculuk gibi zayıf yönleri nedeniyle kullanımları yaygın değildir [13].

Çizelge 2.3 : Standart reçineler ve genel özellikleri.

Aromatik Epoksi Akrilatlar	Alifatik Üretan Akrilatlar	Poliester Akrilatlar	Polieter Akrilatlar	Amin ile Modifiye Edilmiş Akrilatlar	Akrilatlanmış Poliakrilatlar
Bisfenol -A diglisietter tabanlı	Belirgin sertlik ve esneklik	İyi performans	Düşük viskozite	Yardımcı başlatıcı özellikte	Çok çeşitlilikte poliakrilatoller
Yüksek viskozite ve reaktivite	Sararmama özelliği	Sert ve esnek reçine tiplerinde geniş çeşitlilik	Reçine veya reaktif seyreltici	Yüksek reaktivite	Dış ortama yüksek dayanıklılık
Reaktif incelticilerle seyreltilebilir	Hava şartlarına dayanıklı	Düşük monomer kalıntısı	Yüksek reaktivite		
İyi kimyasal dayanım	Yüksek viskozite	Düşük koku	Düşük koku, düşük migrasyon		
İyi maliyet ve performans oranı	Yüksek fiyat	Diğer reçinelerle uyumlu			

Üretan akrilatlar, genellikle farklı uzunlukta ve kimyasal yapıda diollerin, TDI (tolüen diizosiyanat), IPDI, HMDI (hekzametilen diizosiyanat) ya da MDI (metilen bisfenil izosiyanat) ile fonksiyonelleştirilip akrilatlar HEMA (2-hidroksi etil metakrilat) ya da HEA (2-hidroksi etil akrilat)) ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen bağlayıcılardır. Üretan akrilatlar aşınmaya karşı dayanıklıdırlar. Esnek olmalarıyla beraber yapıları

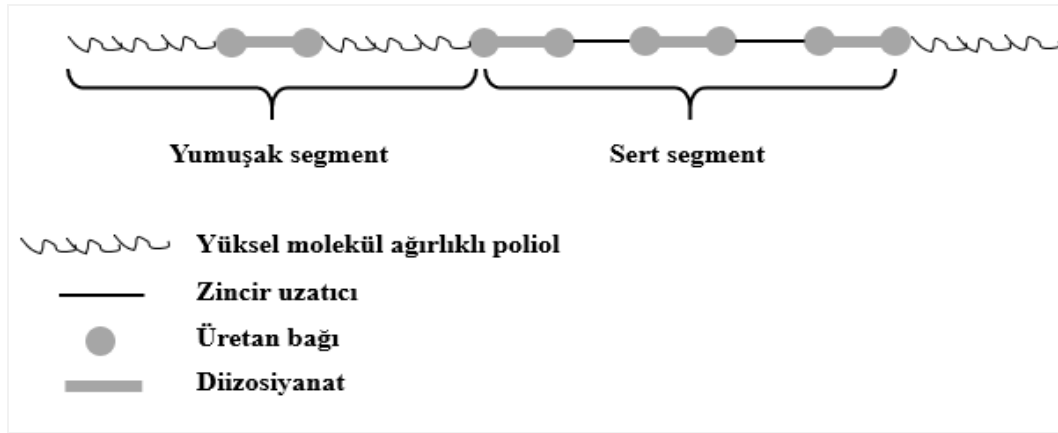
oldukça kuvvetli ve kimyasallara karşı dayanımları yüksektir. Üretan akrilatların tekstil, kâğıt ve kauçuk endüstrisi başta olmak üzere birçok uygulama alanları mevcuttur. Çoğunlukla plastik kaplama, ahşap parke, şablon mürekkepleri ve fiber optiklerde kullanılmaktadır. IPDI gibi alifatik izosiyanatlarla elde edilen üretan akrilatların hava koşullarına dayanımları yüksektir. Bu nedenle özellikle dış yapı kaplamalarında hava şartlarından dolayı zamanla sararma probleminin oluşmaması için alifatik izosiyanat temelli üretan akrilat bağlayıcılar kullanılmaktadır [13], [53-56].

PU'lar, üstün mekanik ve fiziksel özellikleri ve film oluşturma yetenekleri nedeniyle kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve termoplastik elastomerlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1937 yılında Prof. Dr. Otto Bayer tarafından ilk PU, bir diizosiyanatın poliestere ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmiş ve bazı yeniliklerle günümüzde çok sayıda ürüne dönüştürülmüştür. PU, moleküler yapılarında üretan grubu içeren farklı kompozisyonlara ve özelliklere sahip birçok çeşidi bulunan bir polimerdir [27].

PU polimeri, iki veya daha fazla hidroksil (-OH) grubu içeren poliol ile iki veya daha fazla izosiyanat (-NCO) grubu içeren izosiyanatların ekzotermik reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. PU sentez reaksiyonunda poliolün -OH gruplarından gelen hidrojen atomları, -NCO gruplarının azot atomlarına aktarılmaktadır. PU'lar, polioller ve izosiyanatlar arasındaki reaksiyon sonucu oluşan üretan grubunun (-NH-CO-O-) yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel grupları da içermektedirler [57]. PU polimerinin istenilen yapısal özelliklerde üretilmesi, pek çok çeşidi bulunan diizosiyanat ve poliol bileşenlerinin seçimi ile sağlanmaktadır. Çünkü bu iki ana bileşenin (izosiyanat (sert segment) ve poliol (yumuşak segment) tipi ve miktarlarının değişimi polimerin fiziksel dayanıklılık ve elastikiyetini etkilemektedir. Segmentli PU yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Polioller tarafından sağlanan uzun esnek kısımlar daha yumuşak ve elastik malzeme oluşumunu sağlamaktadır. -NCO grubunun fazla olması çapraz bağlanmayı artırarak sert ve esnek olmayan polimerin üretimine olanak sağlamaktadır. Çapraz bağlanmaların oluşması üç boyutlu yapıya sahip bir polimerin oluşmasını sağlamaktadır ve bu yapıda yer alan üç boyutlu hücrelerin boyutları ve bileşenlerinin poliüretanın özellikleri üzerinde etkisi bulunmaktadır [57-59].

Yüksek molekül ağırlıklı poliol, izosiyanat ve zincir uzatıcıdan yapılmış doğrusal bir PU zincirinin yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Şekil 2.7'de "n" tekrar eden grup

sayısını, “R₁” hidroksil grubunu içeren hidrokarbon grubunu, “R₂” ise izosiyanat grubundan yapıya katılan hidrokarbon grubunu temsil etmektedir [60], [61].

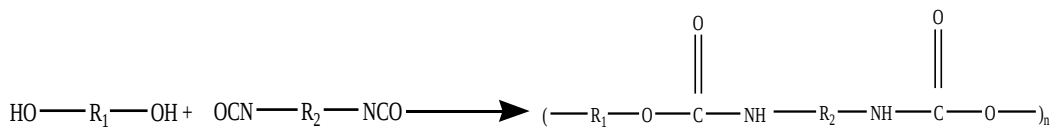


Şekil 2.6 : Segmentli PU yapısı.

PU’lar, uygulama alanlarına göre iki kısma ayrılmaktadır. İlk kısım esnek köpükler, elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar ve elyaflar yer almaktadır. İkinci kısım ise, sert PU’lar örneğin; sert PU köpükler, yapı/İNŞAAT uygulamalarında kullanılan köpükler, ahşap yerine kullanılan PU’lar vb. Sayılabilir. Ancak ticari olarak kullanılan poliüretan ürünleri, önemli miktarda toluen, ksilen ve tetra-hidrofur gibi UOB içerdiği için bu durum kullanım miktarının düşmesine neden olmaktadır [27], [57], [62].

Son zamanlarda çevre mevzuatlarında yapılan değişiklikler nedeniyle, solvent bazlı sistemler kadar iyi, bazı durumlarda daha üstün özellik gösteren düşük katı içerikte sentezlenebilen çevre dostu su bazlı PU malzemeler dikkat çekmektedir [23].

Endüstride su bazlı poliüretan malzemelere ilgi duyulmasının sebepleri arasında solvent bazlı sistemlerde yüksek miktarda kullanılan çözücülerin maliyetlerindeki artış bununla birlikte CO₂ emisyonunu azaltma ihtiyacı ve kürelemede uygulanan yüksek enerji tüketiminin etkili olduğu bilinmektedir [63]. Bu sebepler göz önüne alındığında, su bazlı poliüretan sistemleri hem çevre dostu olması hem de teknolojik açıdan pek çok avantaja sahip olması nedeniyle son yıllarda büyük gelişme göstermiştir [23], [57], [64-66].



Şekil 2.7 : Doğrusal PU yapısı.

Su bazlı PU'ların genel olarak avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Su bazlı PU'lar, su içerisinde çözündüğü için dimetilformamid, tolüen ve ksilen gibi solventlerin zararlı yanlarını tamamen ortadan kaldıran çevre dostu yeni teknoloji bir üründür.
- En az yüksek molekül ağırlıklı solvent bazlı reçineler kadar yüksek performansa sahiptirler.
- Yüksek molekül ağırlıklı ve düşük viskoziteli olarak üretilmektedirler ve viskozitelerinin düşük olması uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Solvent bazlı polimerleri aynı performansı sağlayacak şekilde yüksek katı madde oranı ile sentezlemek oldukça zordur ve bu şekilde kullanımları mümkün değildir.
- Çok düşük seviyede UOB içermesi ve neredeyse hiç hava kirliliğine yol açan zararlı madde içermemesi nedeniyle tercih edilen su bazlı PU'lar, mobilya, tekstil, seramik, ahşap, otomotiv, inşaat ve plastik sektörlerinde yapışkanlar ve kaplamalar olarak yerini almıştır.

PU sentezleyebilmek için kullanılabilecek çok çeşitli materyaller vardır. İstenilen polimer özelliklerine, başlangıç malzemelerinin doğru seçimi ve sentez yöntemi ile kolayca ulaşılabilmektedir [27]. PU sentezinde kullanılan başlıca bileşenler; izosiyanatlar, polioller, zincir uzatıcılar ve emülsiyon yapıcılarıdır. PU sentezinde kullanılan başlıca malzemeler aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

a) İzosiyanatlar

İzosiyanatlar yapılarında iki veya daha fazla -NCO grubu içeren, PU sentezi için gerekli temel malzemelerden bir tanesidir. İzosiyanatlar, aromatik ve alifatik olmak üzere iki farklı gruba ayrılmaktadırlar. Aromatik izosiyanatlar, alifatik yapılı izosiyanatlara göre daha aktif yapıdadırlar ve ticari olarak daha kolay temin edilmelerinden dolayı en önemli grubu oluşturmaktadırlar. Alifatik izosiyanatlar nihai polimerde belirli bazı özellikler isteniyorsa, örneğin ışık haslığı gibi, tercih edilmektedir. Aromatik izosiyanatlar kullanılarak sentezlenen su bazlı PU'lar ışığa karşı kolay bozunma göstermekte ve ticari uygulamalarda kısıtlı olarak kullanılmaktadırlar. Su bazlı PU üretiminde en çok kullanılan alifatik yapıdaki diizosiyanat monomerleri, 4,4-disik-lometandiizosiyanat, 1,6 hekzametilen diizosiyanat ve izofuran diizosiyanattır [61], [67], [68].

b) Polioller

PU üretiminde kullanılan diğer bir temel bileşen ise polioldür. Polioller arasında genel olarak polieter polioller ve poliester polioller kullanılmaktadır. Polieter polioller epoksitlerin aktif hidrojen içeren başlatıcı bileşikler ile reaksiyonuyla elde edilmektedir. Poliester polioller ise, çok fonksiyonlu karboksilik asitler ile hidroksil bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonuyla elde edilmektedir. Yumuşak yapılı esnek özellik gösteren PU üretebilmek için yüksek molekül ağırlıklı (MA: 2000-10000) polioller tercih edilirken, sert yapıda PU elde etmek için düşük molekül ağırlıklı polioller kullanılmaktadır. En önemli polieter polioller PEG ve PPG'dür. Su bazlı PU sentezinde özellikle polieter, poliester, polikaprolakton ve polikarbonat polioller tercih edilmektedir. Yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlar ile su bazlı PU sentezinde polioller olarak poliester kullanımının, polimerin dayanıklılığını ve çözücü direncini artırdığı polieter kullanımının ise polimerin esnekliğini ve hidroliz direncini artırdığı sonucuna ulaşılmıştır [61], [67], [68].

c) Zincir uzatıcılar

PU sentezinde düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler zincir uzatıcı olarak kullanılmaktadır. PU sentezine zincir uzatıcının katılması sert segment uzunluğunu artırmaktadır. Polioller ve zincir uzatıcı arasındaki oranın değiştirilmesiyle sert, gevrek veya yumuşak bir elastomer formunda PU üretmek mümkündür. PU sentezinde kullanılan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılmaktadır; aromatik diol ve alifatik diol. Alifatik diol ile aromatik yapıdaki zincir uzatıcılarla elde edilenlere göre daha yumuşak yapıda PU sentezlenmektedir. Su bazlı PU sentezinde yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılar, düşük molekül ağırlıklı hidroksil veya amin sonlu bileşiklerdir. Etilen glikol (EG), propilen glikol (PG), 1,4-bütandiol (BD), 1,6-heksandiol (HD), sikloheksan dimetanol (CHD) ve hidrokinon bis (2-hidroksietil) eter (HQEE) su bazlı PU sentezinde kullanılan önemli zincir uzatıcılardır [42].

d) Emülsiyon yapıcılar

Su bazlı PU üretiminde kullanılan ana bileşenlerin yanı sıra, polimer sentezinde polimerin su ortamında dispersiyonunu sağlayan diol, iyonik ya da noniyonik bir grup olan emülsiyon yapıcı maddeler de oldukça önemlidir [18].

Sülfonat diaminler, dioller ve dihidroksi karboksilik asitler yaygın olarak kullanılan emülsiyon yapıcı maddelerdir. Hem bir glikol hem de bir karboksilik asit olan 2,2-bis

(hidroksimetil) propiyonik asit (DMPA) ise en sık kullanılan emülsiyon yapıcı maddedir. Bu bileşiğin yaygın olarak kullanımındaki temel neden; izosiyanat ile olan reaktivitesinin daha düşük olmasıdır. Su bazlı poliüretanların sentezinde aseton yöntemi, ön-polimer karıştırma yöntemi, erime dispersiyon yöntemi ve ketimin/ketazin yöntemi bilinen en önemli metotlardır. Sentez işlemlerinin tümünde ilk aşama olarak, seçilen polieter veya poliester polioller iziosiyanat veya poliizosiyanat ile emülsiyon yapıcı varlığında polimer oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Su bazlı PU'lar, izosiyanat gruplarının su ile yüksek reaktivitesinden dolayı emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları gibi geleneksel sentez yöntemleri ile elde edilememektedir. Bu nedenle, aseton, ön-polimer karıştırma, erime dispersiyon ve ketimin/ketazin yöntemi gibi su bazlı poliüretanların elde edilmesi için birkaç yöntem geliştirilmiştir. Kullanılan en yaygın yöntemler, deneysel şartlar ve kullanılan reaktantların niteliği açısından farklılık gösteren aseton ve ön-polimer karıştırma yöntemleridir [29], [67], [68].

Mevcut sentez yöntemleri aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

a) Ön-polimer karıştırma yöntemi

Bu yöntem, hidrofobik olarak modifiye edilen -NCO sonlu PU ön-polimerlerin deiyonize su ile karıştırılarak emülsiyon oluşturulmasına dayanmaktadır.

Bu yöntemde büyük miktarda çözücü kullanımı önlenmektedir ve düşük viskoziteli ön-polimer elde edilmektedir [69].

b) Erime dispersiyon yöntemi

Erime dispersiyon yöntemi, iyonik ve/veya iyonik olmayan hidrofobik olarak modifiye edilen -NCO ön-polimerlerinin su içerisinde disperse edilmesi sonucu PU üretilmesine dayanmaktadır. Zincir uzatıcı olarak kullanılan amin bileşeni, ön-polimer su dispersiyonuna eklenmekte ve ürün elde edilmektedir [70].

c) Ketimin/ketazin yöntemi

Ketimin/ketazin yönteminde ise, bloke diamin ya da hidrazin -NCO ön-polimer ile karıştırılmaktadır. Sulu faza dönüşüm sonrasında zincir uzatma evresinde diamin ya da hidrazin hidroliz ile serbest bırakılmaktadır. Bu reaksiyonu takiben -NCO ön-polimeri kendiliğinden reaksiyona girmektedir [70].

d) Aseton yöntemi

Su bazlı PU sentezinde kullanılan en önemli yöntemlerden bir tanesi olan aseton yönteminde, zincir uzatma aşamasında viskozite kontrolü organik bir çözügen olan aseton kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Aseton su ile karışabilen, düşük kaynama noktasına sahip ve inert özellik gösteren bir çözügendir. Bu özelliklere ilaveten homojen bir çözeltide sentez yapılmasını sağlayıp, tekrarlanabilir özellikte olmasıyla birlikte farklı molekül ağırlığına sahip olan polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Aseton yönteminde başlangıçta, ön polimer, ön polimer karışım yönteminde olduğu gibi hazırlanmaktadır. Ancak n-metil pirolidon (NMP) yerine aseton çözücüsü, daha yüksek miktarda kullanılmaktadır. Aseton yönteminde sentez üç aşamada tamamlanmaktadır. Bu aşamaların birincisi; polimerik yapıya hidrofilik ve potansiyel yüklü grupların aseton ortamında dahil edilmesi, ikincisi; PU/aseton sistemine su ilavesi ve son aşama; su bazlı PU dispersiyonu elde etmek için asetonun vakum koşulları altında buharlaştırılarak uzaklaştırılmasıdır [34], [42], [44].

2.2.2 Foto başlatıcılar

Akrilat esaslı bağlayıcıların kullanıldığı UV ile kürlenebilen formülasyonlar temel olarak üç bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, polimer ağının oluşturulmasında görevi olan, akrilat ile fonksiyonelleştirilmiş oligomer, sistemin viskozitesini ayarlayan reaktif seyreltici olan monomer ve UV ışığa maruz kalınca serbest radikallerin üretilmesinden sorumlu olan foto başlatıcıdır. UV ile kürlenebilen formülasyonlar genel olarak %15-60 oranında akrilat reçineler, %15-40 monomer, %5-30 pigment ve %1-5 foto başlatıcıları içermektedirler. UV ile kürlenebilen formülasyonlarda binderler, UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon çift bağına ($C=C$) sahip, UV ışığa duyarlı organik gruplar içermektedirler. Oligomerlerin ve monomerlerin kimyasal yapıları ve işlevleri polimerizasyon derecesini ve buna bağlı olarak UV ile kürlleme sonucunda oluşan kaplamanın ya da baskının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir [12], [41], [51].

UV ile kürlenebilen formülasyonların polimerizasyon reaksiyonu, foto başlatıcıların UV ışığı absorplamaları ile çok fonksiyonlu akrilatları çapraz bağlı yapılara dönüştüren radikal türler oluşturmasıyla başlamaktadır. Foto başlatıcı içeren formülasyonların polimerizasyon reaksiyonundaki etkinliği aşağıdaki özelliklere bağlıdır [71].

Foto başlatıcı içeren sistemin etkinliği foto başlatıcının;

- Işımanın gerçekleştiği dalga boyunda absorpsiyon özelliğine,
- Radikal oluşumu ve radikalın monomere katılımının etkinliğine,
- Kokusuz, zehirsiz ve iyi depolanma özelliğine sahip olmasına bağlıdır.

Çizelge 2.4 : Standart foto başlatıcılar ve kullanım alanları.

Kimyasal sınıf	Ticari ürün	Fiziksel hal	Kullanım alanları
Benzofenonlar	Benzofenon (Genocure® BP)	Toz	Düşük maliyet, amin sinerjistleri ile kombine edilme.
α -Hidroksi ketonlar	1-Hidroksi-sikloheksilfenil-Keton (Irgacure® 184)	Toz	Yüzey kürlleme, (sararmama özelliği)
	2-Hidroksi-l- [4-(2-hidroksietoksi) Fenil] -2-metil-1-Propanon (Irgacure® 2959)	Toz	Şeffaf (pigmentsiz) kaplamalar
	Hidroksi-2-metil-1-fenil-1-propanon (Darocure® 1173)	Sıvı	
Benzil dialkilketal (BDK)	α , α -Dimetoksi- α -Fenil asetofenon (Irgacure® 651)	Toz	Ahşap, elektronik malzemeler ve baskılı plakalar
α -Amino ketonlar	2-Benzil-2-Dimetilamino-l-[4- (4-morfolinil) Fenil] -1-bütanon (Irgacure® 369)	Toz	Elektronik malzemeler, mürekkepler
Fenil glioksilatlar	Metil-benzoilformat (Genocure® MBF)	Sıvı	
Tioksantonlar (ITX)	Izopropil-tioksanton	Toz	Mürekkepler
Açıl fosfin oksitler (APO)	2,4,6-(Trimetilbenzoil) -Difenil fosfin oksit (Lucirin® TPO)	TPO (Toz), TPO-L (sıvı)	Pigmentli mürekkepler
	Fenil-bis- (2,4,6-Trimetilbenzoil) Bis-açıl fosfin oksit (Irgacure® 819)	Toz ve sulu dispersiyon	Dış cephe kaplamaları (UV absorbe edici içeren)

UV ile kürlenebilen formülasyonlarda fotopolimerizasyon reaksiyonu radikalik, katyonik ve anyonik olmak üzere üç farklı reaktif grup oluşturmak suretiyle başlatılabilmektedir. Başlatıcı grupları radikal, katyon veya anyon olabilmektedir. Foto başlatıcıların ve monomerlerin çok sayıda olması ve erişimin kolay olması açısından radikalik sistemler daha fazla kullanılmaktadır. Ticari başlatıcıların %90'nı

radikal gruplar içermektedir. Bu foto başlatıcılar, Esacure® ve Omnirad® (IGM Resins B.V) gibi ticari adlarla piyasada bulunmaktadır [2]. Çizelge 2.4'te en sık kullanılan foto başlatıcılar, ticari ürünler ve başlıca kullanım alanları gösterilmiştir.

Radikal oluşturma mekanizmasına göre en önemli iki sınıf, α bölünmesi olarak bilinen doğrudan aromatik karbonil grubun yanındaki bağdan parçalanarak radikal oluşturan benzoin, benzil ketalleri, asetofenon türevleri, açıl fosfin oksitler gibi Norrish Tip 1 ve hidrojen veren moleküllerden hidrojen açığa çıkaran benzofenon, tiyokzanton, kinon/tersiyer amin gibi Norrish Tip 2 foto başlatıcılar şeklindedir [64], [65], [72].

Radikal foto polimerizasyonda, foto başlatıcı ışıma yoluyla salınan fotonların enerjisini absorplayarak, reaktif gruplar oluşturmak suretiyle polimerleşme reaksiyonunu başlatmaktadır. Etkili bir foto başlatıcı, emisyon aralığı ($248 < \lambda < 578$ nm) geniş olan ışık kaynaklarının yaydığı fotonları absorplayabilmelidir. Yüksek verimli radikal türlerin oluşması, foto başlatıcıların uyarılmış halde birkaç nano saniye kalmalarıyla sağlanmaktadır [13].

Pigmentli veya UV absorplayıcı içeren formülasyonlarda kullanılmak üzere uzun dalga boyunda (>300 nm) absorpsiyon yapan derin kürleme yapabilen mono açıl fosfin oksit yapısındaki Lucirin® TPO/TPO-L gibi foto başlatıcılar ve bisaçıl fosfin oksit yapısındaki foto başlatıcılar örneğin; Irgacure® 819 geliştirilmiştir. Bisaçıl fosfin oksit foto başlatıcılar 450 nm'ye kadar yüksek absorpsiyon göstermektedirler, bu nedenle sadece 425 nm'ye kadar UV ışık absorplayan mono açıl fosfin oksitlerden daha yüksek reaktiviteye sahiptirler. Sıklıkla α -hidroksialkilfenon yapısındaki yüzey ve derin kürleme yapabilen foto başlatıcılarla örneğin; Irgacure® 500 birlikte kullanılarak, yüzey ve derinlemesine UV kürleme aynı anda sağlanabilmektedir [2].

2.2.3 Pigmentler ve diğer katkı maddeleri

Pigmentler, küçük partikül boyutuna sahip herhangi bir çözücüde veya bağlayıcıda çözünmeyen, ancak kürleme sonrası bağlayıcının çapraz bağlanması ile oluşan polimerik film içerisinde yer alan organik veya inorganik yapıda olan (Çizelge 2.5) renkli veya renksiz kimyasallardır. Anorganik pigmentler, birçok ağır metal elementlerinin oksitleri, sülfatları, karbonatları, silikatları ve kromatlarını kapsamaktadır. Bu metaller titanyum, çinko, baryum, kurşun, antimon, zirkonyum, kalsiyum, alüminyum, magnezyum, demir, molibden ve kromdur [66], [73].

Çizelge 2.5 : Renkli pigmentler ve özellikleri.

Özellikler	Organik	İnorganik
Yapısı	Petrol türevli sentetik	Doğal (mineral)
Örtücülük	Düşük	Yüksek
Parlaklık	Yüksek	Düşük
Renk verimi	Yüksek	Düşük
Renk Haslığı	Düşük	Yüksek
Partikül büyüklüğü	0,01-1,0 mikron	0,1-2,5 mikron
Renk seçenekleri	Geniş	Dar
Maliyet	Yüksek	Düşük

Organik pigmentler suda çözünen boyarmaddelerin çözünmez hale getirilmesiyle ya da suda çözünmeyen yapıdaki yeni bileşiklerin sentezlenmesiyle elde edilmektedirler. Organik pigmentlerin üretim açısından en önemli sınıfı azo pigmentleridir. Diğer önemli pigment sınıfları arasında bakır ftalosiyanın gibi metal kompleks pigmentleri ve polisiklik bileşikler olan antrakınon, kinakridon, izoindolinon ve perilen yer almaktadır. Organik pigmentlerin eldesinde çeşitli renkler için çok sayıda boyarmadde sınıfından yararlanılabilmesine rağmen belli renkler için belli boya sınıfları önem kazanmıştır. Sarı, turuncu ve kırmızı renklerin üretimi azo sınıfına ait pigmentlerle yapılmaktadır. Organik azo pigmentleri, genel olarak anorganik pigmentlerden daha iyi sürtme haslığına sahip olup, çok iyi parlaklık sağlamaktadırlar. Ancak bazı organo metalik pigmentlerin düşük alkali dayanımı baskı için uygunsuzluk oluşturur. Yüksek derecede ışık ve solvent haslığı ile yüksek parlaklıktaki sarı, turuncu ve kırmızı renklerin üretimi perilen tetrakarboksilik asit, naftalen veya kinokridon pigmentleri kullanılarak yapılmaktadır. Yeşil ve mavi renkler bakır ftalosiyanın ile bunun klorlanmış veya bromlanmış ürünlerinden, viyoleto dioksazinden, kahverengiler ise anisidin pigmentleri ya da sarı kırmızı azo pigmentleri ile karbon siyahının karışımlarından elde edilmektedir. Siyah ve beyaz renklerin eldesi ise anorganik yapılı ve karbon siyahı titanyum dioksit pigmentlerinden olmaktadır [66], [73].

Mevcut çalışmada Irgazin Red K 3840 (diketo pirrolo pirrol türevi, C.I. Pigment Red 254), Hellogen® Blue K 6902 (bakır ftalosiyanın türevi, C.I. Pigment Blue 15:1), Cinquasia® Pink K 4430 FP (Kinokridon türevi, C.I. Pigment Red 122) ve Irgazin® Yellow K 2060 FP (isoindolinondan türevi, C.I. Pigment Yellow 110) organik pigmentleri kullanılmıştır ve renk indekslerine göre yapıları Şekil 2.8 ve 2.9’da gösterilmiştir [66], [73].

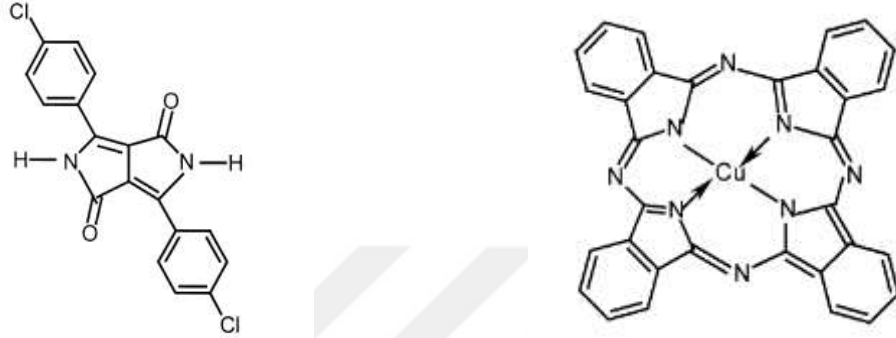
C.I. Pigment Red 254 renk indeksinde yer alan pigmentler yüksek parlaklık, iyi derecede opaklık, mükemmel ısı stabilitesi ve çözücülere karşı direnç

sağlamaktadırlar. Bakır ftalosiyenin türevi olan C.I. Pigment Blue 15:1 renk indeksindeki pigmentler yüksek renk verimi, ısı stabilitesi ve iyi derecede ışık haslıklarına sahiptirler. Kinokridon türevi, C.I. Pigment Red 122 renk indeksindeki pigmentler ise iki ayrı kristal formda bulunmaktadırlar ve en iyi bilinen çeşidi ise kinokridon pembe (magenta) olarak ticari olarak mevcuttur. Kinokridon türevi pigmentler mükemmel ışık haslığı, solvent haslığı ve ısı direncine sahiptirler. Çözücüye karşı dirençleri, kısmen karbonil ve kristal içindeki imino grupları arasında oluşan güçlü hidrojen bağının bir özelliğidir. İsoindolin türevi C.I. Pigment Yellow 110 renk indeksindeki pigmentler yapılarındaki klor grupları ile yüksek çözünmezlik özelliği gösterirken aynı zamanda yüksek ışık haslığı, ısı stabilitesi, çözücü ve kimyasal direncine sahiptirler [73], [74].

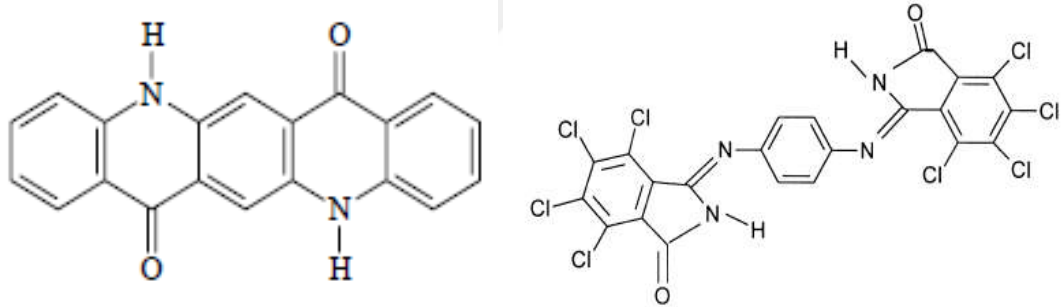
Bir pigment boyanın parlaklığı pigmentin kimyasal yapısına, kristalinin şekline ve pigment dispersiyonunun hazırlanmasına bağlıdır. Kristallinite, kristal boyutu ve dağılımı haslık özellikleri üzerinde belirleyicidir. Öğütme işlemi sonrasında oluşan, organik pigmentler birçok iç ve dış kusur ile düşük kristallinite özelliği göstermektedirler. Bir pigmentin kristal boyutu, renk mukavemeti, opaklık/şeffaflık, fotokimyasal ve termal kararlılık ve viskozite üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ortalama partikül büyüklüğü azaldıkça renk verimi genel olarak artmaktadır. Bir diğer önemli husus boyut dağılımıdır. Genel olarak, geniş bir partikül boyutu dağılımı, düşük renk verimi ve matlık ile sonuçlanmaktadır. Pigment boyalarda önemli olan haslıklar ışık ve solvent haslıklarıdır. Suda çözünmediklerinden yıkama haslıkları esas olarak bağlayıcı tarafından belirlenir. Sürtme haslıkları üzerinde partikül şeklinin, büyüklüğünün ve sertliğinin belirli bir etkisi olmasına rağmen, büyük oranda bağlayıcı tarafından belirlenmektedir. Bu nedenle pigment seçiminde ışık ve solvent haslıkları önemli olup, yüksek ışık ve solvent haslığına sahip pigmentler kullanılmalıdır [73], [74].

Bağlayıcı ve foto başlatıcı gibi temel bileşenlerin yanında, UV ile kürlenebilen formülasyonlarda, uygulama işlemine ve kaplama özelliği gereksinimlerine bağlı olarak pigment, yüzey aktif madde, köpük kesici, egalizatör, esnekleştirici, çoğunlukla baskı mürekkeplerinde olmak üzere UV stabilizatörler ve kil, kalsiyum karbonat, silika gibi dolgu maddeleri de kullanılabilir. Ancak, formülasyonda pigmentler, UV emiciler ve diğer katkı maddeleri mevcut olan UV ışığı absorplayarak foto başlatıcının UV absorpsiyonunu azaltıp kürlenme sorunlarına neden olmaktadır. İdeal bir

pigmentin foto başlatıcının UV absorpsiyonunu engellememesi için iyi UV geçirgenlik özelliği olmalı ve yüksek örtme gücüne sahip olması için 400-700 nm aralığında absorpsiyonu yüksek olmalıdır. 380-410 nm arasında UV ışığını absorbe eden foto başlatıcı kombinasyonu, galyum veya demir eklenmiş cıva lambalar ve uygun kürlenme koşullarında pigmentli kaplamaların kürlenme dereceleri iyileştirilmektedir [2].



Şekil 2.8 : a) C.I. Pigment Red 254 kimyasal formülü, b) C.I. Pigment Blue 15:1 kimyasal formülü.

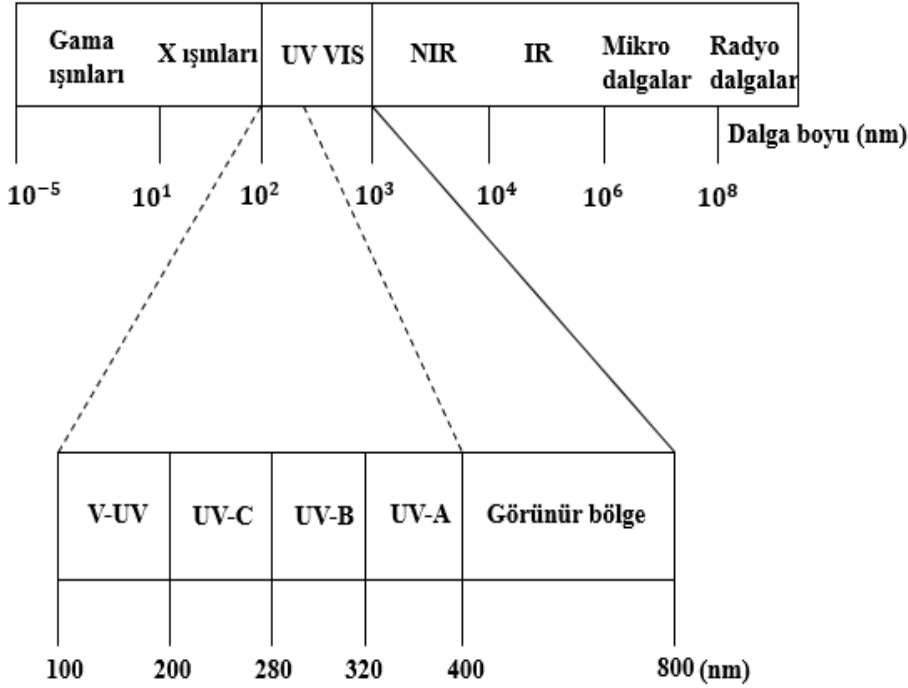


Şekil 2.9 : a) C.I. Pigment Red 122 kimyasal formülü, b) C.I. Pigment Yellow 110 kimyasal formülü.

2.3 UV Kürlenme İşlemi

UV kürlenme reaksiyonu esnasında foto başlatıcılar tarafından radyasyon kaynağındaki UV lambalardan yayılan emisyonun belirli bir dalga boyu, bağlayıcı maddenin polimerizasyonu için gerekli reaksiyonu başlatabilen radikalleri üretmek üzere absorbe edilmektedir ve bu sayede bağlayıcı maddenin fotopolimerizasyonu gerçekleşmektedir [40], [44], [45]. Formülasyonlarda yer alan foto başlatıcının UV ışığı absorbe ederek radikal üretimine başlayabilmesi için, elektromanyetik spektrumun (Şekil 2.10) UV-C (200-280 nm), UV-B (280-320) ve UV-A (320-400

nm) bölgeleri arasında değişen dalga boylarında radyasyon, baskı ya da kaplama yüzeyine uygulanmaktadır [42], [43].



Şekil 2.10 : Elektromanyetik spektrum.

UV ışık kaynaklarının etkinliği, foto başlatıcının absorpsiyon spektrumu ile lamba kaynağının emisyon yaptığı spektrum aralığının aynı bölgede olması ile ilişkilidir. UV kaplama endüstrisinde genellikle <300 nm ve 365 nm’de emisyon yapan orta basınçlı cıva (Hg) ve $400-450$ nm aralığında emisyon yapan galyum (Ga) lambalar kullanılmaktadır. Hg lambalar yüksek enerjili ve kısa dalga boylu fotonları yaydığı için pigmentsiz kaplamaların yüzey kürlenmesinde daha etkindir. Galyum lambaları ise, yüksek dalga boyunda düşük enerjili fotonlar yayarak yüzeysel kürlenmeden ziyade kaplama ya da baskıların derin kürlenmesini sağlamaktadır. Bu lambalar, özellikle mobilya ve mermer sektöründe kullanılan UV kürlenme makinelerinde tercih edilmektedir [2].

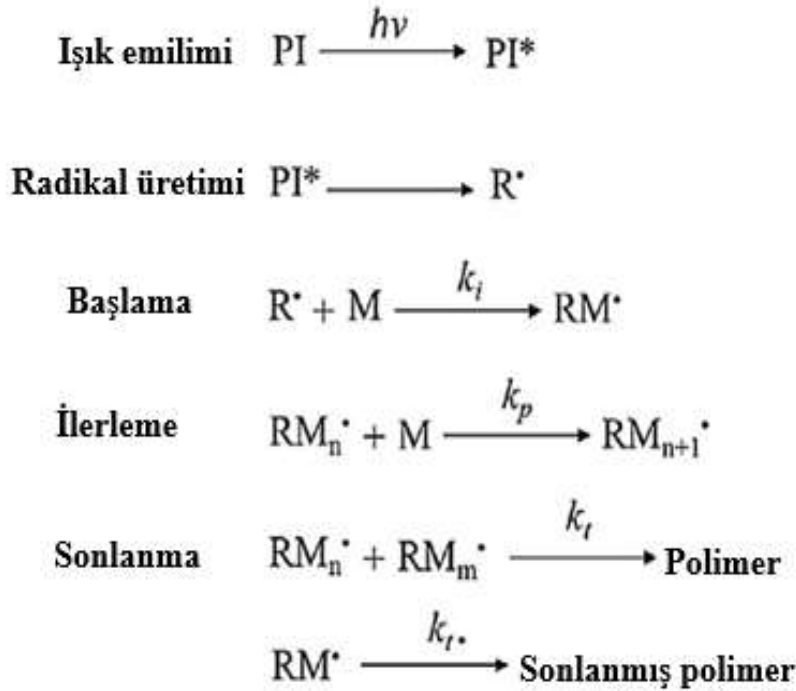
Literatürde, UV kürlenme teknolojisinde kaplama kalitesini etkileyen faktörler üzerine farklı çalışmalar yapılmıştır. Javadi ve diğ. çalışmasında kaplama işlemi, UV kürlenme teknolojisi ve UV kürlenme şartları incelenmiştir. Yüzeydeki kaplama tipi, kalınlığı ve karakteristiği kaplama işlemi ve özelliklerine bağlıdır. Beklenen sertlik, esneklik, aşınma dayanımı ve parlaklık parametrelerine göre farklı lamba sistemleri ve konfigürasyonları belirlenmektedir. UV kürlenme sistemleri genellikle UV lambalar,

reflektörler, güç kaynağı, elektronik denetim, taşıma bandı ve yardımcı elemanlardan oluşmaktadır. UV kürlemede kullanılan ışımanın iyonlaştırıcı etkisi olmadığı için, iyon ve elektrikle uyarılmış parçacık üretilmez, yeterli derecede enerjiye sahip olan fotonlar ve elektronlar üretilmektedir. UV ile kürlenen kaplamalarda kaplanan yüzeylerde radikal polimerizasyon ile çapraz bağlanma başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 2.11), [67].

Kaplama formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan monomerler, yeterli miktarda başlatıcı türlerini oluşturamadığı için genellikle özel bir foto başlatıcı kullanılmaktadır. Foto başlatıcı tarafından UV ışığın absorplanmasıyla oluşan radikal türler, radikal polimerizasyonunu başlatmakta ve böylece kürleme işlemi gerçekleşmektedir. UV kürlemede radyasyon kaynağından yüzeye aktarılan enerji miktarını, kürleme süresi ve kullanılan lambanın ışıma şiddeti belirlemektedir. Radyometrik metotlar kullanılarak yüzeye uygulanan enerji miktarı ölçülebilmektedir [67].

Jancovicova ve diğ. çalışmasında ise, su bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcı ve foto başlatıcıdan oluşan formülasyon ile çekilen filmlerin kalınlığının ve UV kürleme şartlarının, filmlerin parlaklığı ve renk kararlılığı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kürleme sonrası elde edilen polimerik filmlerinin yapısında oluşan kimyasal değişiklikler FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. FTIR analizinde, 810 ve 1635 cm^{-1} 'de C=C çift bağı ile ilişkilendirilen titreşim piklerinin yoğunluğunda UV kürleme sonrasındaki azalma, kürlenme derecesinin anlaşılabilmesi için bir gösterge olmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda maksimum polimerizasyon derecesi ağırlıkça %3 foto başlatıcı konsantrasyonunda sağlanmış, yüksek konsantrasyonda foto başlatıcı kullanımının iç filtre etkisi oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu iç filtre etkisi, filmin yüzeyine kıyasla, alt tabakasında daha az UV ışık absorpsiyonuna dolayısıyla düşük kürlemeye neden olmaktadır. Işık şiddetinin ve farklı kaplama kalınlıklarının kürlenme üzerine etkileri incelendiğinde, ışık şiddeti arttıkça çift bağların reaksiyona girme derecesinin arttığı görülmüştür. Dolayısıyla, film kalınlığı azaldıkça alt tabakaya nüfuz edebilen UV ışık miktarı ve buna bağlı kürlenme derecesi artmıştır. Film kalınlığının örneklerin parlaklığını etkilediği, film kalınlığı 30 μm 'yi geçtiği zaman parlaklığın azaldığı gözlemlenmiştir [75].

Bardi ve Machado'nın yapmış olduğu çalışmada, farklı UV enerji miktarlarında kürlenene su bazlı pigmentli ve pigmentsiz baskı mürekkeplerinin sertlik, parlaklık ve renk değerlerindeki değişimler araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre pigmentsiz formülasyonlar elde edilen filmlerin sertlik değerleri pigmentli formülasyonlar ile hazırlanan filmlerin sertlik değerlerine göre oldukça yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi, pigmentli formülasyonlardaki pigment varlığı nedeniyle film yüzeyinde daha az UV ışığın absorpsiyonu, dolayısıyla kürlleme derecesinin düşmesi olarak açıklanmıştır. Kırmızı ve sarı pigment ile hazırlanan formülasyonlar ile elde edilen filmlerin sertlik değerleri, mavi ve siyah pigmentli formülasyonlardan elde edilen filmlere göre düşük çıkmıştır. Pigmentlerin kimyasal yapısı ve UV ışığı absorplayarak kürlleme derecesini etkilemelerinin, film sertlik değerlerinde belirleyici olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Pigmentli ve pigmentsiz filmlerin renk ve parlaklık indisleri çalışılan kürlleme düzeylerine göre farklılık göstermiştir. Film yüzeylerine uygulanan enerjinin miktarı arttıkça ileri derecede kürllemeye maruz kalan filmlerde yüzeydeki bozunmadan dolayı parlaklık kaybı ve sararma gözlenmiştir [76].



Şekil 2.11 : UV ışık ile başlatılan serbest radikal fotopolimerizasyon.

Hsieh ve diğ. çalışmasında, UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcısı kullanılarak elde edilen filmin kalınlığının, foto başlatıcı konsantrasyonunun, kürllemede uygulanan enerji miktarının ve kürlleme süresinin kürlleme kinetiği üzerindeki etkisi

araştırılmıştır. UV ile kürlenebilen ürean akrilat formülasyonu kullanılarak çekilen filmler UV kürlenme cihazında kürlenmiş ve sonrasında film yapılarının karakterizasyonu FTIR cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kürlenme derecesininin dolayısıyla reaksiyon oranının düşük film kalınlığı, yüksek foto başlatıcı konsantrasyonu, kürlenme süresi ve kürlenmede uygulanan enerji miktarı ile doğru orantılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [77].

2.4 Farklı Renkli Pigmentlerin UV Kürlenme Davranışları

Pigmentler kürlenme işlemini fotokimyasal veya fiziksel bir mekanizma ile etkileyebilir. İlk etkinin genellikle az miktarda olduğu varsayıldığında kürlenmede etkili olan faktörler aşağıdaki gibidir.

- Işık kaynağının emisyon spektrumu,
- Pigmentin UV ışık absorpladığı dalga boyu aralığı ve
- Foto başlatıcıların UV ışık absorplayabildiği dalga boyu aralığı.

Foto başlatıcı, polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için ışık kaynağından yayılan radyasyonu absorplamalıdır. Pigmentler, görünür spektrumun farklı kısımlarını absorplar ve kalan ışık daha sonra rengi yansıtır. Pigmentler ayrıca UV spektrumundaki ışığı, özellikle daha kısa dalga boylarındaki ışığı absorplar. Pigmentlerin UV absorpsiyonu, foto başlatıcı absorpsiyonu için az miktarda UV ışık bıraktığı için, kürlenme işlemi için gerekli olan, foto başlatıcı tarafından gerçekleştirilen serbest radikal üretimini azaltarak kürlenmeyi olumsuz etkilemektedir [70], [71].

Yüksek dalga boyundaki UV ışığı, pigment tarafından absorpsiyonu nedeniyle herhangi bir derinliğe nüfuz edemediği için, kürlenme sadece yüzeyde gerçekleşmektedir. Bir pigment, spektrumun bir kısmında (300-350 nm gibi) düşük bir UV absorpsiyonu ve yüksek geçirgenlik gösterebilir. Bu durum, UV ışığın daha kolay bir şekilde iletildiği ve bir foto başlatıcının UV absorpsiyonunun pigment absorpsiyonundan en az etkileneceği dolayısıyla en verimli olabileceği dalga boyu aralığı yani “pigment penceresi” olarak adlandırılmaktadır. Bir formülasyonun UV reaktivitesini en üst düzeye çıkarmak için, kullanılan her bir pigmentin “pigment penceresinde” yüksek bir absorpsiyona sahip olan foto başlatıcılar seçilmelidir. Bu aralık pigmentin tipine ve rengine göre değişir, ancak genel olarak aşağıdaki gibidir [78], [79].

- Pembe (Magenta): 300-400 nm
- Sarı: 290-370 nm
- Mavi: 370-400 nm
- Yeşil: UV boyunca düşük geçirgenlik
- Siyah: UV boyunca düşük geçirgenlik
- Titanyum dioksit beyazı: >380 nm

Eğer pigmentler foto başlatıcının aktivasyonu için gerekli UV ışığı absorplarlarsa, foto başlatıcıların polimerizasyon için absorplaması gereken UV ışık miktarı azalır. Bu etkiler hakkında çok az bilgi mevcuttur ve bu detaylı araştırmaya ihtiyaç duyulan bir alandır. UV ışık geçirgenliği en yüksek olan pembe (magenta) pigmenttir, en düşük olan ise siyah pigmenttir [78]. Diğer pigmentlerin kürlleme üzerindeki etkisi ise pembe (magenta)<sarı<mavi<siyah şeklindedir ve pigmentin kimyasal türlerine bağlı olduğu kabul edilmektedir. Pembe (magenta) pigment, Hg lambası emisyon aralıklarında (<300 nm ve 365 nm'de) düşük bir absorpsiyona sahiptir. Kaplama ya da baskı yüzeyine uygulanan radyasyon bu yüzden polimerizasyonu başlatmak için serbest olarak foto başlatıcı tarafından absorplanmaktadır. Sarı pigmentler, pembe (magenta) pigmentlerden daha düşük sönümleme katsayısına sahip olmasına rağmen, Hg lambaların yaydığı emisyon aralığında daha yüksek bir absorpsiyon özelliğine sahiptir ve aynı durum mavi pigmentler için de geçerlidir. Siyah mürekkepler genellikle çok aktif foto başlatıcı kombinasyonları ile formüle edilmektedir, çünkü siyah pigment güçlü UV ışık absorpsiyonu nedeniyle düşük geçirgenlik özelliğine sahiptir. İki ya da daha fazla pigment içeren UV ile kürlenebilen renkler formüle edilirken kürlleme dikkate alınmalıdır, çünkü tüm UV spektrumu boyunca absorbansların bir karışımını üretmek mümkündür. Örneğin, sarı ve mavi karışımı bir yeşil pigment yüksek UV absorpsiyonu nedeniyle verimsiz kürllemeye neden olmaktadır. UV ışık geçirgenliği en yüksek olan pembe (magenta) pigmenttir, en düşük olan ise siyah pigmenttir. Foto başlatıcılar, UV ile kürlenebilen bir mürekkepte en pahalı bileşeni oluşturmaktadırlar ve foto başlatıcı verimliliğinin optimizasyonu oldukça önemlidir [78], [79].

2.5 Şablon Baskı Metodu ve Uygulama Alanları

Şablon baskı, baskı yapılmayacak bölgelerin mum veya kaplamalarla kapatılarak basılmak istenilen desenin bir ekranda üretildiği kolay bir baskı işlemidir. Düz ya da

The diagram illustrates the process of textile printing. It shows a sequence of components: a fabric roll (Kumaş) entering from the left, followed by a rake (Rakle), a flat screen (Düz şablon), another rake (Rakle), a patterned screen (Desenli şablon), and finally the printed fabric (Baskılı kumaş). The fabric is shown moving through these components in a continuous line.

Şablon baskı tekniğinde kâğıt, plastik, metal, cam, tekstil ve diğer birçok malzeme baskı altı yüzeyi olarak kullanılabilir. Şablon baskının endüstrideki uygulama alanları arasında posterler, etiketler, tabelalar ve her türlü tekstil malzemeleri yer almaktadır. Diğer baskı yöntemlerine göre şablon baskının en büyük avantajı, herhangi bir boyut, şekil ve kalınlıktaki alt tabakalara baskı yapılabilmesidir [2]. Baskı işleminde baskı filminin kalitesini etkileyen parametreler temel olarak baskı makinesinin ve kullanılan baskı patının özellikleri ile ilgilidir [80].

- Düz şablon baskı makinesinde, kullanılan baskı patının baskı altı materyale transferini sağlayan tahta ya da metal çerçeveye gerilen doğal ya da sentetik ipliklerden yapılmış dokuma şablonun üretim tekniği, baskının kalitesini belirlerken, dolayısıyla kullanım performansını etkilemektedir.
- Şablon baskıcılığında baskı makinesinin uyguladığı hidrodinamik basınç, bıçak ve rakle açısı şablon meş sıklığı ile baskı kalitesini etkileyen baskı film kalınlığı üzerinde belirleyicidir.

- Baskı patında yer alan temel malzemelerden bağlayıcı, kıvamlaştırıcı, pigment, köpük kesici, ıslatıcı, pH ayarlayıcı alkali ve diğer katkı maddeleri baskı patının kalitesini belirlemektedir. Baskı kalitesini etkileyen parametrelerden en önemlileri baskı patının viskozitesi, pH'ı ve patın katı içeriğini belirleyen bağlayıcı miktarıdır.

- Tekstil baskısında baskı kalitesini en fazla etkileyen parametre, baskı patının viskozitesidir. Viskoziteyi baskı patında temel özelliklerden biri yapan unsurlardan birincisi, yüzeye aktarılan baskı patı miktarı diğeri ise, baskı altı yüzeyinin düzgünlüğüne de bağılı olarak yüzeyin patı kabullenmesidir. Baskı esnasında rakle basıncının kalkmasından sonra, baskı patının viskozitesi normale dönmeli ve kumaş yüzeyinde örtücülük sağlanmalıdır.
- Pigment baskı patında uygun bir alkalinin kullanılması suretiyle, pat pH'ının 8-9 değerleri arasında olacak şekilde ayarlanması uygundur. pH düzenleyici olarak kullanılabilen en uygun alkali, uçucu özellikte olması ve baskı sonrası kürlleme işleminde ortam ısının etkisiyle uzaklaşıp, baskı patına asit özelliği kazandırarak, bağlayıcının polimerizasyonunu sağlayabilen amonyaktır. Bu nedenle uçucu özellik göstermeyen NaOH ve Na₂CO₃ gibi alkalilerin kullanımı önerilmemektedir. Baskı patının kürlleme işlemine kadar sistem pH'ının zayıf bazik özellikte olmasına dikkat edilmelidir aksi takdirde bağlayıcının erken polimerizasyonu baskı patında jelleşme ve dolayısıyla şablon tıkanması gibi durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, kürlleme işleminde uygun sıcaklık ve süre koşullarında ortamdan amonyağın uzaklaştırılması ve polimerizasyon için zayıf asit ortam oluşması sağlanmalıdır.
- Baskı patının kalitesini belirleyen bir diğere parametre olan bağlayıcı miktarı yani katı içerik oranı, genellikle %20-50 oranında ayarlanmaktadır. Katı içerik miktarının yüksek olması baskı filminin parlaklık değerlerinde pozitif etkiye sahip olmasına rağmen, uygulama kolaylığı açısından orta katı içerikli formülasyonlar kullanılmaktadır. Çünkü yüksek katı içerikli formülasyonlar, şablon tıkanmalarına neden olduğu için yüzey örtücülüğü tam olarak sağlanamamaktadır [80].

2.6 UV ile Kürlenebilen Su Bazlı PUA Bağlayıcıların Tekstil Yüzeylerindeki Uygulamaları

Son yıllarda kaplama ve baskı endüstrisindeki en önemli itici güçlerden birisi, tüketicilerin çevre mevzuatlarına daha ilgili olmalarından dolayı, çevre dostu kaplamalar veya baskıların geliştirilmesi olmuştur. Diğere yandan, dünya çapında artan bir çevresel kaygı olduğu gerçeği, polimer endüstrisinde alternatif hammaddelerin aranması ve kullanılması için araştırma ve geliştirme çabalarını teşvik etmektedir [58-

60], [81-84]. Doğrusal termoplastik polimerlerden olan termal olarak kürlenebilen su bazlı ticari PU'ların çoğu, ana zincirlerinde polar gruplar içerir, termal yöntemle kürlenen solvent bazlı poliüretanlara kıyasla aşınma, çözücü direnci ve sertlik gibi düşük mekanik özelliklere sahiptir. Diğer yandan, UV ile kürlenebilen su bazlı PUA'lar segmentli yapıları ve akrilat ile modifikasyonlarından dolayı tekstil ve diğer yüzeylerde daha yüksek aşınma direncine ve yapışmaya, esneklik, parlaklık, sertlik, çizilmeye ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Son yıllarda, su bazlı PUA'lar çevre mevzuatlarında yapılan düzenlemeler nedeniyle ahşap kaplamalarda, otomobillerde, biyolojik materyallerde, elektronik malzemelerde, tekstil dijital baskı mürekkeplerinde bağlayıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [20], [25], [34-42], [62].

UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcıların pigment baskı metodu ile tekstil yüzeylerinde uygulamasına yönelik olarak literatürde yer alan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Mevcut çalışmalarda uygulanan yöntemler, baskı formülasyonunda kullanılan başlıca malzemeler ve kullanılan tekstil yüzeyleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Bu çalışmalar incelendiğinde, birçok çalışmada ticari bağlayıcılar kullanılarak ink jet baskı yapıp UV kürleme yöntemiyle genellikle orta basınçlı Hg lambası kullanılarak kürlenen numunelerin, şablon baskı ile basılmış ya da fularlarda emdirme yöntemine göre pigment boyama yapılmış ve termal olarak kürlenmiş numunelerle baskı performansları açısından kıyaslandığı görülmüştür [1], [6], [9], [14], [51], [85-91].

Tekstilde kullanılan bir UV kaplama/baskı formülasyonu temel olarak bir bağlayıcı, foto başlatıcı ve renk ve/veya opaklık için pigmentleri içermektedir. Bağlayıcı madde, ışıma ortamında foto başlatıcılarla sağlanan radikallerin varlığında kürlenebilmektedir. Su bazlı bir sistem için kıvamlaştırıcılar, ıslatıcılar, köpük kesiciler ve stabilizatörler gibi katkı maddeleri de gerekmektedir. Bunun dışında opaklık arttırıcılar, dolgu malzemeleri ve reolojik modifiye edici ajanların kullanımı gerekebilmektedir, ancak bunlar foto başlatıcılarla birlikte UV ışığını absorbe ederek foto başlatıcının ihtiyaç duyduğu UV ışık absorpsiyonunun azalmasına sebep olarak baskının kürlenmesini engelleyebilmektedir. UV kürleme teknolojisi özellikle zaman, enerji, farklı malzemelere basılabilirlik vb. konularında birçok avantaj sağlaması sebebiyle, baskı sektörünün bu teknolojiye olan ilgisini arttırmaktadır. Literatürde yer alan başlıca çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Neral ve diğ. çalışmasında, ticari bütadien-akrilonitril kopolimer bağlayıcı içeren UV ile kürlenebilen baskı patı ve termal olarak kürlenebilen bütadien kopolimer bağlayıcı

içeren baskı patı hazırlanarak şablon baskı tekniği ile pamuklu kumaş üzerine basılmıştır. Baskı yapıp, kürlenene kumaşların renk değeri, yıkama ve sürtme haslık değeri ve kumaş sertlik özellikleri incelenmiştir. Termal olarak kürlenene baskılı kumaşlarda bağlayıcı ve pigment konsantrasyonunun artışı ile renk verimi (K/S) ve kumaş sertliği değeri, fakat pigment konsantrasyonundaki artış ile yaş sürtme haslık değeri, düşük pigment ve bağlayıcı konsantrasyonunda ve yüksek foto başlatıcı içeren formülasyon ile elde edilmiştir [1].

Çizelge 2.6 : Literatürde UV kürlenme teknolojisini kullandığı çalışmalarda renklendirme yöntemleri, bağlayıcı ve foto başlatıcı tipleri ve kullanılan yüzeyler.

Yöntem	Bağlayıcı	Foto başlatıcı	Yüzey
-Şablon baskı	-Bütadien	-Esacure DP250	Pamuk,
-İnk jet baskı	kopolimer	- 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin	polister, yün,
-Pigment	dispersiyon,	oksit,	viskon ve
boyama	-Helizarin	- α-hidroksiketon,	naylon 66
(fulardda	-Oligoüretan	- 2,6-di-tert-butil-tarnon,	dokuma
emdirme)	metakrilat	- 2-izo bütıl-tarnon	kumaşlar
	-PUA	-Irgacure® 819 (fenil-bis-(2,4,6-Trimetilbenzoil)-fosfin oksit)	
		-Darocur® 1173 (2-Hydroxy-2-methylpropiophenone) ve benzofenon türevleri	

Li ve diğ. UV ile kürlenebilen alifatik üretan akrilat ve poliestere akrilat bağlayıcıların %100 pamuklu, (60/40) pamuk/poliester ve %100 poliestere dokuma kumaşlarının pigment ile renklendirilmesindeki performanslarını araştırmışlardır. Pigment ve bağlayıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlar kumaşlara fular makinesinde emdirme, hava basınçlı spreyleme ve şablon baskı yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. UV kürlenme ekipmanı olarak Hg lambalı sistem ve ksenon sistemi (atımlı ışık) olmak üzere iki farklı sistem test edilmiştir. Bu iki sistem arasındaki fark ksenon atımlı ışığın kısa sürede yüksek UV gücüne sahip olmasına rağmen, ortalama olarak uyguladığı enerji miktarının Hg lambalı sistemden düşük olmasıdır. UV ile kürlenebilen bağlayıcı ile basılıp kürlenene pamuklu ve pamuk/poliester kumaşlar iyi kumaş esnekliği ile yüksek renk haslığı göstermiştir. UV baskının polyester üzerine uygulamasında bazı

zorluklar yaşanmasına rağmen, pamuk ve pamuk/poliester kumaşlarda elde edilen sonuçlar, UV kürleme işleminin tekstil endüstrisinde kullanımı için büyük potansiyel olduğunu göstermiştir [86].

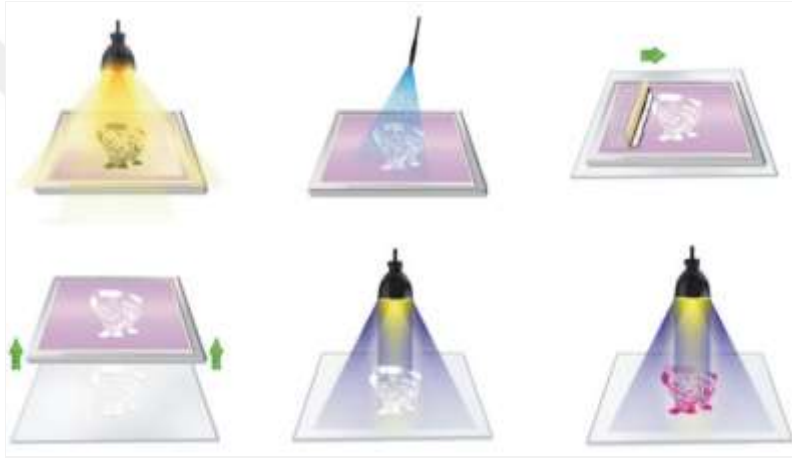
Solina ve diğ. çalışmasında, UV ile kürlenen boyaların ana bileşenlerinden olan dispers boyalar ve pigmentler, foto başlatıcılar, oligomerler ve çapraz bağlayıcı maddelerin boyaların ışık ve renk haslığı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı, mekanik özellikler ve renk haslığı gibi boyanmış malzemenin yüksek işleyiş özelliklerini sağlayan, pamuklu kumaşların basılması için UV boyalarının geliştirilmesidir. Emülsiyon UV boyaları ile baskısı yapıp kürlenmiş kumaşlar yüksek higroskopik özellik göstermekle birlikte, üstün mekanik özellikler ve fizikokimyasal etkilere karşı yüksek renk haslığı değerleri elde edilmiştir [87].

Kozicki ve diğ. çalışmasında, UV ışığa duyarlı, kürleme ile renk oluşumunu sağlayan kimyasal içeren baskı patı hazırlanmış, pamuklu dokuma kumaşlara şablon baskı tekniği ile baskı işlemi yapılmış ve UV kürleme cihazında kürlenmiştir (Şekil 2.13), [88]. Farklı kürleme sürelerinde kürlenen baskılı kumaşların renk haslıkları incelenmiştir. Baskı öncesi kurutma süresinin ve UV kürleme makinasında numunelere uygulanan toplam enerji miktarının, renk değerleri üzerindeki etkisini değerlendirmek üzere spektrofotometre cihazında renk analizi ile reflektans ölçümleri yapılmıştır. Kürlemede uygulanan toplam enerji miktarı arttıkça daha yoğun kırmızı renk oluşumunun meydana geldiği gözlemlenmiştir. Kürlenmiş kumaşın yıkamaya karşı dayanımını, bağlayıcı maddenin çeşidi, konsantrasyonu, baskılı kumaşın kurutulmasında uygulanan sıcaklık ve süre gibi çeşitli parametrelerin etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Kürleme öncesi baskılı numuneyi kurutma süresinin, renk oluşumunda hemen hemen hiçbir etkisi olmadığı tespit edilmiştir [88].

Chittavanich ve diğ. trimetilolpropan trimetakrilatın bir tung yağı bazlı alkid ile organik bir kimyasal reaksiyonundan elde edilen UV ile kürlenebilen tung yağı alkid sisteminin (UVTA) sentezi ve kürlenmesi üzerine çalışmışlardır. Uygun bir reaktif seyrelticiyi belirlemek için UVTA, çeşitli tek fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu reaktif seyrelticilerle formüle edilmiş ve pigmentli kaplamaların sertlik, darbe dayanımı ve parlaklık özellikleri test edilmiştir. Sentezde tek fonksiyonlu bir monomer olan izodesil metakrilatın (IDMA) kullanımının bağlayıcıya esneklik, darbe dayanımı ve yapışma özelliği sağladığı tespit edilmiştir. Pigmentli filmlerde uygun renk ve parlaklık değerleri elde edilebilmesi için kaplama formülasyonunda, foto başlatıcı

olarak Irgacure® 819'un %2 ve Darocur® 1173'ün %2-4 oranında kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır [89].

Macarie ve diğ. çalışmasında ise, ticari bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan UV ile kürlenmiş pigmentli kaplamalarda pigmentin kaplamanın görünüm ve mekanik özellikleri üzerine etkisi raporlanmıştır. Film sertlik değerleri açısından, yüksek pigment konsantrasyonu foto başlatıcının UV absorpsiyonunu engelleyerek kürlenme derecesini düşürdüğü için, düşük pigment konsantrasyonunda çalışılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, mavi pigmentin düşük örtme gücü sebebiyle, kırmızı ve yeşil pigmentlere oranla daha iyi kromatik görünüm elde edebilmek amacıyla yüksek pigment konsantrasyonunda çalışılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır [90].



Şekil 2.13 : Baskılı kumaşların UV ışık altında kürlenmesi.

Karim ve diğ. çalışmasında, UV ile ve termal olarak kürlenebilen CMYK pigmentleri içeren ink jet mürekkepler kullanarak ısıya duyarlı biyobozunur poli(laktik asit) (PLA) kumaşlara baskı yapılmış ve kürlenmiş kumaşların baskı performans özellikleri değerlendirilmiştir. Yüksek akrilat fonksiyonelliğindeki bağlayıcılarla hazırlanan UV ile kürlenebilen mürekkepler kullanılarak baskısı yapıp kürlenmiş kumaşlar ile renk haslığı ve K/S değerleri açısından termal kürlenebilen sisteme göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. UV ile kürlenebilen CMYK mürekkepleri ile basılıp kürlenmiş kumaşlarda, siyah ve sarı renkli pigmentlerin yapısında yer alan kimyasal bileşenlerden dolayı partikül boyutunun büyük olması ve liflere daha zayıf bağlanmalarından dolayı, turkuaz (cyan) ve pembe (magenta) renk pigment içeren mürekkepler ile basılan numunelerde K/S, yıkama ve sürtme haslık değerleri açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [91]. Su bazlı poliüretan malzemenin istenilen yapısal özelliklere sahip olması iki ana bileşenin (izosiyanat (sert segment) ve poliol (yumuşak

segment)) özelliklerine bağlıdır. Sentez sırasında bu iki ana bileşenin değişimi polimerin fiziksel dayanıklılık ve elastikiyetini etkilemektedir. Bu nedenle su bazlı UV ile kürlenebilen PUA'ların dispersiyonlarının ve filmlerinin performansının, kullanılan hammaddelerle kontrol edilip iyileştirilebileceği beklenmektedir. Literatürde UV ile kürlenebilen su bazlı PUA bağlayıcıların PCL₁₀₀₀ (Poli (kaprolakton glikol)), PPG₁₀₀₀, PEG₆₀₀₀, PEG₁₂₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀₀ ve PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀ poliollerinin karışımlarının kullanılmasıyla aseton yöntemiyle sentezlendiği çalışmalar mevcuttur [29], [38], [69]. İzosiyanat olarak genellikle alifatik yapıdaki izosiyanatlar örneğin; IPDI ve HMDI kullanılmaktadır. Bu sentezlenmiş bağlayıcılar, farklı tip kumaşların (pamuk, viskon, yün, naylon 66 ve poliester) şablon baskı veya mürekkep püskürtmeli baskısı için kullanılmıştır [9], [33], [79], [92].

UV ile kürlenebilen su bazlı PUA bağlayıcısının sentezi ve tekstil yüzeylerine uygulanması konusunda literatürde yer alan mevcut çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Chen ve diğ. çalışmalarında su bazlı UV ile kürlenebilen PUA'ı farklı molekül ağırlıklarında PEG (400, 600 ve 1000 g/mol) diolü ve toluen diizosiyanat kullanarak aseton yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen PUA dispersiyonuna ağırlıkça %5 Daracur 2959 foto başlatıcı ilave edilerek hazırlanan formülasyonlar kart kâğıtlarına film aplikatörü ile uygulanmış ve UV kürleme cihazında yüksek basınçlı cıva lambası altında kürlenmiştir. Foto başlatıcı miktarı, kurutma süresi, kurutma sıcaklığının UV kürlenme oranı üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar su bazlı UV ile kürlenebilen kaplamaların paketleme malzemeleri ve diğer pek çok uygulama için güvenilir bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir [23].

Liu ve diğ. çalışmasında, su bazlı UV ile kürlenebilen PUA, toluen diizosiyanat, PPG, dihidroksi metil akrilik asit ve hidroksietil akrilat temelli olarak sentezlenmiştir. Su bazlı UV ile kürlenebilen PUA'nın sudaki çözünürlüğüne ve UV ışığa duyarlılığına etki eden faktörler incelenmiştir. Sonuçlar reçinenin sudaki çözünürlüğünün reçinedeki hidrofil grup içeriğinin artırılmasıyla geliştiğini göstermiştir [93].

Kim ve diğ. kullanılan malzemelerin karbondioksit salınımını azaltmak için, iki çevre dostu diol, poli (laktik asit) (PLA) diol ve PEG'i PUA'nın sentezi için kullanmışlardır. Hazırlanan dispersiyonlara ağırlıkça %3 Irgacure 184 foto başlatıcısı eklenmiş ve petri kaplarına boşaltılan karışım 40 C'de 48 saat kurutulduktan sonra UV ile kürlenmiştir.

Sonuçlar, UV ile kürlenebilen PUA'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yapıdaki yumuşak segmenti oluşturan PLA ve PEG miktarlarının değiştirilmesiyle gelişebileceğini göstermiştir [58].

Liovente ve diğ. UV ile kürlenebilen su bazlı PUA dispersiyonları farklı molekül ağırlıklı polioller (PPG: 1000 ve 2000 g/mol) kullanarak sentezlemişlerdir. Kürlleme sıcaklığının ve foto başlatıcı miktarının kürlleme reaksiyonuna etkisi foto diferansiyel tarayıcı kalorimetre (Photo-DSC) kullanılarak incelenmiştir. Sentez reaksiyonunun ve kürlenen filmlerin karakterizasyonu FTIR ile yapılmıştır. Sonuçlar düşük molekül ağırlığındaki polioller ve yüksek kürlleme sıcaklığında kürlleme derecesinin yükseldiğini göstermiştir [37].

El Molla ve diğ. çalışmasında, gliserol etoksil-co-propoksil triol kaynaklı, organik solvent içermeyen su bazlı PUA bağlayıcılar sentezlenmiştir. Bu bağlayıcılar ve ticari bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan pigment baskı patları şablon baskı tekniği ile pamuk ve poliester kumaşlara basılmış, baskılı numuneler UV ve termal yöntemle kürlenmiştir. Yapısında gliserol etoksil-co-propoksil triol miktarı yüksek olan sentezlenen bağlayıcı ile basılıp UV ile kürlenen kumaşlarda yüksek K/S, sürtme, yıkama, ter ve ışık haslığı değerleri elde edilmiştir. Bu durum poliüretan akrilat sentezi sırasında gliserol etoksil-co-propoksil triol yapısındaki yüksek miktardaki hidroksil gruplarının vinil grupları ile yer değiştirmesi olarak açıklanmıştır. Çünkü artan doymamış gruplar aracılığı ile bağlayıcının kürlleme esnasında polimerizasyon derecesi artmış ve pigmentlerin kumaşa daha iyi bağlanması sağlandığı için renk verimi değerleri yükselmiştir [85].

Zhang ve diğ. çalışmasında, farklı fonksiyonelliğe sahip bir dizi UV ile kürlenebilen su bazlı PUA aseton yöntemiyle sentezlenmiştir. Su bazlı PUA'ların kimyasal yapıları FTIR ile analiz edilmiş ve ortalama fonksiyonelliğin su bazlı PUA'nın özellikleri üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Poliüretan sentezinde kullanılan monomerlerin fonksiyonelliklerinin PUA yapısında belirleyici olduğu sonucuna varılmıştır [27].

El Molla'nın çalışmasında, PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀ karışımı poliollerin kullanılmasıyla, IPDI ve HEA temelli su bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcı sentezlenmiştir. Ticari bağlayıcı ve sentezlenen bağlayıcı ile hazırlanan pigment baskı patları viskon, poliester, naylon 66, yün ve pamuk kumaşlara hem ink jet baskı olarak uygulanmış

hem de fluarda emdirme yöntemine göre pigment boyama yapılmıştır. UV ile kürlenene kumaşların K/S, sürtme, yıkama ve ter haslığı değeri incelenmiştir. Sentezlenen PUA bağlayıcı kullanılarak ink jet baskı yapılan numunelerde K/S değeri ticari bağlayıcı kullanılarak yapılan numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni kullanılan bağlayıcıların, polimerizasyon ile pigmentin kumaş yüzeyine bağlanmasından sorumlu olan vinil gruplarındaki doymamış bölgelerin miktarının farklı olmasıdır. Sürtme, yıkama ve ter haslık değeri sentezlenen PUA bağlayıcının kullanıldığı numunelerde bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça yükselmiş ve ticari bağlayıcı kullanılarak baskı yapılan numunelere göre daha iyi haslık değeri elde edilmiştir [94].

Hwang ve diğ. çalışmasında ise, su bazlı UV ile kürlenebilen poliüretan dispersiyonları polikarbonat diol (PCDL)'ün C5/C6 kopolimerleri ile farklı uç kapama grupları kullanarak sentezlemişlerdir. Diol molekül ağırlığının UV kürlenme davranışı ve fiziksel özellikler üzerindeki etkileri PCDL'nin molekül ağırlığına (800, 1000 ve 2000 g/mol) göre incelenmiştir. UV kürlenme davranışı FTIR ve photo-DSC cihazı ile analiz edilmiştir. Sentezlenen dispersiyonlara Irgacure® 500 foto başlatıcısı eklenip formülasyonlar hazırlanmıştır. Formülasyonlar ile alüminyum plakalara çekilen filmler UV kürlenme cihazında 100 W/cm güç seviyesindeki cıva lambada farklı bant hızlarında kürlenip film sertliği özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar PCDL'nin molekül ağırlığının azalmasıyla sertlik değeri yükseldiğini göstermiştir [24].

El Molla ve diğ. çalışmasında ise, PUA polimeri farklı molekül ağırlığındaki polietilen glikollerin (PEG₆₀₀₀, PEG₁₂₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀₀) kullanılmasıyla IPDI ve TDI temelli olarak sentezlenmiş, pigment baskı patında kullanılarak şablon baskı tekniği ile polyester kumaşlara uygulanmıştır. Baskılı numuneler termal, UV ve mikrodalga kürlenme teknikleriyle kürlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen PU, termal kürlenmede sıcaklık faktörü, UV ve mikrodalga ile kürlenmede kürlenme süresi ve baskı patındaki bağlayıcı konsantrasyonunun K/S ve renk haslığı üzerine etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Sonuçlara göre sentez sırasında yapısına doymamış grup miktarı fazlaca dahil olan sentezlenen bağlayıcılar polimerizasyon derecesini yükselterek pigmentin kumaşa daha iyi bağlanmasında rol oynamış buna bağlı olarak yüksek K/S ve sürtme haslık değeri elde edilmesini sağlamıştır [4].

Zhang ve diğ. çalışmasında, pamuklu dokuma kumaşların şablon baskı tekniği ile pigment baskısı için su bazlı UV ile kürlenene PUA oligomerin sulu dispersiyonu

dodesil benzen sülfonat (SDBS) sulu çözeltisinde, ultrasonik emülsifikasyon yöntemi ile hazırlanmış ve kararlı bir yapıda oligomer emülsiyonunun hazırlanmasına etki eden çeşitli faktörler araştırılmıştır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu, oligomer içeriği, ultrasonik güç ve ultrasonik sürenin etkileri incelenmiştir. Renk verimi değerlerinin baskılı kumaşlarda sadece pigment konsantrasyonuna bağlı olmayıp aynı zamanda PUA emülsiyonunun miktarına da bağlı olduğu belirlenmiştir. PUA emülsiyonunun içeriğine bakılmaksızın, baskı patında pigment konsantrasyonu arttıkça K/S renk verimi değerleri artmış, sürtme haslık değerleri düşmüştür [13].

Li ve diğ. pamuklu dokuma kumaşların baskısı için bir dizi akrilatlanmış epoksitlenmiş soya yağı bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcıları sentezlemişlerdir. Sentezlenen bağlayıcılar kullanılarak baskısı yapılan kumaşların renk verimi, sürtme ve yıkama haslığı değerlendirilmiştir [33].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

Tez çalışması kapsamında, ticari su bazlı PUA bağlayıcıya eş değer katı içerikle (%70) su bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcıları sentezlenmiş ve sentez reaksiyonunda kullanılan malzemeler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Ticari ve sentezlenmiş su bazlı PUA bağlayıcılar kullanılarak UV ve solvent bazlı ticari PU bağlayıcısı kullanılarak termal yöntemle kürlenen formülasyonlar ayrı ayrı hazırlanmış, otomatik baskı makinesi ile 545 g/m² PU ticari suni deri numunesi üzerine uygulanmıştır. Su bazlı baskı patı formülasyonlarının hazırlanması aşamasında kullanılan malzemeler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : UV ile kürlenebilen su bazlı PUA sentezi için kullanılan malzemeler.

Malzemeler
İzofuran diizosiyanat (IPDI, 98 %) (Sigma-Aldrich)
Polipropilen glikol (PPG: 1000 ve 2000 g mol ⁻¹), Polietilen glikol (PEG: 1000 ve 2000 g mol ⁻¹) (Sigma-Aldrich)
2-hidroksietil metakrilat (HEMA, ≥99%) (Sigma-Aldrich)
1,4-Butandiol (BD, 99%) (Sigma-Aldrich)
Trietilamin (TEA) (Sigma-Aldrich)
Dibütildin diasetat (DBTDA) (Sigma-Aldrich)
2,2-bis (hidroksimetil) propiyonik asit (DMPA, 98%) (Sigma-Aldrich)
Aseton (≥99% (GC)) (Sigma-Aldrich)

Su bazlı, UV ile kürlenebilen binderleri içeren baskı sisteminin, konvansiyonel solvent bazlı termal kürlenebilen sistemle baskı performansı açısından kıyaslanabilmesi için solvent bazlı PU binder ve seyreltici olarak toluen (Tekkim) ve DMF (Kimetsan) solventleri temin edilmiştir.

Renk değerlerini karşılaştırabilmek amacıyla hem termal kürlenebilen solvent bazlı hem de UV ile kürlenebilen su bazlı baskı formülasyonlarına uyumlu kırmızı renkli pigment (Irgazin[®] Red K 3840, BASF) kullanılmıştır. Farklı renkli pigmentlerin UV kürleme üzerindeki etkilerini de belirlemek için C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli su bazlı UV ile kürlenebilen baskı patı formülasyonlarının hazırlanması için  izelge 3.2’de verilen C, M ve Y pigmentleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 : Su bazlı UV ile kürlenebilen baskı formülasyonunda kullanılan malzemeler.

Malzemeler	�r�n adı ve tedarikçi
Ticari, su bazlı alifatik PUA bağlayıcı (Katı içerik: %70)	Laromer [®] UA 9059, BASF, Almanya
Foto başlatıcı (fenil-bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfin oksit)	Omnirad [®] 819 DW, IGM Resins B.V., Hollanda
Foto başlatıcı (1-hidroksisikloheksil fenil keton (Omnirad [®] 481) ve benzofenonun (Omnirad [®] BP) 1:1 oranındaki özel karışımı)	Omnirad [®] 500, IGM Resins B.V., Hollanda
Köpük kesici	Foamaster [®] 8034, BASF, Almanya
Islatıcı	Exosel 54, Acar Kimya, Türkiye
Amonyum hidroksit	NH ₄ OH, Kimetsan, Türkiye
Kıvamlaştırıcı (anyonik akrilik kopolimeri)	Orgaclear P 460, Organik Kimya, Türkiye
Pigmentler	Irgazin Red K 3840 (Ton: Kırmızı, C.I. Pigment Red 254), BASF, Almanya
	Hellogen [®] Blue K 6902 (Ton: Turkuaz (Cyan), bakır ftalosiyenin türevi, C.I. Pigment Blue 15:1), Doğanay Kimya, Türkiye
	Cinquasia [®] Pink K 4430 FP (Ton: Pembe (Magenta), Kinokridon türevi, C.I. Pigment Red 122), Doğanay Kimya, Türkiye
	Irgazin [®] Yellow K 2060 FP, (Ton: Sarı (Yellow), isoindolinondan türevi, C.I. Pigment Yellow 110), Doğanay Kimya, Türkiye
Deiyonize su	

3.2 Ekipmanlar

UV ile kürlenebilen su bazlı PUA bağlayıcıların sentezinde reaksiyonun düzgün bir şekilde sağlanması için, kullanılan malzemelerden PPG ve DMPA kullanımdan önce vakum koşulları altında bir vakumlu fırında (Vacucell 22L, Şekil 3.1 a)) yaklaşık 24 saat boyunca 50 °C'de kurutularak nemi alınmıştır.



a)



b)

Şekil 3.1 : Sentez çalışmasında kullanılan a) vakumlu fırın, b) evaporatör cihazı.

Katı formdaki PEG (1000 ve 2000 g mol⁻¹) diolü yağ banyosu ile entegre olan vakumlu evaporatör cihazında (IKA® RV 10, Şekil 3.1 b)) 95 °C'de eritilmiş ve neminin alınması için aynı sıcaklıkta yaklaşık 4 saat tutulmuştur.

Su bazlı ve solvent bazlı formülasyonlar homojen bir karışım elde edebilmek amacıyla mekanik karıştırıcı (VBR-6000, YOKEŞ® Mak. San. ve Tic. Ltd. Şti) kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.2 a)). Baskı patlarının viskozitesi, viskozimetre (Brookfield, DV-E) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.2 b)). Hazırlanan baskı patlarının pH değeri ise pH metre (Inolab pH 7110) kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.2 c)). FTIR, DSC ve sertlik ölçüm testlerinin yapılabilmesi için pigmentli ve pigmentsiz filmler cam plakalara film aplikatörü (Byk Gardner) kullanılarak çekilmiş ve UV ile kürlenmiştir (Şekil 3.3 a)). Solvent bazlı baskı patı uygulanan suni deri numunelerinin termal kürlenmesi etüv (Thermo Scientific, Heraeus®) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3 b)).

UV ile kürlenebilen su bazlı baskı patları hazırlanıp viskozite ve pH ayarı yapıldıktan sonra Şekil 3.4 a)'daki otomatik numune baskı makinası (Rapid Tag, ASPE) ile şablon

baskı yöntemiyle suni deri numunelerine uygulanmıştır. Baskı yapılan numuneler, farklı enerji seviyelerine (60, 90 ve 120 W cm⁻¹) sahip galyum (Ga: 380 Volt, $\lambda_{\max}$: 400-450 nm) ve cıva (Hg: 220 Volt, $\lambda_{\max}$: <300 ve 365 nm'de) lambaları ve hızı ayarlanabilir (min: 2 m/dk, mak: 50 m/dk) bir konveyör bantı olan UV kürleme cihazında (Raycon®, (Şekil 3.4 b)) oda sıcaklığında kürlenmiş ve yüzeye uygulanan toplam enerji miktarı radyometre cihazı (Şekil 3.4 c)) ile ölçülmüştür.



a)



b)



c)

Şekil 3.2 : a) Mekanik karıştırıcı, b) viskozimetre, c) pH metre.

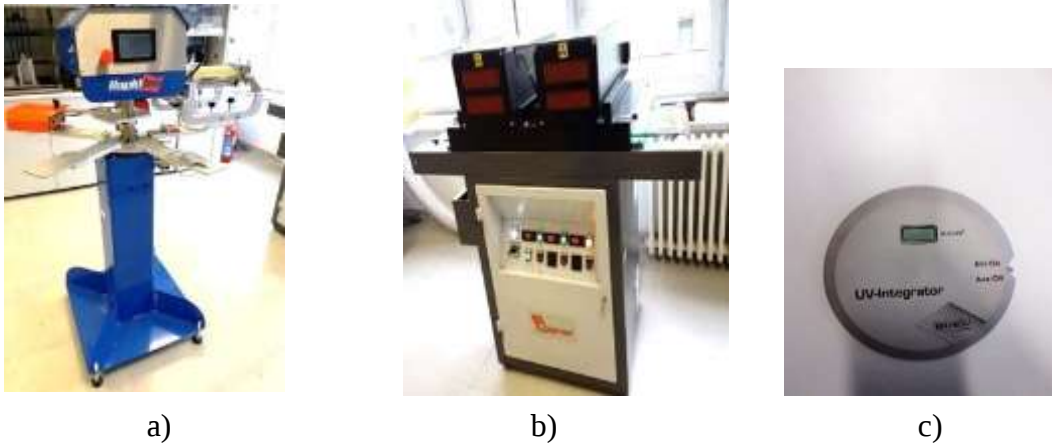


a)



b)

Şekil 3.3 : a) Film aplikatörü, b) etüv.



Şekil 3.4 : a) Baskı makinesi, b) UV kürleme cihazı ve c) radyometre.

Film aplikatörü [95] kullanılarak cam plakalara çekilen filmler kürlendikten sonra fimlerin König sertliği Byk Gardner pendulum sertlik ölçüm cihazında (Şekil 3.5 d)) ölçülmüştür. Baskı yapılan suni deri numunelerinin parlaklık ölçümleri, parlaklık ölçüm cihazı Rhopoint, Novo-GlossTM (Şekil 3.5 a)) kullanılarak yapılmıştır.

Pigmentli ve pigmentsiz baskı patları cam plakalar üzerine çekilip UV ile kürleme işlemi yapıldıktan sonra, elde edilen polimerik filmlerde kürleme işlemi sonucunda oluşan kimyasal değişiklikler, FTIR spektroskopisi ile (Perkin Elmer FTIR C99089, Spectrum Two) karakterize edilmiştir (Şekil 3.5 b)). UV ile kürlenene filmlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (Perkin Elmer, DSC 4000) cihazı ile karakterize edilmiştir.

Baskı sonrası termal yöntemle ve UV ile kürlenene suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri, D65 ışığı altında spektrofotometre (X-Rite Color IQC, İsviçre) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.5 c)).

Baskı yapılan suni deri numunelerinin sürtme ve ışık haslığı ve aşınma testleri, İ.T.Ü. Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, Tekstil ve Konfeksiyon Kalite Kontrol ve Araştırma Laboratuvarı'ndaki alt yapı imkanları kullanılarak yapılmıştır. Bu kapsamda; baskı yapılan numunelerin sürtme haslık testleri, Şekil 3.6 a)'daki sürtme haslığı test cihazı (255/90/2066-James H. Heal, Halifax England), ışık haslığı testleri ise Şekil 3.6 b)'deki ışık haslığı test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Aşınma dayanımı testleri ise Şekil 3.6 c)'deki aşınma test cihazı (Martindale-James H. Heal, Halifax England) kullanılarak yapılmıştır.



a)



b)



c)



d)

Şekil 3.5 : (a) Parlaklık ölçüm cihazı, (b) FTIR spektroskopisi, (c) spektrofotometre ve (d) pendulum sertlik cihazı.



a)



b)



c)

Şekil 3.6 : a) Sürtme haslığı test cihazı, b) ışık haslığı test cihazı, c) aşınma test cihazı.

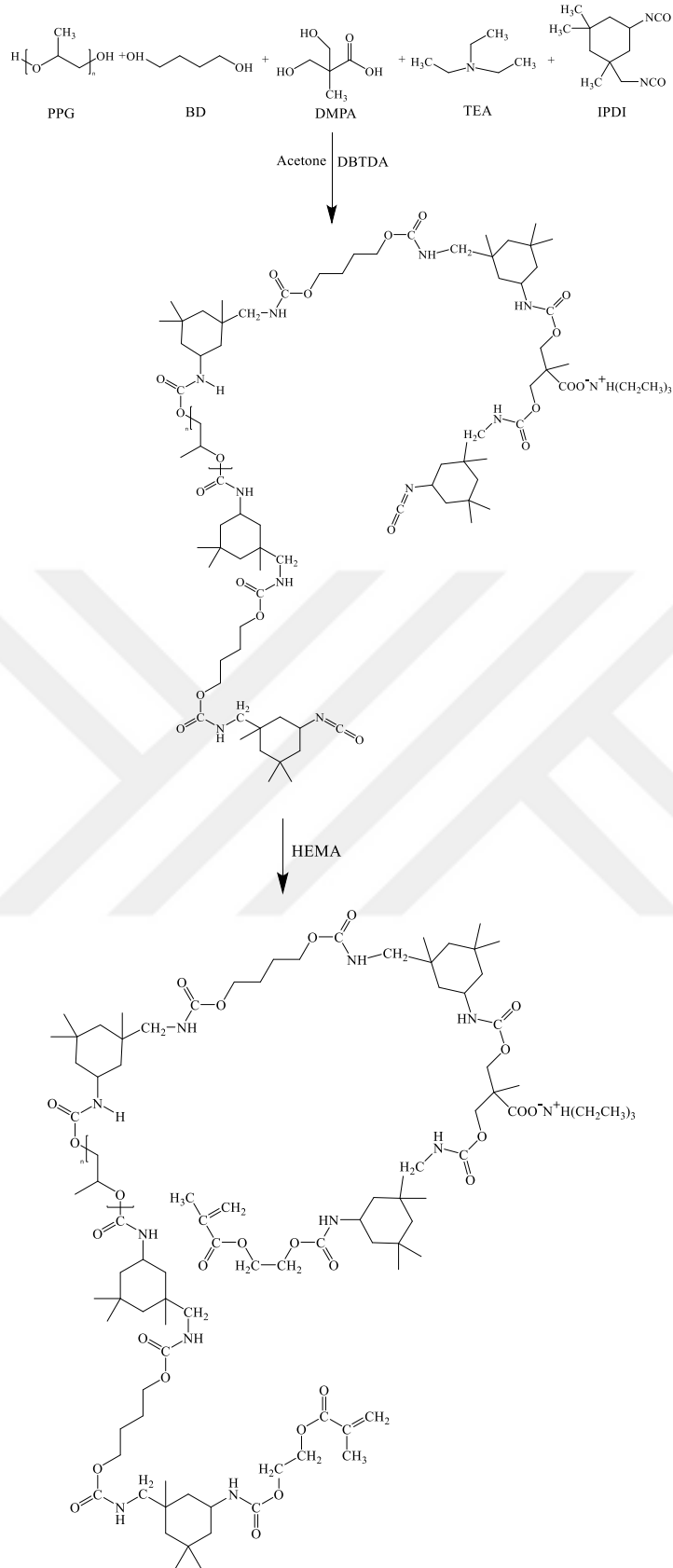
3.3 Metot

3.3.1 PUA bağlayıcıların sentezine yönelik ön çalışmalar ve deney planının oluşturulması

Tez çalışması kapsamında su bazlı PUA bağlayıcılarının farklı tip ve molekül ağırlıklarındaki polioller (PPG₁₀₀₀ ve PPG₂₀₀₀; PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀) ve farklı miktarlarda DMPA kullanılarak IPDI temelli olarak aseton yöntemiyle sentezlenmesine yönelik ön çalışmalar yapılmış ve deney planı oluşturulmuştur. Su bazlı PUA sentezinde, sentezlenen poliüretanın yapısının stabil olması ve UV ile kürlenmesi, bağlayıcı olarak kullanılmasını sağlayan en önemli yapısal özelliklerdir [37]. Bu nedenle PUA bağlayıcının sentezlendiği deneysel çalışmalarda uygun stabiliteye sahip ve UV ile kürlenmeyi sağlayacak formülasyonun belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla PUA sentezine yönelik ön çalışmalar PPG (1000 g mol⁻¹) poliölü ve IPDI temelli olarak yapılmıştır (Çizelge 3.3).

Ön çalışmalarda, zincir uzatıcının (BD) miktarının azaltılıp emülsiyon yapıcı (DMPA) malzeme miktarının artırılmasının, PUA'nın stabilizasyonuna ve kürlenmesine olumlu etki ettiği tespit edilmiştir [37]. Çizelge 3.3'te yer alan PUA-1 ve PUA-2 formülasyonu ile sentezlenen bağlayıcı kullanılarak hazırlanan filmler UV ile kürlenmezken, PUA-3 fomülasyonu ile sentezlenen bağlayıcı kullanılarak çekilen filmler UV'ye maruz bırakıldığında kürlenme gerçekleşmiştir. PUA-1 ve PUA-2 bağlayıcılarının yapısındaki BD miktarının fazla olmasının, PUA'nın viskozitesinde artışa sebep olduğu, dolayısıyla zincir hareketliliğini azalttığı ve reaksiyon düzeyinin düşmesine bağlı olarak daha düşük kürlenme derecesine sebep olduğu tespit edilmiştir [37].

Vizkozite yoğunluğunun bağlayıcı yapısının stabilitesini bozmaması için, daha düşük miktarda zincir uzatıcı ve yüksek miktarda emülsiyon yapıcı içeren PUA-3 fomülasyonu ile sentezlenen bağlayıcı, diğer bağlayıcılardan farklı olarak kürlenme davranışı göstermiştir. Ön çalışmalar sonrasında deney planı, farklı tip ve molekül ağırlıklı poliollerin kullanılması, DMPA miktarının değiştirilmesiyle PUA'nın baskı film sertliği ve aşınma dayanımı gibi özelliklerinin incelenmesine yönelik olarak Çizelge 3.4'teki gibi oluşturulmuştur.



Şekil 3.7 : Su bazlı PUA'nın sentez reaksiyon şeması.

Su bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcılar üç aşamada aseton yöntemi ile sentezlenmişlerdir. İlk olarak, poliol (PPG veya PEG) ve DMPA, mekanik karıştırıcı, termometre ve kondansatörün yer aldığı sistemde dört boyunlu balona eklenmiştir. Daha sonra nötralizasyon maddesi (TEA), zincir uzatıcı (BD), katalizör (DBTDA, 800 ppm) ve aseton (ağırlıkça %70) balona eklenmiştir. Ardından, 60°C’de 250 rpm’lik sabit bir mekanik karıştırma hızı ile homojen bir karışım elde edilene kadar yaklaşık 30 dk karıştırılmıştır.

Karışım homojen hale geldiğinde IPDI kontrollü bir şekilde yavaş yavaş ilave edilmiş ve dispersiyondan örnek alınarak FTIR cihazında dispersiyonun yapısı incelenmiştir. İzosiyanat grubunun absorpsiyonunun sabit kalması için yaklaşık 4 saat aynı sıcaklıkta ve hızda karıştırma işlemine devam edilmiştir. 4 saatlik karıştırma sonunda yaklaşık 2260 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen -NCO absorpsiyon pikinin -OH ile reaksiyona girip yarı yarıya azalması beklendiği için dispersiyondan örnek sıvı alınıp ikinci FTIR çekilmiştir.

İkinci aşamada, akrilik ile sonlandırılmış ön polimeri elde etmek için HEMA kontrollü bir şekilde balondaki dispersiyona ilave edilmiş ve -NCO absorpsiyon pikinin azalıp yok olma durumuna gelmesine kadar 2 saat karıştırma işlemine devam edilmiş, süre sonunda üçüncü FTIR çekilerek -NCO harcanması kontrol edilmiştir. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ağırlıkça %70 katı madde içerecek şekilde nihai dispersiyonu elde etmek için gerekli olan deiyonize su, kontrollü bir şekilde eklenmiş ve mekanik karıştırıcı hızı 400 rpm’e yükseltilerek bu hızda 30 dk süre ile karıştırılmıştır. Son olarak, oda sıcaklığında evaporatör cihazında aseton uçurulmuş ve %70 katı içerikli su bazlı PUA dispersiyon elde edilmiştir. Su bazlı UV ile kürlenebilen sentezlenmiş PUA binderin sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 3.7’deki gibidir.

Çizelge 3.3 : Ön çalışmalarda su bazlı PUA sentezinde kullanılan formülasyonlar.

Bağlayıcılar	Poliol (PPG g/mol)	Poliol (%)	IPDI (%)	DMPA (%)	TEA (%)	BD (%)	HEMA (%)
PUA- 1	1000	53,48	29,85	3,50	3,60	2,46	7,11
PUA- 2	1000	52,29	29,18	5,14	5,17	1,26	6,96
PUA- 3	1000	50,83	28,37	6,06	6,86	1,12	6,76

Çizelge 3.4 : Su bazlı PUA sentezinde kullanılan formülasyonlar.

Bağlayıcılar	Poliol (g mol ⁻¹)	Poliol (%)	IPDI (%)	DMPA (%)	TEA (%)	BD (%)	HEMA (%)
PPG -1	1000	50,52	16,85	13,55	10,22	2,28	6,58
PPG -2	1000	54,58	18,20	10,07	7,59	2,46	7,10
PPG -3	1000	57,34	19,12	7,69	5,80	2,58	7,46
PPG -A	2000	67,13	11,19	9,00	6,79	1,51	4,37
PPG -B	2000	70,62	11,77	6,51	4,91	1,59	4,59
PPG -C	2000	72,89	12,15	4,89	3,69	1,64	4,74
PEG -1	1000	50,52	16,85	13,55	10,22	2,28	6,58
PEG -2	1000	54,58	18,20	10,07	7,59	2,46	7,10
PEG -3	1000	57,34	19,12	7,69	5,80	2,58	7,46
PEG -A	2000	67,13	11,19	9,00	6,79	1,51	4,37
PEG -B	2000	70,62	11,77	6,51	4,91	1,59	4,59
PEG -C	2000	72,89	12,15	4,89	3,69	1,64	4,74

3.3.2 Solvent bazlı baskı patı formülasyonlarının hazırlanması

Solvent bazlı formülasyonların hazırlanmasında pigment konsantrasyonunun baskı performansı üzerindeki etkisini belirlemek için sanayide uygulanan bir reçeteye (Çizelge 3.5) göre kırmızı renkli pigment (Irgazin® Red K 3840, BASF) kullanılarak bağlayıcı konsantrasyonu üzerinden dört farklı pigment konsantrasyonunda (%3, %5, %7 ve %12) solvent bazlı formülasyonlar hazırlanmıştır. Solvent bazlı patın pH'ı 7,5-8,5 viskozitesi ise 1000-1600 cP (30 dev/dk, 3 numaralı mil) aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 3.5 : Solvent bazlı baskı formülasyonları.

Malzemeler	Miktar (%)
Solvent bazlı poliüretan reçine	50
Dimetilformamid (N, N-dimethyl formamide (DMF), Kimetsan)	25
Toluen (Toluene, Tekkim)	25

3.3.3 Su bazlı baskı patı formülasyonlarının hazırlanması

Su bazlı baskı patı formülasyonlarının hazırlanması aşamasında, üç farklı katı içerik oranı (%34, %46 ve %57) belirlenmiştir. Her bir formülasyon foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) oranı sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 olacak şekilde ve üç farklı pigment konsantrasyonunda (%3, %5 ve %7) hazırlanmıştır. Katı içerik miktarı aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Katı içerik (\%)} = \frac{\text{Bağlayıcı miktarı} \times \text{Bağlayıcının katı içerik oranı (\%70)} \times 100}{\text{Toplam baskı patı miktarı}} \quad (3)$$

Baskı patının yüzeye optimum verimlilikte uygulanarak iyi derecede yüzey örtücülüğünün sağlanması için, baskı patında kullanılan pigmentin ve ıslatıcı, köpük kesici ve kıvamlaştırıcı gibi katkı maddelerinin miktarının optimize edilmesi gerekmektedir. Şablon baskıda pigment baskı patları ile geniş bir viskozite 10,000-20,000 cP aralığında çalışılmaktadır. Ancak yaygın olarak 12,000-15,000 cP viskozite aralığında çalışmak uygun görülmektedir. Baskı patının viskozitesinin düşük olması şablondan patın akmasına neden olmaktadır, yoğun viskoziteli patlar ile de uygulama zorlaşmaktadır. Düşük viskozitedeki baskı patlarıyla net olmayan dağılmış baskılar, çok yüksek viskozitedeki baskı patı ile de yeterli geçiş sağlanmamış baskılar elde edilmektedir [12]. Bunun için bu çalışmada su bazlı baskı patları hazırlanırken viskozite 20,000-25,000 Cp olacak şekilde ayarlanmıştır [96].

Baskı patının pH'ı şablon baskıda oldukça önemli olan bir diğer parametredir. Şablon baskıda pigmentli baskı patlarının pH aralığı 8-9 olarak ayarlanmaktadır. Bu pH aralığında pigmentli sistemler iyi bir akışkanlık göstermektedir. Ortamın bir miktar daha bazik olması pattaki kıvamlaştırıcının daha stabil olmasını sağlayarak bağlayıcının film oluşturmasını engellemektedir. pH 8'in altındaki baskı patları ise bağlayıcının erken polimerizasyonu nedeniyle şablonda tıkanmalara sebebiyet vermektedirler [12].

Ayrıca formülasyon içerisinde kullanılacak olan pigmentinde dispersiyonunun düzgün bir şekilde sağlanması gerekmektedir. Pigmentin ve baskı patına ilave edilen diğer maddelerin yeterince disperse olmaması baskı verimliliği açısından çok kritiktir, bu durumlarda şablonlar tıkanabilmekte ve yüzeyde homojen bir baskı elde edilememektedir [96].

UV ile kürlenebilen su bazlı formülasyonlarda kullanılan foto başlatıcı miktarı en az %0,3 ve bağlayıcı en az %10 olmalıdır [8].

Bu nedenle UV ile kürlenebilen karışımlarda bağlayıcı ve foto başlatıcı oranları dikkatli bir şekilde belirlenmelidir. Foto başlatıcının formülasyon içerisinde düzgün bir biçimde dispersiyonu sağlanmalıdır, aksi takdirde disperse olmayan foto başlatıcı UV kürlleme prosesinde yeterli miktarda serbest radikal oluşturamayacağı için kürlenmenin verimsiz olmasına yol açabilmektedir. Pigmentli formülasyonlarda pigmentler film yüzeyinde foto başlatıcıların UV ışık absorpsiyonunu azaltarak,

polimerizasyon için gerekli olan serbest radikallerin yeterli miktarda oluşmamasına sebebiyet vermektedirler [6].

Bu yüzden çalışılacak farklı pigment konsantrasyonları (%3, %5 ve %7) ile optimum baskı performansı veren pigment konsantrasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Ön çalışmalar neticesinde bu katkı maddelerinin oranı Çizelge 3.6'daki gibi bağlayıcı, foto başlatıcı ve pigment konsantrasyonunun baskı performansı üzerindeki etkisini belirleyebilecek şekilde hazırlanmıştır. Su bazlı baskı patlarının hazırlanması aşamasında öncelikle bağlayıcı ve su homojen bir karışım olana kadar mekanik karıştırıcıda 10-15 dk süre ile 2000 dev/dk hızda karıştırılmıştır. Devamında foto başlatıcılar (Omnirad® 500 ve Omnirad® 819 DW) ilave edilerek aynı hızda 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bağlayıcı, su ve foto başlatıcılardan oluşan karışıma Çizelge 3.6'da belirtilen oranlarda sırasıyla ıslatıcı, köpük kesici, kıvamlaştırıcı ve amonyum hidroksit eklenmiştir. Bütün malzemeler eklendikten sonra karışım 10 dakika daha karıştırılarak malzemelerin homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Pigment ilavesinden sonra, baskı patının sırasıyla pH değeri ve viskozitesi ölçülmüştür. Patın pH değeri 8,0-9,0 aralığında ve viskozitesi ise 20,000-25,000 cP (20 dev/dk., 6 numaralı mil) aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan baskı patı, meş sıklığı 62 olan şablon kullanılarak her bir numune üzerine 3 pas baskı işlemi uygulanmıştır. Ayrıca, baskı verimliliği açısından en iyi performans sağlayan Çizelge 3.6'da yer alan %46 katı içerikli A2 formülasyonu [97], [98] kullanılarak turkuaz (C), pembe (M), sarı (Y) ve CMY (Karışım) pigmentleri ile %3 pigment konsantrasyonunda baskı patları hazırlanmış (Çizelge 3.7), suni deriye uygulanarak UV ile kürlenmiş ve baskı performansları incelenmiştir [99].

Çizelge 3.6 : Su bazlı baskı formülasyonları.

Bağlayıcı konsantrasyonu ve pigment konsantrasyonu etkisi için (%)										
Kod	Katı içerik	Su	Binder	Omnirad® 819	Omnirad® 500	Pigment	Kıvamlaştırıcı	Islatıcı	K. Kesici	NH₄OH
A1	34	43	49	1,8	1,8	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
A2	46	26	66	1,8	1,8	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
A3	57	10	82	1,8	1,8	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
Foto başlatıcı konsantrasyonu ve pigment konsantrasyonu etkisi için (%)										
B1	34	43	49	1,2	2,4	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
B2	34	43	49	2,4	1,2	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
C1	46	26	66	1,2	2,4	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
C2	46	26	66	2,4	1,2	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
D1	57	10	82	1,2	2,4	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33
D2	57	10	82	2,4	1,2	3, 5, 7	2,63	0,49	0,1	0,33

Çizelge 3.7 : C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli su bazlı baskı formülasyonları.

Formülasyon	C	M	Y	CMY (Karışım)
Malzemeler (%)				
Binder	26	26	26	26
Su	66	66	66	66
Omnirad® 819	1,8	1,8	1,8	1,8
Omnirad® 500	1,8	1,8	1,8	1,8
Pigment	3	3	3	3
Kıvamlaştırıcı	2,63	2,63	2,63	2,63
Islatıcı	0,49	0,49	0,49	0,49
K. kesici	0,1	0,1	0,1	0,1
Amonyum hidroksit	0,33	0,33	0,33	0,33

Sentezlenmiş su bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcı ve eşit oranda iki foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren UV ile kürlenebilen pigmentli baskı patları, uygulama kolaylığı ve baskı verimliliği için %46 katı içerikle ve %3 pigment konsantrasyonu ile hazırlanmıştır. Tez kapsamında ticari bağlayıcılarla yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, foto başlatıcıların oranı düzgün kürlenme, parlaklık ve renk gibi istenen film özelliklerini sağladığı için 1:1 olarak seçilmiştir [98].

Çizelge 3.8 : Su ve solvent bazlı formülasyonlar için endüstride istenen pH, viskozite ve baskı performans değerleri.

Endüstride istenen değerler	pH	Viskozite 20000-25000 (cP)	Sürtme haslığı		Işık haslığı	Aşınma dayanımı (devir)
			Kuru	Yaş		
Su bazlı formülasyonlar	8,0-9,0	20,000-25,000	4	3	5	>50,000
Solvent bazlı formülasyonlar	7,5-8,5	1000-1600	3/4	4	5	>50,000

Çizelge 3.8’de, baskı endüstrisinde kullanılan su ve solvent bazlı formülasyonlar ve baskı performansları için istenen değerler birlikte verilmiştir. Buna göre, tez çalışması kapsamında bulunan değerlerin, endüstriyel açıdan istenen değerler aralığında olduğu, dolayısıyla yöntemin endüstriyel açıdan uygulanabilir olduğu ortaya konulmaya çalışılmıştır.

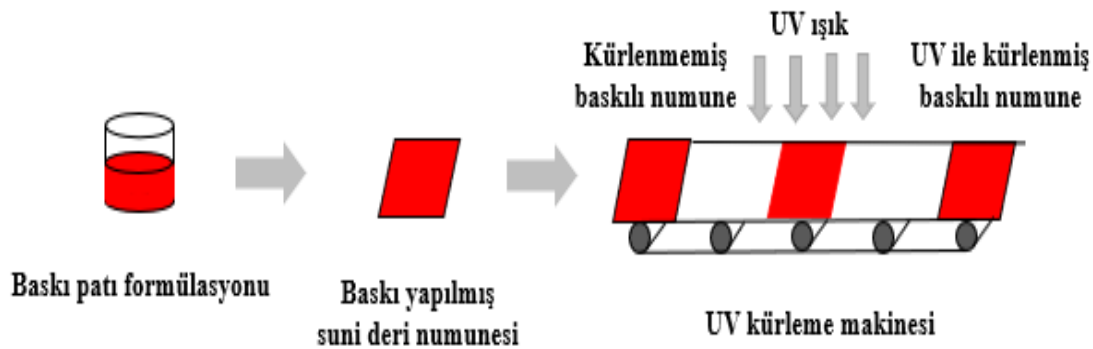
3.3.4 Kürlleme işlemi

Solvent bazlı formülasyonlar hazırlandıktan sonra suni deri üzerine şablon baskı yapılmış ve etüvde 150 °C’de farklı kürlleme sürelerinde (90, 105, 120, 135 ve 150 sn)

kürlenmiştir. 135 ve 150 sn süre ile kürlenen numunelerde suni derinin formunda bozulmalar meydana geldiği için, renk, parlaklık ve sürtme haslığı 90 sn ve 120 sn ile kürlenen numuneler üzerinden değerlendirilmiştir.

Su bazlı formülasyonlar hazırlanıp baskı patları suni deriye uygulandıktan sonra, UV kürleme makinasında farklı UV lamba kombinasyonlarında (Ga, Hg, GaHg ve GaGaHg) ve enerji seviyelerinde (60, 90 ve 120 W/cm) kürleme işlemi yapılmıştır. Pigment baskısı yapılan suni deri numunelerinin UV ile kürlenmesine yönelik şematik gösterim Şekil 3.8'deki gibidir. Ga lambası 400-450 nm, Hg lambası ise <300 ve 365 nm dalga boylarında UV ışığı yaymaktadır. Bu durum Ga lambası ile kürlenen kaplamalarda etkisiz yüzey kürlenmesine yol açmaktadır. Bu eksiklik endüstriyel uygulamalarda Ga ve Hg lambaların kombinasyonu ile çözülmektedir. Kürleme ünitelerinde, Ga lambası ile derin kürleme elde edildiğinden, öncelikli olarak Ga lambası kullanıldıktan sonra yüzey kürlemesi için Hg lambası kullanılmaktadır [100].

Tez çalışmasında baskı yapılmış suni deri numunelerinin kürleme işlemleri Ga ve Hg lambaları altından birer geçiş ve sırayla galyum + cıva (GaHg) ve galyum + galyum + cıva (GaGaHg) olarak ardı ardına geçiş şeklinde yapılmıştır. Böylece suni deri üzerinde en iyi baskı performans değerini veren lamba kombinasyonu tespit edilmeye çalışılmıştır. UV kürleme hattında Ga ve Hg lamba kombinasyonlarının uyguladığı toplam enerji (mJ/cm²) miktarları radyometre ile ölçülmüştür (Çizelge 3.9). Böylece farklı enerji seviyelerindeki UV lamba ve kombinasyonlarının kürlemeye etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.8 : Suni deri numunelerine şablon baskı yöntemiyle pigment baskının uygulanması ve UV kürleme hattı şematik gösterimi.

Gerek enerji sarfıyatı gerekse baskı performans değerleri açısından kürleme için; GaHg lamba kombinasyonu ve 120 W cm⁻¹ güç seviyesinin kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentleri ile hazırlanan baskı

patları suni deriye uygulandıktan sonra GaHg lamba kombinasyonu ile farklı enerji seviyeleri (60, 90 ve 120 W/cm) ve bant hızlarında (8, 10 ve 12 m/dk) kürlenerek UV baskı performansları incelenmiştir. UV kürlenme hattında GaHg lamba kombinasyonunun farklı güç seviyeleri ve bant hızlarında yüzeye uyguladığı toplam enerji (mJ/cm²) miktarları Çizelge 3.10'daki gibidir [99].

Çizelge 3.9 : Farklı lamba kombinasyonlarının toplam enerji miktarları.

Enerji seviyesi (W/cm)	Işıma kaynağı			
	Ga	Hg	GaHg	GaGaHg
	Toplam enerji miktarı (mJ/cm ²)			
60	186	288	444	630
90	287	439	679	966
120	497	731	1166	1663

Çizelge 3.10 : Farklı bant hızı ve enerji seviyelerinde uygulanan toplam enerji miktarları.

Işıma kaynağı Enerji seviyesi (W/cm)	GaHg		
	60	90	120
Bant hızı (m/dk)	Toplam enerji miktarı (mJ/cm ²)		
8	607	927	1529
10	444	679	1166
12	398	605	1018

3.3.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Su bazlı PUA'nın sentezinde, sentez reaksiyonu FTIR analizi ile takip edilmiştir. Hazırlanan dispersiyon, yapıdaki -NCO gruplarının tüketimi ile PUA olarak nihai formuna dönüşmektedir. Reaksiyon takibinde FTIR spektrumunda -NCO gruplarının 2260-2274 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen absorpsiyon pikinin azalıp kaybolması, ön-polimer oluşumu için poliol ve diizosiyanatın büyük kısmı arasındaki reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Poliüretan ön-polimerinde reaksiyonun başlangıcında FTIR'da yaklaşık 2260-2274 cm⁻¹'deki güçlü absorpsiyon, HEMA ile sonlandırma reaksiyonu ile neredeyse tamamen kaybolmaktadır [40], [74], [76].

Ticari ve sentezlenmiş PUA bağlayıcıları ile hazırlanan filmler UV ile kürlendikten sonra, film yapısında meydana gelen kimyasal değişimler FTIR cihazında analiz edilmiştir. FTIR spektroskopisi, moleküllerdeki farklı çeşitteki bağların yoğunluğuna

göre titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel grupların varlığını analiz etmektedir. Filmin kütleme sonucundaki FTIR grafiği ile kütleme öncesi grafiğindeki pikler karşılaştırılarak yapıda yer alan bağlardaki değişim gözlemlenmektedir. FTIR analizlerinde UV kütleme sonucu oluşan kimyasal değişimler belirli dalga boylarında fonksiyonel grupların geçirgenlik (%T) değerlerine göre oluşturdukları pikler ile tespit edilmeye çalışılmıştır [101].

Pigmentli/pigmentsiz filmlerin FTIR analizinde, ölçüm için 120 µm kalınlığındaki filmlerin kürlenmiş yüzeyi ZnSe kristali ile temasta olacak şekilde cihaza yerleştirilmiş ve ve filmin yaklaşık 1-2 mikron kalınlığına kadar analizi yapılmıştır. Analizler, 4 cm⁻¹ çözünürlükte 10 tarama ile 450-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmıştır.

3.3.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

UV ile kürlenmiş filmlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (Perkin Elmer DSC 4000) cihazı ile karakterize edilmiştir. Cihazda ölçülen kürlenmiş polimer filmin miktarı yaklaşık 3,5 mg olarak ayarlanmıştır. Azot gazı altında gerçekleştirilen deneyler, ardışık üç işlemde oluşmaktadır: (i) 10 °C/dk'lık bir ısıtma hızında 0 ila 100 °C arasında dinamik ısıtma, ardından 3 dakika boyunca 100 °C'de izotermal ısıtma (ii) 10 °C/dk'lık bir soğutma hızında 0 °C'ye kadar dinamik soğutma, ardından 0 °C'de 3 dakika boyunca izotermal bir soğutma; (iii) 0 ila 100 °C arasında ikinci dinamik ısıtma ve ardından 0 °C'ye tekrar soğutma şeklinde deney yapılmış ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) belirlenmeye çalışılmıştır. Kürlenmiş filmlerin kristallinitesi numunelerin entalpisi (ΔH_m) ve %100 kristalline PEG'in erime entalpisinin (ΔH_m (PEG) = 202.41 J. g⁻¹) oranlanmasıyla hesaplanmıştır [102].

3.3.7 Pendulum sertlik ölçümleri

UV ile kürlenebilen formülasyonlar pigmentli ve pigmentsiz olarak hazırlanıp, film aplikatörü kullanılarak ortalama 120 µm kalınlığında olan filmler cam plakalara çekilmiş ve ardından UV kütleme cihazında kürlenmiştir. UV kütleme işlemi sonucunda pigmentli ve pigmentsiz filmlerin sertliği pendulum sertlik ölçüm cihazında ASTM D4366, "Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests" standardına [103] göre analiz edilmiştir. Sertlik ölçümlerinde kürlenmiş film yüzeyinin beş farklı noktasından ölçüm alınarak standart sapma hesaplanmıştır. Pendulum sertlik ölçüm cihazı, test edilmek üzere yerleştirilen

film yüzeyi üzerinde salınan bir sarkacın, yüzey sertliğine bağlı olarak gerçekleşen salınım sayısının belirlenmesi esasına dayalı olarak çalışmaktadır. Her salınım süresi yaklaşık 1,4 saniyedir. Salınım sayısı ile bir salınım süresi (1,4 s) çarpılarak, toplam süre saniye (s) cinsinden hesaplanmaktadır [104].

3.3.8 Renk ve parlaklık ölçümleri

Baskı sonrası termal ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri, spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. CIELab renk uzayında 0'dan 100'e kadar (0-siyah, 100-beyaz) değişebilen bir açıklık/koyuluk bileşeni (L^*), a^* bileşeni (yeşil-kırmızı eksen) ve b^* bileşeni (mavi-sarı eksen) bulunmaktadır. C^* belirli bir L^* değerindeki rengin doygunluğunu, h° ise rengin tonunu ifade etmektedir. Renk ölçümlerinde üç farklı numunenin yüzeyindeki beş farklı noktadan ölçümler alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Parlaklık ölçümleri, parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak ASTM D523, “Standard Test Method for Specular Gloss”, standardına [105] göre yapılmıştır. Parlaklık ölçümlerinde baskılı ve kürlenmiş suni deri numunesinin yüzeyinin beş farklı noktasından ölçüm alınarak standart hata hesaplanmıştır. Parlaklık, genel olarak herhangi bir yüzeyden yansıyan ışık yoğunluğunun, o yüzeye gelen ışık yoğunluğuna oranı tanımlanmaktadır. Parlaklık ölçüm cihazlarının içerisinde yer alan ışık kaynağından çıkan ışık, gönderilen yüzeyden yansıdığı anda cihazın diğer tarafındaki sensörlere ulaşmakta ve belli açılarda (20° : yüksek parlaklık, 60° : orta parlaklık ve 85° : düşük parlaklık) toplanmaktadır. Bu sırada, yüzeyden yansıyan ışığın miktarının, cihaz kaynağından gönderilen ışığın miktarına olan oranı ölçülerek parlaklık değeri hesaplanmaktadır. Tekstil yüzeylerinin parlaklık ölçümünde 60° ölçüm açısı sonuçları dikkate alınmaktadır [106].

3.3.9 Mekanik dayanım ve haslık özelliklerinin ölçümü

Baskı yapılan ve kürlenmiş suni deri numunelerinin haslık testleri, TS EN ISO 105-X12: “Sürtmeye Karşı Renk Haslığı Tayini” ve TS EN ISO 105-B02: “Yapay Işığa Karşı Renk Haslığının Tayini–Ksenon Ark Soldurma Lambası” standartlarına [107], [108] göre yapılmıştır. Işık haslığı test cihazı, yapay ışık kaynağına karşı tekstil malzemelerinin, plastik, kâğıt ve benzeri ürünlerin renk haslığının tayini için kullanılmaktadır. Tüm renk haslıkları gri skala kullanılarak “5” basamaklı ölçek üzerinden, ışık haslığı ise “8” basamaklı ölçek üzerinden mavi skala kullanılarak değerlendirilmektedir [109].

Baskı yapılan ve kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı testi ise TS EN ISO 12947-1: “Martindale metoduyla kumaşların aşınmaya karşı dayanımının tayini” standardına [110] göre yapılmıştır. Aşınma testi %100 yün dokuma kumaşı ile belirli bir basınçta (9 kPa) sürekli değişen yönlerde numunelere uygulanmıştır. Yüzey deformasyonları görsel olarak ve ağırlık kaybı ile değerlendirilmiştir [111]. Ticari bağlayıcılar ile baskı yapıp kürlenene suni deri numunelerinin martindale aşınma dayanımı testlerinde, bu çalışmadaki ön çalışmalara göre, 10,000 döngü periyodu seçilmiştir. Bu nedenle, numuneler 10,000 döngü için aşınmaya tabi tutulmuştur. Her 10,000 devirden sonra, numuneler tartılmış ve baskı yüzeylerinde soyulma olup olmadığı gözlemlenmiştir.

Sentezlenen bağlayıcılar ile basılan suni deri numuneleri 5,000 döngü için aşınmaya tabi tutulmuştur. Her 5,000 devirden sonra, numuneler tartılmış ve baskı yüzeylerinde soyulma olup olmadığı gözlemlenmiştir. Burada, yüzeyde soyulma olayı en önemli belirti olduğundan, soyulma sırasında testler durdurulmuş ve numunelerin ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

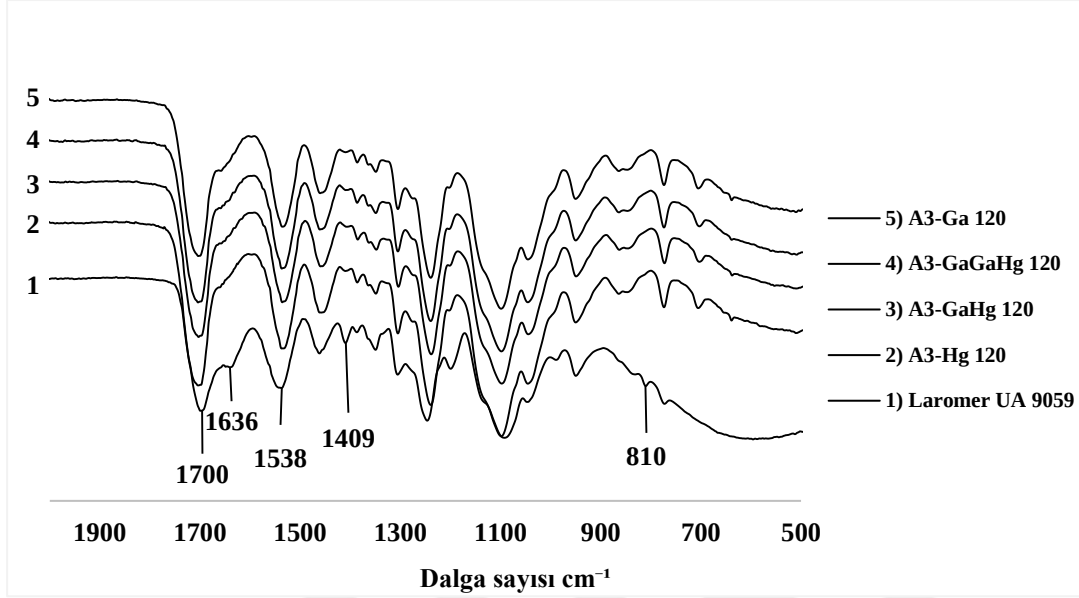
Literatürde yer alan çalışmalarda, UV ile kürlenmiş filmlerin FTIR analizlerinde üretilen bağlarına ait olan karakteristik pikler 3300 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, N-H gerilmeleri, $1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında karbonil gerilmeleri, $1500\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında N-H bükülmeleri, $1200\text{-}1222\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında C-N gerilmeleri ve 1110 cm^{-1} dalga sayısı aralığında eter absorpsiyonları olarak belirtilmiştir [106]. UV ile kürlenebilen üretilen akrilatlarla ilgili çalışmalarda, C=C çift bağının titreşim piklerinin azalması ve ortadan kalkması ile kürlenmenin gerçekleştiği belirtilmiştir. C=C çift bağının titreşim piklerinin de 810 cm^{-1} , 840 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bükülme, $1410\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerilme ve 1538 , 1635 , 1640 ve 1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında makaslama deformasyon pikleri şeklinde olduğu raporlanmıştır. Bu piklerin oluşumu blokaj reaksiyonunun ortaya çıktığını ve daha fazla üretilen gruplarının oluşumunu göstermektedir [24], [74-76], [112].

Ticari su bazlı PUA bağlayıcı ile hazırlanan formülasyonlar ile cam plakalara çekilen filmler UV ile kürlenmiş sonrasında FTIR analizleri yapılmıştır. Formülasyonların katı içerik miktarının, foto başlatıcı oranının ve pigment konsantrasyonunun UV kürlenme üzerindeki etkisi filmlerin yapısındaki fonksiyonel grupların tanımlandığı absorpsiyon piklerinin kürlenme öncesi ve sonrası yoğunluğundaki azalma ile belirlenmiştir.

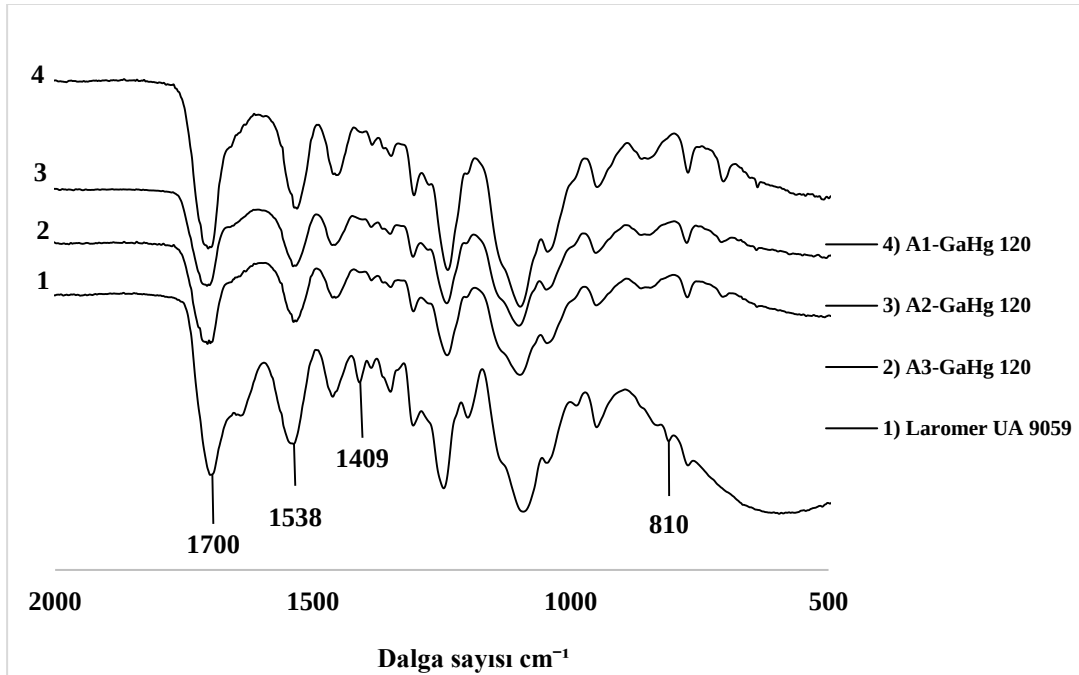
a) Katı içerik oranının UV kürlenme üzerindeki etkisi

Katı içerik oranının UV kürlenmeye etkisini belirlemek için, foto başlatıcı oranının 1:1 olarak kullanıldığı katı içerik miktarları sırasıyla %34, %46 ve %57 olan A1, A2 ve A3 formülasyonları kullanılarak cam plakalara çekilen ve UV ile kürlenmiş pigmentsiz filmlerin FTIR spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.1’de yüksek film sertlik değerlerinin elde edildiği %57 katı içerikli A3 formülasyonu ile hazırlanıp farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) altında 120 W/cm enerji seviyesinde

kürlenen filmlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.2’de ise katı içerik miktarı sırasıyla %34, 46 ve 57 olan A1, A2 ve A3 formülasyonları ile hazırlanıp kürlenen filmlerin, GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesine ait FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.1: A3 formülasyonu ile hazırlanan farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen pigmentsiz filmlerin FTIR analizi.

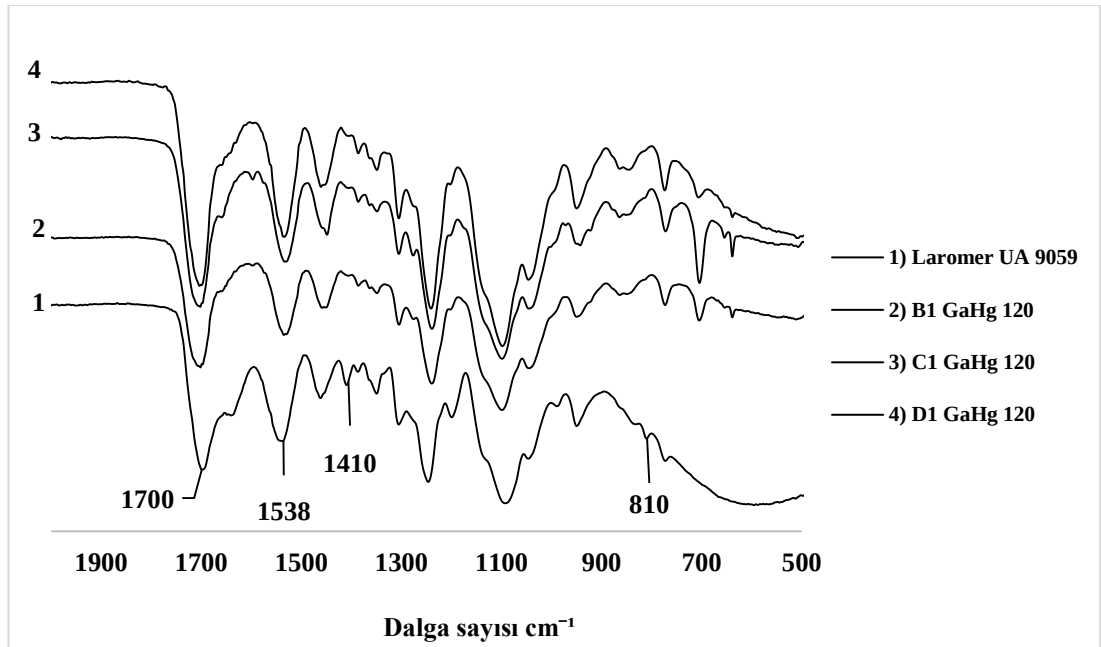


Şekil 4.2: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen A1, A2 ve A3 pigmentsiz filmlerin FTIR analizi.

Kürlenmiş filmlerde en iyi sertlik değerleri GaHg ve GaGaHg lambda kombinasyonu ile yüksek enerji seviyelerinde (90 ve 120 W/cm) elde edilmiş, yüksek enerji seviyesinde lambda kombinasyonları ile UV uygulamasının kürlemeyi iyileştirdiği sonucuna varılmıştır [74]. Bu nedenle FTIR spektrumundaki değişimleri daha net görmek amacıyla GaHg lambda kombinasyonu ile 120 W/cm seviyesinde kürlenen filmlerin FTIR analizleri incelenmiştir. FTIR analizleri incelendiğinde 810 cm^{-1} dalga sayısında $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bükülme pikindeki ve 1409 cm^{-1} dalga sayısındaki gerilme pikindeki azalma ve kaybolma kürlemenin gerçekleştiğini ortaya koymuştur [24], [76].

b) Foto başlatıcı oranının UV kürleme üzerindeki etkisi

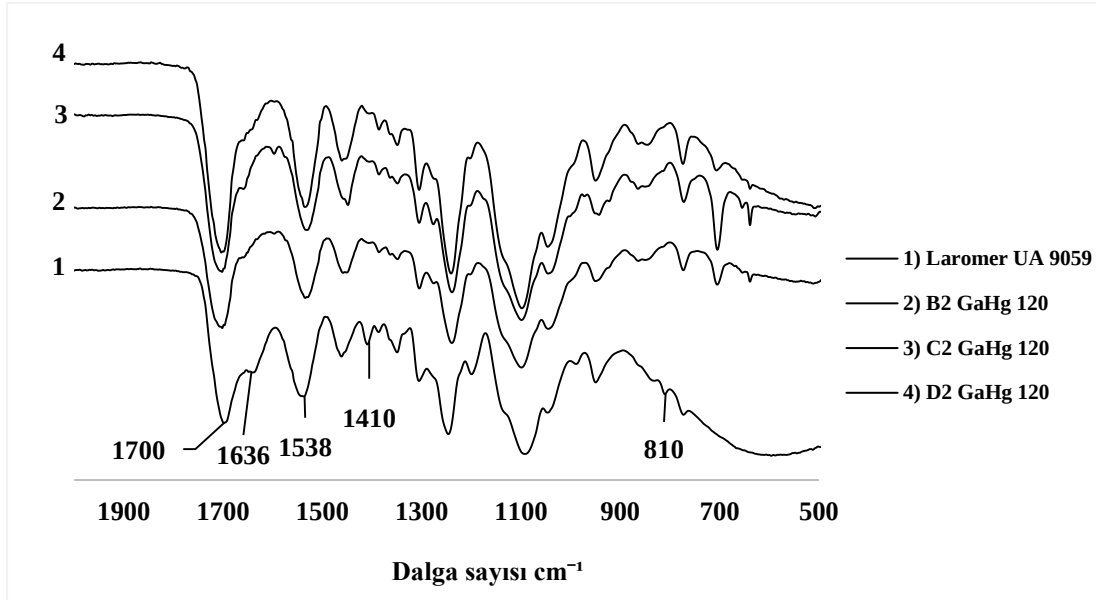
Foto başlatıcı oranının kürleme üzerindeki etkisini belirlemek için 1:2 ve 2:1 oranında foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren formülasyonlarla elde edilen kürlenmiş filmlerde analiz edilmiştir. Şekil 4.3'te katı içerik miktarı sırasıyla %34, 46 ve 57 olan ve 1:2 oranda foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren B1, C1 ve D1 formülasyonları ile hazırlanıp kürlenen filmlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.4'te ise katı içerik miktarı sırasıyla %34, 46 ve 57 olan 2:1 oranda foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren B2, C2 ve D2 formülasyonları ile hazırlanıp kürlenen filmlerin, FTIR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.3: GaHg lambda kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen B1, C1 ve D1 pigmentsiz filmlerin FTIR analizi.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilen FTIR spektrumlarının birbirlerine benzer olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te, karbon çift bağlarını belirten piklerde (810 cm^{-1})

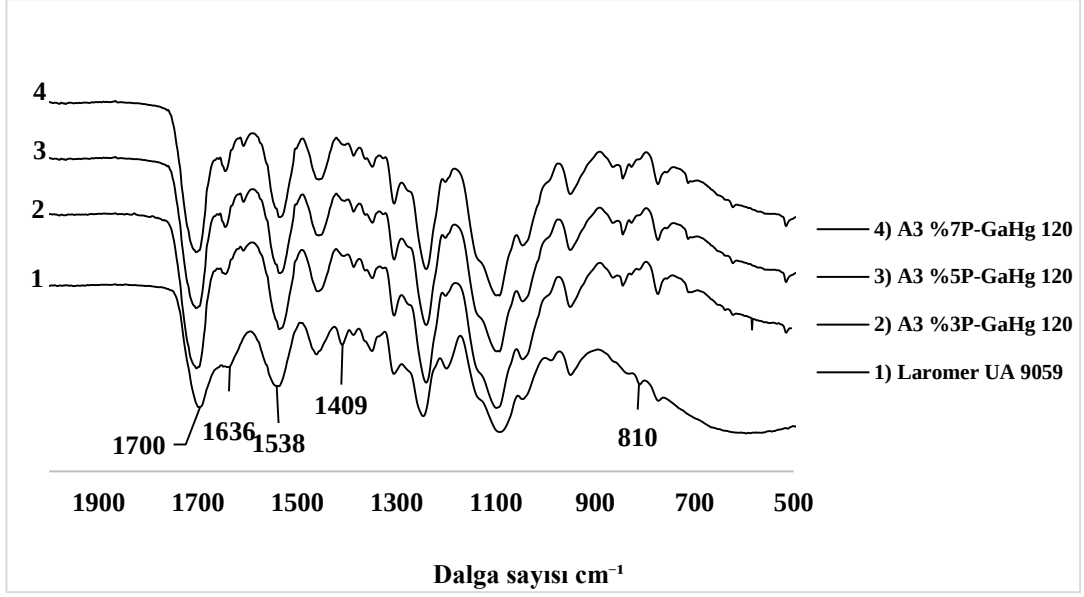
ve 1636 cm^{-1} azalma görülmektedir. Şekil 4.4'te 2:1 oranda foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren D2 formülasyonu ile elde edilen kürlenmiş filmin spektrumu incelendiğinde C=C çift bağla ilişkilendirilen 1636 cm^{-1} dalga sayısında oluşan pik yoğunluğunun Şekil 4.3'te 1:2 oranında foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren D1 formülasyonu ile elde edilen kürlenmiş filmin aynı dalga sayısında oluşan pik yoğunluğundan daha az olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yüksek kürlenme sonucu yüksek sertlik değeri elde edilen D2 formülasyonu ile çekilen filmlerin kürlenme sonucu yapısındaki doymamış karbon çift bağının büyük oranda azaldığını ve kürlenmenin verimli bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamıştır [74], [76], [113].



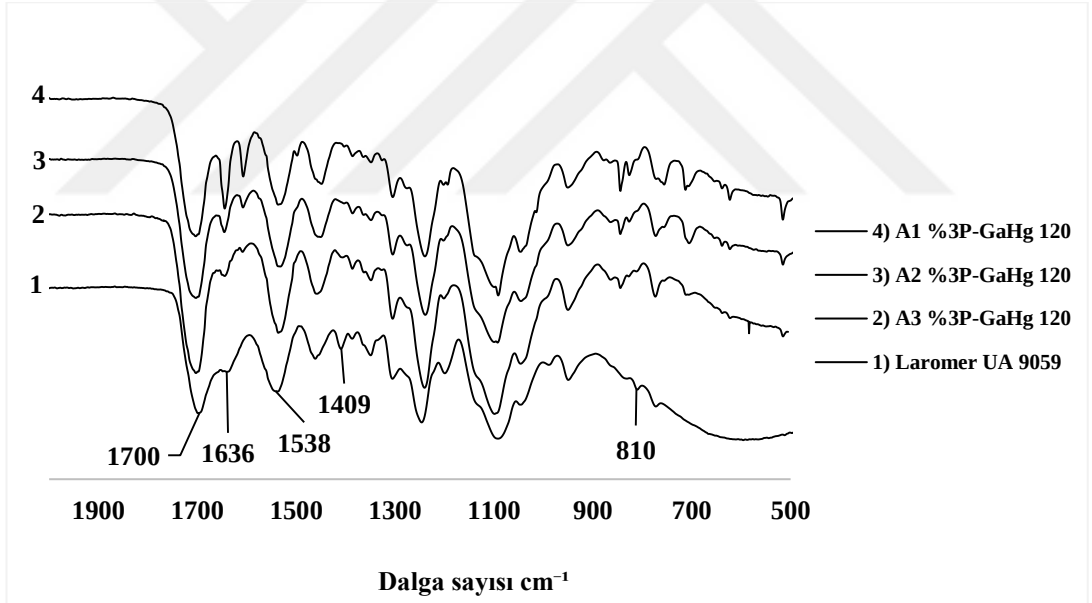
Şekil 4.4: GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen B2, C2 ve D2 pigmentsiz filmlerin FTIR analizi.

c) Pigment konsantrasyonunun UV kürleme üzerindeki etkisi

Hg, Ga gibi düşük enerji seviyelerine sahip lambalar ile kürlenen ve sertlik değerleri düşük olan pigmentli filmlerin FTIR spektrumlarında fonksiyonel grupların oluşturduğu pikler net olarak gözlenememiştir. Bu nedenle, %57 bağlayıcı oranında farklı pigment konsantrasyonlarındaki (%3, %5 ve %7) formülasyonlarla hazırlanıp GaHg lamba kombinasyonu altında 120 W/cm güç seviyesinde kürlenen A3 pigmentli filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Filmlerin yapısındaki pigmentin foto başlatıcının UV absorpsiyonunu azaltıp kürleme derecesini düşürmesinden dolayı C=C absorpsiyon piklerindeki azalma net olarak gözlemlenememiştir [54].



Şekil 4.5: GaHg lambda kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen A3 pigmentli filmlerin FTIR analizi.



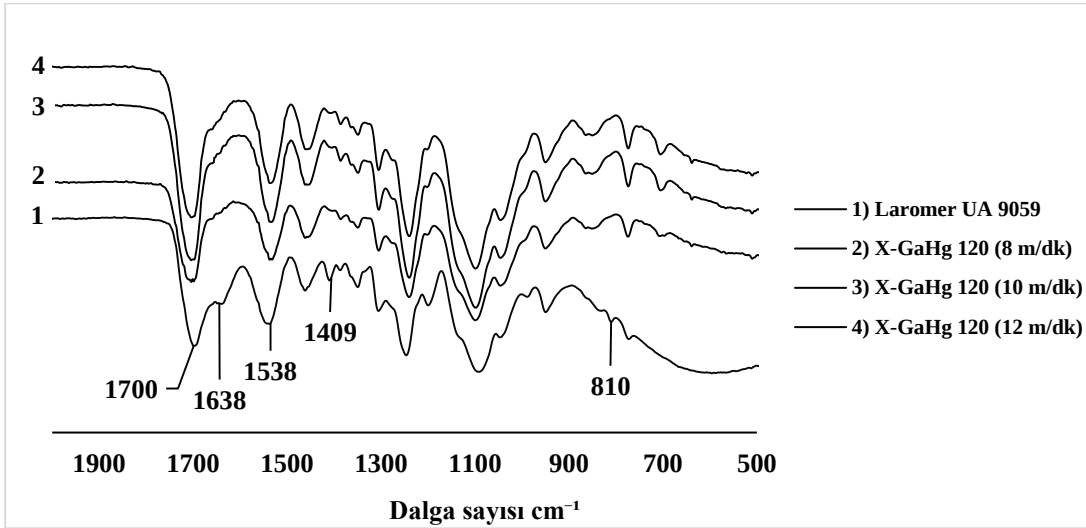
Şekil 4.6: GaHg lambda kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen %3 pigment konsantrasyonlu A1, A2 ve A3 pigmentli filmlerin FTIR analizi.

d) Farklı renkli pigmentlerin UV kürleme üzerindeki etkisi

%46 katı içerik 1:1 foto başlatıcı oranı ve %3 pigment konsantrasyonunda formülasyonla hazırlanan, farklı bant hızlarında (8 m/dk, 10 m/dk ve 12 m/dk) ve GaHg lambda kombinasyonu altında farklı enerji seviyelerinde (60, 90 ve 120 W/cm) kürlenmiş pigmentsiz ve C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli filmlerinin yapısındaki değişiklikler, FTIR spektrumlarındaki geçirgenlik (%T) değerlerine göre belirli dalga

sayılarında fonksiyonel grupları tanımlayan absorpsiyon piklerine göre analiz edilmiştir.

Belirli bir dalga boyunda elde edilen yüksek bir geçirgenlik yüzdesi, film yapısında bu dalga boyunda güçlü bir absorpsiyona neden olan fonksiyonel grup/gruplarının eksikliğini açıklamaktadır [114]. Özetle geçirgenlikteki artış, polimerik zincirlerin bozunmasından sonra amorf bölgenin [115] artması ve UV ile kütleme işleminin bir sonucu olarak çapraz bağlı bir polimer ağının [89], [116], [117] oluşması ile ilgilidir. Kürlenmiş pigmentli ve pigmentli filmlerin FTIR spektrumları birbirine benzemesine rağmen, UV kürlenmesi Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da açıkça anlaşılmaktadır.

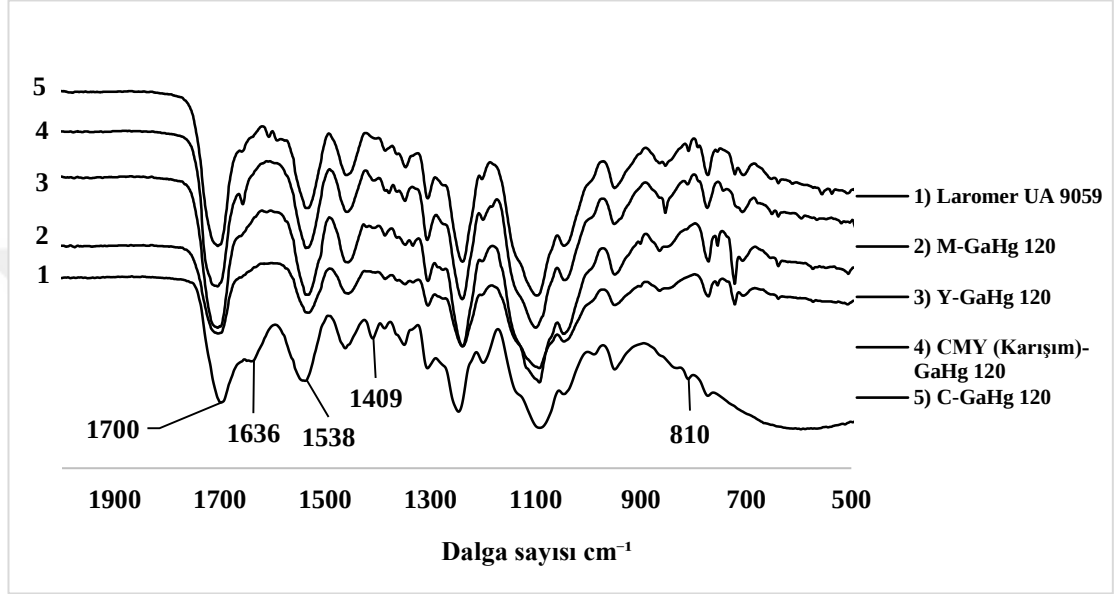


Şekil 4.7: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde farklı bant hızlarında kürlenmiş pigmentli X formülasyonu ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.

Şekil 4.7'de pigmentli X formülasyonu ile elde edilen ve farklı konveyör bant hızlarında (8 m/dk, 10 m/dk ve 12 m/dk) 120 W/cm güç seviyesinde GaHg lamba kombinasyonu altında kürlenmiş filmlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Ayrıca, ticari bağlayıcının (Laromer® UA 9059) FTIR analizi, karşılaştırma için Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Şekil 4.7'de, 810 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} dalga sayılarında $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bükülme ve gerilme piklerinin azalması, FTIR spektrumlarından açıkça görülmektedir ve bu değişiklik UV kütleme işleminde polimerizasyon reaksiyonunun meydana gelmesiyle ilişkilendirilmiştir [1], [2]. Buna ek olarak, Şekil 4.7'de yüksek kürlenmenin bir sonucu olarak X formülasyonu ile hazırlanan pigmentli film, düşük bant hızında (8 m/dk) 1529 mJ/cm^2 enerji yoğunluğunda %90,43 geçirgenlik değeri gösterirken, bant hızı 10

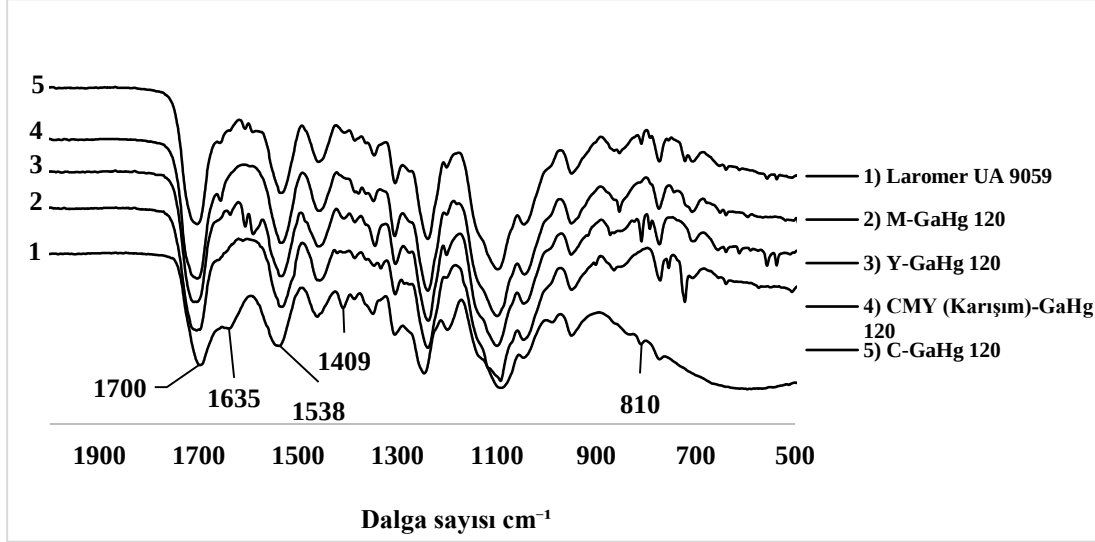
ve 12 m/dk, uygulanan toplam enerjinin 1166 mJ/cm^2 and 1018 mJ/cm^2 olduğu kürleme şartlarında 810 cm^{-1} dalga sayısında % 86,28 ve % 85,64 geçirgenlik değerleri göstermiştir. Ayrıca, kürlenmemiş ticari bağlayıcının (Laromer® UA 9059) FTIR spektrumundan 810 cm^{-1} dalga sayısında 68,33'lük bir geçirgenlik değerine sahip olduğu ve yüksek enerji yoğunluğunda (1529 mJ/cm^2) kürlenen filmin geçirgenlik değeri ticari bağlayıcı ile karşılaştırıldığında artış sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.8: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde 8 m/dk bant hızında kürlenen C, M, Y, CMY (Karışım) formülasyonları ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.

Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da C, M, Y ve CMY (Karışım) formülasyonları ile hazırlanıp GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen pigmentli filmlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Ancak farklı bant hızlarında ($8, 10$ and 12 m/dk), çalışıldığı için kürleme için yüzeye uygulanan enerji yoğunlukları ($1529, 1166$ and 1018 mJ/cm^2) da farklıdır. Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da, 1538 cm^{-1} dalga sayısında oluşması beklenen kayma deformasyon pikinde görünür bir azalma meydana gelmemesinin sebebi, yapıdaki pigmentin UV ışığını absorblayarak foto başlatıcının UV ışık absorpsiyonunu azaltması ve polimerizasyon derecesinin düşmesi olarak açıklanabilir [6]. Buna göre, 810 cm^{-1} ve 1635 cm^{-1} dalga sayılarında $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bükülme ve $\text{C}=\text{C}$ çift bağının gerilme titreşim piklerinin azalması ve kaybolması magenta ve yellow pigmentli formülasyonlardan elde edilen film spektrumlarından açıkça görülmektedir. Ancak, C ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlardan elde edilen filmlerde bu sonuç gerçekleşmemiş 810 cm^{-1} ve 1635

cm^{-1} dalga sayılarında küçüğe olsa absorpsiyon pikleri kalmıştır (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Bu durumda, polimerizasyon reaksiyonunun, UV absorpsiyonu yüksek olan ve foto başlatıcının serbest radikal üretmesini engelleyen C ve CMY (Karışım) formülasyonları ile hazırlanan pigmentli filmlerde tamamen tamamlanmadığı sonucuna varılabilir [76].

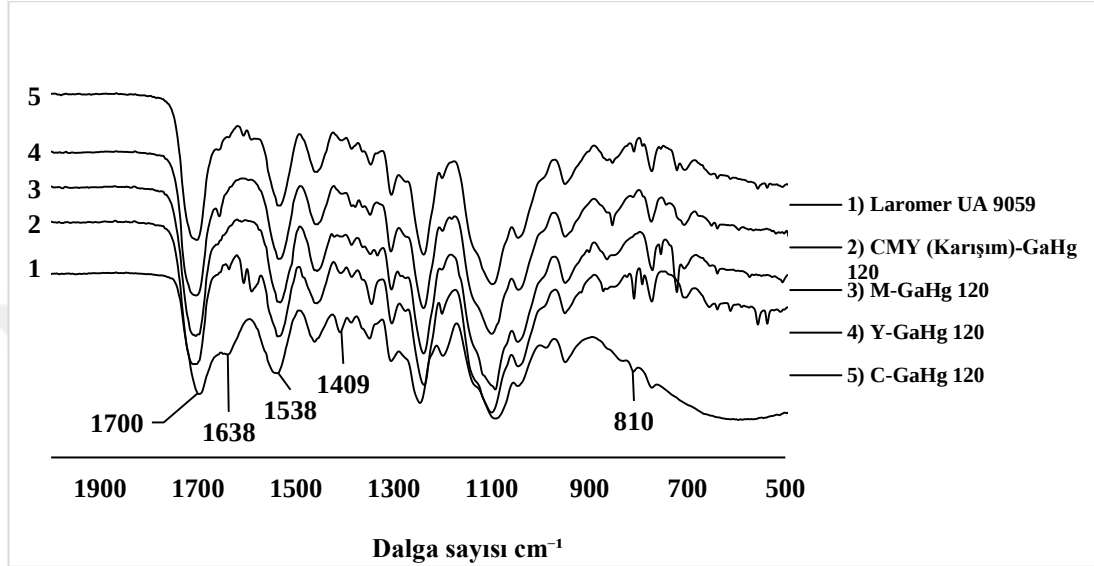


Şekil 4.9: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde 10 m/dk bant hızında kürlenmiş C, M, Y, CMY (Karışım) formülasyonları ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.

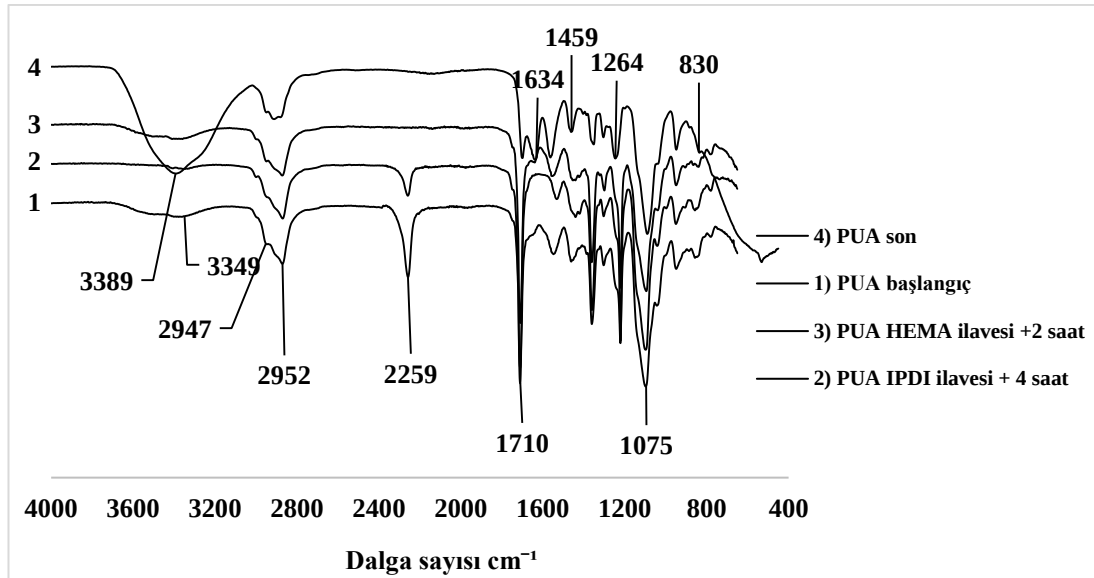
Kürleme esnasında pigmentlerin renklerinin ve uygulanan enerji yoğunluğunun kürleme üzerindeki etkisini tespit etmek için kürlenmiş filmlerin 810 cm^{-1} dalga sayısında geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.8’de C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli filmlerinin geçirgenlik değerleri sırasıyla %84,29, %90,08, %84,78 ve %83,06’dır. Şekil 4.9’da C, M, Y ve K pigmentli filmlerinin geçirgenlik değerleri sırasıyla %82,13, %85,82, %84,71 ve %78,81’dir. Şekil 4.10’da C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli filmlerinin geçirgenlik değerleri sırasıyla %78,44, %85,72, %84,15 ve %70,72’dir. Bu sonuçlardan, kürleme işleminde enerji yoğunluğunun polimerizasyon reaksiyonunu pozitif olarak etkilediği, film yapısındaki fonksiyonel grupların kürlemeyle azaldığı ve geçirgenlik değerlerinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır [89], [116].

Ayrıca, en yüksek geçirgenlik değeri (%90,08), düşük UV absorpsiyon özelliğine dolayısıyla foto başlatıcının aktivasyonu üzerinde diğer renklere kıyasla daha düşük etkiye sahip olan pembe (magenta) renk pigment içeren M formülasyonunda elde edilmiştir.

Su bazlı PUA sentezinde sentez reaksiyonunun takibi de FTIR ile yapılmıştır. Sentez reaksiyonun başında, IPDI ilavesi ve 4 saat reaksiyonun sonucunda, HEMA ilavesi ve 2 saat reaksiyonun sonunda ve son olarak deiyonize su ilavesini takiben asetonun uçurulmasıyla elde edilen dispersiyondan örnek alınarak, oluşan yapı FTIR’da Şekil 4.11’deki gibi analiz edilmiştir.



Şekil 4.10: GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesinde 12 m/dk bant hızında kurlenen C, M, Y, CMY (Karışım) formülasyonları ve ticari bağlayıcının FTIR analizi.



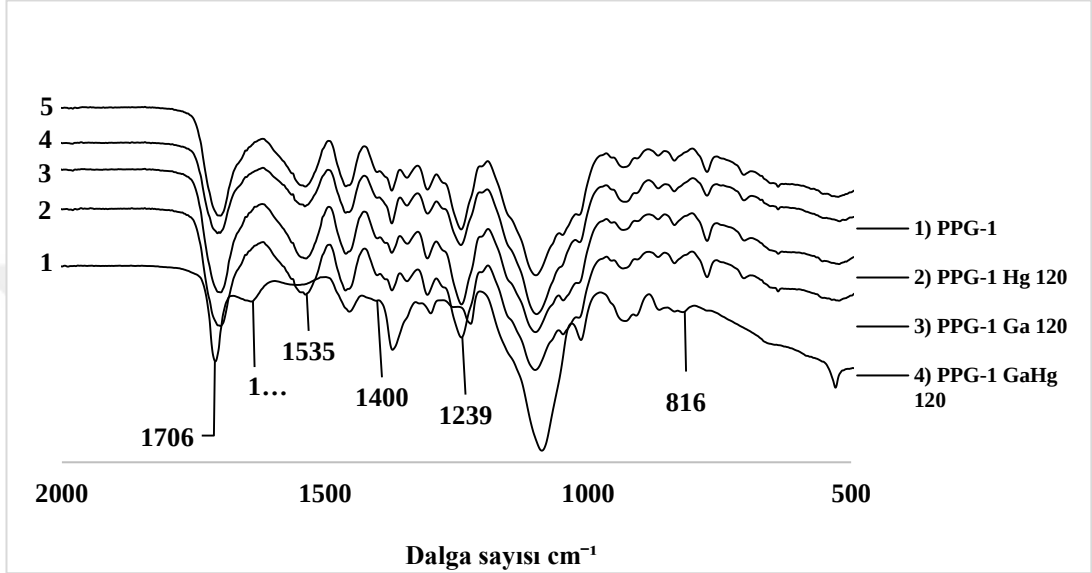
Şekil 4.11: Sentezlenmiş su bazlı PUA’nın FTIR analizi.

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere, 2259 cm^{-1} ’de absorpsiyona sahip izosiyanat -NCO gerilme titreşim piki reaksiyon süresi arttıkça azalmıştır. Sentez işleminde 4 saatlik reaksiyon sonrasında -NCO’nun yaklaşık yarısı poliol’ün -OH gurubu ile reaksiyona

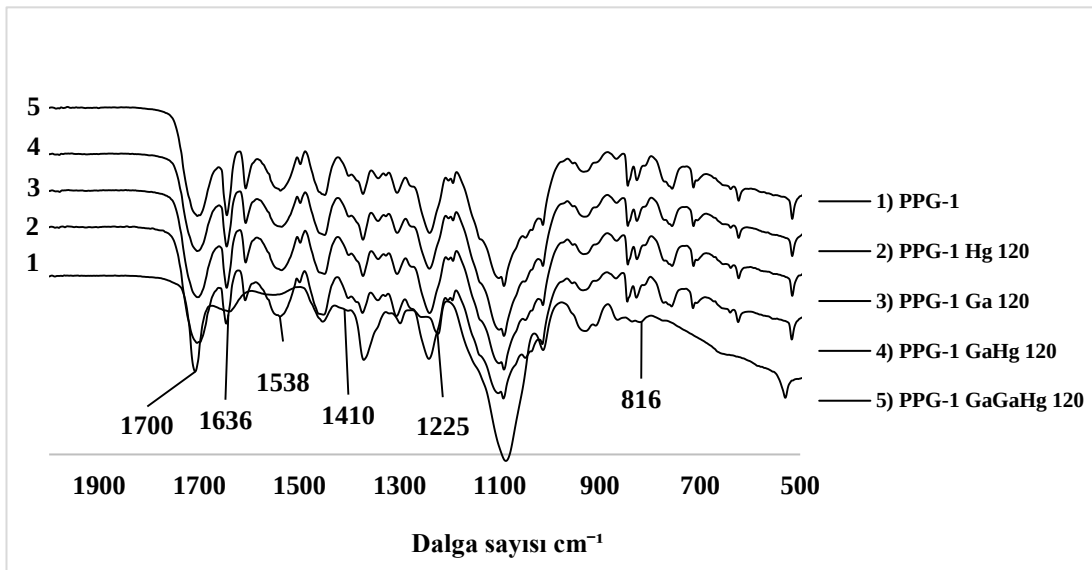
girerek harcanmıştır. HEMA ilavesi ve 2 saat reaksiyon sonucu alınan FTIR spektrasında da görüldüğü gibi -NCO grubuna tekabül eden yaklaşık 2259 cm^{-1} 'de absorpsiyon pikinin oluşmaması, -NCO'nun tüm miktarının reaksiyona girdiğini ve son ürünün izosiyanat içermediğini göstermektedir [118]. Bu reaksiyonlar, su bazlı PUA oligomerin katılma reaksiyonu ile oluştuğunu kanıtlamaktadır [34], [38], [100], [118], [119]. Aynı zamanda, üretan gruplarından kaynaklanan absorpsiyon pikleri reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak artmıştır. -NH- gerilme bandı 3389 cm^{-1} 'de, üretan ve akrilat gruplarındaki C=O'nun güçlü absorpsiyon piki (Amide I) 1710 cm^{-1} 'de ve Amide II piki 1555 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1710 cm^{-1} 'de görülen karakteristik absorpsiyon piki akrilat birimindeki C=O varlığını kanıtlamaktadır. Reaksiyon sonunda elde edilen spektrumda, 1634 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon piki HEMA'nın -OH grupları ile ön polimerin -NCO'ları arasındaki reaksiyonla polimer zincirine aşılanmış akrilat grubundaki akrilik çift bağının gerilme titreşim bandı ile ilişkilendirilmiştir [28], [37], [118], [120], [121]. 1634 cm^{-1} (C=C), 1459 cm^{-1} (=CH₂) ve 830 cm^{-1} (=CH) absorpsiyon piklerinin gözlemlenmesi poliüretan zincirine C=C akrilat bağlarının dahil olduğunu göstermektedir. Karakteristik piklerden olan -NH- gerilme titreşim piklerinin 3389 cm^{-1} 'de, karbamat gruplarındaki C=O gerilme titreşim piklerinin 1710 cm^{-1} 'de görünmesi PUA'nın oluşumunu teyit etmektedir [122]. C-O-C gerilme titreşimi ile ilişkilendirilen absorpsiyon piki 1264 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, C-H'nin karakteristik gerilme titreşimine ait pikler $2947\text{--}2952\text{ cm}^{-1}$ 'de net bir şekilde oluşmuştur [40].

Su bazlı PUA'nın sentezlenmesini takiben, sentezlenen bağlayıcılar kullanılarak %46 katı içerikli ve 1:1 oranda foto başlatıcının (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) kullanıldığı pigmentsiz ve %3 pigment konsantrasyonunda pigmentli formülasyonlar ile hazırlanan filmler UV kütleme cihazında kürlenmiştir. UV kütleme işlemi ardından film yapısında meydana gelen kimyasal değişimler, FTIR spektroskopi ölçümleri ile FTIR cihazında analiz edilmiştir. Film sertlik sonuçlarına göre en iyi sertlik değeri veren PPG-1 formülasyonu ile hazırlanıp kürlenmiş pigmentli/pigmentsiz filmlerin FTIR analizi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir. UV ile kürlenmiş akrilatların polimerizasyon kinetiği üzerine yapılan araştırmalarda, kürlenmenin FTIR spektrumundaki C=C çift bağlarını ifade eden absorpsiyon piklerinin azalması ve kaybolması ile meydana geldiği raporlanmıştır. Genellikle, reaktif akrilik gruplarının monomerlerde ve oligomerlerde kaybolması, akrilik malzemelerin fotopolimerizasyon

reaksiyonlarını değerlendirmek amacıyla izlenmiştir. Bu durumda UV kirlenme davranışını değerlendirmek için C=C çift bağlarının pik yoğunluklarındaki azalma gözlemlenmiştir. Filmler UV ışığa maruz kaldıktan sonra C=C çift bağındaki azalma, UV çapraz bağlı filmlerin özelliklerini belirlemektedir, dolayısıyla kirlenme ile polimerizasyondaki artış, çapraz bağlı film yapısının dayanımının yükselmesine yol açmaktadır [24], [117], [123].



Şekil 4.12: PPG-1 formülasyonu ile hazırlanan farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) ile 120 W/cm enerji seviyesinde kirlenen pigmentli filmlerin FTIR analizi.



Şekil 4.13: PPG-1 formülasyonu ile hazırlanan farklı lamba kombinasyonları (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) ile 120 W/cm enerji seviyesinde kirlenen pigmentli filmlerin FTIR analizi.

Şekil 4.12’de pigmentsiz kürlenmiş filmlerin FTIR spektrumlarının karşılaştırmalı analizinin yapılabilmesi için kürlenmemiş bağlayıcının (PPG-1) FTIR spektrumu da çekilmiştir. Elde edilen sonuca göre, farklı lamba kombinasyonu ile kürlenen filmlerin FTIR spektrumlarında 810 ve 1636 cm^{-1} dalga sayısında C=C çift bağı ile ilişkilendirilen piklerde kürlenme sonrası azalma ve kaybolma gerçekleşmiştir ve kürlenmenin gerçekleştiği FTIR analizi ile doğrulanmıştır. Ancak Şekil 4.13’te kürlenmiş pigmentli filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, 810 cm^{-1} dalga sayısında $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bükülme pikindeki azalma kürlenmenin gerçekleştiğini ortaya koyarken, 1636 cm^{-1} dalga sayısında C=C çift bağı ile ilişkilendirilen piklerde azalma net olarak gözlemlenememiştir. Bu durum film yapısında var olan pigment parçacıklarının foto başlatıcının UV absorpsiyonunu engellemesi ve kürlenme derecesinin düşmesinden kaynaklanmaktadır [2].

FTIR analizleri değerlendirildiğinde;

- Pigmentli/pigmentsiz kürlenmiş filmlerin FTIR analizlerinde, 810 cm^{-1} dalga sayısında $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bükülme pikindeki, 1409 ve 1636 cm^{-1} dalga sayılarındaki C=C bağına ait gerilme pikindeki azalma ve kaybolma kürlenmenin gerçekleştiğini ortaya koymuştur.
- Kürlenmede uygulanan enerji miktarı arttıkça, kürlenme derecesi artmış, film yapısındaki fonksiyonel gruplar azaldığı için %T geçirgenlik değerleri artmıştır.
- Yüksek katı içerikli (%57) ve foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) oranının 2:1 olarak kullanıldığı formülasyonlarda, kürlenme derecesinin sonucu olarak %T geçirgenlik değerleri yüksek çıkmıştır.
- Foto başlatıcının UV ışık absorpsiyonunu daha az etkileyen M ve Y pigmenti içeren filmlerde yüksek derecede kürlenmenin sonucu olarak, C ve CMY (Karışım) pigmentleri içeren filmlere göre yüksek %T geçirgenlik değerleri elde edilmiştir.

4.2 UV ile Kürlenen Filmlerin DSC ile Karakterizasyonu

DSC analizlerinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g), malzemelerin yapısındaki çapraz bağlanma derecesine göre moleküler hareketliliğin ölçümüdür. Çapraz bağlanmış numuneler, polimer zincirlerindeki hareketliliğin azalmasına bağlı olarak yüksek T_g

değerine sahiptirler. Çapraz bağ yoğunluğu da polimerin yapısındaki çift bağ yoğunluğuna bağlı olarak artış göstermektedir. PUA'nın esnekliği ve yumuşaklığı sentezinde kullanılan poliolün zincir uzunluğuna bağlıdır ve zincir uzunluğu arttıkça esneklik artar çünkü yapıdaki yumuşak segment miktarı artmaktadır [37], [124].

Sentezlenen PUA bağlayıcılar ile hazırlanıp kürlenmiş filmler, FTIR karakterizasyonunu takiben filmlerin termal özelliklerini tespit etmek için DSC cihazında analiz edilmiştir. Kürlenmiş filmlere ait DSC termogramından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'deki gibidir.

Çizelge 4.1: Kürlenmiş filmlerin DSC analiz sonuçları (T_g : Camı geçiş sıcaklığı, T_m : Erime noktası, X_c : Kristallinite ve AH_m : Erime ısısı).

Formülasyon	T_g (°C)	T_m (°C)	AH_m (J/g)	X_c (%)
PPG-3 (PPG₁₀₀₀)	37,5	72,5	18,6146	8,9
PPG-C (PPG₂₀₀₀)	35,2	70,8	15,7869	7,5
PEG-3 (PEG₁₀₀₀)	20,8	34,1	3,5675	1,8
PEG-C (PEG₂₀₀₀)	15,0	36,8	0,3972	0,2
PEG-A (PEG₂₀₀₀)	24,4	40,4	31,9627	15,8
PEG-B (PEG₂₀₀₀)	23,1	40,3	18,7416	9,3
PEG-C (PEG₂₀₀₀)	15,0	36,8	0,3972	0,2

PPG-3, PPG-C, PEG-3 ve PEG-C formülasyonları kendi içinde poliol tip ve molekül ağırlıklarının (PPG 1000 ve 2000 g mol⁻¹; PEG 1000 ve 2000 g mol⁻¹) termal özelliklere etkisini belirlemek için değerlendirilmiştir. PPG-3 ve PEG-3 formülasyonları ile hazırlanmış kürlenmiş filmlerin T_g değerleri, PPG-3 ve PEG-3 bağlayıcılarındaki yüksek kütleme derecesinin zincir hareketliliğini azaltması sebebiyle [100], PPG-C ve PEG-C formülasyonları ile hazırlanmış kürlenmiş filmlere göre yüksek elde edilmiştir (Çizelge 4.1). Bu sonuç, düşük molekül ağırlıklı (MA: 1000 g mol⁻¹) poliollerle sentezlenen PPG-3 ve PEG-3 bağlayıcılarında nispeten daha yüksek metakrilat çift bağının yoğunluğuna bağlanmıştır ve bunun sonucunda daha yüksek bir polimerizasyon oranı [37] ve film sertlik değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25).

Çizelge 4.1'de verilen sonuçlara göre; PEG A-C formülasyonları kullanılarak hazırlanıp kürlenmiş filmlerin DSC analizleri ile bağlayıcı sentezinde kullanılan DMPA miktarının kürlenmiş filmlerin termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. PEG A-C filmlerinin termal özellikleri incelendiğinde, DMPA miktarının (%9,0, %6,51 ve %4,89) yüksek olduğu PEG-A'nın (%9,0) T_g 'si ve T_m 'si PEG-B ve PEG-C'ye göre yüksek çıkmıştır. Daha yüksek miktarda DMPA, yani sert segmentin bağlayıcı

sentezinde kullanılması, polimer zincirinde polioller ile sağlanan yumuşak segment hareketlerinin sert segmentler tarafından kısıtlanmasından dolayı kürlenmiş filmlerin T_g 'lerinde bir artışa yol açmıştır [125], [126]. Bu nedenle, elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.1), daha yüksek miktarda DMPA (%9,0) nedeniyle daha yoğun olan sert segmentlerin kütleme işleminde bağlayıcı maddenin daha yüksek derecede çapraz bağlanmasını sağladığını ve böylece en yüksek T_g değerinin PEG-A formülasyonu ile elde edildiğini doğrulamaktadır. PEG A-C formülasyonları ile hazırlanan kürlenmiş filmler arasında, daha yüksek miktarda DMPA (%9,0) ile sentezlenen PEG-A bağlayıcısı ile hazırlanan PEG-A formülasyonu ile yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu nedeniyle en yüksek kristallinite yüzdesi (15,8) elde edilmiştir. Bu nedenle, T_g ve T_m değerleri kristallinite yüzdesindeki artışla artmıştır [18].

Elde edilen sonuçlara göre;

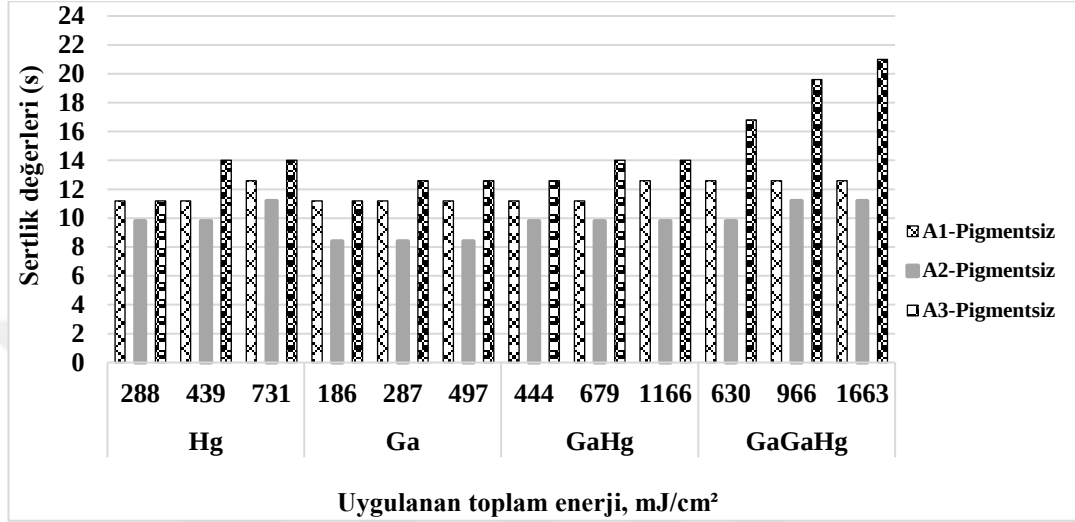
- Sentezlenen PUA bağlayıcısı ile elde edilen filmlerin termal özelliklerinin, bağlayıcı sentezinde kullanılan poliolün molekül ağırlığı ve DMPA miktarı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.
- PUA'nın esnekliği ve yumuşaklığının sentezinde kullanılan poliolün zincir uzunluğuna bağlı olduğu, zincir uzunluğu yani poliol molekül ağırlığı arttıkça yapıdaki yumuşak segment miktarı arttığı için polimerin esnekliğinin arttığı ve T_g değerlerinin düştüğü belirlenmiştir.
- Kürlenmiş filmlerin kristallinite yüzdesi, bağlayıcı sentezinde kullanılan çapraz bağlanmayı sağlayan DMPA miktarındaki artışla artmış ve buna göre kürlenmiş filmlerin T_m değerleri yükselmiştir.

4.3 Pendulum Sertlik Sonuçları

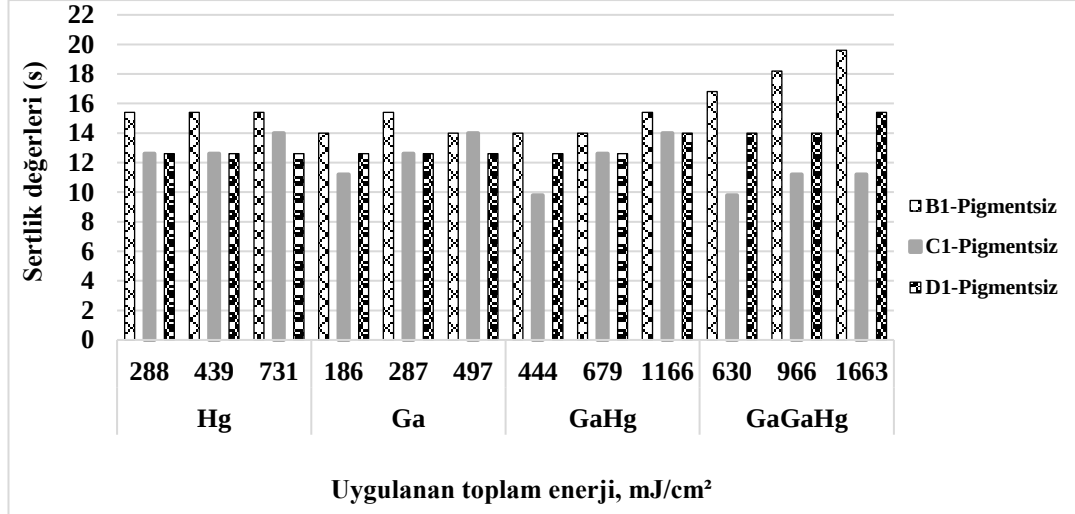
a) Katı içerik miktarının UV kütleme üzerindeki etkisi

Katı içerik miktarının UV kütleme üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, ticari PUA bağlayıcı ile eşit miktarda foto başlatıcı (Omnirad 819[®] DW ve Omnirad 500[®]) içeren, katı içerik miktarı sırasıyla %34, %46 ve %57 olan A1, A2 ve A3 formülasyonları ile hazırlanan ve UV ile kürlenen filmlerin sertlik özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.14). Şekil 4.14'e göre, Ga lambası ile derin kütleme yapıldığı için, kütlemede tek başına kullanılması durumunda en düşük film sertlik değerleri elde edilmiştir. UV radyasyon teknolojisinde, Ga lambasının 400-450 nm dalga boyunda ışık yaydığı bilinmektedir.

Bu durum Ga lamba ile kürlenen kaplamalarda yüzey kürlemenin verimsiz olmasına yol açmakta ve bu eksiklik endüstride Ga ve Hg lambaların kombinasyon halinde kullanılması ile giderilmektedir. Kürleme ünitelerinde, Ga lamba ile derin kürleme elde edildiğinden, ilk önce Ga lamba, daha sonra yüzey kürleme elde edilen Hg lamba kullanılmaktadır [100].



Şekil 4.14: A1, A2 ve A3 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.

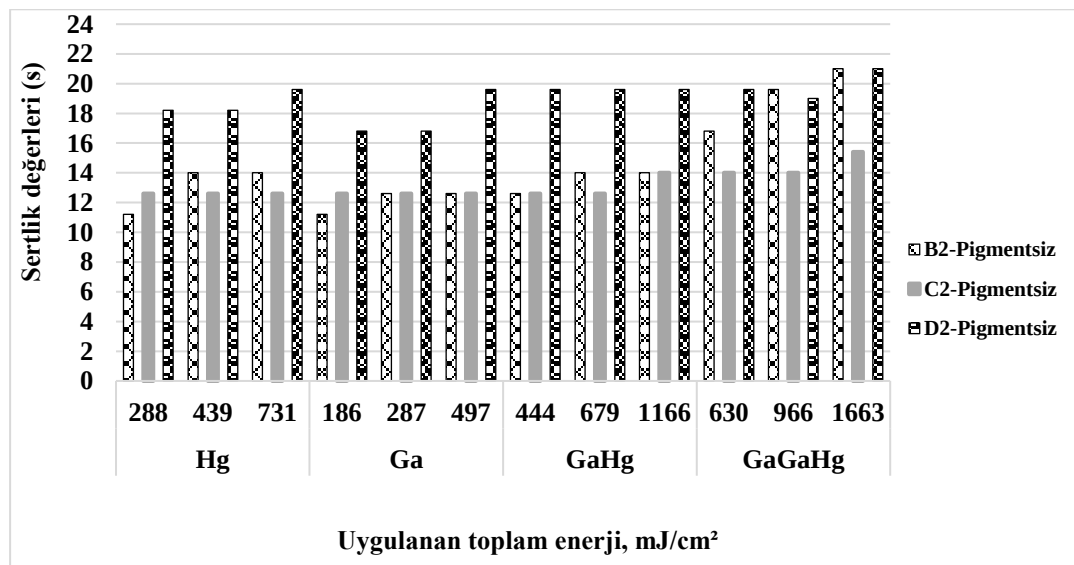


Şekil 4.15: B1, C1 ve D1 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.

En yüksek film sertlik değeri (21 s) %57 katı içerik oranına sahip olan A3 formülasyonu ile GaGaHg lamba kombinasyonu ile yüksek enerji seviyelerinde (966 ve 1663 mJ/cm²) elde edilmiştir. Kürlenmiş filmde bağlayıcı konsantrasyonunun yüksek olması film sertliğini artırmaktadır ve katı içerik oranının yüksek olduğu formülasyonlarda (A2 ve A3) yüksek enerji seviyesinde UV uygulamasının kürlenme

derecesini artırmasıyla film sertlik değerlerini yükselttiği gözlemlenmiştir [1], [2]. Şekil 4.15 ve 4.16’da 1:2 ve 2:1 oranında foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren ve katı madde içeriği sırasıyla %34, 46 ve 57 olan B1, C1 ve D1 ile B2, C2 ve D2 formülasyonlarından elde edilen pigmentsiz filmlerin sertlik değerleri dağılımı gösterilmiştir. Böylece farklı foto başlatıcı oranlarında hazırlanan formülasyonların katı içeriğinin de film sertliği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

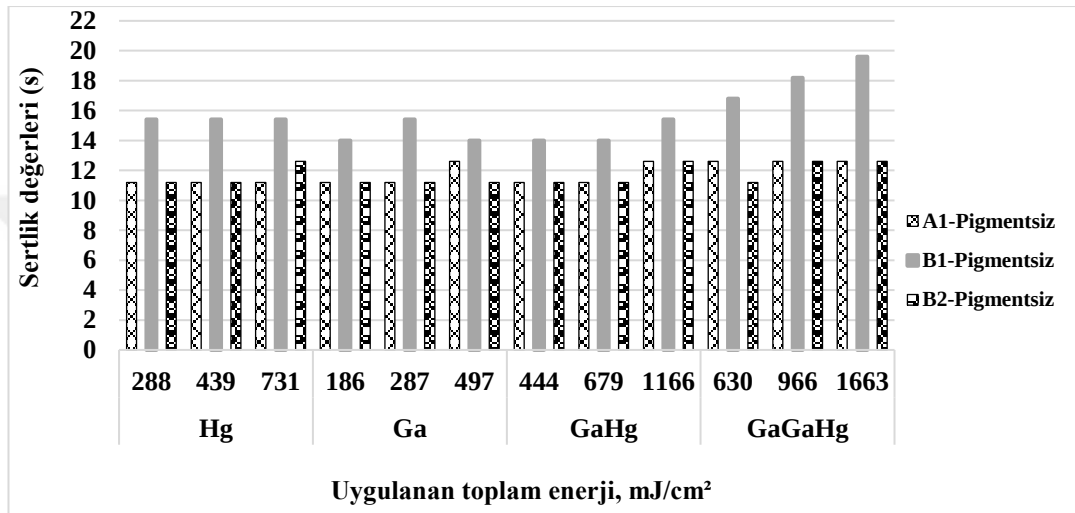
Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’daki dağılımlar incelendiğinde, foto başlatıcı oranı 1:2 (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) olarak uygulandığında, katı madde oranı %34 olan B1 formülasyonu diğer katı madde oranlarına göre en iyi sertlik değerleri (14-19,6 s) elde edilmiştir. Foto başlatıcı oranı 2:1 (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) olarak kullanıldığında ise %57 katı içeriğe sahip D2 formülasyonu ile en iyi sertlik değerleri (16,8-21 s) elde edilmiştir. %46 katı içeriğe sahip C1 (1:2 foto başlatıcı oranına sahip) formülasyonu ile, %57 katı içeriğe sahip D1 formülasyonu (1:2 foto başlatıcı oranına sahip) ile elde edilen filmlerin sertlik değerlerine (12,6-15,4 s) göre daha düşük sertlik değerleri (9,8-14 s) elde edilmiştir. Bu sonuçlardan derin kürleme etkisi yüksek olan Omnirad® 819 DW foto başlatıcısının oranının yüksek olarak kullanılması durumunda, yüksek katı içerikli formülasyonlarda (C2: %46 katı içerik, D2: %57 katı içerik) iyi sertlik değerleri elde edildiği belirlenmiştir. Yüzey ve derin kürlemeden sorumlu olan Omnirad® 500 foto başlatıcısının oranının yüksek olarak kullanılması durumunda ise %34 katı içerikli B1 formülasyonunda yüksek sertlik değerleri (14-19,6 s) elde edilmiştir [42].



Şekil 4.16: B2, C2 ve D2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.

b) Foto başlatıcı oranının UV kürlleme üzerindeki etkisi

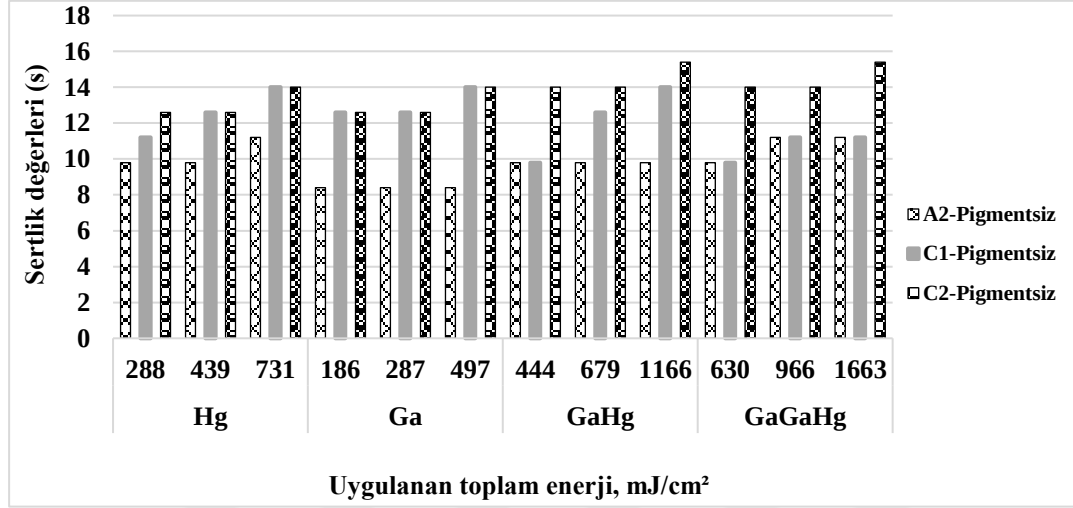
Foto başlatıcıların UV kürlleme ve sertlik sonuçları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, foto başlatıcılar; Omnirad 819® DW ve Omnirad® 500, baskı formülasyonlarında, sırasıyla, 1:1, 1:2 ve 2:1 oranlarında kullanılmıştır. %34 katı içeriğe sahip, foto başlatıcı oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 olan A1, B1 ve B2 formülasyonu ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



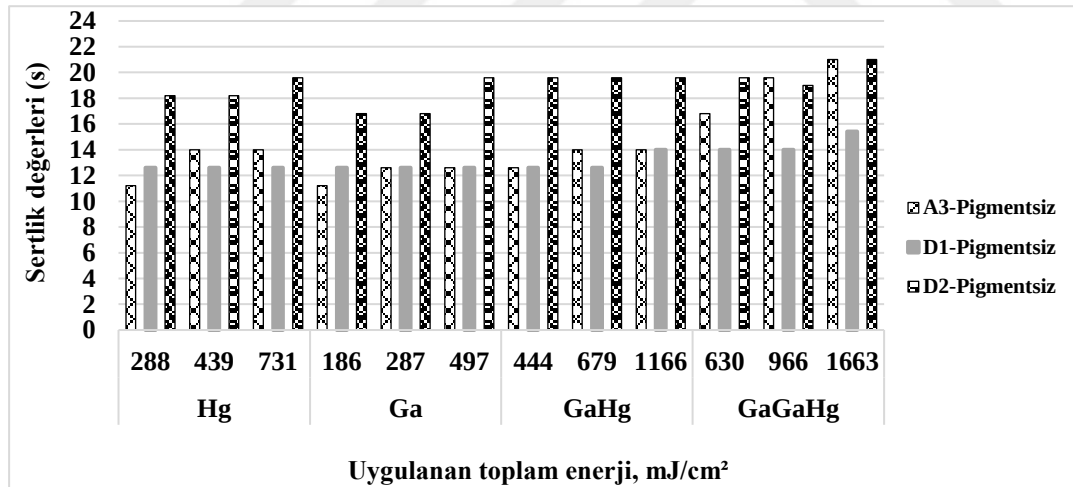
Şekil 4.17: A1, B1 ve B2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.

Şekil 4.17’de de görüldüğü üzere en iyi sertlik değerleri, foto başlatıcıların (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) sırasıyla 1:2 oranında kullanıldığı B1 formülasyonu ile hazırlanan ve kürlenmiş filmlerde elde edilmiştir. Omnirad® 500 yüzey ve derin, Omnirad® 819 DW sadece derin kürlmeden sorumlu olduğu için Omnirad® 500’ün oranının fazla olması daha sert filmlerin elde edilmesini sağlamıştır [7], [97], [110]. Omnirad® 819 DW ve 500’ün sırasıyla 1:1 ve 2:1 oranda kullanıldığı A1 ve B2 formülasyonlarının film sertlik değerleri birbirine yakın değerlerde elde edilmiştir. Şekil 4.18’de %46 katı içeriğe sahip foto başlatıcı oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 olan A2, C1 ve C2 formülasyonları ile hazırlanan filmlerin sertlik sonuçları verilmiştir. En iyi sertlik değerleri (12,6-15,4 s) C2 formülasyonu hazırlanıp, GaHg ve GaGaHg lamba kombinasyonu ile yüksek enerji seviyelerinde (1166 ve 1663 mJ/cm²) kürlenmiş filmlerde elde edilmiş, yüksek enerji seviyesinde UV uygulamasının kürlmeyi iyileştirdiği sonucuna varılmıştır [1]. Şekil 4.18’de %46 katı içerikli formülasyon ile 1:1, 1:2 ve 2:1 foto başlatıcı oranında hazırlanan filmler için 1:2 foto başlatıcı oranına

sahip olan C1 formülasyonu ile de iyi sertlik değerleri elde edilmiş ancak, GaHg ve GaGaHg lamba altında kürlenene filmlerde C2 formülasyonunun sertlik değeri C1 formülasyonuna göre yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.18: A2, C1 ve C2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.



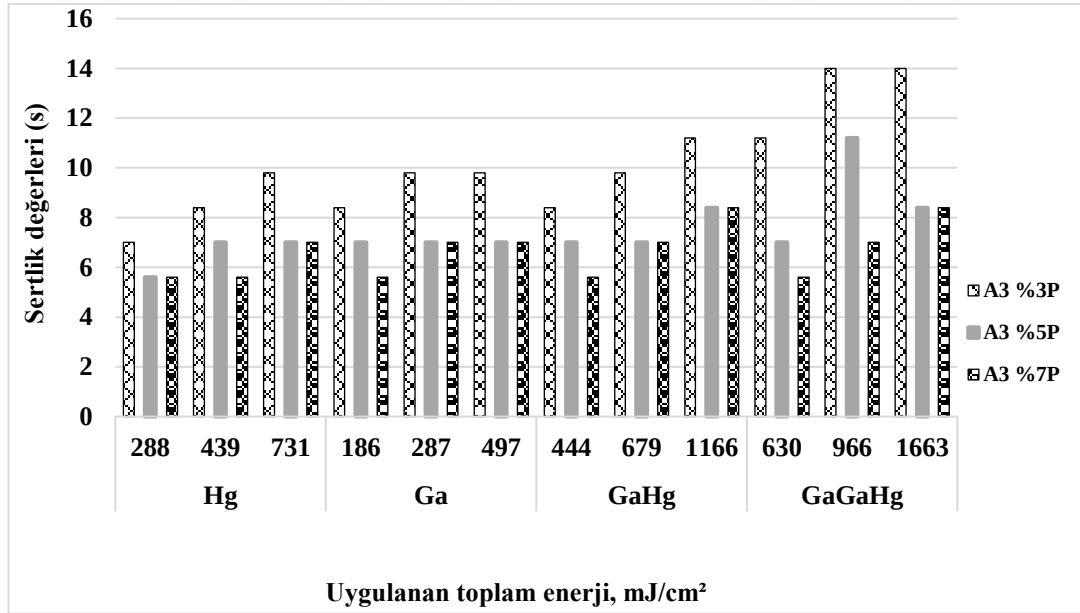
Şekil 4.19: A3, D1 ve D2 formülasyonları ile hazırlanan pigmentsiz filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.

Şekil 4.19’da %57 katı içeriğe sahip foto başlatıcı oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 olan A3, D1 ve D2 formülasyonları ile elde edilen filmlerin sertlik sonuçları verilmiştir. Kürlenene filmlerin sertlik değerleri incelendiğinde, her lamba kombinasyonu (Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg) için 2:1 foto başlatıcı oranıyla (Omnirad 819® DW ve Omnirad® 500) hazırlanan D2 formülasyonu ile en iyi sertlik değerleri (16,8-21 s) elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, düşük katı içerik (%34) miktarında, yüzey kürlenmesinden sorumlu

olan Omnirad® 500'ün miktarının fazla olduğu (1:2, Omnirad® 819DW ve Omnirad® 500) filmlerde sertlik değeri yüksek iken, katı içerik miktarının artması ile %46 ve %57 katı içerikle hazırlanan formülasyonlarda Omnirad® 819 DW'nin miktarının fazla olması (2:1, Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) sertlik değerlerinde yükselme meydana gelmesini sağlamıştır. Buna göre, yüksek katı madde oranına sahip formülasyonlarda derin kürlleme etkisi olan Omnirad® 819 DW foto başlatıcısının daha etkili olduğu sonucu çıkarılmıştır [42], [47].

c) Pigment konsantrasyonunun UV Kürlleme üzerindeki etkisi

Pendulum sertlik ölçümleri için, her bir formülasyon kendi içinde üç farklı pigment konsantrasyonunda hazırlanmış ve pigment miktarının da film sertliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buna göre eşit miktarda foto başlatıcı (Omnirad 819® DW ve Omnirad 500®) içeren, katı içerik miktarı sırasıyla %34, %46 ve %57 olan A1, A2 ve A3 formülasyonları ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonunda hazırlanan pigmentli filmlerin sertlik değerleri değerlendirildiğinde, katı içerik oranı yüksek olan A3 formülasyonu ile en yüksek pigmentli film sertlik değerleri elde edilmiştir. A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında hazırlanan pigmentli filmlerin sertlik değerleri dağılımı Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20: A3 formülasyonları ile hazırlanan pigmentli filmlerin pendulum sertlik değerlerinin dağılımı.

Pigmentsiz formülasyonlar ile elde edilen polimerik filmlerin ortalama König sertlik değeri, pigmentli formülasyonlar ile hazırlanan filmlerin sertlik değerlerine göre

oldukça yüksek değerlerde çıkmıştır. Hazırlanan her bir formülasyonda, pigment konsantrasyonu arttıkça sertlik değerlerinde düşme gözlenmiştir. En iyi film sertlik değerleri %3 pigment konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde elde edilmiştir. Bu sonuç, pigmentli formülasyonlarda pigmentin foto başlatıcıların UV ışık absorpsiyonunu azaltması, dolayısıyla polimerizasyon için gerekli olan serbest radikallerin yeterli miktarda oluşmaması sonucunda kürlenme derecesinin düşmesi olarak açıklanabilir. UV ışığın formülasyon içerisindeki pigment partikülleri tarafından dağıtılması veya absorpsiyonu sonucunda, pigment içermeyen formülasyonlara göre, pigmentli formülasyonlarda kürlenme derecesi farklılık göstermektedir [76].

d) Farklı renkli pigmentlerin UV kürlenme üzerindeki etkisi

Farklı renkli pigmentlerin UV bölgede absorpsiyon aralıkları farklı olduğu için C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmenti kullanılarak hazırlanan formülasyonlar ile elde edilen pigmentli filmlerin sertlik değerleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: Pigmentli (C, M, Y ve CMY (Karışım)) ve pigmentsiz filmlerin sertlik ölçüm sonuçları.

Işıma kaynağı	GaHg								
	8 m/dk			10 m/dk			12 m/dk		
Bant hızı (m/dk)	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
Uygulanan toplam enerji miktarı (mJ/cm ²)	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
Pigmentsiz film (X)	11,2 ±0,76	11,2 ±0,62	12,6 ±0,76	9,8 ±0,62	9,8 ±0,76	9,8 ±0,62	8,4 ±0,62	9,8 ±0,62	9,8 0
C	8,4 ±0,76	8,4 ±0,62	9,8 ±0,62	7 ±0,62	7 -	9,8 ±0,76	7 -	7 ±0,76	7 ±0,62
M	9,8 ±0,76	11,2 ±0,76	11,2 ±0,62	8,4 ±0,62	9,8 ±0,76	9,8 ±0,62	7 ±0,62	8,4 ±0,62	8,4 ±0,98
Y	9,8 ±0,76	9,8 ±0,76	9,8 ±0,62	7 ±0,62	9,8 ±0,62	9,8 ±0,62	7 ±0,62	7 ±0,76	8,4 ±0,62
CMY (Karışım)	7 ± 0,62	7 ± 0,56	8,4 ± 0,56	7 ± 0,68	7 ±0,56	7 ±0,56	5,6 ±0,56	7 ±0,56	7 ±0,56

GaHg lamba kombinasyonunda farklı bant hızlarında kürlenmiş pigmentli filmlerle kıyaslanması için pigmentsiz olarak hazırlanmış X formülasyonu ile elde edilen kürlenmiş filmlerin sertlik değerleri de Çizelge 4.2’de verilmiştir. Test sonuçlarına göre pigmentsiz olan X formülasyonu ile hazırlanan filmlerde en yüksek sertlik değeri (12,6 s) GaHg lamba kombinasyonu ile 1529 mJ/cm² enerji yoğunluğunda (bant hızı:

8 m/dk, ve güç seviyesi: 120 W/cm) elde edilirken en düşük sertlik değeri (8,4 s) 398 mJ/cm² enerji yoğunluğunda (bant hızı: 12 m/min, güç seviyesi: 60 W/cm) kürlenmesiyle elde edilmiştir.

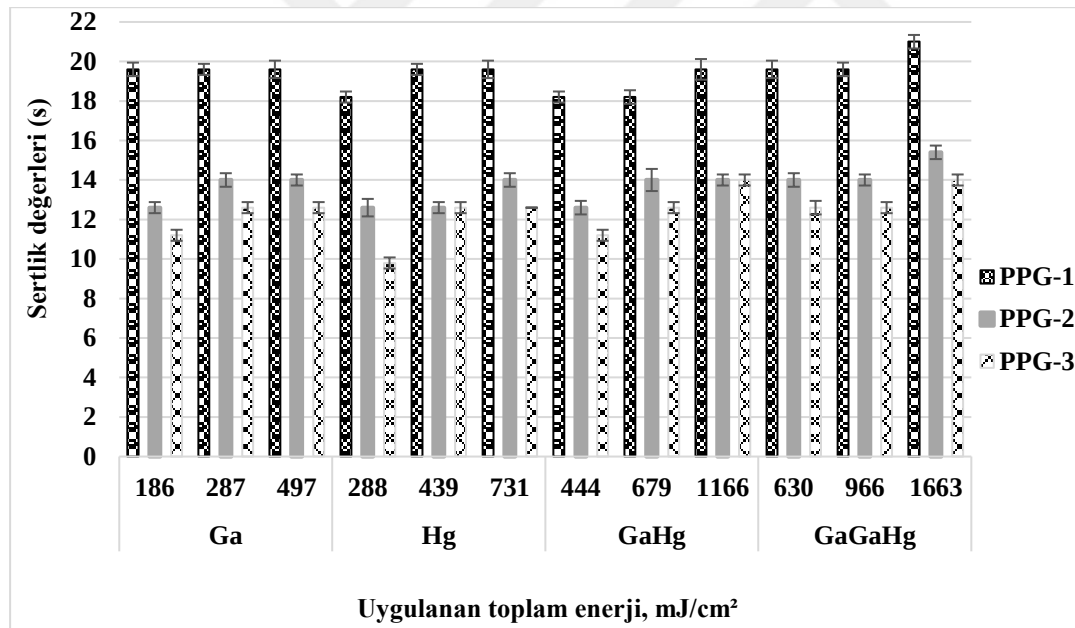
Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, pigmentsiz filmlerin farklı enerji miktarlarında kürlenmesiyle elde edilen sertlik değerleri (8,4-12,6 s) pigmentli filmlerle elde edilen sertlik sonuçlarına (5,6-11,2 s) göre daha yüksektir. Bu sonuçlar foto başlatıcının UV ışığı absorbe etmesinde negatif etkisi bulunan pigment varlığından kaynaklanan filtre etkisi ile ilişkilendirilebilir [2]. Pigmentler UV ışığı absorplayarak foto başlatıcının radikal üretmesi için gerekli olan UV ışık absorpsiyonunu azaltmaktadır. UV ışığı pigmentler tarafından saçılmaya uğratarak ya da absorbe edilerek pigmentli filmlerde kürlenme etkisinin pigmentsiz filmlere göre değişkenlik göstermesine sebep olmaktadır [76], [127]. UV kürlenme cihazında GaHg lamba kombinasyonu ile 8 m/dk bant hızında kürlenene numunelerde yüzeye uygulanan toplam enerji miktarlarının (927 ve 1529 mJ/cm²) yüksek olmasından dolayı en yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Dolayısıyla düşük bant hızında ve yüksek enerji seviyesinde kürlenme işlemi kürlenme derecesini pozitif etkilemiştir [42].

Pigmentli filmlerde en yüksek sertlik değeri (11,2 s) (927 ve 1529 mJ/cm² enerji miktarlarında kürlenme) pembe (magenta) renk pigment içeren M formülasyonu ile elde edilmiştir. Farklı renkli pigmentleri içeren formülasyonlarla hazırlanan pigmentli filmlerin sertlik değerleri M>Y>C>CMY (Karışım) şeklindedir. Kürlenme prosesinde bağlayıcının etkili bir şekilde kürlenmesinin sağlanması için UV lambanın yaydığı spektrum aralığı, foto başlatıcının absorpsiyon spektrumu ve pigmentin geçirgenlik spektrumu düzgün bir şekilde ayarlanmalıdır [8].

Spesifik olarak, turkuaz (Cyan), pembe (Magenta), sarı (Yellow) ve siyah (Key) mürekkeplerini hazırlamak için kullanılan pigmentlerin dalga boyu iletim aralıkları; turkuaz: 380-400 nm; pembe: 350-400 nm; sarı: 300-380 nm ve siyah: UV bölgede düşük iletim ve yoğun olarak 400 nm bölgesinde iletim şeklindedir. CMY karışım pigmenti içeren formülasyon ile bütün enerji seviyelerinde düşük sertlik değerleri elde edilmiştir. Çünkü CMY (Karışım) pigmenti, UV ışığı absorplama eğilimi yüksek olan dolayısıyla düşük iletim özelliğine sahip siyah pigmente benzer davranış göstermektedir. Siyah gibi koyu renkler, UV ışığın neredeyse bütün dalga boylarını absorplamaktadırlar ve düşük iletim özelliğine sahiptirler [128].

Sertlik ölçüm sonuçlarına göre; C ve CMY (Karışım) pigmentlerini içeren formülasyonların sertlik değerleri M ve Y pigmentlerini içeren formülasyonların sertlik değerlerinden daha düşük olarak elde edilmiştir. Formülasyon içerisinde yer alan pigmentler kürlleme esnasında UV ışığın önemli bir kısmını absorplarlar. Özellikle turkuaz ve siyah pigmentler düşük iletim özelliklerine sahiptirler. UV kürllemede yüzeye gönderilen UV ışığın bir kısmı pigmentler tarafından dağıtılır ve kürllemede daha çok bu ışık kullanılmaktadır. Bu durum kürllemede çift bağ yapılarının dönüşüm oranını azaltır ve kürlleme sonrası film yapısında yüksek oranda doymamış bağlar kalır. Diğer yandan, açık sarı ve kırmızı pigmentler yüksek iletim özelliklerine sahiptirler. Buna göre, foto başlatıcının aktivasyon reaksiyonu çok daha hızlı ilerleyerek daha yüksek bir kürlleme derecesine yol açmaktadır [129], [130].

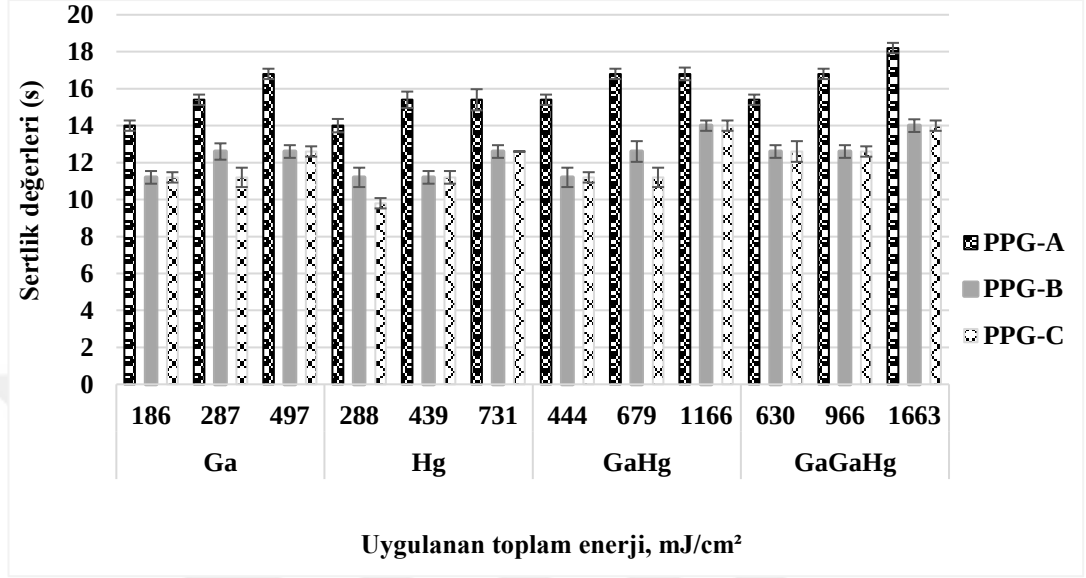
Sentezlenen bağlayıcılar ile hazırlanıp kürlenen filmlerin sertlik değerleri de ayrıca ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



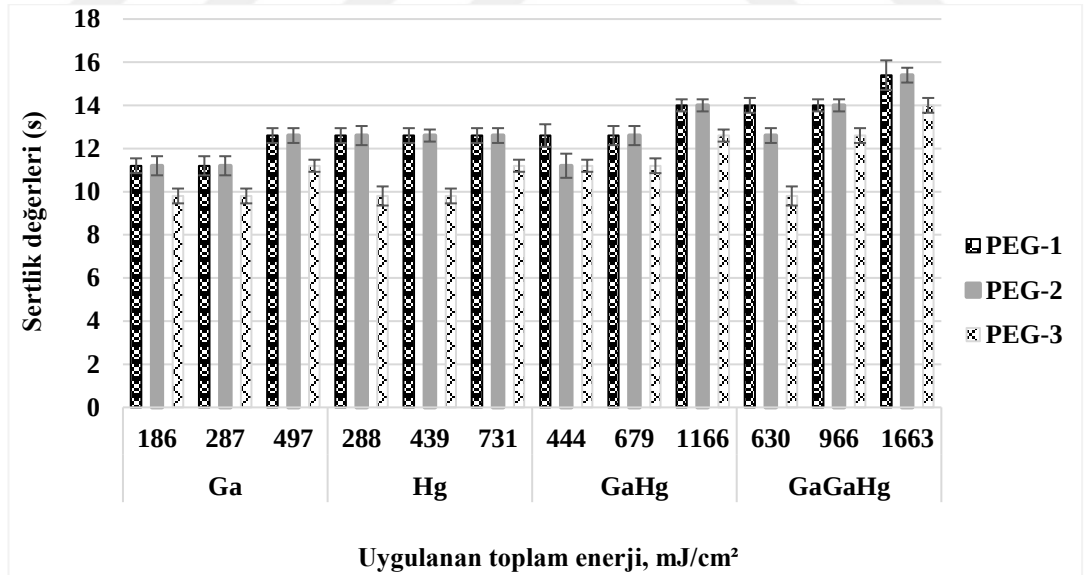
Şekil 4.21: PPG 1-3 formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.

En iyi pigmentsiz (18,2-21s) ve pigmentli (16,8-18,2s) film sertlik değerleri PPG-1 (PPG 1000 g mol⁻¹) formülasyonu ile hazırlanan filmlerde elde edilmiştir. En yüksek film sertliği değeri (21 s) PPG-1 (PPG 1000 g mol⁻¹) formülasyonu ile, GaGaHg lamba kombinasyonunda 1663 mJ/cm² enerji seviyesinde kürlenen filmde elde edilmiştir. Su bazlı PUA sentezinde PEG poliollerinin kullanıldığı bağlayıcıların performansları incelendiğinde, en iyi pigmentsiz (11,2-15,4s) ve pigmentli (9,8-12,6s) film sertlik

değerleri PEG-1 ($\text{PEG } 1000 \text{ g mol}^{-1}$) formülasyonu ile hazırlanan filmlerde elde edilmiştir. En yüksek film sertliği değeri (15,4 s) PEG-1 ($\text{PEG } 1000 \text{ g mol}^{-1}$) formülasyonu ile, GaGaHg lamba kombinasyonunda 1663 mJ/cm^2 enerji yoğunluğunda (güç seviyesi: 120 W/cm) kürlenene filmde elde edilmiştir.



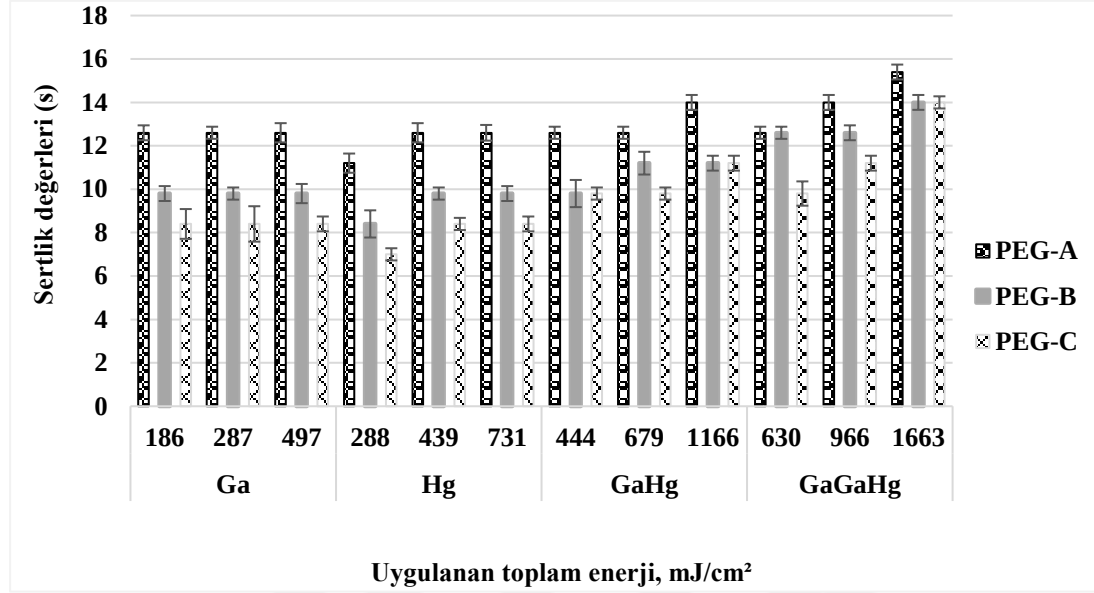
Şekil 4.22: PPG A-C formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.



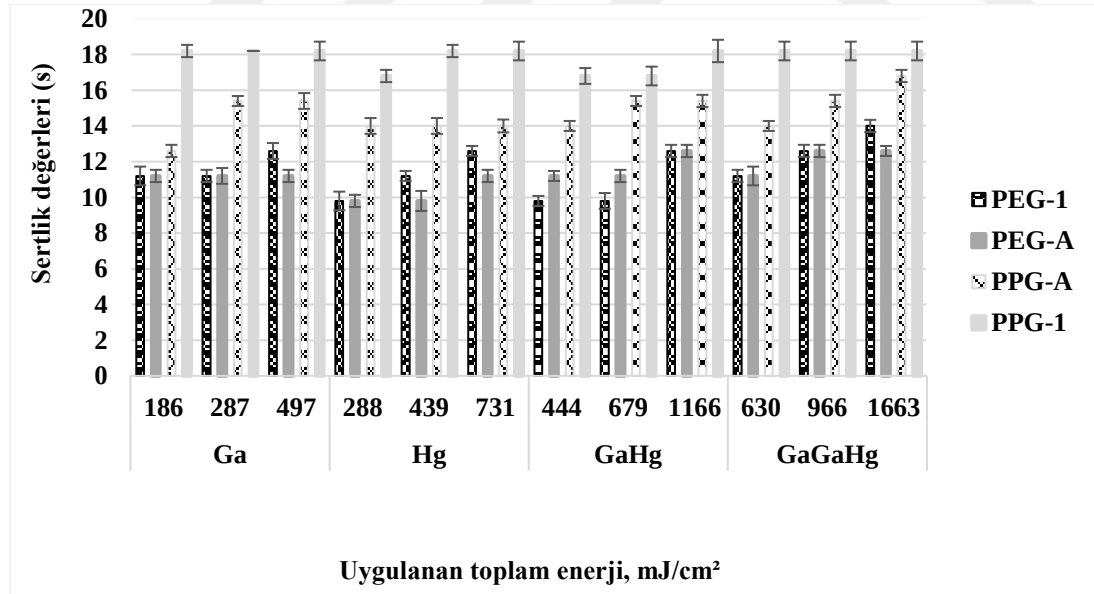
Şekil 4.23: PEG 1-3 formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.

PPG-1 ve PEG-1 formülasyonları ile, PPG-A ve PEG-A formülasyonlarına göre daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesi, düşük molekül ağırlıklı sistemlerde (PPG ve PEG, MA: 1000 g mol^{-1}) metakrilat çift bağlarının relatif yoğunluğunun nispeten daha yüksek olması ve polimerizasyonun fazla olması ile açıklanabilir. Buna ek olarak

yüksek molekül ağırlıklı sistemlerde (PPG-A ve PEG-A bağlayıcıları poliol MA: 2000 g mol⁻¹) viskozitedeki artış zincir hareketliliğini azaltmakta ve reaksiyon düzeyinin düşmesine bağlı olarak daha düşük kürlenme derecesi olarak sonuçlanmaktadır [37].



Şekil 4.24: PEG 1-3 formülasyonlarının pigmentsiz film sertlik değerleri.



Şekil 4.25: PEG 1, PEG-A, PPG-A ve PPG-1 formülasyonlarının pigmentli film sertlik değerleri.

Yüksek miktarda DMPA (%13,55 (PPG-1, PEG-1) ve %9,0 (PPG-A, PEG-A)) içeren PPG-1, PEG-1, PPG-A ve PEG-A bağlayıcılarıyla hazırlanan pigmentli filmlerin sertlik değerleri, düşük miktarda DMPA (%7,69 (PPG-3, PEG-3) ve %4,89 (PPG-C, PEG-C)) ile sentezlenen PPG-3, PEG-3, PPG-C ve PEG-C bağlayıcılarını içeren

formülasyonlara göre daha düşük elde edilmiştir. Sonuçlar su bazlı PUA zincirlerinin yapısında, artan DMPA içeriği ile üretan ve üre gruplarının (sert segment) miktarının arttığını ve yüksek sertlik değerlerinin elde edildiğini göstermiştir [131].

Sertlik ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde;

- Su bazlı UV ile kürlenebilen ticari ve sentezlenmiş PUA bağlayıcılarla hazırlanan pigmentsiz filmlerin sertlik değerleri pigmentli filmlerin sertlik değerlerine göre yüksek çıkmıştır.
- Pigmentli filmlerde, pigmentlerin foto başlatıcının polimerizasyon için gerekli radikalleri üretmesini engellemelerinden dolayı kürlleme seviyesi azalmış ve düşük sertlik değerleri elde edilmiştir.
- Yüksek katı içerikli (%46 ve %57) ve foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) oranının 2:1 olarak kullanıldığı formülasyonlar ile hazırlanan filmlerin yüksek enerji seviyesinde kürlenmesi ile yüksek film sertlik değerleri elde edilmiştir.
- Pembe (magenta) pigment içeren M formülasyonu ile elde edilen filmlerde en yüksek sertlik değeri, yani yüksek kürlleme derecesi, elde edilmiştir. Bu fark, daha geniş UV geçirgenlik aralığı ve dolayısıyla diğer pigment renklerine kıyasla pembe (magenta) pigmentin kürlenme derecesinin yüksek olmasından kaynaklanmıştır.
- Düşük molekül ağırlıklı polioller (PEG₁₀₀₀ ve PPG₁₀₀₀) ve yüksek miktarda DMPA ile sentezlenen PUA bağlayıcılarla hazırlanan filmlerde bağlayıcı yapısında metakrilat çift bağlarının relatif yoğunluğunun nispeten daha yüksek olması ve polimerizasyonun fazla olması nedeniyle yüksek film sertliği değerleri elde edilmiştir.

4.4 CIEL*a*b* Renk Sonuçları

Solvent bazlı bağlayıcılarla %3, 5, 7 ve 12 pigment konsantrasyonlarındaki patlarla baskı yapılan ve farklı kürlleme şartlarında (150 °C’de 90 s ve 120 s) kürlenen suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’te gösterilmiştir. 150 °C’de 120 s ve 150 °C’de 90 s süre ile kürlenen deri numunelerinin renk farklılığı

(ΔE) ve renk dönmesi (ΔH^*) değerleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre farklı kürleme şartlarında kürlenene solvent bazlı numunelerde pigment konsantrasyonunun artmasıyla, L^* (açıklık-koyuluk) bileşeni değeri düşmüştür, a^* değeri yani kırmızılık artmış, b^* değeri yani sarılık düşmüştür. K/S renk şiddeti değerleri ise, pigment konsantrasyonunun artışı ile maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyu 500 nm'de yükselmiştir [6]. Kürleme süresinin 90 s'den 120 s'ye artışı ile L^* değerleri bir miktar düşmüş, K/S renk şiddeti değerleri ise daha yüksek çıkmıştır. Su bazlı ticari bağlayıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlarla baskı yapıp, UV ile kürlenene suni deri numunelerinde CIEL*a*b* değerleri katı içerik oranı, foto başlatıcı oranı, pigment konsantrasyonu ve farklı renkli pigmentlerin etkisi olmak üzere dört ayrı başlıkta incelenmiştir. Çizelge 4.5'teki sonuçlara göre %3 pigment konsantrasyonu ile baskı yapıp farklı sürelerde termal olarak kürlenene numunelerde renk farklılığı ve renk dönmesi daha belirgindir.

Çizelge 4.3: 150 °C'de 90 s süre ile kürlenene deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	K/S-500 nm
SB %3P	45,33 $\pm$ 0,42	53,97 $\pm$ 0,82	34,49 $\pm$ 1,04	62,67 $\pm$ 0,34	32,08 $\pm$ 0,28	9,55 $\pm$ 0,59
SB %5 P	44,79 $\pm$ 0,44	54,34 $\pm$ 0,55	33,08 $\pm$ 0,24	63,20 $\pm$ 0,41	32,03 $\pm$ 0,36	9,95 $\pm$ 0,20
SB %7 P	43,82 $\pm$ 0,51	54,57 $\pm$ 0,89	32,82 $\pm$ 0,46	63,18 $\pm$ 0,24	32,08 $\pm$ 0,51	10,52 $\pm$ 0,07
SB %12 P	43,76 $\pm$ 0,31	55,33 $\pm$ 0,58	31,97 $\pm$ 0,25	63,14 $\pm$ 0,26	32,02 $\pm$ 0,47	10,63 $\pm$ 0,16

Çizelge 4.4: 150 °C'de 120 s süre ile kürlenene deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	K/S-500 nm
SB %3P	44,56 $\pm$ 0,12	53,58 $\pm$ 0,21	33,35 $\pm$ 0,41	63,21 $\pm$ 0,14	31,61 $\pm$ 0,65	10,33 $\pm$ 0,14
SB %5 P	44,48 $\pm$ 0,16	53,88 $\pm$ 0,53	33,03 $\pm$ 0,11	63,41 $\pm$ 0,26	31,74 $\pm$ 0,44	10,58 $\pm$ 0,15
SB %7 P	43,76 $\pm$ 0,24	54,84 $\pm$ 0,51	32,65 $\pm$ 0,38	63,46 $\pm$ 0,32	31,78 $\pm$ 0,33	10,61 $\pm$ 0,12
SB %12	43,74 $\pm$ 0,29	54,93 $\pm$ 0,66	32,31 $\pm$ 0,10	63,54 $\pm$ 0,18	31,85 $\pm$ 0,26	10,97 $\pm$ 0,11

Çizelge 4.5: 150 °C'de 120 s ve 150 °C'de 90 s süre ile kürlenene deri numunelerinin renk farklılığı (ΔE) ve renk dönmesi (ΔH^*) değerleri

Numune	ΔE	ΔH^*
SB (%3P)	2,11	1,88
SB (%5 P)	0,61	0,48
SB (%7 P)	0,43	0,32
SB (%12 P)	0,52	0,35

a) Katı içerik oranının etkisi

Katı içerik oranının renk verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerik miktarı ve 1:1 foto başlatıcı oranı ile hazırlanan A1, A2 ve A3 formülasyonları ile baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6: A1, A2 ve A3 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda su bazlı baskı uygulanmış ve suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb.	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
Toplam enerji (mJ/cm ²)	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
A1	43,55	43,71	43,81	43,84	43,57	44,02	43,65	43,93	43,98	43,80	43,87	43,92
A2	44,67	45,05	44,81	44,62	44,72	44,79	44,89	45,02	45,24	44,8	44,76	45,10
A2	43,90	43,83	43,71	43,73	43,77	43,9	43,60	43,83	43,85	43,74	43,89	44,12
a*												
A1	52,81	52,68	52,87	52,37	52,28	52,78	52,58	52,79	53,65	53,20	53,40	53,63
A2	54,02	53,77	53,58	53,92	53,94	54,13	53,7	53,45	53,56	53,69	53,77	53,64
A3	53,71	53,91	53,71	54,16	53,88	53,79	53,82	53,87	53,75	53,95	53,61	53,85
b*												
A1	32,01	32,04	32,52	32,00	31,30	32,89	31,58	32,55	34,69	32,52	33,46	34,21
A2	33,66	33,79	33,91	33,68	34,15	34,25	33,72	33,64	33,86	33,85	32,88	33,27
A3	32,26	32,61	32,64	32,56	32,37	32,61	32,51	32,72	32,60	32,58	32,60	32,47
C*												
A1	61,75	61,65	62,07	61,37	60,93	62,18	61,34	62,02	63,89	62,36	63,02	63,61
A2	62,69	62,88	62,86	62,20	62,73	62,58	62,64	62,48	62,65	62,41	62,57	62,78
A3	61,73	62,02	62,02	62,21	61,76	61,92	61,85	62,08	61,90	61,95	61,76	61,66
h°												
A1	31,22	31,31	31,59	31,43	30,91	31,93	30,99	31,65	32,89	31,44	32,07	32,53
A2	31,61	31,76	31,74	31,30	31,55	31,64	62,64	62,48	62,65	62,41	62,57	62,78
A3	31,50	31,72	31,76	31,56	31,61	31,78	31,71	31,80	31,78	31,73	31,85	31,77
K/S (440 nm)												
A1	10,28	10,13	10,32	9,91	10,18	10,34	10,18	10,37	10,46	10,24	10,28	10,19
A2	10,54	10,41	10,56	10,34	10,14	10,68	10,44	10,48	10,77	10,36	10,44	10,51
A3	10,74	10,77	10,91	10,64	10,73	10,81	10,62	10,65	11,68	10,54	11,00	11,44

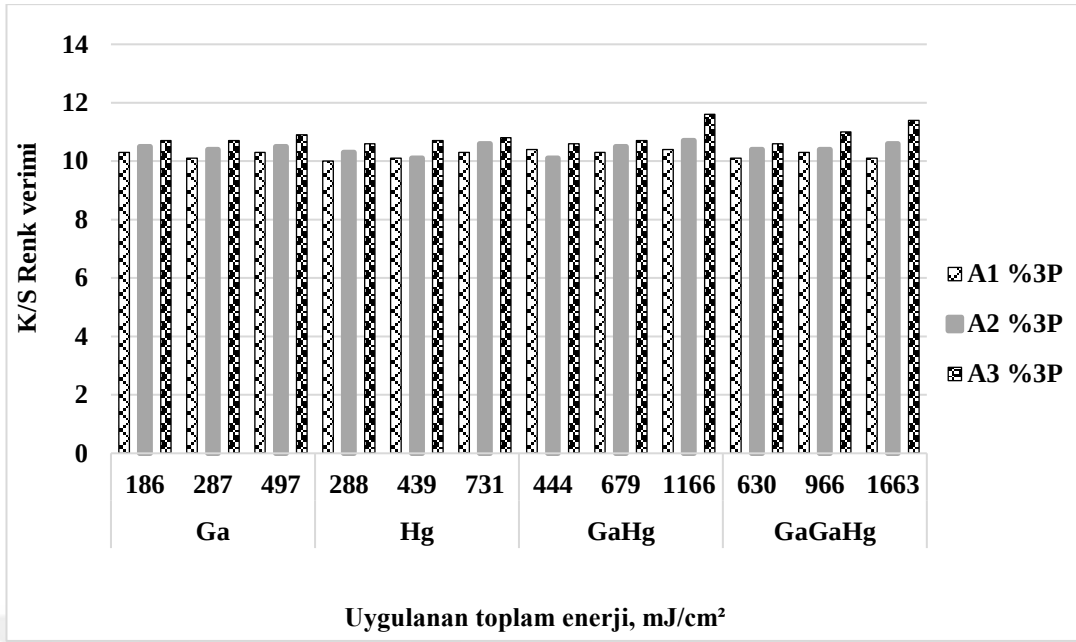
A1, A2 ve A3 formülasyonları ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin K/S değerlerinin dağılımı Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde, pigment konsantrasyonunun artmasıyla L* (açıklık-koyuluk) değeri azalmış, a* (kırmızılık) değeri ve b* (sarılık) değeri artmıştır. Pigment konsantrasyonundaki artış ile K/S renk şiddetinde lineer bir artış gözlemlenmemiştir. Ga ve Hg lambalarının tek başına ve kombinasyon olarak kullanılmaları durumunda, farklı enerji seviyelerinde kürlenmede, uygulanan toplam enerji miktarı arttıkça K/S renk şiddeti değerleri yükselmiştir [89].

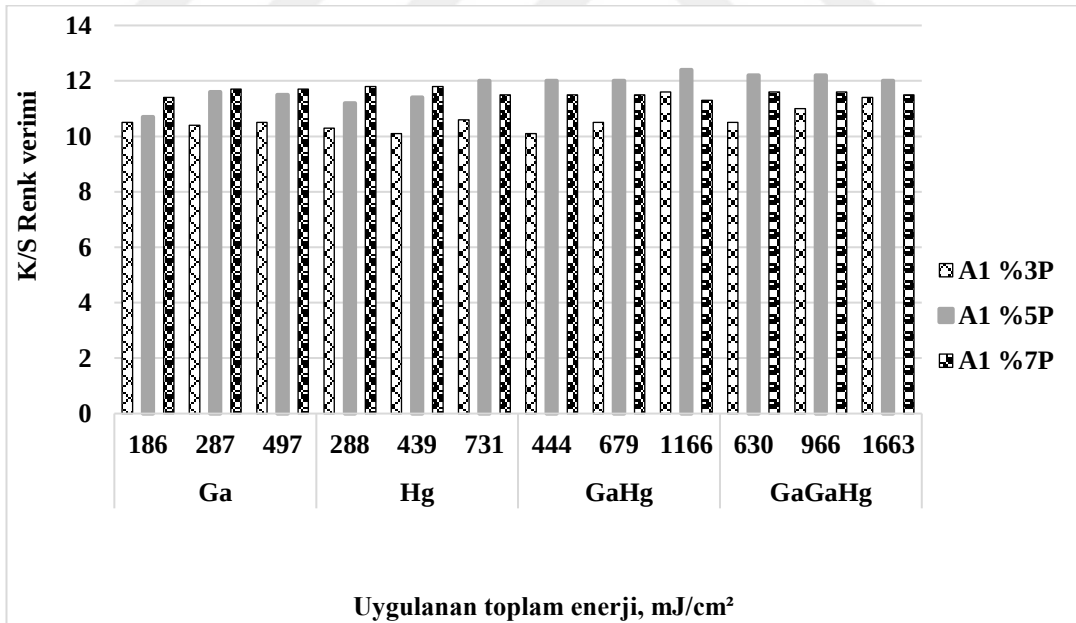
Baskılı ve kürlenmiş suni deri numunelerinin fotoğrafik görüntüleri ise Şekil 4.28, Şekil 4.30 ve Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen değerler ve Şekil 4.26'daki K/S renk verimi dağılımları incelendiğinde, bağlayıcı konsantrasyonu yüksek olan A3 formülasyonu ile basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinde yüksek K/S değerleri (10,5-11,4) elde edildiği görülmüştür. En yüksek K/S değeri (11,4) GaGaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenmiş suni deri numunesinde elde edilmiştir. Bağlayıcı konsantrasyonu yani katı içerik miktarı yüksek olan formülasyonlarda bağlayıcı pigmenti ısıtıp çevreleyerek kürlenme sonucunda film formunda pigment ile yüzeye fiks olmaktadır. Bağlayıcı miktarının yüksek olmasıyla, formülasyondaki doymamış grupların fazla olması dolayısıyla polimerizasyon derecesi yükselmekte ve pigmentler yüzeye bağlayıcı ile daha iyi tutunmaktadır [2].

a) Pigment konsantrasyonunun etkisi

Pigment konsantrasyonunun UV baskı renk verimi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla A1, A2 ve A3 formülasyonları ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri incelenmiştir. A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.7'de K/S renk verimi değerlerinin dağılımı ise Şekil 4.27'de gösterilmiştir. A1 formülasyonu su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin fotoğrafik görüntüleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26: A1, A2 ve A3 formülasyonları ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılıp kürlenen suni deri numunelerinin K/S değerlerinin dağılımı.



Şekil 4.27: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında basılan ve kürlenen suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerlerinin dağılımı.

Lamba Komb.	Güç seviyesi (W/cm)	Pigment Konsantrasyonu (%)		
		3	5	7
Hg	60			
	90			
	120			
Ga	60			
	90			
	120			
GaHg	60			
	90			
	120			
GaGaHg	60			
	90			
	120			

Şekil 4.28: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7P) su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin kürlenmiş görüntüleri, (P: pigment).

Çizelge 4.7: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b renk değerleri.

Lamba Komb.	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
Toplam enerji (mJ/cm ²)	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
A1- %3P	43,55	43,71	43,81	43,84	43,57	44,02	43,65	43,93	43,98	43,80	43,87	43,92
A1- %5P	44,32	44,31	44,81	44,37	44,40	44,33	44,47	44,37	44,45	44,36	44,12	44,47
A1- %7P	45,02	44,87	44,97	44,86	44,94	45,04	44,94	44,90	45,22	44,93	45,03	45,28
a*												
A1- %3P	52,81	52,68	52,87	52,37	52,28	52,78	52,58	52,79	53,65	53,20	53,40	53,63
A1- %5P	54,24	55,06	53,34	54,53	54,80	55,04	55,09	55,28	55,57	55,37	55,18	55,06
A1- %7P	55,79	55,96	55,91	56,12	56,03	55,79	56,05	55,79	55,87	56,03	55,99	55,95
b*												
A1- %3P	32,01	32,04	32,52	32,00	31,30	32,89	31,58	32,55	34,69	32,52	33,46	34,21
A1- %5P	33,81	35,41	31,63	34,55	35,19	36,03	36,12	36,03	36,87	36,41	36,07	36,11
A1- %7P	36,27	36,61	36,52	36,60	36,68	36,44	36,23	36,16	36,24	36,54	36,65	36,78
C*												
A1- %3P	61,75	61,65	62,07	61,37	60,93	62,18	61,34	62,02	63,89	62,36	63,02	63,61
A1- %5P	63,92	65,47	62,01	64,55	65,13	65,78	65,87	65,98	66,69	66,27	65,92	65,84
A1- %7P	66,65	66,87	66,78	67,01	66,97	66,64	66,74	66,48	66,60	66,89	66,92	66,96
h°												
A1- %3P	31,22	31,31	31,59	31,43	30,91	31,93	30,99	31,65	32,89	31,44	32,07	32,53
A1- %5P	31,94	32,75	30,67	32,36	32,70	33,21	33,25	33,10	33,56	33,33	33,17	33,26
A1- %7P	33,03	33,19	33,15	33,11	33,21	33,15	32,88	32,95	32,97	33,11	33,21	33,32
K/S (440 nm)												
A1- %3P	10,28	10,13	10,32	9,91	10,18	10,34	10,18	10,37	10,46	10,24	10,28	10,19
A1- %5P	10,70	11,61	11,54	10,73	11,44	12,11	11,90	11,93	12,38	12,17	12,21	11,90
A1- %7P	11,44	11,74	11,63	11,81	11,76	11,48	11,48	11,54	11,27	11,64	11,61	11,48

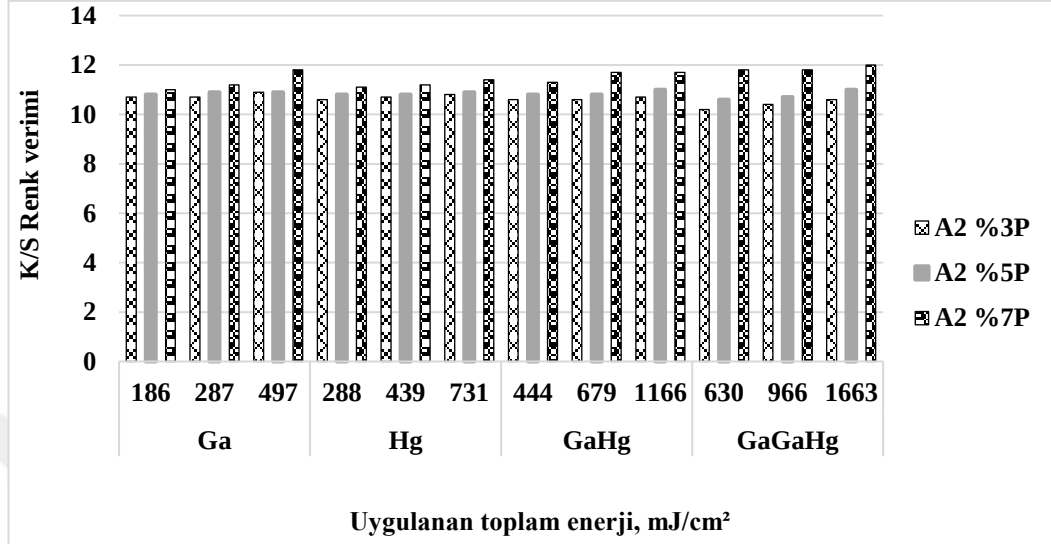
A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.8’de, K/S renk verimi değerlerinin dağılımı ise Şekil 4.29’da gösterilmiştir. A2 formülasyonu su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin görüntüleri Şekil 4.31’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb.	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
Toplam enerji (mJ/cm ²)	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
A2- %3P	44,67	45,05	44,81	44,62	44,72	44,79	44,89	45,02	45,24	44,8	44,76	45,1
A2- %5P	43,78	43,66	44,22	43,62	44,06	43,87	44,4	44,12	44,08	44,11	44,08	44,06
A2- %7P	43,48	43,96	43,81	43,64	43,54	43,69	43,38	43,54	43,75	43,28	43,38	43,37
a*												
A2- %3P	53,41	53,61	53,75	53,25	53,21	53,52	53,79	53,82	53,88	52,88	53,21	53,56
A2- %5P	54,02	53,77	53,58	53,92	53,94	54,13	53,7	53,45	53,56	53,69	53,77	53,64
A2- %7P	54,96	55,03	55,03	54,95	54,76	54,7	54,99	54,94	54,98	54,9	54,78	55,19
b*												
A2- %3P	34,69	33,66	34,84	34,79	34,53	34,47	34,93	34,86	34,23	34,65	34,55	34,88
A2- %5P	33,66	33,79	33,91	33,68	34,15	34,25	33,72	33,64	33,86	33,85	32,88	33,27
A2- %7P	32,75	33,08	33,13	32,55	32,61	33,24	33,51	33,3	33,87	32,10	32,40	32,80
C*												
A2- %3P	62,69	62,88	62,86	62,20	62,73	62,58	62,64	62,48	62,65	62,41	62,57	62,78
A2- %5P	61,89	62,34	62,21	62,08	62,39	62,67	62,42	62,69	62,55	62,82	62,91	62,56
A2- %7P	62,45	62,40	62,72	62,18	62,40	62,81	62,88	62,98	63,22	62,97	62,77	63,14
h°												
A2- %3P	31,61	31,76	31,74	31,30	31,55	31,64	62,64	62,48	62,65	62,41	62,57	62,78
A2- %5P	31,49	31,45	31,42	31,57	31,49	31,60	31,39	31,57	31,60	31,49	31,62	31,66
A2- %7P	31,52	31,37	31,54	31,30	31,44	31,60	31,66	31,78	32,05	31,78	31,75	32,02
K/S (440 nm)												
A2- %3P	10,54	10,41	10,56	10,34	10,14	10,68	10,44	10,48	10,77	10,36	10,44	10,51
A2- %5P	10,77	10,94	10,91	10,84	10,88	10,92	10,80	10,80	10,83	10,64	10,66	10,99
A2- %7P	11,06	11,21	11,94	11,14	11,23	11,44	11,30	11,66	11,71	11,82	11,83	11,94

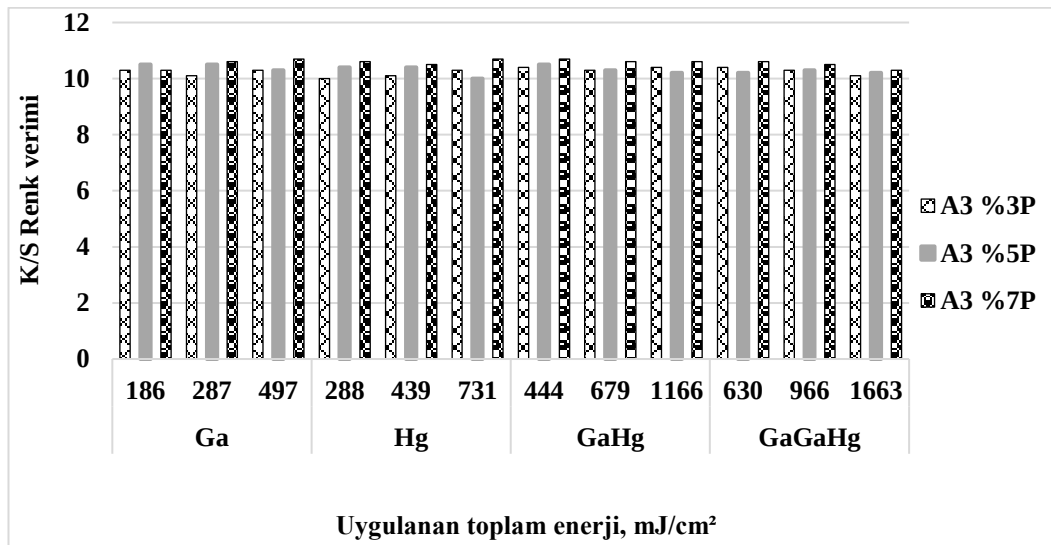
Katı içerik miktarının %46 olduğu A2, C1 ve C2 farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) basılan ve kürlenmiş suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerleri incelendiğinde K/S renk verimi değerlerinin A2 formülasyonu ile lineer artış gösterdiği en yüksek K/S değerinin (11,9) %7 pigment konsantrasyonu ile basılıp GaGaHg lamba kombinasyonu ile kürlenmiş numunelerde elde edildiği belirlenmiştir. C1 ve C2 formülasyonlarının da pigment konsantrasyonundaki artış ile genel olarak yüksek K/S değerleri (C1: 11,1; C2: 10,8) sağladığı gözlemlenmiştir. Katı içerik miktarının %46 olduğu formülasyonlar (A2, C1 ve C2) ile daha tutarlı sonuçlar elde edilmiş ve her bir formülasyon için K/S değerleri pigment konsantrasyonundaki artış

ile lineer olarak yükselmiştir. Buna göre katı içerik miktarının ve çözücünün pigmenti yeterince ıslatabilecek düzeyde ayarlanmasının baskının renk verimliliği üzerinde önemli etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [47].



Şekil 4.29: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenene suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerlerinin dağılımı.

A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenene suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.9’da K/S renk verimi değerlerinin dağılımı ise Şekil 4.31’de gösterilmiştir. A2 formülasyonu su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin fotoğrafik görüntüleri Şekil 4.32’de gösterilmiştir.



Şekil 4.30: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan ve kürlenene suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerlerinin dağılımı.

Lamba Komb.	Güç seviyesi (W/cm)	Pigment Konsantrasyonu (%)		
		3	5	7
Hg	60			
	90			
	120			
Ga	60			
	90			
	120			
GaHg	60			
	90			
	120			
GaGaHg	60			
	90			
	120			

Şekil 4.31: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin kürlenmiş görüntüleri, (P: pigment).

Lamba Komb.	Güç seviyesi (W/cm)	Pigment Konsantrasyonu (%)		
		3	5	7
Hg	60			
	90			
	120			
Ga	60			
	90			
	120			
GaHg	60			
	90			
	120			
GaGaHg	60			
	90			
	120			

Şekil 4.32: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin kürlenmiş görüntüleri, (P: pigment)

Çizelge 4.9: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb.	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
Toplam enerji (mJ/cm ²)	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
A3- %3P	43,90	43,83	43,71	43,73	43,77	43,9	43,60	43,83	43,85	43,74	43,89	44,12
A3- %5P	43,83	43,85	44,25	44,15	44,13	44,16	43,95	44,22	44,20	44,13	44,15	44,26
A3- %7P	44,30	44,71	44,51	44,85	44,67	44,49	44,37	44,54	44,48	44,47	44,44	44,68
a*												
A3- %3P	52,64	52,75	52,74	53,01	52,60	52,64	52,61	52,76	52,62	52,69	52,46	52,42
A3- %5P	53,08	52,91	53,24	53,54	53,50	52,65	53,04	53,27	52,94	52,80	52,94	53,01
A3- %7P	53,71	53,91	53,71	54,16	53,88	53,79	53,82	53,87	53,75	53,95	53,61	53,85
b*												
A3- %3P	32,26	32,61	32,64	32,56	32,37	32,61	32,51	32,72	32,60	32,58	32,60	32,47
A3- %5P	32,52	32,41	32,68	32,82	32,88	32,06	32,65	32,7	32,48	32,32	3,49	32,62
A3- %7P	32,96	33,20	33,23	32,71	33,15	33,23	33,20	33,35	33,36	33,31	33,04	33,16
C*												
A3- %3P	61,73	62,02	62,02	62,21	61,76	61,92	61,85	62,08	61,90	61,95	61,76	61,66
A3- %5P	62,25	62,04	62,47	62,80	62,80	61,65	62,28	62,49	62,12	61,90	62,12	62,25
A3- %7P	63,02	63,31	63,16	63,28	63,26	63,23	63,24	63,36	63,26	63,40	62,97	63,24
h°												
A3- %3P	31,50	31,72	31,76	31,56	31,61	31,78	31,71	31,80	31,78	31,73	31,85	31,77
A3- %5P	31,50	31,49	31,54	31,51	31,57	31,34	31,61	31,52	31,53	31,47	31,54	31,61
A3- %7P	31,54	31,62	31,75	31,13	31,60	31,71	31,67	31,76	31,83	31,70	31,65	31,62
K/S (440 nm)												
A3- %3P	10,74	10,77	10,91	10,64	10,73	10,81	10,62	10,65	11,68	10,54	11,00	11,44
A3- %5P	10,82	10,74	10,91	10,74	10,56	10,72	10,54	10,61	11,66	10,24	11,36	11,53
A3- %7P	10,88	10,82	10,94	10,85	10,77	10,93	10,74	10,67	11,72	10,76	11,57	11,78

Katı içerik miktarının %57 olduğu A3, D1 ve D2 formülasyonları ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) basılan ve kürlen suni deri numunelerinin K/S renk verimi değerleri incelendiğinde ise, A3 formülasyonu ve D2 formülasyonlarında pigment konsantrasyonundaki artış ile K/S değerleri lineer olarak yükselirken, D1 formülasyonu ile basılıp kürlen suni deri numunelerinin K/S değerlerinin lineer bir artış göstermediği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre bağlayıcı miktarının dolayısı ile katı içerik miktarının düşük olduğu formülasyonlar (A1, B1 ve B2) ve katı içerik miktarının yüksek, çözücünün yani su miktarının düşük olduğu formülasyonlar (A3, D1 ve D2) ile basılan suni deri numunelerinin renk verimi (K/S)

değerlerinin pigment konsantrasyonundaki artışa paralel olarak yükselmediği sonucu çıkarılabilir. Bu sonuçlar pigmentin yeterince ıslanıp disperse olamaması ile ilişkilendirilebilir [47].

b) Foto başlatıcı oranının etkisi

Uygulama kolaylığı açısından optimum verim sağlayan %46 katı içerik miktarı ile sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 (Omnirad 819 DW ve Omnirad 500) foto başlatıcı oranı ile hazırlanan A1, B1 ve B2 formülasyonları ile baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10: A2, B1 ve B2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb	Hg			Ga			GaHg			GaGaHg		
Toplam enerji (mJ/cm ²)	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
A2	44,67	45,05	44,81	44,62	44,72	44,79	44,89	45,02	45,24	44,8	44,76	45,10
B1	44,40	44,41	44,12	44,27	44,30	44,39	44,30	44,26	44,07	44,01	44,17	44,14
B2	44,29	44,05	44,00	44,18	44,09	43,96	44,16	44,19	44,10	43,82	43,89	44,00
a*												
A2	53,41	53,61	53,75	53,25	53,21	53,52	53,79	53,82	53,88	52,88	53,21	53,56
B1	53,43	53,44	53,27	53,15	53,24	53,50	53,39	53,10	53,09	53,61	53,68	53,67
B2	53,40	53,50	53,83	53,12	53,64	54,29	53,57	53,96	53,56	53,88	54,56	53,88
b*												
A2	34,69	33,66	34,84	34,79	34,53	34,47	34,93	34,86	34,23	34,65	34,55	34,88
B1	32,00	31,30	32,89	32,01	32,04	32,52	31,58	32,55	34,69	32,52	33,46	34,21
B2	35,40	36,47	36,53	36,23	36,38	36,79	36,51	36,49	36,40	36,19	36,34	34,14
C*												
A2	62,69	62,88	62,86	62,20	62,73	62,58	62,64	62,48	62,65	62,41	62,57	62,78
B1	61,82	61,74	61,79	61,67	61,61	61,97	61,81	61,90	61,80	61,83	61,88	62,43
B2	61,89	62,34	62,21	62,08	62,39	62,67	62,42	62,69	62,55	62,82	62,91	62,56
h°												
A2	31,61	31,76	31,74	31,30	31,55	31,64	62,64	62,48	62,65	62,41	62,57	62,78
B1	31,65	31,68	31,68	31,50	31,50	31,62	31,49	31,68	31,54	31,43	31,52	31,86
B2	31,49	31,45	31,42	31,57	31,49	31,60	31,39	31,57	31,60	31,49	31,62	31,66
K/S (440 nm)												
A2	10,54	10,41	10,56	10,34	10,14	10,68	10,44	10,48	10,77	10,36	10,44	10,51
B1	10,56	10,58	10,83	10,52	10,68	10,64	10,57	10,52	10,58	10,46	10,57	10,88
B2	10,41	10,44	10,57	10,21	10,56	10,57	10,54	10,74	10,59	10,87	10,85	10,67

Çizelge 4.10’da verilen sonuçlara göre her bir lamba kombinasyonu ile kürlemede uygulanan enerji miktarı artışına göre K/S, L^* , a^* ve b^* değerlerinde hafif bir artış gözlemlenmiştir. Ancak bütün formülasyonlar için K/S, L^* , a^* ve b^* değerleri ve uygulanan enerji miktarı arasında düşük bir korelasyon bulunmaktadır. En iyi K/S değerleri 1:1 foto başlatıcı oranında hazırlanan A2 formülasyonu ile basılıp kürlenen suni deri numunelerinde elde edilmiştir. Benzer şekilde L^* , a^* ve b^* değerlerinde de aynı davranış gözlemlenmiştir. En yüksek K/S değeri (10,86) A2 formülasyonu ile basılıp Ga lamba altında 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenen suni deri numunesinde elde edilmiştir. Foto başlatıcı oranının (Omnirad® 819 DW and Omnirad® 500) sırasıyla 1:2 ve 2:1 oranında B1 ve B2 formülasyonunda kullanılmasıyla renk verimi değerlerinde önemli bir artış gözlemlenmemiş aksine renk verimi değerlerinde düşme gerçekleşmiştir. UV ile kürlenebilen formülasyonlarda foto başlatıcı radikal tür oluşturmada önemli rol oynamaktadır ve UV ışığın penetrasyonu ile derin kürlemeden de sorumludur. Foto başlatıcı miktarının fazlaca kullanılması, yüzeyde hızlı kürlenmeyle yüksek oranda çapraz bağlanmaya neden olmaktadır ve yüzeyde filtre etkisi oluşturduğu için derin kürleme verimsiz gerçekleşmektedir, dolayısıyla pigmentin kumaş yüzeyine bağlanması engellenmektedir [78].

c) Farklı renkli pigmentlerin etkisi

Farklı renk pigmentler (C, M, Y ve CMY (Karışım)) içeren formülasyonlarla basılmış UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin renk değerleri Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de görüntüleri ise Şekil 4.33’te gösterilmiştir. Baskılı ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinden elde edilen sonuçlara göre, farklı bant hızlarında (8, 10 ve 12 m/dk) ve güç seviyelerinde (60, 90 ve 120 W/cm) GaHg lamba kombinasyonu ile değişen enerji yoğunluklarında kürleme yapıldığı için K/S, L^* , a^* ve b^* değerlerinde bir miktar değişiklikler olmuştur. Renk değerleri uygulanan enerji miktarını değiştiren bant hızına göre değerlendirildiğinde, bütün formülasyonlar ile hazırlanan numunelerde, kürleme esnasında uygulanan enerji arttıkça K/S değerleri azalmıştır. En yüksek renk verimi değeri (13,34) C formülasyonu ile basılan ve GaHg lamba kombinasyonu altında 12 m/dk bant hızında 60 W/cm (389 mJ/cm^2) güç seviyesinde kürlenen numunede elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, UV kürleme makinesinde yüksek bant hızı ve daha düşük UV ışık yoğunluğu ile kürlenen baskılı numunelerin daha iyi renk verimi ile üretilbildiğini göstermiştir.

Lamba Komb.		GaHg Güç seviyesi (W/cm)		
Bant hızı (m/dk)		60	90	120
C	8			
	10			
	12			
M	8			
	10			
	12			
Y	8			
	10			
	12			
CMY (Karışım)	8			
	10			
	12			

Şekil 4.33: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin görüntüleri.

Çizelge 4.11: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri, (Ss: Standart sapma).

Bant hızı (m/dk)	8 m/dk			10 m/dk			12 m/dk		
GaHg güç seviyeleri (W/cm)	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Toplam enerji (mJ/cm ²)	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
C									
L*	27,52	27,74	28,53	25,81	27,37	27,52	27,43	24,50	24,30
± Ss	0,04	0,24	0,03	0,02	0,03	0,06	0,04	0,02	0,02
a*	5,16	4,73	3,40	4,99	5,15	4,63	5,06	4,64	4,59
± Ss	0,05	0,06	0,04	0,05	0,07	0,05	0,05	0,04	0,03
b*	-13,90	-14,26	-16,28	-13,46	-13,27	-13,42	-14,30	-13,09	-12,79
± Ss	0,01	0,09	0,08	0,16	0,03	0,07	0,07	0,05	0,09
K/S (at 530 nm)	10,34	10,26	10,09	11,78	10,36	10,31	13,34	13,10	10,47
± Ss	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01
M									
L*	36,12	36,18	36,15	35,80	36,07	36,45	36,17	36,07	36,14
± Ss	0,02	0,10	0,11	0,13	0,04	0,03	0,08	0,12	0,04
a*	38,47	38,49	38,41	37,47	38,19	38,38	38,53	38,04	38,04
± Ss	0,07	0,21	0,08	0,27	0,07	0,17	0,16	0,06	0,1
b*	6,84	6,86	6,77	6,67	6,88	7,03	6,57	6,81	6,71
± Ss	0,06	0,12	0,14	0,07	0,12	0,04	0,10	0,04	0,08
K/S (at 530 nm)	9,11	9,09	9,05	9,13	9,11	8,89	9,13	9,09	9,03
± Ss	0,05	0,07	0,05	0,07	0,03	0,06	0,02	0,06	0,07
Y									
L*	64,03	63,82	64,69	65,66	65,54	65,21	65,61	64,88	65,76
± Ss	0,21	0,13	0,10	0,48	0,09	0,19	0,11	0,24	0,11
a*	34,22	33,87	33,94	33,89	34,10	34,47	33,96	35,11	34,06
± Ss	0,09	0,74	0,20	0,22	0,17	0,11	0,11	0,02	0,12
b*	63,95	63,69	64,81	66,85	66,51	65,99	66,96	65,56	67,07
± Ss	0,23	0,09	0,16	0,11	0,19	0,29	0,15	0,20	0,05
K/S (at 430 nm)	9,21	9,25	9,11	9,27	9,21	9,23	9,38	9,30	9,27
± Ss	0,03	0,02	0,09	0,13	0,03	0,04	0,03	0,07	0,10
CMY (Karışım)									
L*	24,78	27,96	28,00	27,94	27,83	27,82	27,74	27,75	27,94
± Ss	0,17	0,17	0,20	0,10	0,15	0,10	0,08	0,12	0,10
a*	3,01	3,01	2,85	2,89	2,91	2,84	2,96	3,06	2,94
± Ss	0,07	0,01	0,14	0,12	0,08	0,06	0,06	0,06	0,07
b*	-0,90	-0,95	-0,96	-1,05	-0,98	-0,96	-1,00	-1,07	-0,94
± Ss	0,03	0,02	0,09	0,13	0,03	0,04	0,03	0,07	0,10
K/S (at 530 nm)	8,60	8,72	8,66	8,70	8,77	8,77	8,87	8,85	8,72
± Ss	0,07	0,03	0,09	0,01	0,12	0,19	0,04	0,03	0,03

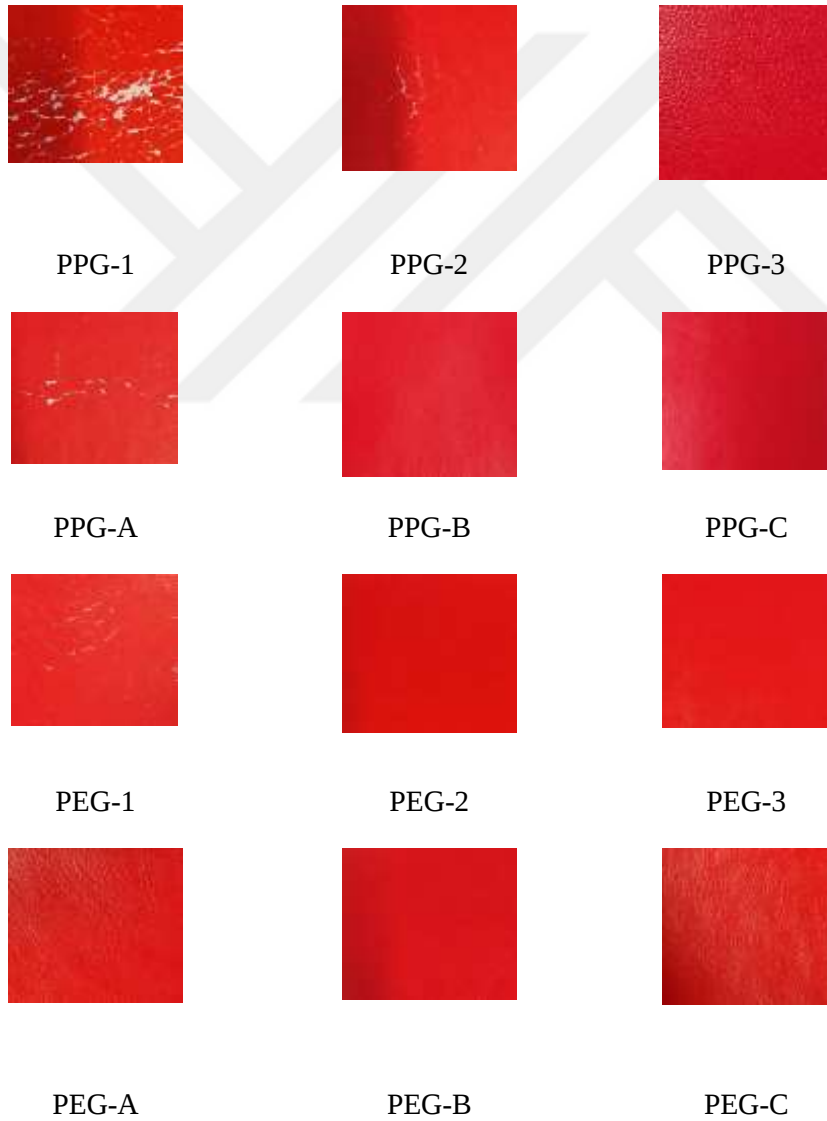
Kürleme sırasında farklı UV ışık yoğunluğu ve bant hızının kullanılmasıyla, renklendirme verimleri bakımından farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Yüksek bant hızında düşük UV ışık yoğunluğunun uygulanması, daha hızlı renk değişimi ve yüzeyde daha yüksek renk verimiyle sonuçlanmaktadır. Yüksek yoğunluklu UV radyasyonu bağlayıcı maddenin kürlenme oranını artırdığı için yüzeyin UV radyasyonuna daha uzun süre maruz kalması polimerin çapraz bağlanmasını artırmaktadır. Ayrıca, pigmentlerin fotodegradasyonu, uzun süreli UV ışığa maruziyet sırasında yaygın olarak gözlenmektedir ve daha düşük renk verimi ile sonuçlanmaktadır [76], [132], [133].

Çizelge 4.12: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin C* ve h° renk değerleri.

Bant hızı	8 m/dk			10 m/dk			12 m/dk		
GaHg güç seviyeleri (W/cm)	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Toplam enerji (mJ/cm²)	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
C									
C*	14,83	15,03	16,63	14,35	14,24	14,20	15,17	13,89	13,59
h°	290,35	288,35	281,79	290,35	291,22	289,02	289,49	289,51	289,73
M									
C*	39,08	39,10	39,01	38,06	38,80	39,15	39,08	38,65	38,63
h°	10,08	10,11	10,00	10,09	10,21	10,33	9,68	10,15	10,01
Y									
C*	72,53	72,14	73,16	74,95	74,74	74,45	75,08	74,37	75,22
h°	61,85	62,00	62,36	63,11	62,85	62,42	63,11	61,83	63,08
CMY (Karışım)									
C*	3,14	3,16	3,01	3,07	3,07	3,00	3,13	3,24	3,09
h°	343,42	342,41	341,32	340,07	341,41	341,40	341,37	340,76	342,26

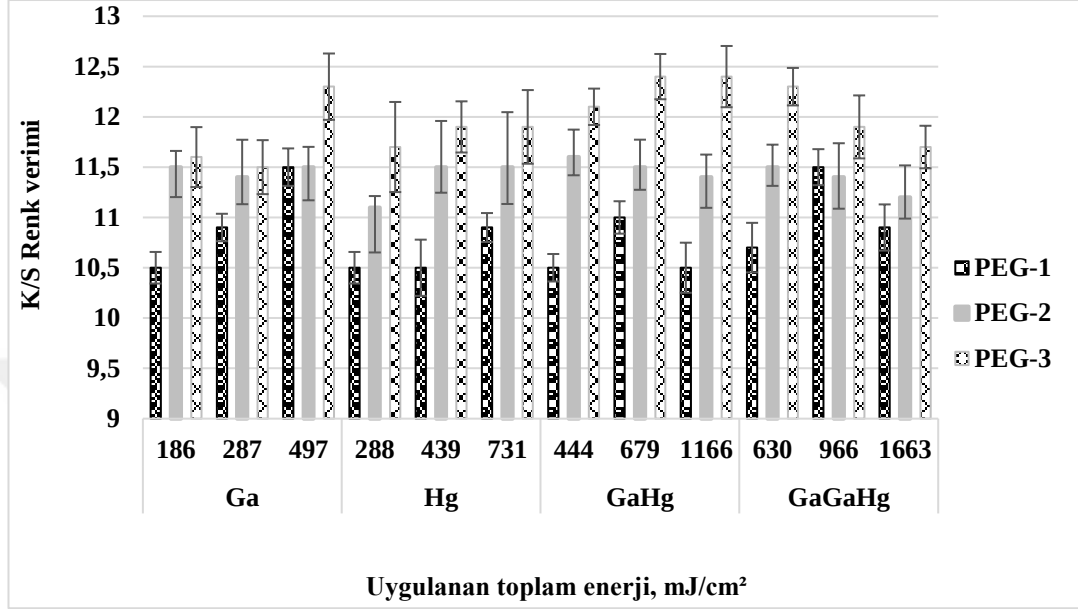
Sentezlenen bağlayıcılar ile %46 katı içerik oranında su bazlı UV ile kürlenebilen baskı patları hazırlanarak şablon baskı yöntemiyle suni derilere pigment baskı yapılmış ve kürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ga ve Hg lamba kombinasyonları ile UV kürleme hattında kürlenene suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri Çizelge 4.13, Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'daki gibidir. PPG-1, PPG-2, PPG-A ve PEG-1 numunelerinde bağlayıcıların yapısında yer alan yüksek miktarda DMPA sebebiyle, yüksek sertlik değerine sahip baskı filmleri yüzeye tam anlamıyla bağlanmadığı için yüzeyde baskı filminde çatlamalar oluşmuştur. Bu nedenle

deformasyonun az olduğu bölgelerden CIEL*a*b* renk ölçümü yapılmıştır. Baskılı ve kürlenmiş suni deri numunelerinin görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Çizelge 4.13'teki sonuçlar incelendiğinde PPG 1000 g mol⁻¹ kullanılarak hazırlanan bağlayıcılardan en iyi K/S renk verimi değeri (12,0) PPG-3 formülasyonu ile basılıp, GaGaHg lamba kombinasyonunda 966 ve 1663 mJ/cm² enerji seviyelerinde kürlenen suni deri numunelerinde elde edilmiştir. Molekül ağırlığı 2000 g mol⁻¹ olan PPG kullanılarak sentezlenen bağlayıcılarla hazırlanan PPG (A-C) formülasyonlarında ise en yüksek K/S değeri 11,1 olarak PPG-C formülasyonu ile basılıp, GaGaHg lamba kombinasyonunda 1663 mJ/cm² enerji seviyesinde kürlenen suni deri numunesinde elde edilmiştir.

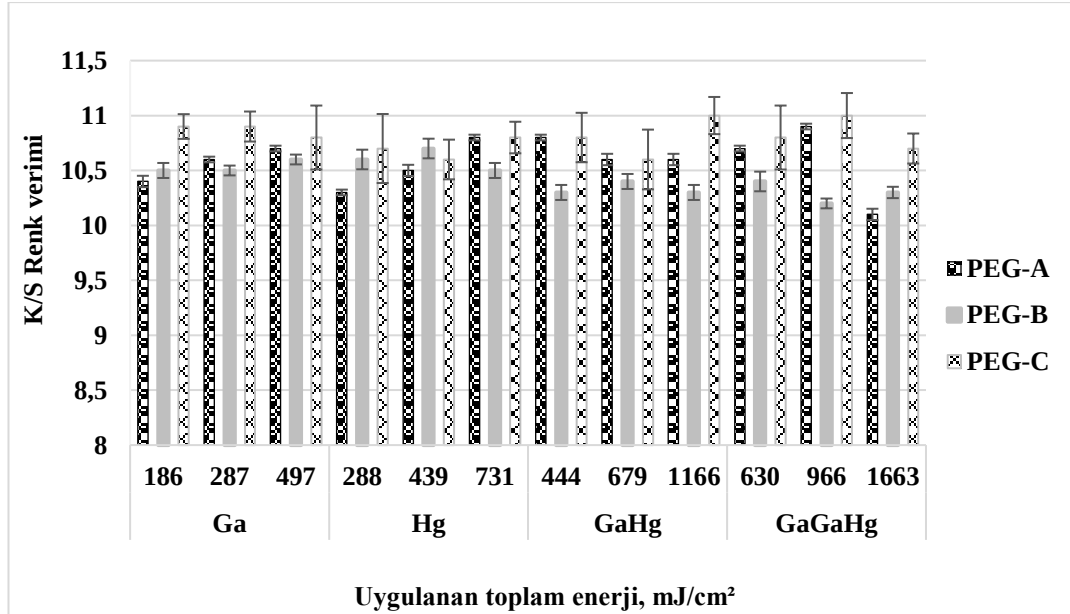


Şekil 4.34: PPG (1-3; A-C) ve PEG (1-3; A-C) formülasyonları ile basılıp GaGaHg lamba kombinasyonu ile kürlenen suni deri numunelerinin görüntüleri.

Şekil 4.35'te PPG 1-3 ve Şekil 4.36'da PEG A-C bağlayıcıları kullanılarak %3 pigment konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonlarla su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin K/S renk verimi dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.35: PEG 1-3 formülasyonları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin K/S renk verimi dağılımları.



Şekil 4.36: PEG A-C formülasyonları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin K/S renk verimi dağılımları.

Çizelge 4.13: PPG 1-3 bağlayıcıları kullanılarak %3 pigment konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonlarla su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb.	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
Toplam enerji (mJ/cm²)												
L*												
PPG-1	43,61	44,69	44,90	44,51	44,41	44,60	44,46	44,48	44,62	44,19	44,16	44,74
PPG-2	45,60	45,71	45,59	45,83	45,82	45,68	45,85	45,69	45,55	45,79	45,58	45,88
PPG-3	44,94	44,91	45,00	44,98	44,99	45,11	45,05	45,18	45,03	44,89	44,95	45,07
a*												
PPG-1	55,36	54,33	54,12	54,64	54,61	54,46	54,14	54,07	54,13	54,46	54,62	54,02
PPG-2	55,11	55,31	56,97	55,28	55,49	56,63	55,46	56,45	56,75	55,89	56,29	56,66
PPG-3	55,05	54,80	54,69	55,07	54,97	54,85	55,02	54,61	54,97	54,66	54,78	54,79
b*												
PPG-1	34,83	34,36	34,41	34,76	34,37	34,60	34,04	34,21	34,23	33,49	33,99	33,76
PPG-2	34,44	34,80	36,99	34,59	35,39	36,77	34,81	36,75	37,32	35,71	36,49	37,04
PPG-3	33,56	33,26	33,31	33,60	33,46	33,46	33,67	33,04	33,52	33,25	33,44	33,38
C*												
PPG-1	64,76	64,52	64,52	65,41	64,28	64,13	63,96	63,98	64,05	63,94	64,33	63,70
PPG-2	64,86	64,65	64,66	65,73	64,68	64,59	65,63	64,84	66,25	64,47	65,36	65,49
PPG-3	65,21	65,82	67,52	65,99	65,35	67,92	67,36	67,92	68,32	66,33	67,08	67,69
h°												
PPG-1	32,46	32,18	32,43	32,18	32,32	32,45	32,16	32,32	32,31	31,59	31,90	32,01
PPG-2	32,36	32,41	32,78	32,16	32,25	32,66	32,89	32,45	32,36	31,86	32,14	32,46
PPG-3	32,04	32,53	32,99	32,01	32,18	32,99	33,07	33,33	33,41	32,58	32,96	33,17
K/S (450-nm)												
PPG-1	12,04	10,74	10,65	11,12	11,04	11,12	10,85	10,87	10,87	10,76	11,24	10,44
PPG-2	10,01	10,11	10,24	10,06	10,31	10,47	10,14	11,25	11,87	10,64	10,36	9,87
PPG-3	9,63	9,97	10,16	9,91	9,84	10,04	10,11	9,64	9,96	9,91	11,25	11,25

PEG (1-3) formülasyonları değerlendirildiğinde, en yüksek K/S değeri 12,4 olarak PEG 1000 g mol⁻¹ kullanılarak sentezlenen PEG-3 bağlayıcısını içeren PPG-C formülasyonu ile basılıp, GaGaHg lamba kombinasyonunda 1663 mJ/cm² enerji seviyesinde kürlenen suni deri numunesinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.14: PPG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb. Toplam enerji (mJ/cm ²)	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
PPG-A	44,33	44,32	44,35	44,65	44,86	44,54	44,86	44,59	44,81	44,59	44,70	44,52
PPG-B	44,75	44,47	44,34	44,78	44,91	44,77	44,61	44,54	44,36	44,73	44,69	44,65
PPG-C	44,84	44,76	44,64	44,91	44,94	44,84	44,54	44,48	44,32	44,84	44,54	44,74
a*												
PPG-A	55,76	55,73	55,85	55,76	55,18	55,90	54,78	55,67	55,20	55,37	55,59	55,68
PPG-B	55,51	56,49	55,59	55,34	55,18	55,26	54,65	54,49	54,44	55,54	55,39	54,34
PPG-C	55,48	55,41	55,84	55,24	55,18	55,22	54,57	54,44	54,38	55,60	55,45	55,37
b*												
PPG-A	34,38	34,15	34,47	34,50	34,85	34,65	33,58	34,62	34,14	34,36	34,81	34,39
PPG-B	34,42	35,33	35,49	34,47	34,64	34,45	33,65	33,84	33,78	35,27	34,50	34,29
PPG-C	34,56	34,48	34,61	34,21	34,18	34,02	33,58	33,65	33,59	35,39	35,45	35,35
C*												
PPG-A	65,57	64,73	65,77	65,50	65,36	65,63	64,26	65,56	65,45	65,17	65,58	65,45
PPG-B	65,12	65,80	65,31	66,62	65,25	65,58	65,17	65,45	64,26	65,56	64,90	65,77
PPG-C	63,34	63,09	63,51	63,53	64,02	63,29	63,69	63,77	63,21	63,66	63,87	65,12
h°												
PPG-A	31,75	31,53	31,80	31,65	31,50	31,68	31,51	31,87	31,74	31,82	32,05	31,70
PPG-B	31,94	32,42	31,80	32,02	31,92	32,05	31,82	31,36	32,12	32,18	32,06	31,86
PPG-C	30,97	30,79	31,03	30,95	31,11	30,80	30,96	30,75	30,57	30,84	30,73	31,94
K/S (450 nm)												
PPG-A	10,4	10,6	10,7	10,3	10,5	10,8	10,8	10,6	10,6	10,7	10,9	10,1
PPG-B	10,5	10,5	10,6	10,6	10,7	10,5	10,5	10,4	10,3	10,4	10,2	10,3
PPG-C	10,9	10,6	10,8	10,7	10,6	10,8	10,8	10,6	11	10,8	11	10,7

PEG (A-C) formülasyonları incelendiğinde, en yüksek K/S değeri 11,0 olarak PEG 2000 g mol⁻¹ ile sentezlenen PEG-C bağlayıcısını içeren PEG-C formülasyonu ile basılıp, GaGaHg lamba kombinasyonunda 966 mJ/cm² enerji seviyesinde kürlenmiş suni deri numunesinde elde edilmiştir. Sonuç olarak, en yüksek K/S değerleri 12,4 ve 12,0 sırasıyla PEG-3 ve PPG-3 formülasyonları ile basılan numunelerde elde edilmiştir. Bu sonuçlar, düşük molekül ağırlıklı polioller (PPG ve PEG: 1000 g mol⁻¹) kullanılarak sentezlenen bağlayıcıların yüksek molekül ağırlıklı polioller (PPG ve

PEG: 2000 g mol⁻¹) kullanılarak sentezlenen bağlayıcılara göre yapılarında doymamış grupların nispi yoğunluğunun fazla olması ile açıklanmaktadır. Böylece, vinil grupların doymamış bölgelerinin nispi yoğunluğundaki bir artış, bağlayıcı maddenin polimerizasyonunu başlatabilen daha fazla radikal oluşturarak, daha iyi pigment fiksasyonu ve daha yüksek K/S değerleri ile sonuçlanan bağlayıcı polimerizasyonunu arttırmıştır [106], [134], [135].

Çizelge 4.15: PEG 1-3 bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb. Toplam enerji (mJ/cm ²)	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
PEG-1	44,41	44,48	44,56	44,25	44,34	44,45	43,64	43,71	43,78	45,84	45,72	45,66
PEG-2	44,36	44,44	44,61	44,20	44,02	44,06	43,64	44,10	43,58	44,75	45,10	44,24
PEG-3	44,21	44,32	43,81	44,18	44,08	44,08	43,98	44,0	43,54	43,80	44,20	44,13
a*												
PEG-1	55,25	55,34	55,28	55,34	55,46	55,65	56,34	56,44	56,54	56,48	56,24	55,98
PEG-2	56,14	56,12	56,34	56,25	56,11	56,18	56,24	55,84	55,94	56,45	56,18	55,84
PEG-3	56,09	56,04	56,81	56,14	56,08	56,10	56,11	55,98	55,92	56,35	56,13	55,90
b*												
PEG-1	34,65	35,18	35,37	35,54	35,64	35,74	35,39	35,51	35,33	35,81	35,76	35,61
PEG-2	34,84	35,21	35,42	35,41	35,57	35,64	35,48	35,41	35,36	35,74	35,64	35,58
PEG-3	34,96	35,03	35,66	35,46	35,47	35,55	35,65	35,47	35,44	35,62	35,56	35,23
C*												
PEG-1	66,34	66,43	66,41	66,09	66,09	66,52	66,25	66,06	66,20	66,66	66,45	66,07
PEG-2	63,24	63,08	63,49	63,53	64,01	63,19	63,59	63,76	63,20	63,65	63,86	63,85
PEG-3	64,56	65,13	65,42	64,16	64,88	65,71	64,45	64,71	65,70	65,59	66,06	63,86
h°												
PEG-1	31,94	32,01	32,42	32,23	32,26	32,36	32,32	32,30	32,36	32,30	32,36	32,22
PEG-2	31,68	31,26	30,96	30,78	31,02	30,94	31,08	30,78	30,86	30,72	30,83	30,66
PEG-3	32,04	31,76	31,68	31,49	31,74	31,66	31,72	31,49	31,65	31,44	31,23	30,91
K/S (450 nm)												
PEG-1	10,51	10,95	11,51	10,56	10,52	10,98	10,55	11,23	10,56	10,77	11,56	10,98
PEG-2	11,56	11,44	11,54	11,14	11,54	11,57	11,63	11,55	11,44	11,57	11,44	11,24
PEG-3	11,62	11,54	12,36	11,76	11,94	11,96	12,11	12,46	12,48	12,36	11,95	11,75

Çizelge 4.16: PEG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin CIEL*a*b* renk değerleri.

Lamba Komb. Toplam enerji (mJ/cm ²)	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
L*												
PEG-A	44,40	44,41	44,12	44,27	44,30	44,39	44,30	44,26	44,07	44,01	44,17	44,14
PEG-B	45,06	45,16	45,20	45,23	44,99	45,31	45,27	45,39	45,43	45,16	45,35	45,30
PEG-C	44,00	44,06	44,27	44,10	44,10	44,29	43,96	43,75	43,83	43,94	43,76	43,74
a*												
PEG-A	53,43	53,44	53,27	53,15	53,24	53,50	53,39	53,10	53,09	53,61	53,68	53,68
PEG-B	55,10	55,04	55,19	55,34	55,14	55,25	55,04	55,17	55,22	55,03	55,11	55,10
PEG-C	54,39	54,62	54,31	54,20	54,42	54,48	54,81	54,37	54,62	54,81	54,43	54,66
b*												
PEG-A	32,00	31,30	32,89	32,01	32,04	32,52	31,58	32,55	34,69	32,52	33,46	34,21
PEG-B	34,55	35,19	36,03	33,81	35,41	31,63	36,12	36,03	36,87	36,41	36,07	36,11
PEG-C	33,58	33,18	32,59	32,29	32,74	32,67	33,08	32,41	32,76	32,60	32,15	32,64
C*												
PEG-A	65,31	66,48	66,36	66,16	66,42	66,53	66,24	66,26	66,22	66,66	66,48	66,17
PEG-B	64,22	63,16	63,44	63,48	64,18	63,20	63,58	63,74	63,28	63,55	63,88	63,78
PEG-C	64,54	65,14	65,35	64,21	64,74	65,68	64,40	64,62	65,74	65,58	66,16	63,88
h°												
PEG-A	31,84	32,12	32,32	32,24	32,35	32,38	32,33	32,28	32,38	32,32	32,46	32,25
PEG-B	31,86	31,36	30,85	30,79	31,12	30,88	31,18	30,68	30,89	30,74	30,86	30,69
PEG-C	32,14	31,66	31,58	31,48	31,72	31,54	31,62	31,25	31,66	31,46	31,26	30,96
K/S (450 nm)												
PEG-A	10,44	10,65	10,77	10,37	10,56	10,80	10,84	10,66	10,69	10,75	10,94	10,15
PEG-B	10,52	10,54	10,62	10,60	10,77	10,50	10,38	10,47	10,38	10,48	10,27	10,36
PEG-C	10,91	10,63	10,84	10,71	10,62	10,88	10,81	10,62	11,23	10,81	11,23	10,78

CIEL*a*b* renk sonuçları değerlendirildiğinde;

- Solvent bazlı termal kürlenene ve su bazlı UV ile kürlenene formülasyonlarla baskı uygulanmış suni deri numunelerinde pigment konsantrasyonunun artışı ile K/S yükselmiştir.
- Su bazlı formülasyonlarla solvent bazlı formülasyonlara göre daha yüksek K/S değerleri elde edilmiştir.

- En yüksek K/S değerleri %57 katı içerikli, 1:1 foto başlatıcı oranı ve %3 pigment konsantrasyonu ile hazırlanan A3 formülasyonu ile basılan ve GaHg lamba kombinasyonu ile kürlenene suni deri numunelerinde elde edilmiştir.
- C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentleri ile hazırlanan formülasyonlarla basılan numunelerde, en yüksek renk verimi değeri Cyan pigmenti içeren C formülasyonu ile basılan ve GaHg lamba kombinasyonu altında 12 m/dk bant hızında 60 W/cm (389 mJ/cm²) güç seviyesinde kürlenene numunede elde edilmiştir.
- Yüksek bant hızı ve daha düşük UV ışık yoğunluğu ile kürlenene basılı numunelerin daha iyi renk verimi ile üretilebildiği belirlenmiştir.
- Sentezlenen PUA bağlayıcıları ile en yüksek K//S değerleri PEG-3 (PPG₁₀₀₀) ve PPG-3 (PEG₁₀₀₀) bağlayıcıları ile hazırlanan formülasyonlar ile basılan numunelerde elde edilmiştir.
- Düşük molekül ağırlıklı polioller kullanılarak sentezlenen bağlayıcıların yapılarında doymamış grupların nispi yoğunluğunun fazla olması daha iyi pigment fiksasyonu ve daha yüksek K/S değerleri ile sonuçlanan bağlayıcı polimerizasyonunu artırmıştır.

4.5 Parlaklık Sonuçları

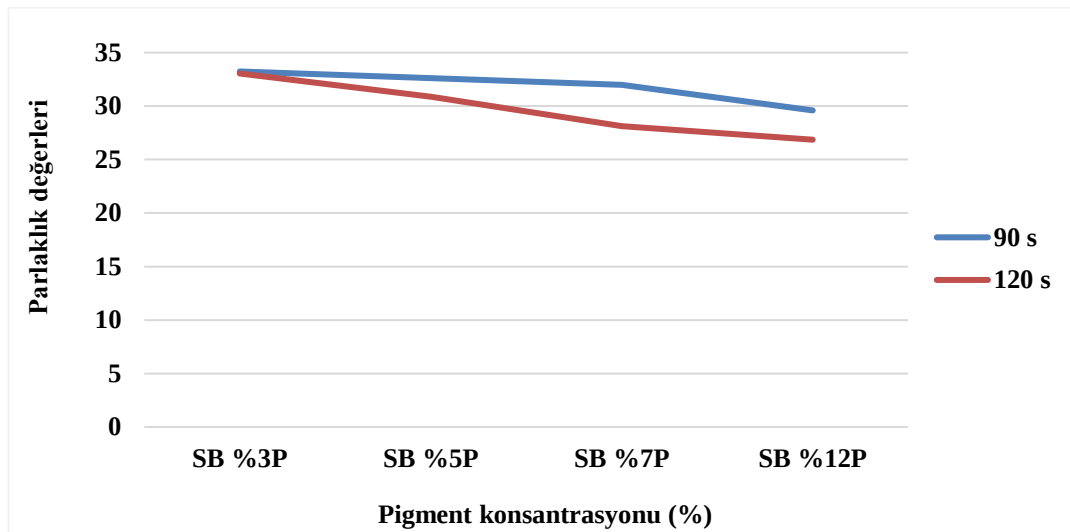
Solvent bazlı ticari PU bağlayıcısıyla %3, %5, %7 ve %12 pigment konsantrasyonlarında hazırlanan baskı patlarıyla baskı yapılan ve farklı kürlenme şartlarında (150 °C’de 90 s ve 120 s) kürlenene suni deri numunelerinin parlaklık değerleri Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17: 150 °C’de 90 ve 120 s süre ile kürlenene suni deri numunelerinin parlaklık ölçüm sonuçları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	Kürlenme süresi (s)	
	90	120
SB %3P	33,24 ±0,64	33,05 ±0,90
SB %5P	32,63 ±0,69	30,88 ±0,71
SB %7P	31,98 ±0,51	28,12 ±0,82
SB %12P	29,60 ±0,77	26,86 ±0,73

Dört farklı pigment konsantrasyonunda (%3, %5, %7 ve %12) hazırlanan patların suni deriye uygulanması ve farklı sürelerde kürlenmesi sonucunda elde edilen numunelerin parlaklık değerleri kıyaslandığında Şekil 4.36'daki gibi bir dağılım elde edilmiştir. Şekil 4.37'de pigment konsantrasyonunu ile parlaklık değerleri arasında bir korelasyon olduğu görülmektedir.

Buna göre, her iki kürleme süresi, 90 ve 120 s, için pigment konsantrasyonu arttıkça parlaklık azalmıştır. Ayrıca, kürleme süresi 120 s olan numunelerin parlaklık değerleri kürleme süresi 90 s olan numunelere göre düşmüştür. Literatürde yer alan çalışmalarda raporlandığı gibi, formülasyondaki pigment hacim konsantrasyonu (PHK) arttıkça film parlaklığı düşmektedir. PHK, pigmentin toplam kurutulmuş film hacmindeki oranıdır. Pigment hacminin formülasyon içinde yer alan diğer katı bileşenlerin hacmine göre fazla olması durumunda ise parlaklık değeri azalarak dengeye ulaşmaktadır. Ayrıca pigmentin kırılma indisi bağlayıcı polimerinkinden daha yüksek olduğu için PHK arttıkça parlaklık düşmektedir. Belli bir PHK'da filmdeki pigment partiküllerini düzgün bir şekilde çevreleyecek yeterli miktardaki bağlayıcı bulunmaktadır ve bağlayıcı pigment partiküllerinin etrafını tamamen sarabildiği için boşluk oluşmamaktadır. Dolayısıyla, boşlukların yaratacağı ışık saçılması olmayacağından kaplamanın parlaklık değeri yükselmektedir. Ancak PHK belli bir değerin üzerine çıktığında ise bağlayıcı pigment partiküllerini bir arada tutamadığı için boşluklar oluşmaktadır. Bu boşlukların oluşturacağı ışık saçılmasından dolayı kaplamanın parlaklığı düşmektedir [127], [136].

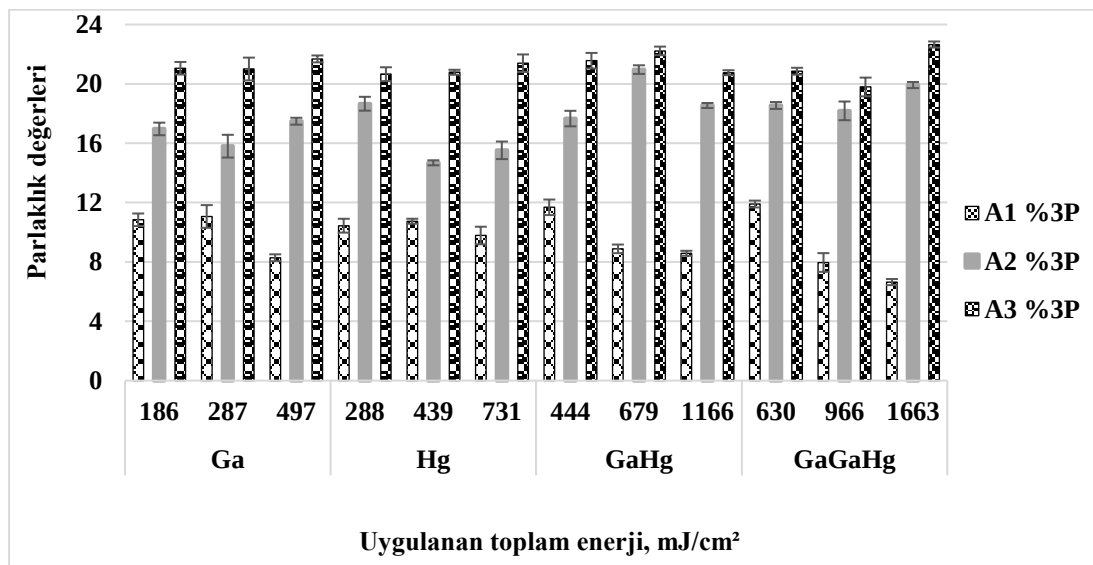


Şekil 4.37: Farklı kürleme süresinin (90 s ve 120 s) ve pigment konsantrasyonunun film parlaklığı üzerine etkisi, (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Su bazlı ticari PUA bağlayıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlarla baskı yapıp, UV ile kürlenene suni deri numunelerinde parlaklık değeri katı içerik oranı, foto başlatıcı oranı, pigment konsantrasyonu ve farklı renkli pigmentlerin etkisi olmak üzere dört ayrı başlıkta incelenmiştir.

a) Katı içerik miktarının etkisi

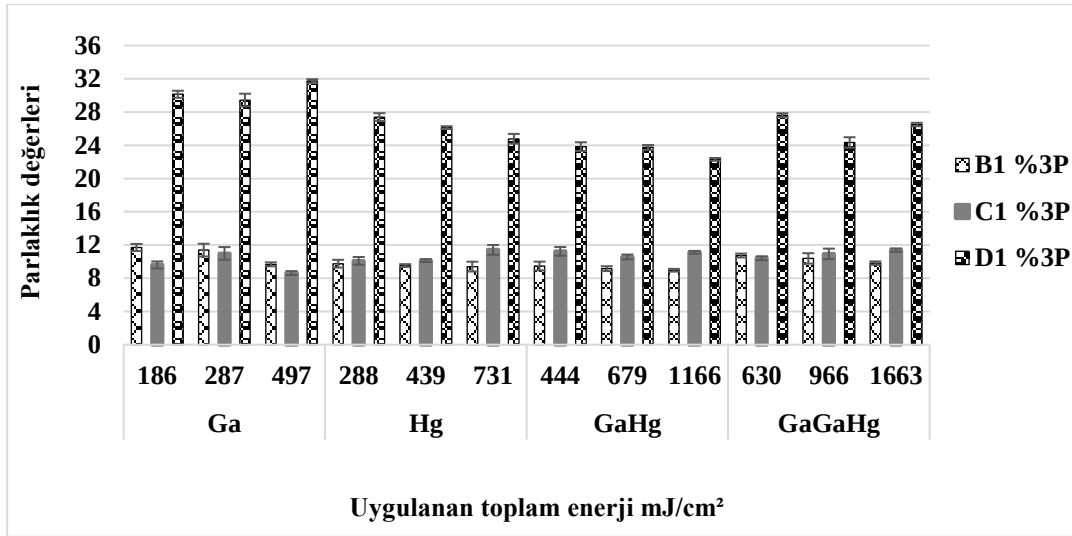
Katı içerik miktarının baskı yapılmış ve kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla, 1:1 foto başlatıcı oranında ve sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerikli A1, A2 ve A3 formülasyonlarıyla %3 pigment konsantrasyonunda basılıp kürlenene suni deri numunelerinin parlaklık değeri dağılımı şekil 4.38’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, en iyi parlaklık değeri (19,79-22,65) %57 katı içerik oranına sahip olan A3 formülasyonu ile basılan ve kürlenene suni deri numunelerinde elde edilirken, en düşük parlaklık değeri (6,64-11,90) katı içerik oranı en düşük (%34) olan A1 formülasyonu ile elde edilmiştir. %46 katı içerik oranına sahip olan A2 formülasyonu ile basılan ve kürlenene suni deri numunelerinde parlaklık değeri (14,68-20,96) A1 ve A3 formülasyonu arasında değişmiştir. En yüksek parlaklık değeri (22,65) A3 formülasyonu ile basılıp GaGaHg lamba kombinasyonu altında 120 W/cm enerji seviyesinde (Uygulanan enerji: 16663 mJ/cm²) kürlenene suni deri numunesinde elde edilmiştir. Formülasyonlarda katı içerik miktarı yükseldikçe, bağlayıcının pigmenti tamamıyla çevreleyerek partiküller arasındaki boşlukları doldurduğu ve yüzeyde meydana gelen saçılmayı azaltarak parlaklığu yükselttiğu sonucuna ulaşılmıştır [24].



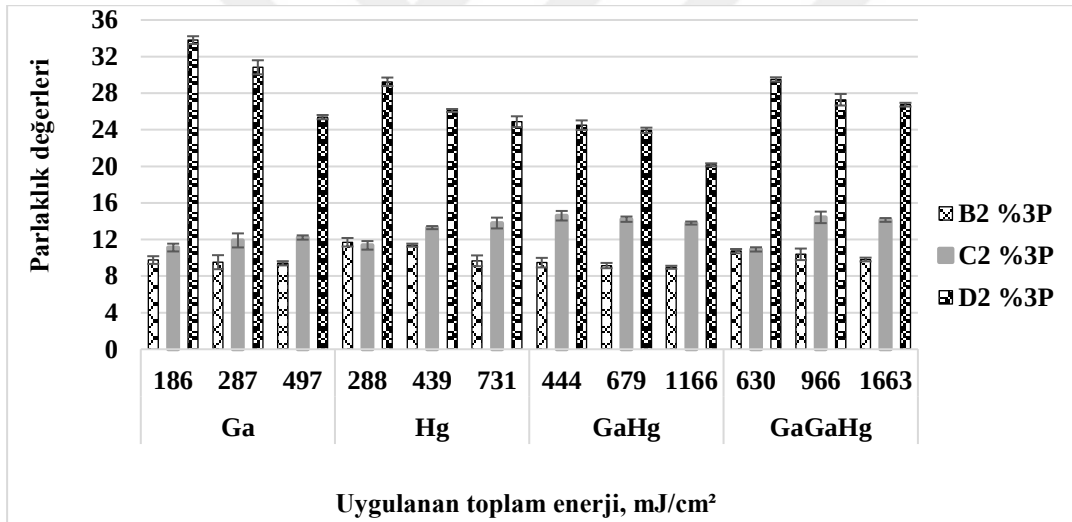
şekil 4.38: A1, A2 ve A3 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.

Katı içerik oranının parlaklık değerleri üzerine etkisi sırasıyla 1:2 ve 2:1 foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) oranında da incelenmiştir. 1:2 foto başlatıcı oranında ve sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerikli formülasyonlarla (B1, C1 ve D1) %3 pigment konsantrasyonunda basılıp kürlenen suni deri numunelerinin parlaklık değerleri dağılımı Şekil 4.39'da verilmiştir. Sonuçlara göre en iyi parlaklık değerleri (22,3-31,72) %57 katı içerik oranına sahip olan D1 formülasyonu ile elde edilmiştir. 2:1 foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) oranında ve sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerikli B2, C2 ve D2 formülasyonları ile basılıp kürlenen suni deri numunelerinin parlaklık değerleri dağılımı ise Şekil 4.40'ta verilmiştir. Sonuçlara göre en iyi parlaklık değerleri (20,16-33,8) %57 katı içerikli D2 formülasyonu ile elde edilmiştir. 2:1 (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) foto başlatıcı oranında farklı katı içerik miktarı ile hazırlanan formülasyonlarda (B2, C2 ve D2) parlaklık değerleri (9,15-33,8) 1:2 foto başlatıcı (Omnirad 819® DW ve Omnirad® 500) içeren formülasyonların (B1, C1 ve D1) parlaklık değerlerine (8,62-31,72) göre yüksek çıkmıştır. Yüzey kürlemeden sorumlu foto başlatıcı (Omnirad® 500) miktarının fazla olduğu formülasyonlarda (B1, C1, D1), yüzeyde hızlı kürlenme dolayısıyla yüksek çapraz bağlanma gerçekleşmiş ve daha düşük parlaklık değerleri elde edilmiştir. Baskı veya kaplama formülasyonlarında yüzey kürlemede etkili olan aşırı miktarda foto başlatıcı kullanılması, yüzeydeki yüksek çapraz bağlanma nedeniyle UV ışığının etkili bir şekilde alt katmalara nüfuz etmesine izin vermeyen bir 'filtre etkisi' oluşturmaktadır. Formülasyonlarda daha yüksek miktarda Omnirad® 500 foto başlatıcısı kullanımı yüzeyde yüksek çapraz bağlanmaya ve filmin iç tabakasında daha az çapraz bağlanmaya neden olmaktadır ve yüzeyin düzgünlüğünü bozarak parlaklığın düşmesine sebebiyet vermektedir. Açılıfosfin oksit yapılı foto başlatıcılar (örneğin, Irgacure® 819), kürlemede UV ışığın daha derin katmanlara nüfuz etmesini sağlamaktadır ve pigmentli filmler daha verimli bir şekilde kürlenmektedir [137].

Katı içerik miktarının yüksek olması parlaklık gibi baskının yüzey kalitesini artırırken, uygulamada bazı sorunlar oluşturmıştır. Bu çalışmada, %57 katı içerikle hazırlanan baskı patı formülasyonları %34 ve 46 katı içerikle hazırlanan baskı patlarına göre, şablondan suni deri yüzeyine aktarılırken şablonun tıkanması nedeniyle yüzey örtücülüğünün sağlanmasında negatif etki oluşturmıştır. Şablonun sık sık tıkanması sebebiyle aynı meş sıklığına sahip başka bir şablonla çalışılmış veya gereken hallerde şablonun temizlenmesi ile en iyi yüzey örtücülüğü sağlanmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.39: B1, C1 ve D1 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.



Şekil 4.40: B2, C2 ve D2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.

Bir formülasyonun katı içerik miktarı, formülasyonun çözücü miktarı düşürülerek yükseltilebilir ancak bu durumda da patın yüzeye uygulanması zorlaşmaktadır. Patın yüzeye uygulanmasını kolaylaştıran, formülasyonunda yer alan su ve diğer çözücülerdir. Üreticiler, formülasyonun katı içerik miktarını patın kalitesini artırmak için bir miktar artırabilir ancak, katı içerik miktarının çok fazla artırılması patın düzgün uygulanamayacak kadar yapışkan olmasına sebebiyet vermektedir. Bu durum, katı içerik miktarını, kaliteli baskının kolaylıkla uygulanabilmesi açısından önemli bir ölçüt yapmaktadır [138]. Ancak yüksek katı içerik oranında çalışıldığında şablon

baskıda şablonun tıkanması ile yüzeyde bazı bölgelerde örtücülük tam anlamıyla sağlanamamıştır. Baskı işleminin verimliliği açısından, yüksek katı içerikli formülasyonlar dezavantajlıdır. Parlaklık sonuçlarının %57 katı içerikle hazırlanan formülasyonlar ile basılan suni deri numuneleri ile yakın değerlerde olması ve baskı işleminin verimliliği açısından %46 katı içerikle çalışmak avantaj teşkil etmektedir (Şekil 4.38).

b) Pigment konsantrasyonunun etkisi

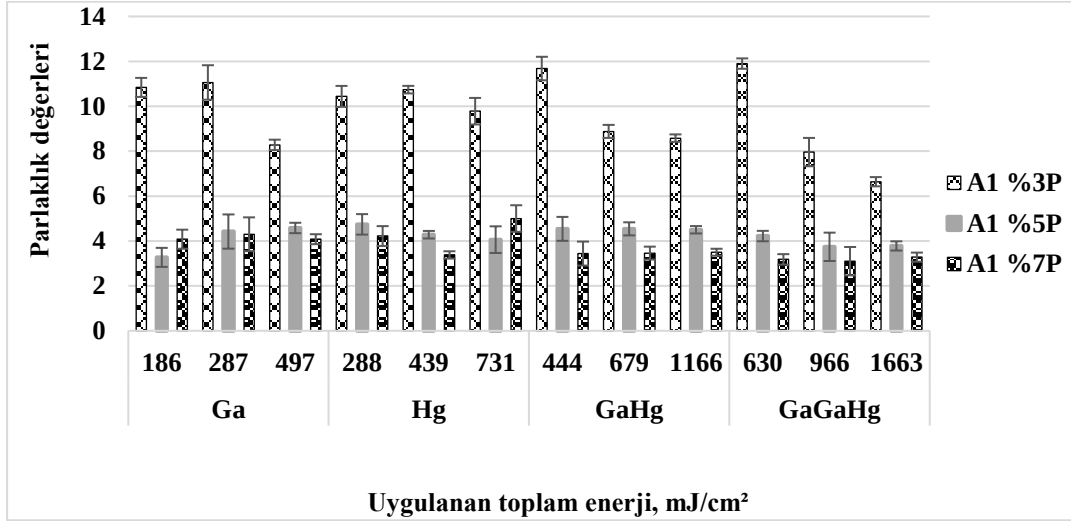
Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerik miktarına sahip olan, 1:1 oranda foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içeren ve farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) hazırlanan A1, A2 ve A3 formülasyonu ile baskısı yapıp UV ile kürlenene suni deri numunelerinin parlaklık değerlerinin dağılımları verilmiştir. Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43 incelendiğinde, pigment konsantrasyonundaki artışın parlaklık değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak, %3 pigment konsantrasyonu ile basılan numunelerde en yüksek parlaklık değerlerine ulaşılmıştır.

Endüstride su bazlı boyalar, yüksek parlaklıktaki lak içeren formülasyonlardan, sürtünmeye dirençli iç cephe boyaları gibi farklı alanlar olmak üzere yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu açıdan, PHK boyada istenen uygulama özelliklerini ayarlayan önemli bir parametredir. Örneğin, yüksek parlaklıktaki boyalarda, uygun yüzey pürüzlülüğü sağlamak için düşük PHK'na ihtiyaç duyulmaktadır [109], [139].

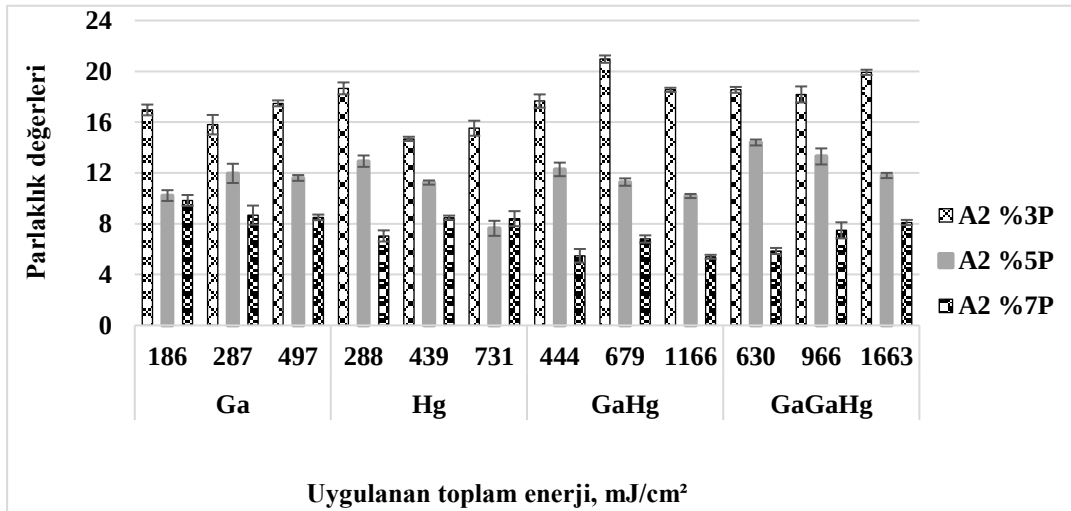
Literatürdeki çalışmalarda raporlandığı gibi, belirli bir PHK’da pigmenti tamamıyla çevreleyebilecek ve partiküller arasındaki boşlukları doldurabilecek yeterli miktarda bağlayıcı mevcuttur. Bu konsantrasyonda boşlukların yaratacağı ışık saçılması olmayacağından kaplamanın parlaklık değeri yüksektir [24], [115]. Yüksek parlaklıktaki pigmentli patlar ile, kaplamanın yüzeyinde çok az pigment içeren, şeffaf bir bağlayıcı tabakası oluşmaktadır. Bu durum, pigmentli filme ışığı oldukça iyi bir şekilde yansıtan çok düzgün bir yüzey kazandırır. Bir bağlayıcıya giderek daha fazla pigment ilave edildikçe pigment parçacıklarının boya yüzeyinden uzak tutulması daha zor hale gelmektedir ve pigmentler ışığın saçılmasına neden olarak parlaklığın düşmesine neden olmaktadır [115].

Parlaklık değerlerindeki düşme miktarı katı içerik miktarı arttıkça azalmıştır. %34 katı içerikli olarak hazırlanan A1 formülasyonu ile %5 ve %7 pigment

konsantrasyonlarında basılan numunelerin parlaklık değerleri oldukça düşük (3-5) çıkmıştır. %46 katı içerikli A2 formülasyonunda bu değerler yükselirken (5-13), %57 katı içerikli A3 formülasyonu ile hazırlanan %5 ve %7 pigment konsantrasyonlarındaki baskılı numunelerde en iyi sonuçlar (17-20) elde edilmiştir. Yüksek katı içerikli A3 formülasyonunda pigment konsantrasyonu arttıkça parlaklık değerleri düşmüş ancak, %3 pigment konsantrasyonu ile elde edilen değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir.



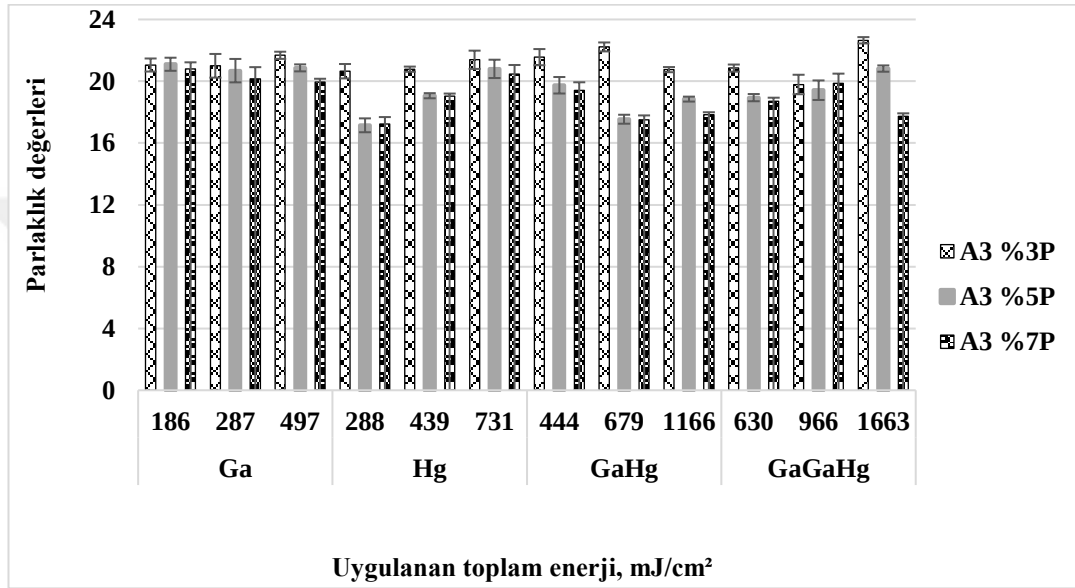
Şekil 4.41: A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunun su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları dağılımı.



Şekil 4.42: A2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunun su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.

Baskılı suni deri numunelerine kürlleme esnasında uygulanan enerji miktarı arttıkça parlaklık değerlerinde düşme meydana gelmiştir. Yüksek enerji miktarı altında

kürleme ile parlaklığın azalması, pigmentin yüksek dozda UV ışığa maruz kalması nedeniyle belli bir seviyede bozunmaya uğradığını göstermektedir [74]. Ayrıca, yüksek enerji miktarı ile boya ya da mürekkeplerin yüzeylerinin daha hızlı kürlendiği bilinmektedir. Yüzeyin hızlı kürlenmesi sonucunda, malzeme yüzeyi bir ek bir filtre gibi işlev görerek, derin kürlemeyi engellemektedirler. Bu nedenle kısmen kürlenmiş alt tabakaların yüzeyde büzülmelere sebep olmasından dolayı da parlaklık kaybı olmakta ve baskı formu bozulmaktadır [116].



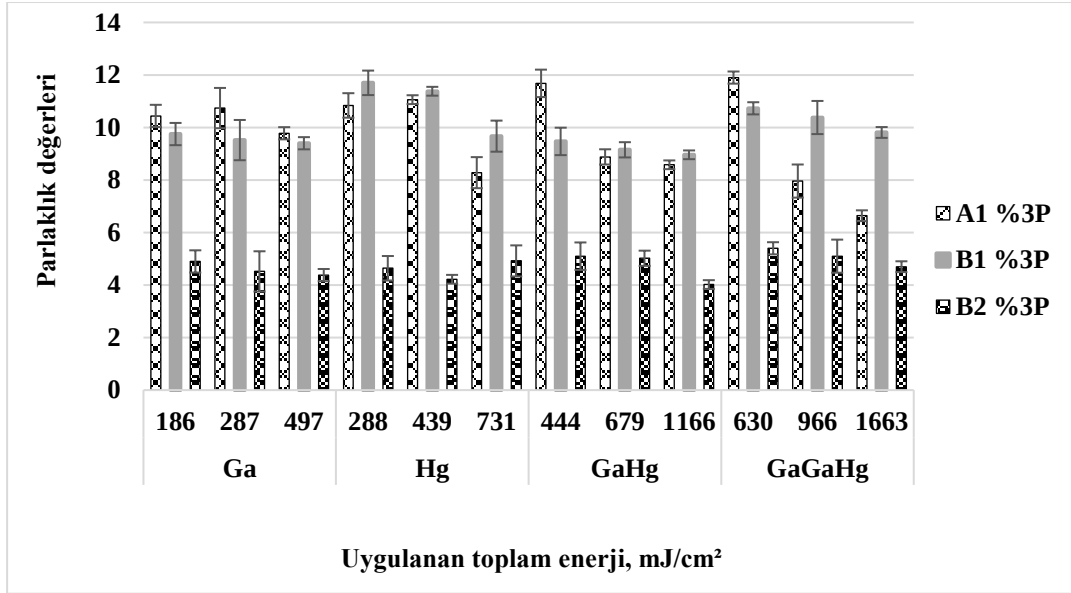
Şekil 4.43: A3 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunun su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.

c) Foto başlatıcı oranının etkisi

Foto başlatıcı miktarının parlaklık sonuçları üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla, her bir katı içerik miktarı (%34, 46 ve 57) için 1:1, 1:2 ve 2:1 foto başlatıcı (Omnirad 819® DW ve Omnirad® 500) oranlarında %3 pigment konsantrasyonu ile suni deriye basılan baskıların parlaklık değerleri incelenmiştir.

Şekil 4.44'te %34 katı içerikli A1, B1 ve B2 formülasyonları ile basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık sonuçlarına ait dağılım verilmiştir. A1, B1 ve B2 formülasyonları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 oranda foto başlatıcı içermektedir. En iyi parlaklık değerleri (6,64-11,68) 1:1 foto başlatıcı oranında hazırlanan A1 formülasyonu ile basılan suni deri numunelerinde elde edilmiştir. 1:2 ve 2:1 oranda foto başlatıcı içeren B1 ve B2 formülasyonları ile basılan suni deri numunelerinin parlaklık değerleri A1 formülasyonuna (1:1 foto başlatıcı içeren) göre oldukça düşük çıkmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunun veya çapraz bağlama işleminin foto

başlatıcının yoğunluğunun artmasıyla daha hızlı olduğu bilinmektedir. Daha hızlı reaksiyon, çapraz bağlama sırasında yapıda büzülme gibi kusurlara neden olabilir. Bu kusurlar, yüzey düzgünlüğünü bozarak daha düşük parlaklığa neden olmaktadır [114].



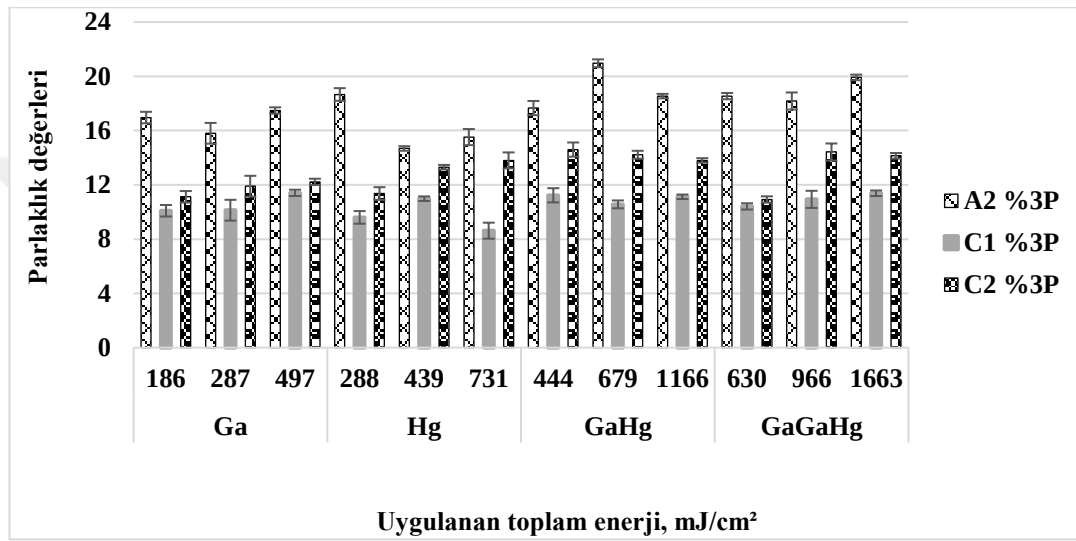
Şekil 4.44: A1, B1 ve B2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.

Şekil 4.45'te %46 katı içerikli A2, C1 ve C2 formülasyonları ile basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları dağılımı verilmiştir. A2, C1 ve C2 formülasyonları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 oranda foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içermektedir. Farklı foto başlatıcı oranları katı içerik miktarı yüksek olan (%46) formülasyonda parlaklık sonuçlarına pozitif yönde etki etmiştir. Her bir formülasyonda (A2, C1 ve C2) parlaklık değerleri %34 katı içerikli olarak hazırlanan formülasyonlara göre yüksek çıkmıştır. En iyi parlaklık değerleri (14,68-20,96) 1:1 foto başlatıcı oranında hazırlanan A2 formülasyonu ile basılan suni deri numunelerinde elde edilmiştir (Şekil 4.44).

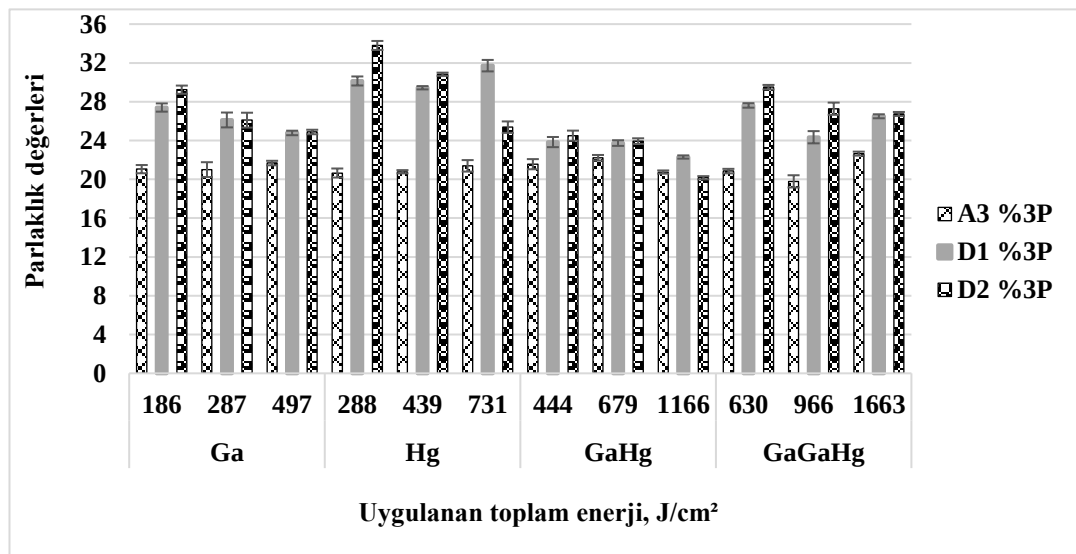
Şekil 4.46'da %57 katı içerikli A3, D1 ve D2 formülasyonları ile basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları dağılımı verilmiştir. A3, D1 ve D2 formülasyonları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 oranda foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) içermektedir.

Farklı foto başlatıcı oranları, katı içerik miktarı en yüksek olan (%57) formülasyonda parlaklık sonuçlarını bir miktar daha iyileştirmiştir. Her bir formülasyonda (A3, D1 ve D2) parlaklık değerleri %34 ve 46 katı içerikli olarak hazırlanan formülasyonlara göre

yüksek çıkmıştır. En iyi parlaklık değerleri (20,16-33,8) 2:1 foto başlatıcı oranında hazırlanan D2 formülasyonu ile basılan suni deri numunelerinde elde edilmiştir (Şekil 4.46). Şekil 4.46'daki sonuçlar incelendiğinde foto başlatıcı oranının 2:1 oranında (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) kullanılması ile baskı filminin alt tabakalarının da derin kürlenme ile homojen bir şekilde kürlenmesi sağlanmış ve parlaklık değerleri yükselmiştir [139]. D2 formülasyonunda katı içerik miktarının (%57) dolayısıyla bağlayıcı miktarının yüksek olması, pigmentin bağlayıcı ile pat içerisinde daha iyi çevrenmesini sağlayarak parlaklık artışında ayrıca etkili olmuştur [115].



Şekil 4.45: A2, C1 ve C2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.



Şekil 4.46: A3, D1 ve D2 formülasyonu ile hazırlanan su bazlı UV baskılı suni deri numunelerinin parlaklık sonuçları üzerine dağılımı.

d) Farklı renkli pigmentlerin etkisi

C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentlerini içeren su bazlı formülasyonlar ile baskı yapılan ve UV ile kürlenene suni deri örneklerinin parlaklık değeri Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Tüm baskılı suni deri numuneleri farklı bant hızlarında GaHg lamba kombinasyonu altında farklı güç seviyelerinde kürlenmiştir. Bütün formülasyonlardaki parlaklık değeri, kürlenme sırasında uygulanan enerji miktarına göre bir miktar artış göstermiştir. Sonuçlar, düşük bant hızının ve yüksek miktarda uygulanan enerji yoğunluğunun kürlenme derecesini artırarak yüksek parlaklık değeri sağladığını göstermiştir.

Parlaklık sonuçları değerlendirildiğinde, 17,86-22,16 arasında değişen en yüksek parlaklık değeri, CMY (Karışım) formülasyonu ile basılmış suni deri numuneleri ile elde edilmiştir. CMY (Karışım) formülasyonu ile basılmış suni deri numunelerinin GaHg lamba kombinasyonu ile 927 mJ/cm² (bant hızı: 8 m/dk, güç seviyesi: 90 W/cm) enerji yoğunluğunda kürlenmesiyle en yüksek parlaklık değeri (22,16) elde edilmiştir. Y formülasyonu ile basılıp kürlenene suni deri numuneleri ile en düşük parlaklık değeri (13,44-19,71) elde edilmiştir. Farklı bant hızlarına ve uygulanan enerji miktarlarına göre, formülasyonların parlaklık değeri sırasıyla CMY (Karışım) > C> M> Y şeklindedir. Parlaklık gelen ışığın yüzeye olan açısına eşit olan, speküler açıda yansıyan ışığın miktarıdır. Speküler olarak yansıtılan ışık nispeten güçlü ve dağılan ışık zayıf olduğundan, yüzeyler daha parlak görünmektedir. Koyu renkli baskılar, filmin yüzeyine gelen hemen hemen tüm ışığı emmektedirler, böylece film boyunca çok az dağınık yansıma oluşmaktadır. CMY (Karışım) pigmenti siyah renge benzer özellik gösterdiği için, yüzeye gelen ışığın büyük kısmını absorblamış ve daha az dağınık yansıma gerçekleşmiştir. Her ne kadar yüzeye gelen ışık daha az miktarda yansısada da, koyu renkli kaplama açık renkli kaplamadan daha parlak görünmektedir [140]. Sentezlenen PUA bağlayıcılar ile baskı yapılan ve UV ile kürlenene suni deri numunelerinin parlaklık değeri ise Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20’de verilmiştir. PPG 1000 g mol⁻¹ ve 2000 g mol⁻¹ ile sentezlenen bağlayıcılarla (PPG 1-3 ve PPG A-C) basılan suni deri numunelerinin parlaklık değeri arasında en yüksek parlaklık değeri (20,96) PPG-3 formülasyonu ile GaHg lamba kombinasyonunda 1166 mJ/cm² enerji seviyesinde kürlenene suni deri numunelerinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.18: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin parlaklık test sonuçları.

Lamba Bant hızı	GaHg								
	8 m/dk			10 m/dk			12 m/dk		
Toplam enerji (mJ/cm ²)	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
C	17,64 ±1,11	20,49 ±1,23	20,63 ±0,84	17,97 ±1,11	19,18 ±1,13	21,41 ±1,05	17,06 ±1,01	17,69 ±1,28	19,31 ±1,39
M	16,95 ±1,15	18,67 ±1,54	19,51 ±1,08	18,41 ±1,45	18,66 ±1,39	20,83 ±1,11	16,32 ±1,25	18,92 ±1,16	19,54 ±1,09
Y	16,25 ±1,54	19,34 ±1,32	19,71 ±0,96	14,8 ±1,42	17,18 ±1,21	17,66 ±1,61	13,44 ±1,43	15,36 ±1,84	15,83 ±1,68
CMY	21,25 ±1,76	22,16 ±1,49	21,89 ±1,09	17,86 ±1,62	21,83 ±1,33	22,08 ±1,84	18,2 ±1,66	19,37 ±1,30	19,85 ±1,41

Çizelge 4.19: PPG 1-3 ve PPG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin parlaklık değerleri.

Lamba Komb. Toplam enerji (mJ/cm ²)	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
PPG-1	2,5	5,04	5,12	2,14	4,08	4,96	2,52	2,8	4,46	1,96	3,68	3,72
PPG-2	5,92	8,12	7,1	4,74	4,94	6,78	7,8	8,24	8,8	5,42	5,82	8,56
PPG-3	12,7	16,03	18,66	15,8	16,96	17,48	17,66	18,54	20,96	18,18	18,54	19,92
PPG-A	12,28	14,02	16,18	16,28	17,41	18,18	13,13	14,36	15,24	10,84	13,26	13,48
PPG-B	15,38	17,02	17,08	18,68	18,78	19,08	13,23	16,36	19,14	11,84	15,46	15,50
PPG-C	15,6	15,86	18	17,12	17,64	18,4	15,68	16,52	18,3	14,5	15,96	16,92

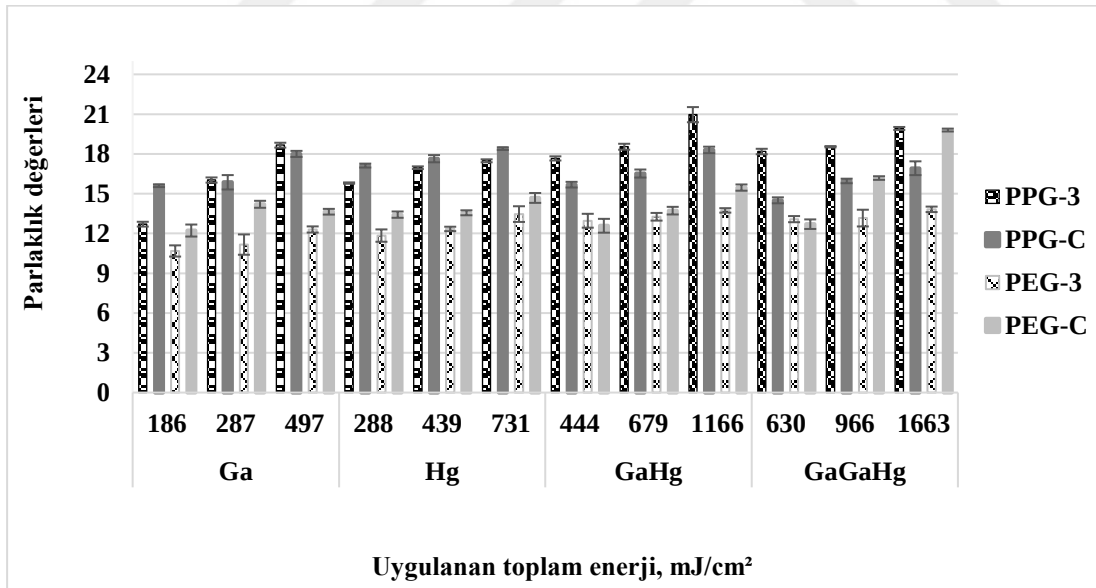
Çizelge 4.20: PPG 1-3 ve PPG A-C bağlayıcıları kullanılarak su bazlı UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin parlaklık değerleri.

Lamba Komb. Toplam enerji (mJ/cm ²)	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
PEG-1	9,43	10,11	11,35	10,24	10,65	10,84	10,24	10,48	10,65	11,03	11,24	11,46
PEG-2	9,68	10,46	11,64	10,44	11,36	12,33	11,46	12,33	12,48	12,24	12,37	12,42
PEG-3	10,68	11,16	12,3	11,84	12,34	13,46	12,96	13,26	13,74	13,08	13,16	13,82
PEG-A	6,48	9,31	11,97	6,93	8,18	9,39	8,38	9,41	10,26	9,93	10,21	10,64
PEG-B	8,78	10,8	12,0	7,46	8,46	9,72	9,64	9,94	10,68	10,74	10,80	11,08
PEG-C	12,22	14,2	13,64	13,42	13,56	14,68	12,58	13,72	15,46	12,70	16,18	19,8

Bütün formülasyonlarda yüzeye uygulanan toplam enerji miktarı arttıkça parlaklık değerleri az miktarda artış göstermiştir. PPG (1000 g mol⁻¹ ve 2000 g mol⁻¹) ile sentezlenen bağlayıcılarla (PPG 1-3 ve PPG A-C) basılan suni deri numunelerinin

parlaklık değerleri, PEG (1000 g mol⁻¹ ve 2000 g mol⁻¹) ile sentezlenen bağlayıcılarla (PEG 1-3 ve PEG A-C) basılan suni deri numunelerinin parlaklık değerlerine göre genel olarak yüksek elde edilmiştir. Bu sonuç, PPG 1-3 ve PPG A-C formülasyonları ile basılan suni deri numunelerinde verimli kürlleme sonrasında düzgün bir yüzey oluşması dolayısıyla yüksek parlaklık değerleri elde edilmesi ile açıklanabilir [125].

PPG-3, PPG-C, PEG-3 ve PEG-C formülasyonları ile baskı yapıp kürlenen suni deri numunelerinin parlaklık değerlerinin dağılımı Şekil 4.47’de gösterilmiştir. Düşük miktarda DMPA (%7,69 (PEG-3, PPG-3) ve %4,89 (PEG-C, PPG-C)) kullanılarak sentezlenen bağlayıcıları içeren PEG-3, PPG-3, PEG-C ve PPG-C formülasyonları ile yüksek miktarda DMPA (%13,55 (PEG-1, PPG-1) ve %9,0 (PEG-A, PPG-A)) kullanılarak sentezlenen bağlayıcıları içeren PEG-1, PPG-1, PEG-A ve PPG-A formülasyonlarına göre daha yüksek parlaklık değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, DMPA miktarındaki artış ve dolayısıyla su bazlı PUA zincirlerinde üretan ve üre gruplarındaki (sert segmentler) artışın, film yapısındaki çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırması ve parlaklık değerlerini azaltan yüzeyin düzgünlüğünün bozulmasına neden olması ile ilişkilendirilmiştir [126], [137], [141].



Şekil 4.47: PPG-3, PPG-C, PEG-3 ve PEG-C formülasyonları ile baskı yapıp kürlenen suni deri numunelerinin parlaklık değerlerinin dağılımı.

Parlaklık ölçüm sonuçlarına göre,

- En yüksek parlaklık değerleri yüksek katı içerikli (%57) su bazlı formülasyon ile elde edilmiştir. %57 katı içerik miktarı ile hazırlanan su bazlı formülasyon ile solvent bazlı formülasyonlara göre daha iyi parlaklık değeri elde edilmiştir.

- Su bazlı ve solvent bazlı sistemlerde pigment konsantrasyonundaki artış parlaklık değerlerini düşürmüştür.
- Suni deri yüzeyinde UV baskı için gerek parlaklık değerleri gerekse enerji sarfiyatı açısından kürleme için; GaHg lamba kombinasyonu ve 120 W/cm güç seviyesinin, formülasyonda ise %3 pigment konsantrasyonunun kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.
- C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentleri ile hazırlanan formülasyonlar ile basılan numunelerde düşük bant hızının ve yüksek miktarda uygulanan enerji yoğunluğunun kürlenme derecesini artırarak yüksek parlaklık değeri sağladığı belirlenmiştir.
- Düşük molekül ağırlıklı PPG poliolü (PPG₁₀₀₀) ve düşük miktarda DMPA kullanılarak sentezlenen bağlayıcıları içeren formülasyonlar ile yüksek parlaklık değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, DMPA miktarındaki artışın PUA film yapısındaki çapraz bağlanma yoğunluğunu artırması ve parlaklık değerlerini azaltan yüzeyin düzgünlüğünün bozulmasına neden olması ile ilişkilendirilmiştir.

4.6 Mekanik Dayanım ve Haslık Sonuçları

4.6.1 Sürtme ve ışık haslığı sonuçları

Farklı kürleme şartlarında (150 °C'de 90 s ve 120 s) kürlenen solvent bazlı numunelerin yaş ve kuru sürtme haslığı test sonuçları Çizelge 4.21'de gösterilmiştir. Çizelge 4.21'e göre kürleme süresinin artması ile haslık değerlerinde yükselme olduğu gözlemlenmektedir. 90 s süre ile kürlenen numunelerin kuru sürtme haslık değerleri incelendiğinde %3 pigment konsantrasyonuna sahip numuneler, gri skalaya göre en yüksek 2 haslık değerini verirken %5, 7 ve 12 pigment konsantrasyonları ile daha düşük değerler (1/2) elde edilmiştir. Kürleme süresi artırıldığında (120 s) hem yaş hem de kuru sürtme haslığında iyileşme gerçekleşmiştir.

Yaş sürtme haslığı değeri 3/4'e yükselirken, kuru sürtme haslığı değeri ise 3 seviyesine yükselmiştir. Kürleme süresinin artırılması ile bağlayıcının kürlenme seviyesi de artarak, pigmentin yüzeye daha iyi bir şekilde sabitlenmesi sonucu sürtme haslık değerlerinin iyileştiği sonucuna ulaşılmıştır [2].

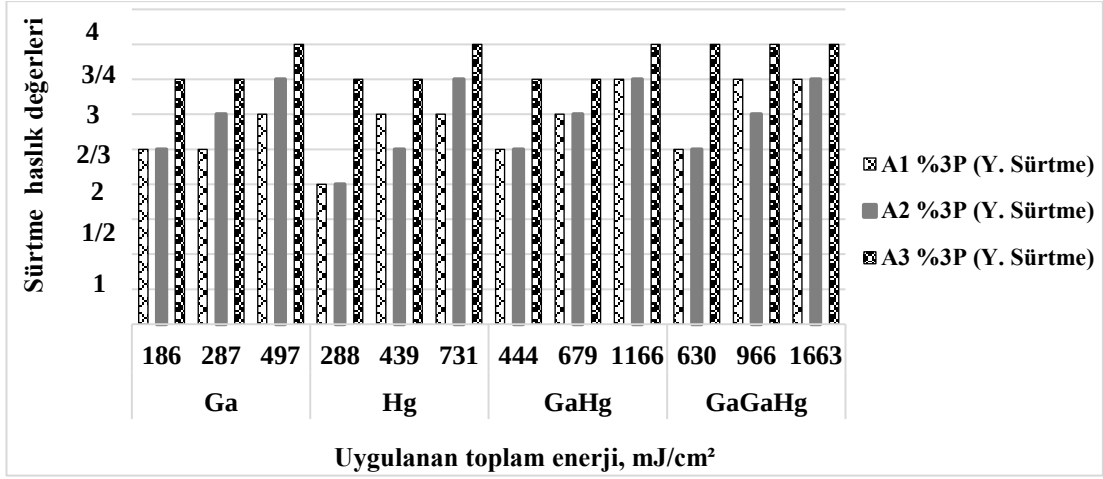
Çizelge 4.21: 150 °C’de 90 s ve 120 s süre ile kürlenene deri numunelerinin yaş ve kuru sürtme haslık sonuçları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	Kuru Sürtme		Yaş Sürtme	
	150 °C-90 s	150 °C-120 s	150 °C-90 s	150 °C-120 s
SB-%3P	2	3	2/3	3/4
SB-%5P	1/2	3	2/3	3/4
SB-%7P	1/2	3	2/3	3/4
SB-%12P	1/2	3	2/3	3/4

Su bazlı ticari PUA bağlayıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlarla baskı yapıp, UV ile kürlenene suni deri numunelerinde sürtme haslık değeri katı içerik oranı, foto başlatıcı oranı, pigment konsantrasyonu ve farklı renkli pigmentlerin etkisi olmak üzere dört ayrı başlıkta incelenmiştir.

a) Katı içerik miktarının etkisi

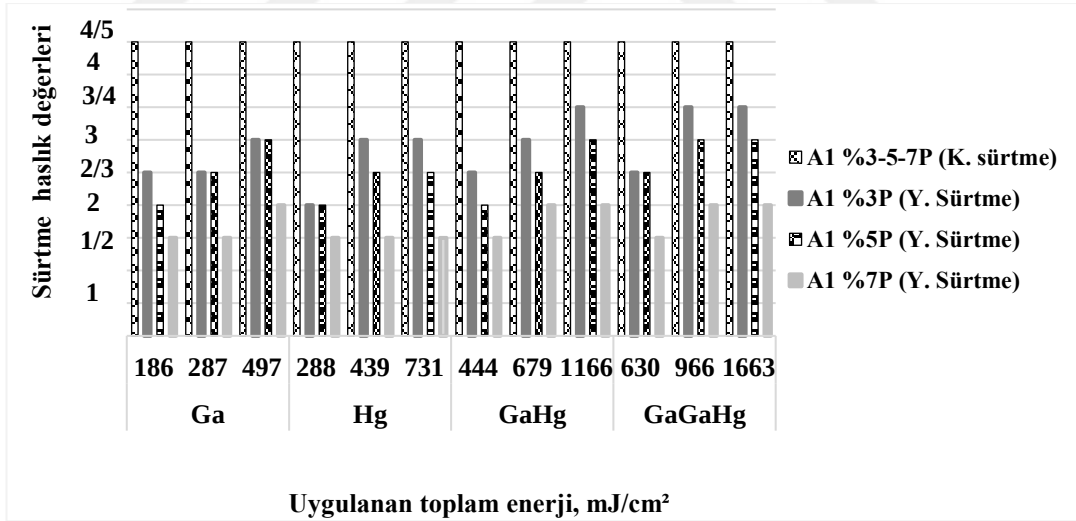
Şekil 4.48’de sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerik miktarına sahip olan %3 pigment konsantrasyonunda hazırlanan A1, A2 ve A3 formülasyonu ile baskısı yapıp UV ile kürlenene suni deri numunelerinin yaş ve kuru sürtme haslık sonuçları dağılımları verilmiştir. Sürtme haslık değeri etkileyen faktörler, bağlayıcının pigmentle birlikte kumaş yüzeyinde oluşturduğu filmin elastikiyeti ve karışımındaki miktardır. Ayrıca, pigmentin renk matrisi içinde homojen bir şekilde dağılıp kumaşa yapışması da önemlidir. Yaş sürtmeyi etkileyen faktörler ise bağlayıcının suya dayanımıyla ilişkilidir [1]. Bağlayıcılar pigment baskıda önemli bir rol oynamaktadır. Bağlayıcı film oluşturucu bir maddedir; bu film yapısı pigment parçacıklarını çevreleyerek life tutunmasını sağlamaktadırlar. Pigment baskının sürtme, yıkama ve kuru temizleme haslığı, bağlayıcı filmin haslığı ile belirlenmektedir ve baskının kalitesi bağlayıcının kalitesine bağlıdır [127]. Bağlayıcı konsantrasyonunda yani katı içerik miktarındaki artış, yaş sürtme haslık değeri iyileştirmiştir. Katı içerik miktarı en düşük olan A1 formülasyonu (%34 katı içerik) ile en düşük haslık değeri elde edilmiştir. A1 formülasyonu ile %7 pigment konsantrasyonunda yaş sürtme haslıkları 1/2-2 olarak elde edilirken, A2 formülasyonunda (%46 katı içerik) 1/2-3, A3 formülasyonunda 2/3-3/4 yaş sürtme değeri elde edilmiş ve bağlayıcı konsantrasyonundaki artışın pigmentin negatif etkisini azalttığı belirlenmiştir. Benzer eğilim %3 ve %5 pigment konsantrasyonları ile basılan suni deri numunelerinde de gözlemlenmektedir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48: A1, A2 ve A3 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).

b) Pigment konsantrasyonunun etkisi

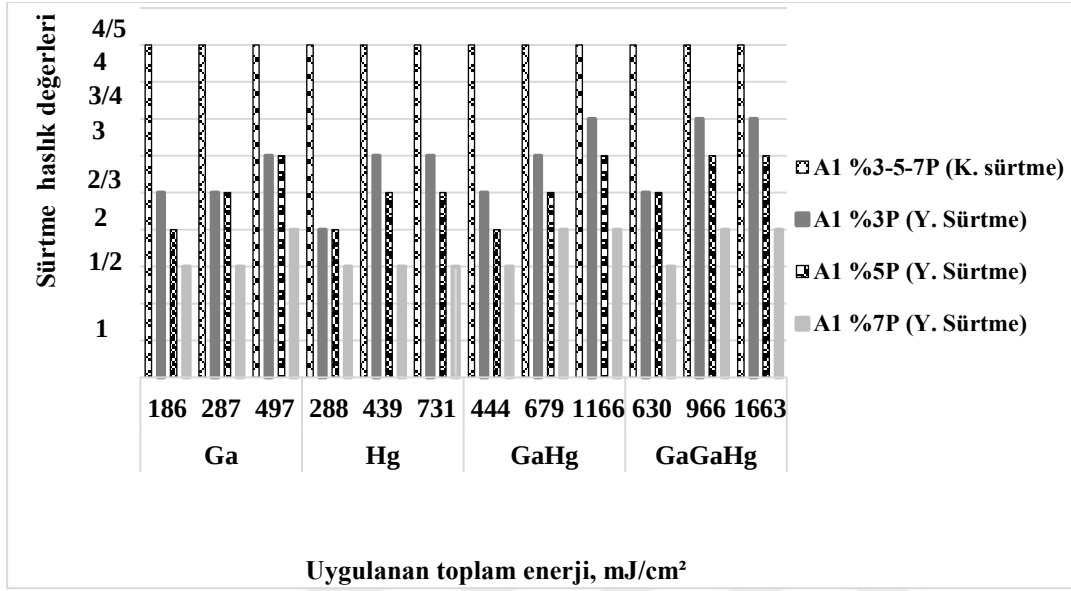
Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de sırasıyla %34, 46 ve 57 katı içerik miktarına sahip olan ve farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) hazırlanan A1, A2 ve A3 formülasyonu ile baskısı yapıp UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin yaş ve kuru sürme haslık sonuçları dağılımları verilmiştir.



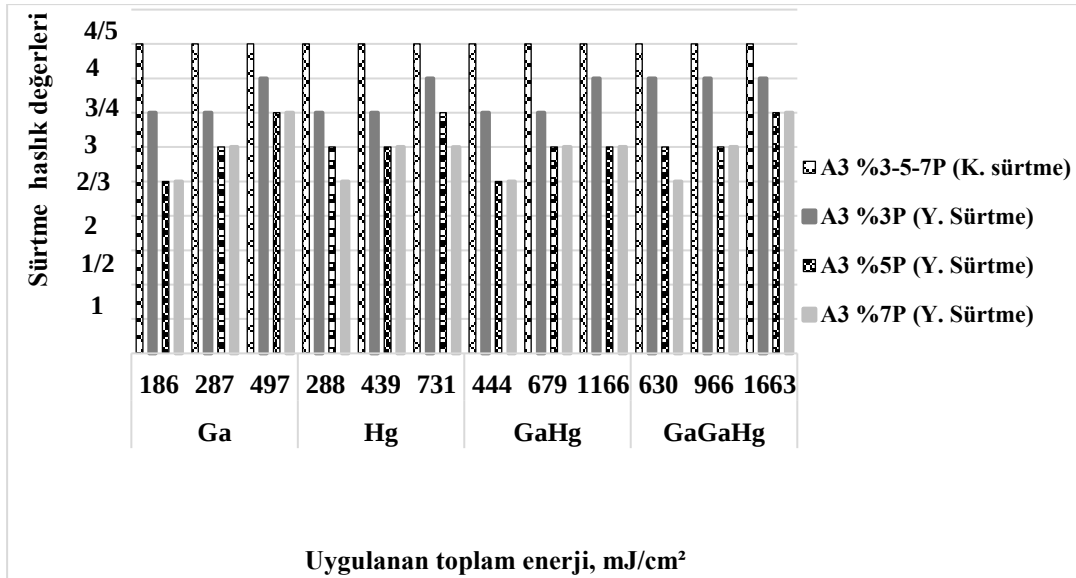
Şekil 4.49: A1 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).

A1, A2 ve A3 formülasyonları 1:1 foto başlatıcı oranında (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) hazırlanmıştır. Pigment konsantrasyonu ve kürlenmede uygulanan enerji miktarındaki artış ile kuru sürme haslık değerlerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Her bir pigment konsantrasyonu ve lamba kombinasyonu için yüksek kuru sürme haslıkları (4/5) elde edilmiştir. En yüksek yaş sürme haslık değeri (4), %3 pigment konsantrasyonunda A3 formülasyonu ile basılıp GaGaHg lamba

kombinasyonu ile 120 W/cm enerji seviyesinde kürlenene numunede elde edilmiştir. Her bir lamba kombinasyonu için enerji seviyesi arttıkça haslık değerlerinde iyileşme gözlenmiştir. Yaş sürme haslık değerleri incelendiğinde pigment konsantrasyonu arttıkça sürme haslık değerlerinde düşme gözlemlenmiştir.



Şekil 4.50: A2 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).



Şekil 4.51: A3 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).

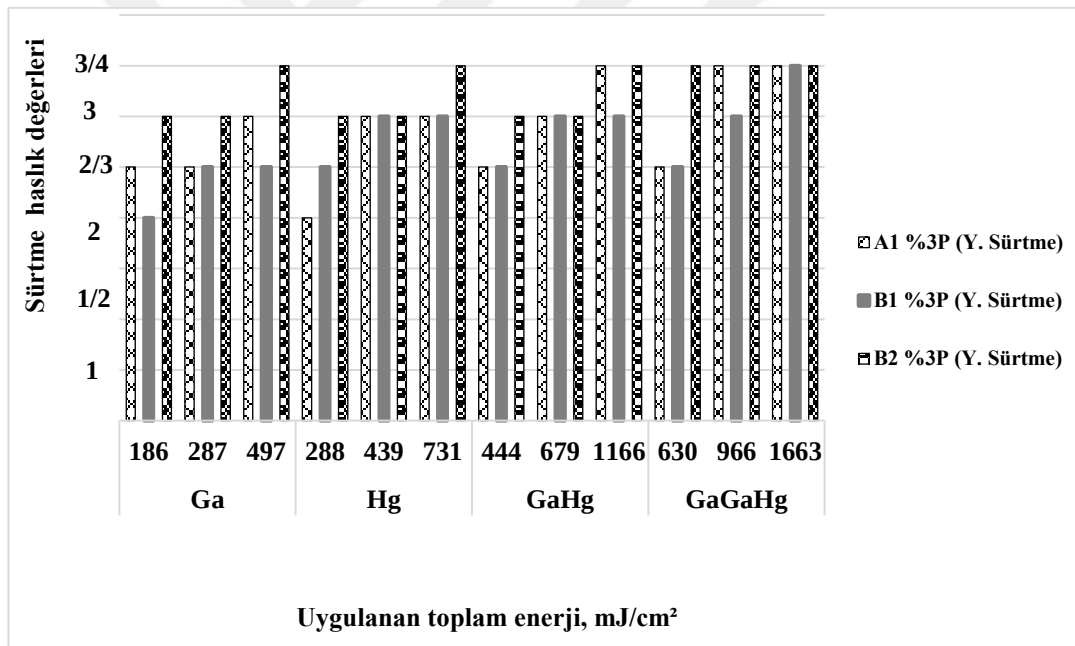
Pigment konsantrasyonundaki artış ile haslık değerinin düşmesi, pigmentin kütleme esnasında UV ışığı absorbe ederek foto başlatıcıların polimerizasyon için gerekli serbest radikal üretimini engellemeleri ve kütleme düzeyini düşürmesinden

kaynaklanmaktadır. Pigmentli sistemlerde polimerizasyon, pigmentsiz formülasyonlara kıyasla daha uzun bir sürede maksimum değere ulaşmaktadır.

Bu durum, polimer ağındaki zincir hareketliliğini düşüren ve yüzeye gelen fotonların bir kısmını absorbe ederek sistemde daha düşük miktarda reaktif radikalın oluşumuna yol açan pigment parçacıklarının, sisteme dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. Pigmentin negatif etkisi, pigment partiküllerinin fiziksel koruma etkisi ile ilişkilendirilmektedir [114], [142].

c) Foto başlatıcı oranının etkisi

Şekil 4.52, Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'te 1:1, 1:2 ve 2:1 foto başlatıcı (Omnirad 819 DW ve Omnirad 500) oranında %34, 46 ve 57 katı içerikli ve %3 pigment konsantrasyonunda formülasyonlarla baskı yapıp UV ile kürlenene suni deri numunelerinin yaş ve kuru sürtme haslık değerleri dağılımı verilmiştir.

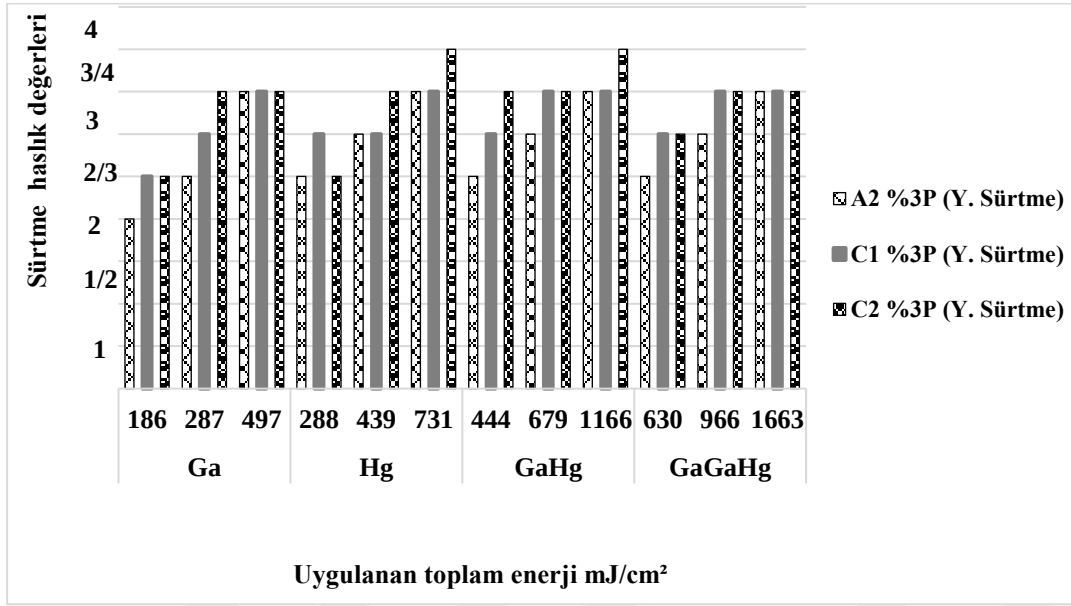


Şekil 4.52: A1, B1 ve B2 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).

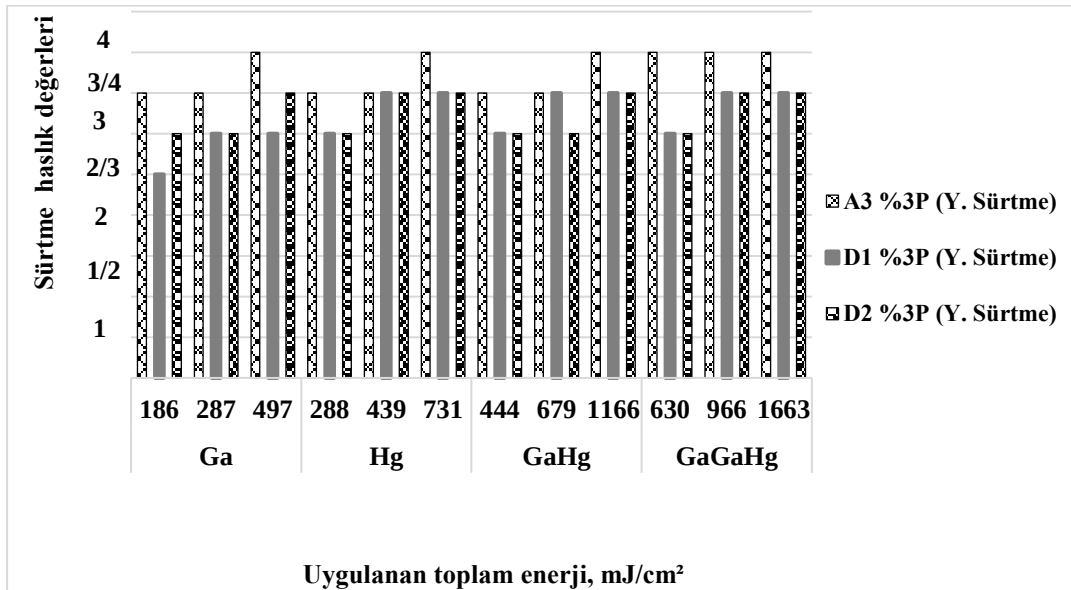
Katı içerik oranı %57 olan ve foto başlatıcı oranları sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 olan A3, D1 ve D2 formülasyonları ile basılan numunelerde en iyi yaş sürtme haslık değerleri (3/4, 4) %3 pigment konsantrasyonu ile hazırlanan A3 formülasyonu (1:1 foto başlatıcı oranı) ile elde edilmiştir (Şekil 4.54).

%34 ve %46 katı içerikli, foto başlatıcı oranı 2:1 (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) olan formülasyonlarla (Şekil 4.51 (B2), Şekil 4.52 (C2)) basılan suni deri

numunelerinde 1:1 ve 1:2 foto başlatıcı içeren formülasyonlarla basılan suni deri numunelerine göre daha yüksek haslık değerleri elde edilmiştir. Sürtme haslık sonuçları değerlendirildiğinde, bağlayıcı miktarının yüksek olması (%57) durumunda 1:1 foto başlatıcı oranı ile de yüksek haslık değerlerinin elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır [2], [127].



Şekil 4.53: A2, C1 ve C2 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).



Şekil 4.54: A3, D1 ve D2 formülasyonu ile %3, pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinin yaş sürtme değerlerinin dağılımı, (P: Pigment).

d) Farklı renkli pigmentlerin etkisi

C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentleri ile hazırlanan formülasyonlarla basılıp UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin yaş ve kuru sürtme haslığı test sonuçları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22: C, M, Y ve CMY (Karışım) pigmentli formülasyonlarla basılmış ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin sürtme haslığı test sonuçları.

Işıma kaynağı Bant hızı (m/dk) Toplam enerji (mJ/cm ²)	GaHg								
	8 m/dk			10 m/dk			12 m/dk		
	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
C - Yaş	2/3	3	3	2/3	3	3	2/3	2/3	3
C - Kuru	3	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	4	4
M - Yaş	4	4	3/4	3/4	3/4	4	2/3	3	3
M - Kuru	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Y - Yaş	3	3	4	3	3	3/4	2/3	3	3/4
Y - Kuru	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
CMY-Yaş	2/3	2/3	3	2	2/3	2/3	2	2	2/3
CMY- Kuru	3	3	3/4	2/3	3/4	3/4	2/3	3	3/4

Sürtme haslığı sonuçları değerlendirildiğinde, en yüksek kuru sürtme haslık değeri (4/5) sırasıyla magenta ve sarı pigmentleri içeren M ve Y formülasyonları ile elde edilmiştir. Çizelge 4.22’de M ve Y formülasyonlarının kuru sürtme haslık değerlerinde kürlemede uygulanan enerji miktarı artışının herhangi bir etkisi olmamıştır. C ve CMY (Karışım) formülasyonları için, her bir bant hızı ve güç seviyesi için uygulanan toplam enerji miktarı arttıkça, kuru sürtme haslık değerleri iyileşmiştir. En yüksek yaş sürtme haslık değerleri (3/4) M formülasyonu ile basılan suni deri numuneleri ile elde edilmiştir. En düşük yaş sürtme haslık değerleri (2 ve 2/3), C ve CMY (Karışım) formülasyonları ile basılan suni deri numuneleri ile elde edilmiştir. Farklı bant hızlarına ve uygulanan enerji miktarlarına göre, formülasyonların kuru sürtme haslık değerleri M=Y>C>CMY şeklindedir. Yaş sürtme haslık değerleri ise, M>Y>C>CMY şeklindedir. Pigment, fotokimyasal veya fiziksel bir mekanizma ile kürleme işlemini etkileyebilmektedir. Polimerizasyon işlemini başlatmak için formülasyonda kullanılan foto başlatıcı, pigmentin yüksek bir UV ışık geçirgenliğine sahip olduğu dalga boyunun ışığını absorplayabilmelidir.

UV ışığı foto başlatıcı tarafından ne kadar yüksek miktarda absorplanırsa daha fazla radikal üretimi gerçekleşmektedir ve kürleme işlemi hızlanmaktadır. Bir formülasyon pigment içerdiği takdirde, pigment tarafından UV ışığı absorpsiyonu nedeniyle, foto

başlatıcının radikal türlerin üretimi için ihtiyaç duyduğu UV ışığı miktarı azalmaktadır [143].

Pigmentlerin bir mürekkebin kürlenme hızına etkisi, genellikle kimyasal madde türüne bağlı olarak pembe (magenta) > sarı (yellow) > turkuaz (cyan) > siyah (K) şeklindedir. pembe (magenta) pigment içeren formülasyonlar UV lambaların emisyon aralıklarında düşük UV absorpsiyon özelliğinden dolayı, foto başlatıcılar tarafından yeterli miktarda UV radyasyon absorplanarak polimerizasyon işlemi başlatılmaktadır ve pembe (magenta) pigment içeren formülasyon daha hızlı kürlenmektedir. Sarı pigmentler pembe (magenta) daha yüksek ve mavi pigmentlerden daha düşük absorpsiyona sahiptir. Siyah pigmentler UV aralığında en düşük iletim özelliklerine sahiptir ve genellikle çok aktif foto başlatıcı kombinasyonları ile formüle edilmektedirler, çünkü siyah pigmentin güçlü UV absorpsiyonu nedeniyle çok az ışık yapıya nüfuz edebilmektedir. C ve CMK (karışım) formülasyonları ile basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinden elde edilen düşük sürtme haslık değerleri, UV kürleme işlemi sırasında turkuaz (C) pigmenti ve siyah pigmente benzer özellik gösteren CMY (Karışım) pigmentinin yüksek UV absorpsiyon ve düşük iletim özellikleri ile ilişkilendirilebilir [143].

Sentezlenen PUA bağlayıcılar ile baskı yapılan ve UV ile kürlenen suni deri numunelerinin kuru ve yaş sürtme haslığı test sonuçları sırasıyla Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24'te verilmiştir. PEG (2000 g mol⁻¹) poliölü ile sentezlenen bağlayıcıların kullanıldığı PEG A-C formülasyonları ile en iyi sürtme haslık değerleri elde edilmiştir. En yüksek yaş sürtme haslık değeri (3/4), PEG-C formülasyonu ile GaGaHg lamba kombinasyonunda 1663 mJ/cm² enerji miktarında kürlenen suni deri numunesinde elde edilmiştir. PPG-1, PPG-2, PPG-A ve PEG-1 numunelerinde bağlayıcıların yapısında yer alan yüksek miktarda DMPA (sırasıyla %13,55, 10,07, 9,00 ve 13,55) sebebiyle, yüksek sertlik değerine sahip baskı filmleri yüzeye tam anlamıyla bağlanmadığı için yüzeyde baskı filminde çatlama oluşmuştur, dolayısıyla sürtme haslık testleri yapılamamıştır. Bu sonuç, filmin yüzeye etkin bir şekilde bağlanmasını önleyen baskılı filmin yüksek sertlik özelliklerine bağlanabilir [37]. Elde edilen sonuçlar, bağlayıcı yapısının esnekliği ve yumuşaklığının sentezde kullanılan yumuşak segmentleri oluşturan poliollerin moleküler ağırlığına bağlı olduğunu, böylece bağlayıcı maddenin yüzeye verimli bir şekilde bağlandığını ve çatlamaya karşı iyi direnç sergilediğini göstermiştir [37], [121], [126].

Çizelge 4.23: PPG 1-3; PPG A-C; PEG 1-3 ve PEG A-C formülasyonları ile UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin kuru haslık sonuçları.

Lamba Komb.												
	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
PPG-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG-3	2	2/3	2/3	2	2/3	3	2	2/3	3	2/3	3	3
PPG-A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG-B	1/2	2	2/3	1/2	2	2	2/3	2/3	2/3	2/3	3	3
PPG-C	2	2/3	3	2	2	3	2/3	2/3	3	3	3	3/4
PEG-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG-2	2	2	2/3	2	2	2	2	2/3	2/3	2/3	2/3	3
PEG-3	2	2	2/3	2	2/3	2/3	2	3	3	3	3	3
PEG-A	2	2	2/3	2	2	2	2/3	2/3	2/3	2/3	3	3
PEG-B	2	2/3	2/3	2	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3	3	3/4
PEG-C	2/3	2/3	3	2/3	2/3	3	2/3	3	3	3	3	3/4

Çizelge 4.24: PPG 1-3; PPG A-C; PEG 1-3 ve PEG A-C formülasyonları ile UV baskı uygulanmış suni deri numunelerinin yaş sürtme haslık sonuçları.

Lamba Komb.												
	Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
	186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
PPG-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG-3	2	2	2	1/2	2	2	1/2	2	3	2	2/3	3
PPG-A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PPG-B	1/2	1/2	2	1/2	1/2	2	2	2	2	2/3	2/3	3
PPG-C	2	2	3	2	2	3	2	2	3	2/3	2/3	3
PEG-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG-2	2	2	2	1/2	2	2	2	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3
PEG-3	2	2	2	2	2/3	2/3	2	2/3	3	2/3	3	3
PEG-A	1/2	2	2/3	1/2	2	2	2	2/3	2/3	2	2/3	3
PEG-B	1/2	2/3	2/3	2	2	2/3	2	2/3	2/3	2	2/3	3
PEG-C	2	2/3	2/3	2/3	2/3	3	2/3	2/3	3	2/3	3	3/4

Işık haslığı testi için solvent bazlı ve su bazlı formülasyonlar ile basılan suni deri numuneleri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Solvent bazlı formülasyonlarla basılan suni deri numunelerinin ışık haslığı testlerinde, farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, 5 ve 7) solvent bazlı formülasyonlarla basılan ve 150 °C’de 2 dk süre ile kürlenmiş numuneler kullanılmıştır. Su bazlı formülasyonlarla basılan suni deri numunelerinin ışık haslığı testlerinde, ışık haslığı testi için farklı pigment konsantrasyonları (%3, 5 ve 7) ile basılan ve GaHg lamba kombinasyonu altında farklı enerji seviyelerinde (60, 90 ve 120 W/cm) kürlenmiş suni deri numuneleri kullanılmıştır.

Işık haslığı, güneş ışığı/yapay ışık kaynağının etkisi altındaki renklerin solmaya karşı direnci olarak ifade edilir. Doğal güneş ışığından veya yapay kaynaklardan gelen UV ışınları, yapıdaki belirli bağları parçalayarak pigmentli bir formülasyon sisteminin moleküler yapısını değiştirmek için yeterli enerjiye sahiptir. Pigment yapısındaki moleküler bağlar bozulmakta ve daha sonra oksijen yeni bağlar oluşturabilen serbest radikaller oluşturmaktadır. Bu reaksiyon pigmentin spektrumun görünür bölgesinde ışık absorbe etme yeteneğini değiştirmektedir, bu da renk veriminde kayba veya renk tonunun değişmesine neden olmaktadır [133].

Su ve solvent bazlı formülasyonlar ile hazırlanan suni deri numuneleri 1,0x4,5 cm boyutlarında kesilerek, standart numune kartlarına yerleştirilmiş ve ksenon ark lambası etrafında dönen numune tutuculara takılmıştır. Sonrasında renk değişimini görebilmek için, suni deri numunelerinin yarısı bir maske ile kapatılmıştır. Hazırlanan numune kartları mavi yün referansın bir takımı ile yapay ışığa maruz bırakılmıştır. Daha sonra deney parçasının rengindeki değişme kullanılan referans ile karşılaştırılarak deney parçasının renk haslığı belirlenmiştir. Deney sonucuna göre solvent ve su bazlı formülasyonlar ile yapılan numunelerin ışık haslıkları iyi, mükemmel aralığında “4/5” olarak sonuç vermiştir.

C ve CMY (Karışım) pigmentleri içeren formülasyonlar ile basılıp ve kürlenmiş suni deri numunelerinin ışık haslık değeri 5, M ve Y formülasyonları ile basılıp kürlenmiş numunelerde 4/5 olarak elde edilmiştir. Her renk pigment spektrumundaki belirli dalga boylarında ışığı absorbe etme ve yayma yeteneğini etkileyen farklı kimyasal bileşenlerden oluştuğu için pigmentler farklı ışık haslığı değerlerine sahiptir. Özellikle, siyah, yapay ışık altında güçlü bir şekilde sabittir ve yüzeyi radyasyona maruz kalmaya karşı uzun süre korur. Ayrıca mavi renkte yapısındaki organometalik bileşiklerden dolayı neredeyse siyah kadar ışık haslığına karşı stabil davranış göstermektedir. Genel olarak, siyah ve mavi rengin pembe (magenta) ve sarıdan daha yüksek ışık haslığı sergilediği yaygın olarak kabul edilmektedir. Pembe (magenta), spektrumdaki görünür bölgede diğer renklerden daha geniş bir alanı kaplayan yeşil ışığı (495 nm-570 nm) absorplamaktadır. Işığa maruz kaldıktan sonra renkteki değişim, siyah ve maviden daha belirgindir. Sarı görünür bölgedeki yüksek enerjili mavi ışığı (450 nm-495 nm) absorplamaktadır ve diğer renklere göre daha belirgin bir renk değişimi göstermektedir [78].

Sentezlenen su bazlı PUA bağlayıcılarla baskı yapıp kürlenmiş suni deri numunelerinin ışık haslığı test sonuçlarına göre, en iyi sürtme haslık değerine sahip PEG-C suni numunelerinin ışık haslığı değerleri 4/5 olarak elde edilmiştir.

Haslık test sonuçlarına göre;

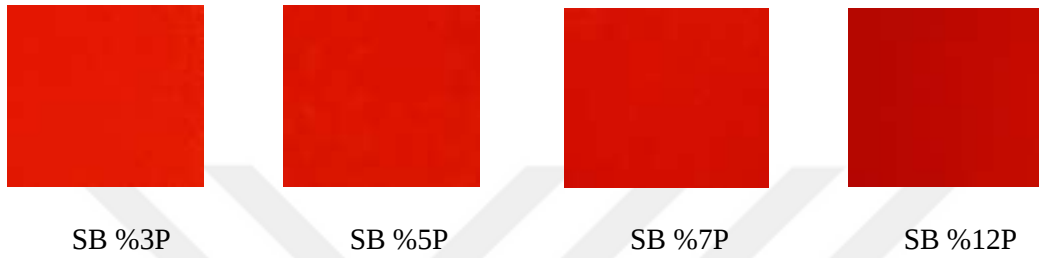
- Solvent bazlı termal kürlenene ve su bazlı UV ile kürlenene suni deri numunelerinde baskı patları uygulanmış numunelerde, pigment konsantrasyonundaki artış ile kuru ve yaş sürtme haslık değerleri düşmüştür.
- Su bazlı UV ile kürlenebilen baskı patlarıyla baskı yapılmış numunelerde, kuru sürtme haslığında her bir pigment konsantrasyonunda çok iyi (4/5) değerler elde edilmiş, kürlenmede kullanılan lamba kombinasyonu ve uygulanan toplam enerjideki değişim sonuçları değiştirmemiştir.
- Yaş sürtme haslık sonuçları incelendiğinde, pigment konsantrasyonundaki artış ile haslık değerleri düşmüş, ancak her bir lamba kombinasyonunda yüzeye uygulanan enerji miktarı arttıkça haslık değerlerinde iyileşme gözlenmiştir.
- Bağlayıcı konsantrasyonunda yani katı içerik miktarındaki artış, pigmentin kürlenme üzerindeki negatif etkisini azaltmış ve yaş sürtme haslık değerlerini iyileştirmiştir. Katı içerik miktarı en yüksek olan A3 formülasyonu (%57katı içerik) ile en yüksek haslık değerleri elde edilmiştir.
- Sentezlenen bağlayıcılarda en yüksek yaş sürtme haslık değeri (3/4), PEG-C bağlayıcısını içeren formülasyon ile baskı yapılan ve GaGaHg lamba kombinasyonunda 1663 mJ/cm² enerji miktarında kürlenene suni deri numunesinde elde edilmiştir.
- En yüksek yaş sürtme haslık değerleri (3/4) magenta pigment içeren M formülasyonu ile basılan suni deri numuneleri ile elde edilmiştir. En düşük yaş sürtme haslık değerleri (2 ve 2//3), C ve CMY (Karışım) formülasyonları ile basılan suni deri numuneleri ile elde edilmiştir.

4.6.2 Aşınma dayanımı sonuçları

Şekil 4.55'te %3, %5, %7 ve %12 pigment konsantrasyonlarındaki solvent bazlı baskı patı ile hazırlanan numunelerin görüntüleri verilmiştir. İlk aşamada 150 °C'de 90 s süre kürlenene numunelere aşınma testi yapılmıştır.

Numuneler her 5,000 devir sonucunda hem görsel (Şekil 4.56) olarak em de ağırlık kaybı açısından kontrol edilmiştir (Çizelge 4.25). Kürleme işlemi yapılan numunelerin aşınma testleri yapıldığında 20,000 devir sonunda film yüzeylerinde soyulmalar (Şekil 4.56) meydana gelmiştir.

Filmlerde meydana gelen deformasyonun sebebinin kürleme süresinin yetersiz olması, dolayısıyla bağlayıcının suni deriye tam anlamıyla bağlanamamasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.55: 150 °C’de 90 s süre ile kürlenen suni deri numuneleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Çizelge 4.25: 90 s süre kürlenen numunelerin aşınma testi sonrası ağırlık kayıpları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	İlk Ağırlık (g)	5,000 devir	10,000 devir	15,000 devir	20,000 devir	% Ağırlık Kaybı
SB%3P	0,6563	0,6554	0,6549	0,6521	0,6501	0,94
SB%5P	0,6400	0,6391	0,6379	0,6372	0,6351	0,76
SB%7P	0,6778	0,6742	0,6731	0,6724	0,6719	0,87
SB %12P	0,6775	0,6759	0,6732	0,6729	0,6721	0,81

Bu problemin giderilmesi, için ilk aşamada 90 s olarak belirlenen kürleme süresi artırılmıştır. %3 pigment konsantrasyonlu solvent bazlı patlarla baskı yapılan suni deri numuneleri 150 °C’de 105 s, 120 s, 135 s ve 150 s süre ile kürlenmiştir. Daha sonra kürlenen numuneler aşınma testine maruz bırakılarak film dayanıklılıkları tespit edilmiştir.

Bu şartlarda kürlenen numunelerde 20,000 devir sonrasında film yüzeylerinde herhangi bir soyulma gözlenmediğinden, devir sayısı 50,000’e kadar çıkarılmıştır. Numuneler 50,000 devir sonucunda hem görsel olarak (Şekil 4.57) hem de ağırlık kaybı açısından kontrol edilmiştir (Çizelge 4.26).



Şekil 4.56: 150 °C’de 90 s süre ile kürlenene suni deri numunelerinin 20,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Çizelge 4.26: 150 °C’de 105, 120, 135 ve 150 sn süre ile kürlenene numunelerin aşınma test sonucu elde edilen ağırlık kayıpları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	İlk Ağırlık (g)	50.000 devir	% Ağırlık Kaybı
SB%3P (105 s)	0,6427	0,6300	1,98
SB%3P (120 s)	0,6602	0,6571	0,47
SB%3P (135 s)	0,6631	0,6604	0,41
SB%3P (150 s)	0,6510	0,6500	0,15

Test sonuçlarına göre 150 °C’de 105 s süre ile kürlenene numunede 50,000 devir sonunda yüzeyde soyulmalar meydana gelirken (Şekil 4.57) 120, 135 ve 150 s süre ile kürlenene numunelerde yüzeyde açılma, soyulma vb. deformasyonlar oluşmamıştır. 135 ve 150 s süre ile kürlenene numunelerde en düşük ağırlık kayıpları gözlemlenmesine rağmen, bu şartlardaki kürlenme sonucunda suni derinin formunda bozulmalar meydana geldiği için, optimum kürlenme şartları 150 °C’de 120 s olarak belirlenmiştir. Buna göre farklı pigment konsantrasyonlarındaki patlar kullanılarak baskı yapılan ve 150 °C’de 120 s kürlenene deri numunelerinin görüntüleri Şekil 4.58’deki gibidir.

Farklı pigment konsantrasyonlarında hazırlanıp kürlenene (150 °C’de 120 s) numunelere aşınma testi yapılmıştır. Numunelerde 50,000 devir sonunda yüzeyde herhangi bir deformasyon (soyulma, açılma vb.) meydana gelmemiştir (Şekil 4.59). Numunelerin maksimum aşınma direncini belirleyebilmek için teste devam edilmiş ve 70,000 devirde numunelerin yüzeyinde soyulmalar meydana gelmiştir. Numuneler 70,000 devir sonucunda hem görsel olarak (Şekil 4.60) hem de ağırlık kaybı açısından kontrol edilmiştir (Çizelge 4.27). Farklı kürlenme şartları altında kürlenene numuneler karşılaştırıldığında, 150 °C’de 90 s süre ile kürlenene %3 pigment konsantrasyonundaki numunede ağırlık kaybı %0,94 iken, 150 °C’de 120 s süre ile kürlenene aynı pigment konsantrasyonundaki numunede ağırlık kaybı %0,23 olarak ölçülmüştür. Solvent bazlı formülasyonlarda pigment konsantrasyonundaki artışın, 150 °C’de 120 s süre ile

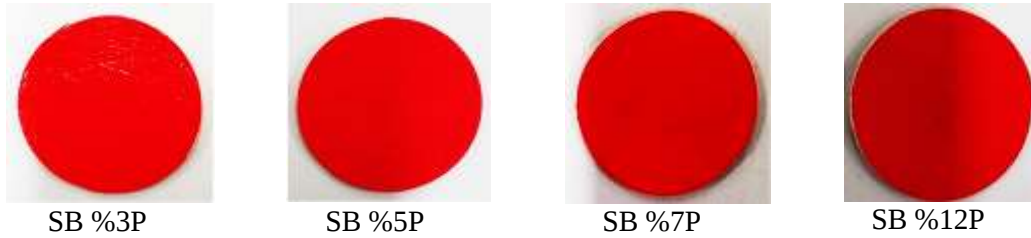
kürlenene numunelerde aşınma sonrasında ağırlık kaybına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.57: 150 °C’de 105, 120, 135 ve 150 s süre ile kürlenene suni deri numunelerinin 50,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).



Şekil 4.58: 150 °C’de 120 s süre ile kürlenene suni deri numuneleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).



Şekil 4.59: 150 °C’de 120 s süre ile kürlenene suni deri numunelerinin 50,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Çizelge 4.27: 150 °C’de 120 s süre kürlenene numunelerin aşınma testi sonunda elde edilen ağırlık kayıpları (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Numune	İlk Ağırlık (g)	10,000 devir	20,000 devir	30,000 devir	40,000 devir	50,000 devir	60,000 devir	70,000 devir	% Ağırlık kaybı
SB %3P	0,6749	0,6741	0,6733	0,6727	0,6724	0,6704	0,6681	0,6675	1,1
SB %5P	0,6408	0,6399	0,6396	0,6384	0,6375	0,6370	0,6333	0,6324	1,3
SB %7P	0,6575	0,6571	0,6563	0,6552	0,6548	0,6521	0,6512	0,6499	1,2
SB%12P	0,6844	0,6839	0,6831	0,6825	0,6818	0,6796	0,6783	0,6765	1,2



Şekil 4.60: 150 °C’de 120 s süre ile kürlenene suni deri numunelerinin 70,000 devir aşınma sonrası görüntüleri (SB: Solvent bazlı pat, P: Pigment).

Su bazlı ticari PUA bağlayıcı kullanılarak hazırlanan formülasyonlarla baskı yapıp, UV ile kürlenene suni deri numunelerinde aşınma dayanımı değeri katı içerik oranı, foto başlatıcı oranı, pigment konsantrasyonu ve farklı renkli pigmentlerin etkisi olmak üzere dört ayrı başlıkta incelenmiştir.

a) Katı içerik miktarının etkisi

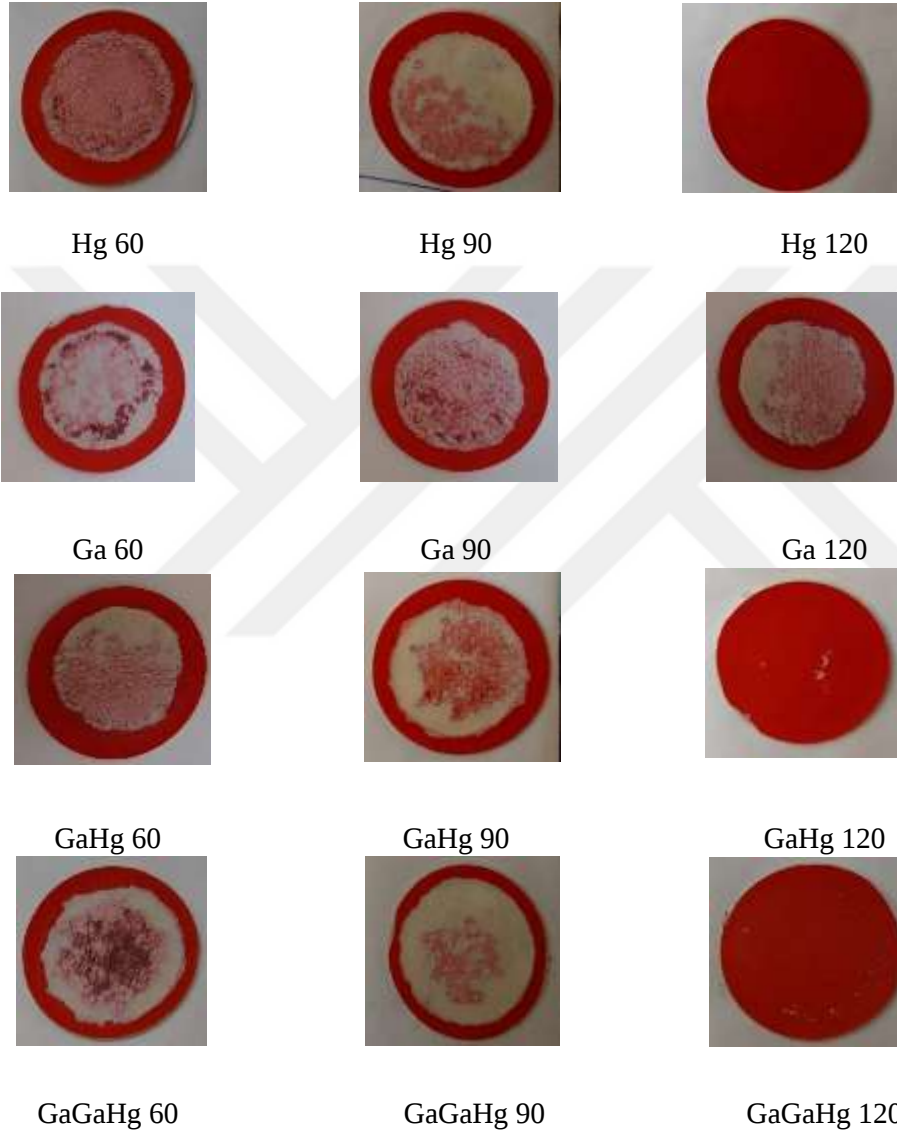
Su bazlı ticari PUA ile hazırlanan formülasyonlarla baskı yapıp UV ile kürlenene suni deri numunelerinde de aşınma testinde, öncelikli olarak baskı yüzeylerinde soyulma olup olmadığı göz önünde bulundurulmuş, soyulmanın başladığı devirde test durdurulmuştur. Buna göre sırasıyla %34, %46 ve %57 katı içerikli 1:1 foto başlatıcı oranı ve %3 pigment konsantrasyonunda A1, A2 ve A3 formülasyonları ile basılıp kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28: A1, A2 ve A3 Formülasyonları ile baskı yapıp kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) sonuçları, (P: pigment).

Formülasyonlar	Lamba Kombinasyonu			
	Hg	Ga	GaHg	GaGaHg
A1-%3P	20,000	20,000	30,000	40,000
A2-%3P	40,000	30,000	80,000	80,000
A3-%3P	50,000	30,000	80,000	80,000

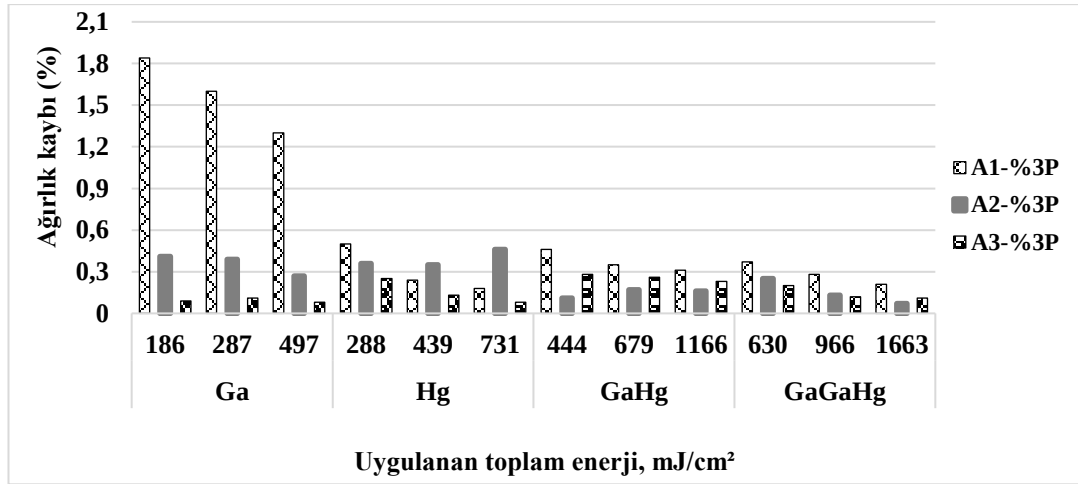
%46 katı içerikle 1:1 foto başlatıcı konsantrasyonu ile hazırlanan A2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinde GaHg ve GaGaHg lamba kombinasyonu ile kürlenene numunelerde soyulmalar 80,000 devirde gözlemlenmiştir. Katı içerik miktarının aşınma dayanımı üzerindeki etkisini belirlemek için A1, A2 ve A3 formülasyonları ile %3 pigment konsantrasyonunda basılan numunelerin aşınma testi sonrası ağırlık kayıpları karşılaştırılabilirlik açısından 20,000 devirde incelenmiştir. 20,000 devirdeki ağırlık kaybı değeri dağılımı Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Katı içerik miktarının yüksek olması ve GaHg

ve GaGaHg lamba kombinasyonları ile yüzeye uygulanan toplam enerjinin fazla olması kürlenme seviyesini arttırmaktadır, dolayısıyla baskı filmi yüzeye daha iyi tutunmaktadır ve aşınma dayanımı iyileşmektedir [94]. Hg lamba hem derin hem de yüzey kürlenme yaptığı için baskı filmlerinin aşınma dayanımları, sadece derin kürlenme yapan Ga lamba ile kürlenmiş numunelere göre genel olarak daha yüksek elde edilmiştir [99].

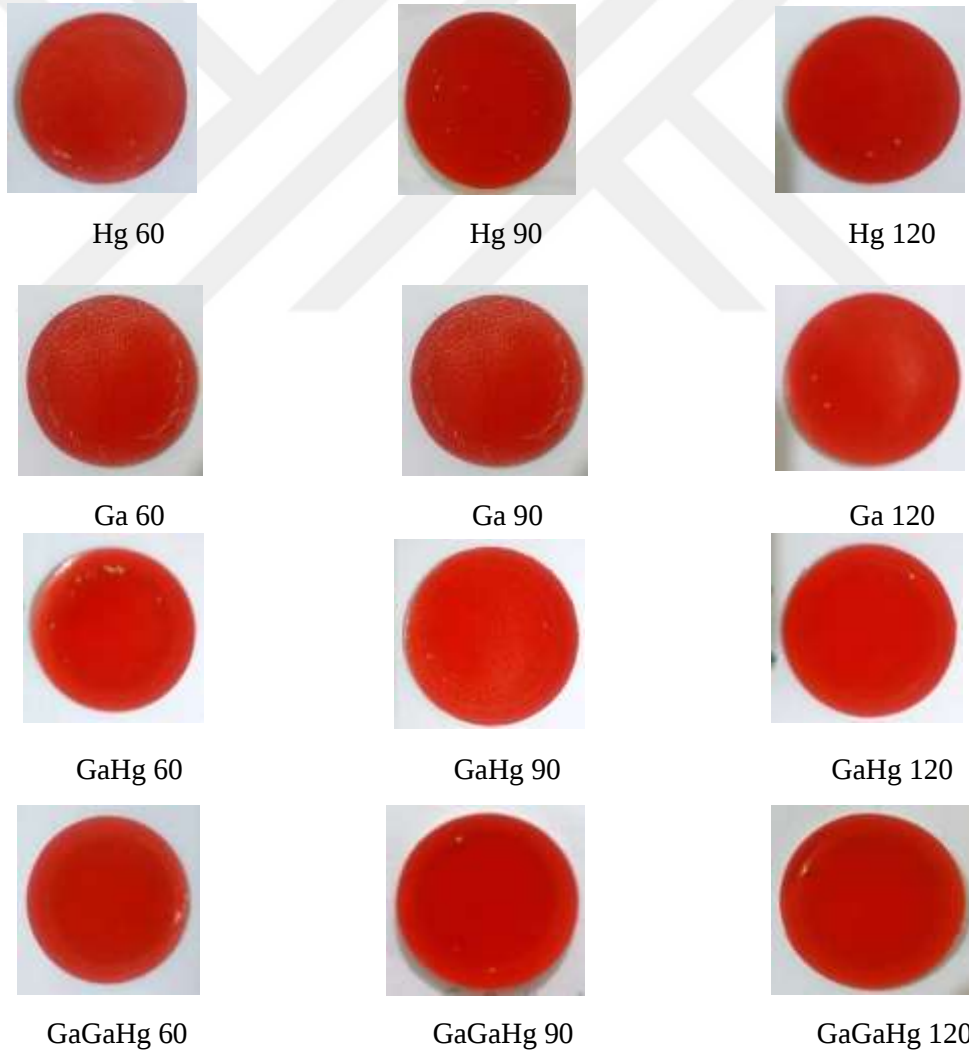


Şekil 4.61: A1 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.

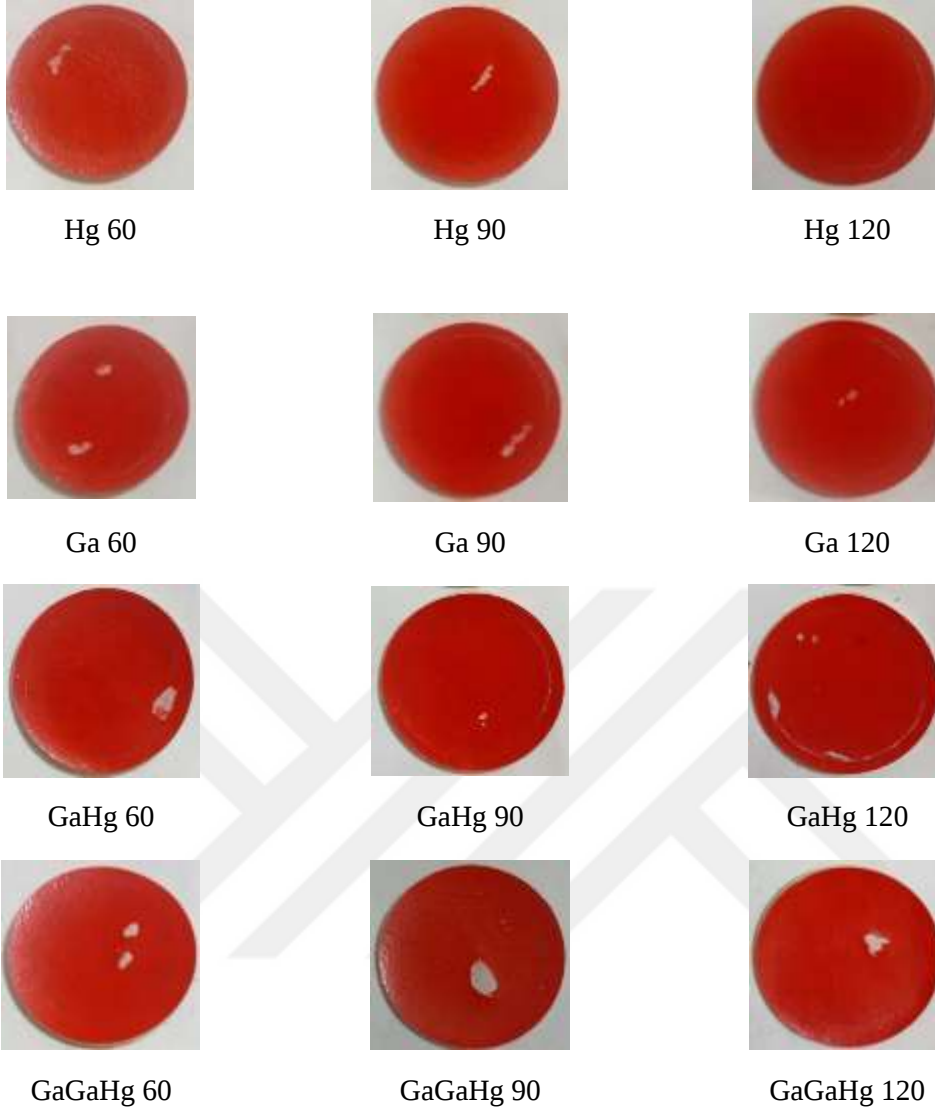
Katı içerik miktarının %46 ve %57 olarak belirlendiği formülasyonlarla (A2 ve A3) baskı yapılan ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinde ise daha iyi aşınma dayanımları elde edilmiştir. En düşük ağırlık kaybı GaHg ve GaGaHg lamba ile kürlenmiş numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 4.62: A1, A2 ve A3 formülasyonları ile baskı yapıp kürlenmiş numunelerin 20.000 devirdeki ağırlık kayıpları dağılımı.



Şekil 4.63: A2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.



Şekil 4.64: A3 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.

En yüksek ağırlık kaybı ise sadece derin kürlemeden sorumlu olan Ga lambası ile kürlenen numunelerde elde edilmiştir. A1 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda basılan suni deri numunelerinin Hg lamba ve Ga lamba ile 20,000 devir, GaHg lamba ile 30,000 devir ve GaGaHg lamba ile 40,000 devir aşınma sonrası alınan görüntüleri Şekil 4.61'deki gibidir. A2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda basılan suni deri numunelerinin Hg lamba ile 40,000 ve Ga lamba ile 30,000 devir, GaHg lamba ve GaGaHg lamba ile 80,000 devir aşınma sonrası alınan görüntüleri Şekil 4.63'teki gibidir. A3 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda basılan suni deri numunelerinin Hg lamba ile 50,000 ve Ga lamba ile 30,000 devir, GaHg lamba ve GaGaHg lamba ile 80,000 devir aşınma sonrası alınan görüntüleri Şekil 4.64'teki gibidir.

b) Pigment konsantrasyonunun etkisi

Pigment konsantrasyonunun aşınma dayanımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla A1, A2 ve A3 formülasyonları ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) baskı yapıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı sonuçları değerlendirilmiştir (Çizelge 4.29). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en düşük aşınma dayanımı değerleri %34 katı içerikli A1 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonlarında basılan suni deri numunelerinde elde edilmiştir. %5 ve %7 pigment konsantrasyonunda basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı değerleri, %3 pigment konsantrasyonu ile hazırlanan formülasyonla basılıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı değerlerinden düşük çıkmıştır. Pigment konsantrasyonundaki artış ile formülasyondaki pigment parçacıkları UV ışığı absorbe ederek foto başlatıcının absorplayacağı UV ışık miktarını azalttığı için kürlenme derecesi düşmektedir [2]. Pendulum sertlik ve sürtme haslığı test sonuçları da bu sonuçları doğrular niteliktedir. Yüksek pigment konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonların kürlenme dereceleri dolayısıyla sertlik değerleri düşük elde edilmiş ve bu durum düşük renk haslıkları ve baskı dayanımı ile sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.29: A1, A2 ve A3 Formülasyonları ile farklı pigment konsantrasyonlarında (%3, %5 ve %7) baskı yapıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) sonuçları, (P: pigment).

Formülasyonlar		Lamba Kombinasyonu			
		Hg	Ga	GaHg	GaGaHg
A1	%3P	30,000	20,000	30,000	40,000
	%5P	20,000	20,000	30,000	40,000
	%7P	20,000	20,000	30,000	30,000
A2	%3P	40,000	30,000	80,000	80,000
	%5P	30,000	30,000	60,000	70,000
	%7P	30,000	20,000	40,000	50,000
A3	%3P	50,000	30,000	80,000	80,000
	%5P	40,000	30,000	60,000	70,000
	%7P	30,000	30,000	60,000	60,000

c) Foto başlatıcı oranının etkisi

Foto başlatıcı oranının aşınma dayanımı üzerindeki etkisini incelemek için sırasıyla 1:1, 1:2 ve 2:1 (Omnirad 819 DW ve Omnirad 500) oranında foto başlatıcı içeren %34, 46 ve 57 katı içerikle %3 pigment konsantrasyonunda hazırlanan baskı patlılarıyla baskı yapılan ve UV ile kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı değerleri çizelge 4.30'da verilmiştir. %34 katı içerikle A1, B1 ve B2 formülasyonları için, foto başlatıcı oranının aşınma dayanımı üzerindeki etkisi incelendiğinde 1:2 foto başlatıcı

(Omnirad® 819 DW ve Omnirad 500) oranı ile yani yüzey kürlenmeden sorumlu Omnirad® 500 foto başlatıcının oranının yüksek olduğu B1 formülasyonu ile baskı yapılan suni deri numuneleri daha iyi aşınma dayanımı göstermiştir. Bu sonuç pendulum sertlik değerleri ile alınan sonuçları da destekler niteliktedir. B1 formülasyonu ile hazırlanıp cam plakaya çekilip kürlenene filmlerin sertlik değerleri A1 ve B2 formülasyonları ile çekilip kürlenene filmlerin sertlik değerlerinden daha yüksek elde edilmiştir, dolayısıyla B1 formülasyonu ile basılıp kürlenene numunelerde daha iyi aşınma dayanımı göstermiştir.

Çizelge 4.30: Farklı foto başlatıcı oranı (1:1, 1:2 ve 2:1) içeren %34, %46 ve %57 katı içerikli A1, A2 ve A3 baskı patlarıyla basılan ve kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) değerleri.

Katı içerik (%)	Formülasyonlar		Lamba Kombinasyonu			
			Hg	Ga	GaHg	GaGaHg
%34	A1	%3P	20,000	20,000	30,000	40,000
	B1	%3P	30,000	20,000	40,000	40,000
	B2	%3P	20,000	20,000	40,000	40,000
%46	A2	%3P	40,000	30,000	80,000	80,000
	C1	%3P	40,000	30,000	70,000	80,000
	C2	%3P	50,000	30,000	70,000	70,000
%57	A3	%3P	50,000	30,000	80,000	80,000
	D1	%3P	40,000	30,000	70,000	100,000
	D2	%3P	40,000	30,000	70,000	100,000

%46 katı içerikli A2, C1 ve C2 formülasyonları için foto başlatıcı oranının aşınma dayanımı üzerindeki etkisi incelendiğinde, 2:1 foto başlatıcı (Omnirad® 819 DW ve Omnirad® 500) oranı ile yani derin kürlenmeden sorumlu Omnirad 819 DW foto başlatıcının oranının yüksek olduğu C2 formülasyonu ile basılan suni deri numuneleri daha iyi aşınma dayanımı göstermiştir. Katı içerik miktarının artması da C2 formülasyonunun sertlik değerlerini yükselterek aşınma dayanımına olumlu etki etmiştir. Bu sonuç pendulum sertlik değerleri ile alınan sonuçları da destekler niteliktedir. C2 formülasyonu ile hazırlanıp cam plakaya çekilip kürlenene filmlerin sertlik değerleri A2 ve C1 formülasyonları ile çekilip kürlenene filmlerin sertlik değerlerinden daha iyi değerlere sahiptir. Son olarak, %57 katı içerikle sırasıyla 1:2 ve 2:1 oranında foto başlatıcı (Omnirad 819 DW ve Omnirad 500) içeren D1 ve D2 formülasyonu %3 pigment konsantrasyonunda baskı yapılan ve kürlenene suni derilerin

aşınma testleri yapılmıştır. %57 katı içerikli A3, D1 ve D2 formülasyonları için, 2:1 foto başlatıcı (Omnirad 819® DW ve Omnirad® 500) oranı ile yani derin kürlemeden sorumlu Omnirad 819® DW foto başlatıcının oranının yüksek olduğu D2 formülasyonu ile farklı pigment konsantrasyonunda basılan suni deri numuneleri daha iyi aşınma dayanımı göstermiştir. D2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonunda basılan suni deri numunelerinin Hg lamba ile 40,000, Ga lamba ile 30,000 devir, GaHg ile 80,000 devir ve GaGaHg lamba ile 100,000 devir aşınma sonrası alınan görüntüleri Şekil 4.65'teki gibidir.



Hg 60



Hg 90



Hg 120



Ga 60



Ga 90



Ga 120



GaHg 60



GaHg 90



GaHg 120



GaGaHg 60



GaGaHg 90

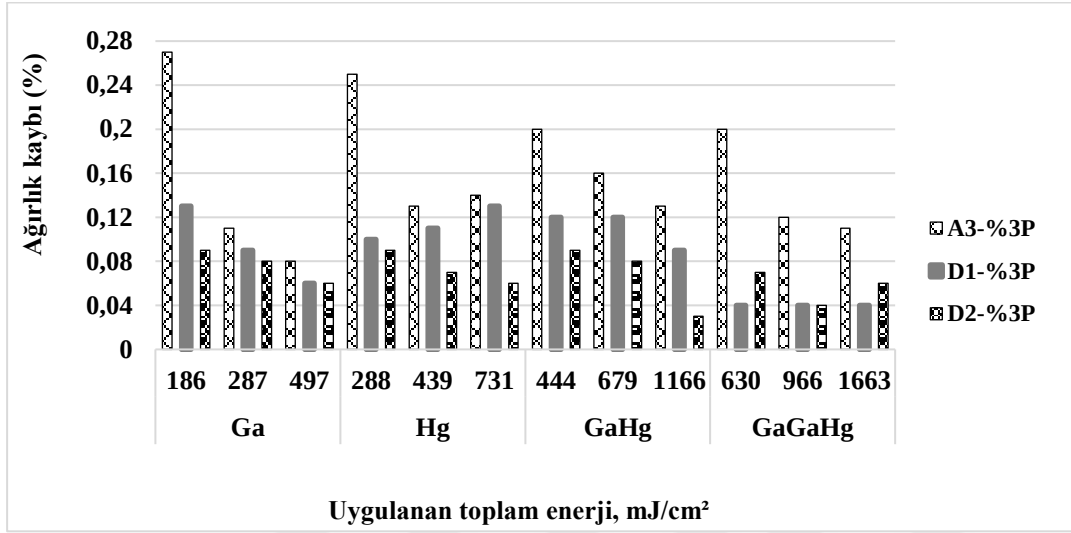


GaGaHg 120

Şekil 4.65: D2 formülasyonu ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve Hg, Ga, GaHg ve GaGaHg ile kürlenmiş numunelerin aşınma testi sonrası görüntüleri.

Katı içerik miktarının bir miktar daha artması da D2 formülasyonunun sertlik değerlerini yükselterek aşınma dayanımına olumlu etki etmiştir. D2 formülasyonu ile

hazırlanıp cam plakaya çekilip kürlenene filmlerin sertlik değeri A3 ve D1 formülasyonları ile çekilip kürlenene filmlerin sertlik değeriinden daha iyi değere sahiptir, dolayısıyla aşınma dayanımı daha yüksek elde edilmiştir. A3, D1 ve D2 formülasyonları ile %3 pigment konsantrasyonu ile basılan suni deri numunelerinin 20,000 devir sonunda elde edilen % ağırlık kaybı değeriinin dağılımı Şekil 4.66'daki gibidir.



Şekil 4.66: A3, D1 ve D2 formülasyonu ile %3, 5 ve 7 pigment konsantrasyonu ile basılmış ve kürlenmiş numunelerin 20.000 devirdeki ağırlık kayıpları dağılımı.

d) Farklı renkli pigmentlerin etkisi

C, M, Y ve CMY (Karışım) farklı renkli pigmentleri ile %3 pigment konsantrasyonunda ayrı ayrı baskı yapıp kürlenene suni deri numunelerinin aşınma dayanımı değeri Çizelge 4.31'de gösterilmiştir. Aşınma dayanımı test sonuçları değerlendirildiğinde, C formülasyonu ile basılıp GaHg lamba kombinasyonu ile 8 m/dk, 10 m/dk ve 12 m/dk bant hızında kürlenene suni deri numunelerinin yüzeyinde sırasıyla 70,000, 60,000 ve 60,000 devirde deformasyonlar (soyulma gibi) oluşmaya başlamıştır. M formülasyonu ile basılıp aynı bant hızlarında GaHg lamba kombinasyonu ile kürlenene suni deri numunelerinin yüzeyinde ise sırasıyla 90,000, 80,000 ve 60,000 devirde deformasyonlar oluşmaya başlamıştır. Pembe (magenta) rengin UV ışığı 300-400 nm arası bir bölgede yüksek derecede geçirmesi nedeniyle, foto başlatıcının UV absorpsiyonunda daha az etkisi vardır dolayısıyla kürlenme derecesinin artması sağlanmaktadır, böylece baskı filmi yüzeye daha iyi yapışmakta ve aşınmaya karşı direnç geliştirmektedir [144]. Y formülasyonu ile basılıp kürlenene suni deri numunelerinin yüzeyinde sırasıyla 80,000, 70,000 ve 60,000 devirde

deformasyonlar oluşmaya başlamıştır. CMY (Karışım) formülasyonu ile basılıp kürlen suni deri numunelerinin yüzeyinde ise, sırasıyla 70,000, 60,000 ve 50,000 devirde deformasyonlar oluşmaya başlamıştır. Bu sonuç, aynı zamanda sertlik ve sürtme haslığı test sonuçları ile desteklenmiş, M formülasyonunun daha yüksek UV ışık geçirgenliği filmlerin sertlik değerlerini, baskılı filmlerin aşınma direncini ve sürtme haslığını arttırmıştır.

Çizelge 4.31: C, M, Y ve CMY (Karışım) farklı renkli pigmentler ile %3 pigment konsantrasyonunda baskı yapıp kürlen suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) değerleri.

Lamba kombinasyonu Bant hızı (m/dk) Toplam enerji (mJ/cm ²)	GaHg								
	8 m/dk			10 m/dk			12 m/dk		
	607	927	1529	444	679	1166	398	605	1018
C		70,000			60,000			60,000	
M		90,000			80,000			60,000	
Y		80,000			70,000			60,000	
CMY (Karışım)		70,000			60,000			50,000	

Sentezlenen PUA bağlayıcılar ile baskı yapılan ve UV ile kürlen suni deri numunelerinin aşınma dayanımı test sonuçlarına göre en iyi aşınma dayanımı değerleri, GaGaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm güç seviyesinde kürlen numunelerde elde edilmiştir. GaGaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm güç seviyesinde (Uygulanan toplam enerji: 1663 mJ/cm²) kürlen suni deri numunelerinin aşınma dayanımı değerleri Çizelge 4.32’de verilmiştir. PPG-1, PPG-2, PPG-A ve PEG-1 formülasyonlarında kullanılan bağlayıcıların yapısında kullanılan yüksek DMPA miktarlarından (%13,55, 10,07, 9,00 ve 4,89) dolayı baskılı ve kürlenmiş suni deri numunelerinin yüzeyinde çatlama ve deformasyonlar oluştuğu için aşınma dayanımı testleri yapılamamıştır. Filmin yapışması esas olarak poliüretan zincirlerinde yumuşak segment içeriği, yani poliol ile sağlanmaktadır [37], [145]. DMPA içeriğinin artması dolayısıyla su bazlı PUA zincirlerinde üretan ve üre gruplarındaki (sert segmentler) artış, poliüretanda yüksek çapraz bağlanmaya ve yüksek film sertliğine neden olmaktadır. Çapraz bağlama, kürlenmiş polimerik filmlerin yapışma özelliğini artırabilirken, aşırı çapraz bağlama filmin sertliğini artırabilir ve moleküler zincirlerin hareketliliğinin kısıtlanmasına bağlı olarak filmin yapışma mukavemetini azaltabilir [141], [146]. Sonuçlar, yüksek miktarda DMPA ile sentezlenen bağlayıcılarla basılan numunelerin yeterince esnek olmadığını ve

sertleşmiş filmin, bağlayıcı yapısındaki yüksek sert kısımlar nedeniyle kırılğan olduğunu göstermiştir [37], [106].

PPG-3, PEG, PPG-C ve PEG-C, formülasyonlarında kullanılan bağlayıcıların yapısında kullanılan DMPA miktarları (%7,69 (PPG-3, PEG-3) ve %4,89 (PPG-C, PEG-C)), baskı filminin yüzeye etkili bir şekilde yapışmasını sağlamıştır [23]. En yüksek aşınma dayanımı değeri olan 60,000 devir, PEG 2000 g mol⁻¹ poliolü ve %4,89 DMPA kullanılarak sentezlenen PEG-C bağlayıcısının kullanıldığı PEG-C formülasyonu ile basılıp GaGaHg lamba kombinasyonu ile 1663 mJ/cm² enerji yoğunluğunda kürlenene suni deri numunelerinde elde edilmiştir. Sonuç olarak, yüksek molekül ağırlıklı poliol (PEG 2000 g mol⁻¹) ve düşük miktarda DMPA (ağırlıkça %4,89) ile sentezlenen PEG-C bağlayıcısı ile elde edilen baskı filmi yeterli esneklik, dolayısıyla yüksek yapışma özelliği ve yüksek aşınma direnci göstermiştir.

Aşınma dayanımı test sonuçlarına göre;

- Aşınma dayanımı testlerinde, %3, 5, 7 ve 12 pigment konsantrasyonlu solvent bazlı baskı patları ile baskı yapılan ve optimum kürlenme şartlarında (150 °C’de 120 s) termal olarak kürlenene suni deri numunelerinde aşınma dayanımı 70,000 devir olarak elde edilmiştir.
- Su bazlı formülasyonların aşınma dayanımı test sonuçları incelendiğinde, en yüksek aşınma dayanımları sırasıyla %46 ve %57 katı içerikli 1:1 foto başlatıcı oranı ve %3 pigment konsantrasyonu ile hazırlanan A2 ve A3 formülasyonları ile basılan ve GaHg lamba kombinasyonu ile 120 W/cm güç seviyesinde kürlenene suni deri numunelerinde 80,000 devir olarak elde edilmiştir.
- Solvent bazlı formülasyonlarla basılıp kürlenene suni deri numunelerinde, pigment konsantrasyonundaki artış aşınma dayanımı değerlerini etkilememiş ve pigment konsantrasyonunun aşınma dayanımı testi sonrasında ağırlık kaybına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
- Su bazlı formülasyonlarla basılıp UV ile kürlenene suni deri numunelerinde ise, pigment konsantrasyonundaki artışın foto başlatıcının UV absorpsiyonunu engelleyerek düşük kürlenme verimine neden olmasından dolayı, %3 pigment konsantrasyonlu olarak hazırlanan formülasyonlarla basılan suni deri numunelerinde aşınma dayanımı değerleri daha yüksek elde edilmiştir.

- UV bölgede magenta pigmentinin UV ışık geçirgenliği en yüksek olduğu için, polimerizasyon için gerekli olan foto başlatıcının UV ışık absorpsiyonunu daha az etkilemektedir, dolayısı ile en iyi aşınma dayanımı değeri (90,000 devir) magenta pigment içeren formülasyon ile elde edilmiştir.
- Sentezlenen PUA bağlayıcısı ile elde edilen filmlerin esnekliği, yumuşaklığı ve dolayısıyla yapışma özelliklerinin, bağlayıcı sentezinde yüksek molekül ağırlıklı poliol ve düşük miktarda DMPA kullanımı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.32: PEG 1-3 ve PEG A-C bağlayıcıları ile UV baskı uygulanıp kürlenmiş suni deri numunelerinin aşınma dayanımı (devir) test sonuçları.

Numune	Aşınma dayanımı (devir)
	GaGaHg (1663 mJ/cm ²)
PPG-1	-
PPG-2	-
PPG-3	25,000
PPG-A	-
PPG-B	20,000
PPG-C	35,000
PEG-1	-
PEG-2	25,000
PEG-3	40,000
PEG-A	15,000
PEG-B	40,000
PEG-C	60,000



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

- Kolay uygulanması ve iyi baskı verimliliği sağlamanın yanında, baskı performansları sonuçlarına göre optimum baskı performans değerleri, %46 katı içerikle 1:1 foto başlatıcı oranının kullanıldığı formülasyon ile sağlanmıştır. Baskı patının yaklaşık maliyeti hesaplandığında 100 g su bazlı UV ile kürlenebilen pigmentli baskı patının maliyeti yaklaşık 7,2 TL 1 kg baskı patı ise 72 TL olarak hesaplanmıştır.
- %46 katı içerikli su bazlı baskı patıyla hazırlanan ve UV ile kürlenen suni deri numunelerinin parlaklık değerleri dışında renk verimi, sürtme haslığı ve aşınma dayanımı değerlerinin solvent bazlı baskı patıyla hazırlanan ve konvansiyonel termal yöntemle kürlenen suni deri numunelerine göre daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Gerek enerji sarfiyatı gerek yüksek haslık ve aşınma değerleri açısından, kütleme şartlarının GaHg lamba kombinasyonunda 120 W/cm enerji seviyesi ve baskı patı formülasyonundaki pigment konsantrasyonunun %3 olarak kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.
- Ticari su bazlı UV ile kürlenebilen bağlayıcı kullanılarak baskı yapıp kürlenen suni deri numunelerinin baskı performans değerlerinin, endüstriyel açıdan istenen değerler (kuru ve yaş sürtme sırasıyla 4, ve 3; ışık haslığı, 5; aşınma dayanımı>50,000) aralığında olduğu dolayısıyla yöntemin endüstriyel açıdan uygulanabilir olduğu ortaya konmuştur.
- C, M, Y ve CMY (karışım) pigmentleri ile baskı yapıp kürlenen suni deri numunelerinde elde edilen sonuçlar, her bir rengin absorpsiyon aralığının UV bölgede (200-400 nm) farklı olması nedeniyle, aynı foto başlatıcı tipleri ve oranında ve bağlayıcı konsantrasyonu ile formüle edildiğinde C, M, Y ve CMY

(karışım) pigmentlerinin farklı kürleme derecesine sahip olduğunu göstermiştir.

- UV bölgede absorpsiyonu en az olan pembe (magenta) pigmenti foto başlatıcının UV ışık absorpsiyonunu daha az etkilediği için, yeterli miktarda UV ışığın foto başlatıcı tarafından absorpsiyonuyla polimerizasyon için gerekli serbest radikaller üretilerek yüksek kürleme derecesi ve dolayısıyla diğer formülasyonlara göre üstün baskı performans değerleri (kuru sürtme: 4/5, yaş sürtme: 3/4 ve aşınma dayanımı: 90,000 devir) elde edilmiştir.
- Farklı tip ve molekül ağırlıklı polioller (PPG₁₀₀₀, PPG₂₀₀₀, PEG₁₀₀₀ ve PEG₂₀₀₀) ve farklı miktarda DMPA kullanılarak IPDI temelli su bazlı UV ile kürlenebilen PUA bağlayıcılar sentezlenmiş, baskı patlarının hazırlanmasında kullanılarak suni deride uygulanabilirlikleri incelenmiş ve sonuçlar ticari bağlayıcı ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.33).
- Elde edilen sonuçlara göre, yüksek moleküler ağırlıklı PEG poliolü (PEG₂₀₀₀) ve düşük miktarda DMPA (%4,89) kullanımı, suni derinin UV baskısında aşınma dayanımı (60,000 devir) ve sürtme haslık değerleri (yaş sürtme: 3/4 ve kuru sürtme: 4/5) açısından diğer sentezlenen bağlayıcılara kıyasla daha üstün özelliklerle sonuçlanmıştır.
- Sentezlenmiş bağlayıcı ile basılmış suni deri örnekleri daha yüksek renk verimi değerleri gösterirken, sürtme haslığı, parlaklık ve aşınma direnci değerleri ticari bağlayıcıdan daha düşük elde edilmiştir.
- Yüksek moleküler ağırlıklı poliol ve daha düşük miktarda DMPA kullanımı, bağlayıcı yapısındaki yumuşak segmenti artırarak bağlayıcı esnekliğini geliştirdiği için pigment ile bağlayıcı yüzeye etkili bir şekilde bağlanmış, dolayısıyla aşınma dayanımı ve sürtme haslık testleri sonucunda kabul edilebilir değerler elde edilmiştir.
- Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, sentezlenen bağlayıcılar kullanılarak baskı yapıp kürlenen suni deri numunelerinin baskı performans değerlerinin, endüstride istenen minimum değerleri (kuru sürtme: 4 ve yaş sürtme: 3; ışık haslığı 5; aşınma dayanımı>50,000) sağladığı, suni deri ve tekstil yüzeylerinde güvenli bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.33: Ticari bağlayıcı ve sentezlenen bağlayıcı ile basılıp kürlenen suni deri numunelerinin baskı performanslarının karşılaştırılması, (TB: ticari bağlayıcı, SB: sentezlenen bağlayıcı).

Lamba kaynağı		Ga			Hg			GaHg			GaGaHg		
Uygulanan enerji (mJ/cm ²)		186	287	497	288	439	731	444	679	1166	630	966	1663
Sertlik (s)	TB	9,8	9,8	11,2	8,4	8,4	8,4	9,8	9,8	9,8	9,8	11,2	11,2
	SB	8,4	8,4	8,4	7	8,4	8,4	9,8	9,8	11,2	9,8	11,2	14,0
Parlaklık	TB	16,96	15,80	17,48	18,66	14,68	15,52	17,66	20,96	18,44	18,54	18,18	19,92
	SB	12,22	14,20	13,64	13,42	13,56	14,68	12,58	13,72	15,46	12,70	16,18	19,80
K/S	TB	10,62	10,73	10,81	10,74	10,75	10,97	10,61	10,63	10,76	10,24	10,44	10,68
	SB	10,91	10,63	10,84	10,71	10,62	10,88	10,81	10,62	11,23	10,81	11,23	10,78
Yaş sürtme	TB	2	2/3	3/4	2/3	3	3/4	2/3	3	3/4	2/3	3	3/4
	SB	2	2/3	2/3	2/3	2/3	3	2/3	2/3	3	2/3	3	3/4
Kuru Sürtme	TB	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
	SB	2/3	2/3	3	2/3	2/3	3	2/3	3	3	3	3	3/4
Işık haslığı	TB	4/5			4/5			4/5			4/5		
	SB	4/5			4/5			4/5			4/5		
Aşınma dayanımı (devir)	TB	30,000			40,000			80,000			80,000		
	SB	20,000			25,000			45,000			60,000		

Mevcut tez çalışmasında, su bazlı UV ile kürlenebilen ticari ve sentezlenmiş PUA bağlayıcılar ile suni derinin pigment baskısında elde edilen endüstriyel açıdan kabul edilebilir baskı performans değerleri dikkate alınarak, bu çalışmanın devamı niteliğinde;

- Suni deri ve diğer tekstil yüzeylerinde farklı çeşitte bağlayıcılar kullanılarak sistemin uygulanabilirliği üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir.
- UV ile kürlenebilen baskı formülasyonuna güç tutuşurluk, antibakteriyellik gibi fonksiyonel özellikleri sağlayan katkı malzemeleri ilave edilerek, suni deri ve diğer tekstil yüzeylerine uygulanmasına yönelik çalışmalar yapılabilir.
- Bağlayıcı sentezi konusunda bu çalışmada kullanılan polioller dışında farklı tip ve molekül ağırlığında polieter veya poliester bazlı polioller ve farklı fonksiyonel özellik gösteren reaktantlar kullanılarak su bazlı UV ile kürlenebilen bağlayıcılar sentezlenebilir ve UV baskı performans değerleri geliştirilebilir.
- Literatürde son yıllarda, düşük toksisite gibi avantajlar sunan fosfor grupları içeren alev geciktiriciler ile modifiye edilen düşük maliyetli, çevre dostu, biyobozunur özellikte ve kolay temin edilen soya fasulyesi yağı, tung yağı gibi bitkisel yağlar ile UV ile kürlenebilen PUA sentezleri ve bu polimerlerin kullanılmasıyla elde edilen UV kaplamaların karakterizasyonuna yönelik çalışmalar öne çıkmaktadır. Bu gelişmeler doğrultusunda, yüksek mekanik dayanım, kimyasallara karşı direnç ve güç tutuşurluk gibi fonksiyonel özellikler gösteren bitkisel yağ temelli PUA bağlayıcıları sentezlenebilir ve UV ile kürlenebilen pigment baskı formülasyonlarında kullanılarak suni deri ve diğer tekstil yüzeylerinde uygulanabilirliği üzerine çalışmalar yapılabilir.
- UV kaplama sektöründe mevcut kullanılan civalı UV lambalara alternatif olarak, düşük enerji ihtiyacı ve bakım maliyeti, zaman kazancı, kurulum kolaylığı ve düşük oranda atık gaz üretimi gibi avantajlar sunan UV ışık yayan diyotlar (UV LED) kullanılmaya başlanmıştır. UV LED lambaları konvansiyonel civalı UV lambalara göre, uzun dalga boyu ve düşük güç seviyesinde çalışmaktadırlar ve yüksek sıcaklıktan kaynaklanan riskleri engellemektedirler. Özellikle sıcaklığa duyarlı tekstil yüzeylerinin UV baskı uygulamalarında, kürlemede UV LED lambaların kullanımına yönelik çalışmalar yapılarak baskı performansları incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Neral B., Sostar-Turk, S. ve Voncina, B.,** (2006). Properties of UV-cured pigment prints on textile fabric, *Dyes and Pigments*, 68 (2-3), 143-150.
- [2] **Schwalm, R.** (2006). *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*. Elsevier, Netherlands.
- [3] **Mikuz, M., Turk, S.S. ve Tavcer, P.F.** (2010). Properties of ink-jet printed, ultraviolet cured pigment prints in comparison with screen-printed, thermo-cured pigment prints, *Coloration Technology*, 126, 249-255.
- [4] **El-Molla, M. M., Haggag, K., El-Shall, F. N., Shaker, N. O. ve Alian N. A.** (2013). Use of novel synthesized aqueous binders for pigment printing of polyester fabrics, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 38, 57-65.
- [5] **Solina, E. V., Safonov, V. V. ve Ivanov, V. B.** (2010). Optimization of oligourethane methacrylate-based UV paints composition for printing on cotton fabrics, *Textile Research Journal*, 81 (1), 67-80.
- [6] **Lacasse, K. ve Baumann, W.** (2004). *Textile Chemicals: Environmental Data and Facts*. Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, erişim, <http://books.google.com/books>.
- [7] **Iqbal, M., Mughal, J., Sohail, M., Moiz, A., Ahmed, K. ve Ahmed, K.** (2012). Comparison between Pigment Printing Systems with Acrylate and Butadiene Based Binders, *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2 (02), 87-91.
- [8] **Hakeim, O. A., Fan, Q. ve Kim, Y. K.** (2010). Encapsulation of Pigment Red 122 into UV-curable resins via a mini-emulsion technique, *Pigment & Resin Technology*, 39 (1), 3-8.
- [9] **Hakeim, O. A., Arafa, A. A., Zahran, M. K. ve Abdou, L. A. W.** (2014). UV-curable encapsulation of surface-Modified organic pigments for inkjet printing of textiles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 447, 172-182.
- [10] **Hakeim, O. A., Diab, H. A. ve Adams, J.** (2015). Preparation and characterization of UV curable-encapsulated phthalocyanine blue pigment, *Progress in Organic Coatings*, 84, 70-78.
- [11] **Haroun, A. A., Diab, H. A. ve Hakeim, O. A.** (2016). Cellulosic fabrics printing with multifunctional encapsulated phthalocyanine pigment blue using phase separation method, *Carbohydrate Polymers*, 146, 102-108.

- [12] **Association of Textile Chemists and Colorists, Committee RA-80, Printing Technology.** (1995). Pigment Printing Handbook. Research Triangle Park, NC: Committee RA-80 Printing Technology, American Association of Textile Chemists and Colorists.
- [13] **Zhang, T., Zhang, K., Li, T., Wang, C. ve Yang, F.** (2014). Oligomer-in-water emulsion based waterborne UV-curable paints for cotton printing, *Pigment & Resin Technology*, 43 (5), 293-298.
- [14] **Zhang, J., Li, X., Shi, M H., Zhou, X. ve Wang, X.** (2012). Synthesis of core-shell acrylic-polyurethane hybrid latex as binder of aqueous pigment inks for digital inkjet printing, *Progress in Natural Sciences Materials Internatinal*, 22 (1), 71-78.
- [15] **Zhang, Y., Asif, A. Ve Shi, W.** (2011). Highly branched polyurethane acrylates and their waterborne UV curing coating, *Progress in Organic Coatings*, 71, 295-301.
- [16] **Url-1** <<https://www.businesswire.com/portal/site/home/>>, erişim tarihi, 17.04.2019.
- [17] **Url-2** <<https://www.alya.com.tr>>, erişim tarihi 18.09.2019.
- [18] **Istanbul Sanayi Odası.** (2015). *Küresel Rekabette İstanbul Sanayi Odası Meslek Komiteleri Sektör Stratejeleri Projesi: Deri ve Deri Ürünleri İmalatı Sanayi Sektör Raporu*, (Rapor no: 2015/7), İstanbul: İstanbul Sanayi Odası.
- [19] **Url-3** <<http://www.putech-composites.com/>>, erişim tarihi 18.09.2019.
- [20] **Url-4** <<http://www.turkchem.net/>>, erişim tarihi 18.09.2019.
- [21] **Kim, Y.W., Shin, E.C., Bae, S. G., Lim, K.T., Park, S.S., Kim, E.Y. ve Lee, W.K.** (2017). Synthesis and characterization of UV-curable polyurethane acrylates with PLA and PEG, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 653, 214-219.
- [22] **Zhou, X., Li, Y., Fang, C., Li, S., Cheng, Y., Lei, W. Ve Meng, X.** (2015). Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: A Review, *Journal of Materials Science & Technology*, 31, 708-722.
- [23] **Chen, Y., Su, J., Duan L., Li, Y. ve Liu, X.** (2015). Preparation of Waterborne Polyurethane Acrylate (PUA) and Application to UV-curing Coatings on the Package of Card Paper, *Journal of Chemical Science and Engineering*, 4 (1), 8-15.
- [24] **Hwang, H.D., Park, C.H., Moon, J., Kim, H.J. ve Masubuchi, T.** (2011). UV-curing behavior and physical properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane dispersion, *Progress in Organic Coatings*, 72, 663-675.
- [25] **Song, S.C., Suk, J.K., Park, K. K., Geul Oh, J., Bae, S. G., Noh, G.H. ve Lee, W. K.** (2017). Synthesis and properties of waterborne UV-curable polyurethane acrylates using functional isocyanate, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 659, 40-45.

- [26] **Zhen, W., Qing, G., Runping, J. ve Feiwei, L.** (2011). Structure and Properties of UV-Curable Waterborne Polyurethane/Acrylate Composite Resin, *Advanced Materials Research*, 177, 677-681.
- [27] **Zhang, T., Wu, W., Wang, X. ve Mu, Y.** (2010). Effect of average functionality on properties of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate, *Progress in Organic Coatings*, 68, 201-207.
- [28] **Zhu, Z., Li, R., Zhang, C. ve Gong, S.** (2018). Preparation and Properties of High Solid Content and Low Viscosity Waterborne Polyurethane-Acrylate Emulsion with a Reactive Emulsifier, *Polymers*, 10 (2), 1-17.
- [29] **Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M.J., Luna, J., Lansalot, M. ve Bourgeat-Lami, E.** (2011). Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: a study of colloidal features, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2054-2062.
- [30] **Liu, J., Wang, B., Yuan, Y., Liu, R., Li, Z. ve Liu, X.** (2017). Synthesis of fluorinated polycarbonate-based polyurethane acrylate for UV-curable coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14 (1), 233-241.
- [31] **Janik, H., Sienkiewicz, M. ve Kucinska-Lipka, J.** (2014). *Handbook of Thermoset Plastics: 9. Polyurethanes* (3. Baskı, 1: 253-295). Alındı, <https://www.sciencedirect.com/book/9781455731077/handbook-of-thermoset-plastics>.
- [32] **Url-5** <<http://www.techrehber.com/2012/08/boya-neden-gec-kurur-boyalarin-kuruma.html>>, erişim 18.09.2019.
- [33] **Li, C., Xiao, H., Wang, X. ve Zhao T.** (2018). Development of green waterborne UV- curable vegetable oil-based urethane acrylate pigment prints adhesive: Preparation and application, *Journal of Cleaner Production*, 180, 272-279.
- [34] **Sow, C., Riedl, B. ve Blanchet, P.** (2010). UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment, *Journal of Coatings Technology and Research*, 8 (2), 211-221.
- [35] **Shin, M., Lee, Y., Rahman, M. ve Kim, H.** (2013). Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method, *Polymer*, 54 (18), 4873-4882.
- [36] **Xu, H., Qiu, F., Wang, Y., Wu, W., Yang, D. ve Guo, Q.** (2012). UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties, *Progress in Organic Coatings*, 73 (1), 47-53.
- [37] **Liorente, O., Fernandez-Berridi, M.J., Gonzales, A. ve Irusta., L.** (2016). Study of the crosslinking process of waterborne UV curable polyurethane acrylates, *Progress in Organic Coatings*, 99, 437-442.
- [38] **Rahman, M.M. ve Kim, H.D.** (2006). Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (6), 5684-5691.

- [39] **Bai, C.Y., Zhang, X.Y., Dai, J.B. ve Li, W. H.** (2006). Short communication A new UV curable waterborne polyurethane: effect of C=C content on the film properties, *Progress in Organic Coatings*, 55 (3), 291-295.
- [40] **Wang, Z., Gao, D., Yang J. ve Chen, Y.** (1999). Synthesis and Characterization of UV-Curable Waterborne Polyurethane-Acrylate Ionomers for Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 2869-2876.
- [41] **Yang, J., Wang, Z., Zeng, Z. ve Chen, Y.** (2002). Chain-Extended Polyurethane–Acrylate Ionomer for UV-Curable Waterborne Coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1818-1831.
- [42] **Schwalm, R.** (2012). Radiation-Curing Polymer Systems, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10, 567-578.
- [43] **Lee, B.H., Choi, J.H. ve Kim, H.J.** (2006). Coating Performance and Characteristics for UV-Curable Aliphatic Urethane Acrylate Coatings Containing Norrish Type I Photoinitiators, *JCT Research*, 3 (3), 221-229.
- [44] **Srivastava, A., Agarwal, D., Mistry, S. ve J. Singh.** (2008). UV curable polyurethane acrylate coatings for metal surfaces, *Pigment & Resin Technology*, 37 (4), 217-223.
- [45] **Bahria H. ve Erbil, Y.** (2016). UV technology for use in textile dyeing and printing: Photocured applications, *Dyes and Pigments*, 134, 442-447.
- [46] **Ang, D.T.C., Khong, Y.K. ve Gan, S.N.** (2013). Novel approach to enhance film properties of environmentally friendly UV-curable alkyd coating using epoxidised natural rubber, *Progress in Organic Coatings*, 76, 705–711.
- [47] **Jones, F.N., Nichols, M.E. ve Pappas, S.P.** (2017). *Organic Coatings: Science and Technology*. John Wiley & Sons Inc, USA.
- [48] **Url-6** <<https://www.pcimag.com/articles/102450-environmentally-friendly-coatings-historical-perspectives-and-future-outlook>>, erişim 12.10.2019.
- [49] **Url-7** <<https://ihsmarkit.com/products/paint-and-coatings-industry-chemical-economics-handbook.html>>, erişim 13.10.2019.
- [50] Radtech Europe, UV/EB Brochure, November 2018,< <https://www.radtech-europe.com>>, erişim 15.10.2019.
- [51] **Orhan, D.** (2010). Pigment baskılı kumaşlarda yıkama ve sürtme haslığının geliştirilmesi. (Yüksek lisans tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [52] **Dangge G., Feng, J., Ma, J., Lü, B., Lin, J. ve Zhang J.** (2014). Synthesis of cationic binder through surfactant-free emulsion polymerization for textile pigment applications, *Progress in Organic Coatings*, 77, 1834-1840.
- [53] **Jun Hua, F. ve Pu Hu, C.** (2000). Morphology and mechanical properties of urethane acrylate resin networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1532-1537.

- [54] Akbulut, G., Karagüzel Kayaoğlu, B., Eren, M., Yıldız, B. ve Orbay M. (2016). The effect of different radiation sources for the UV curing of a screen-printed water-based polyurethane acrylate binder, *Coloration Technology*, 132, 1-10.
- [55] Url-8 <http://www.bayar.edu.tr/besergil/endustri_polimerleri.pdf>, erişim 18.09.19.
- [56] Gao, D., Feng, J., Ma, J., Lü, B., Lin, J. ve Zhang, J. (2014). Synthesis of cationic binder through surfactant-free emulsion polymerization for textile pigment applications. *Progress in Organic Coatings*, 77, 1834-1840.
- [57] Url-9 <<http://www.putech-composites.com/Haber/Su-Bazli-Poliuretanlar-Sentez-ve-Genel-Bakis.html>>, erişim 20.09.2019.
- [58] Kim, Y.W., Shin, E.C., Bae, S. G., Lim, K.T., Park, S.S., Kim, E.Y. ve Lee, W.K. (2017). Synthesis and characterization of UV-curable polyurethane acrylates with PLA and PEG, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 653, 214-219.
- [59] Zhang, Y., Asif, A. ve Shi, W. (2011). Highly branched polyurethane acrylates and their waterborne UV Curing Coating, *Progress in Organic Coatings*, 71, 295-301.
- [60] Rogers, E. M. ve Long, T. E. (2003). *Synthetic methods of Step Growth Polymers, Chapter4- Polyurethanes and Polyureas*. John Wiley & Sons, NJ, USA.
- [61] Howard, G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 245-252.
- [62] Url-10 <<http://www.turkchem.net/su-bazli-poliuretanlar-pud.html>>, erişim 20.09.2019.
- [63] Liu, J., Wang, B., Yuan, Y., Liu, R., Li, Z. ve Liu, X. J. (2017). Synthesis of fluorinated polycarbonate-based polyurethane acrylate for UV-curable coatings, *Journal of Coatings Technology and Research* 14 (1), 233-241.
- [64] N. Arsu, (2006). Radicalic photoinitiators in UV curing, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 1, 1-20.
- [65] Oytun, F. (2013). Foto başlatıcı Serbest Radikal Polimerizasyonda Oksijen İnhibisyonunun Önlenmesi. (Yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [66] Url-11 <<http://www.uvcurenow.com/uvcurableconcretecoatings.pdf>>, erişim 27.10.2019.
- [67] Javadi, A., Shokouhi Mehr, H., Sobani, M. ve Soucek, M. D. (2016). Cure-on-command technology: A review of the current state of the art, *Progress in Organic Coatings*, 100, 2-31.
- [68] Fink, J. K. (2013). *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*, Elsevier, Montanuniversitat Leoben, Austria.

- [69] **Rahman M. M., Kim H. D. ve Lee W.K.** (2009). Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives: Effect of Chain Extender and Polyol Content, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 177-193.
- [70] **Garcia-Palacios, V., Costa, V., Colera, M. ve Martin-Martinez, J.M.** (2011). Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings, *Progress in Organic Coatings*, 71, 136-146.
- [71] **Url-12** <<http://kayrayalitim.com/poliuretan-akrilatlar/>>, erişim 18.09.2019.
- [72] **Fang, C., Zhou, X., Yu, Q., Liu, S., Guo, D., Yu, R. ve Hu, J.** (2014). Synthesis and characterization of low crystalline waterbornepolyurethane for potential application in water-based ink binder”, *Progress in Organic Coatings*, 77, 61-71
- [73] **Lambourne, R. ve Strivens T. A.** (1999). *Paint and Surface Coatings*, Pages, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Cambridge, England.
- [74] **Hao, Z. ve Igbal A.** (1997). Some aspects of organic pigments, *Chemical Society Reviews*, 26, 203-213.
- [75] **Jancovicova, V., Mikula, M., Havlinova, B. ve Jakubikova, Z.** (2013). Influence of UV-curing conditions on polymerization kinetics and gloss of urethane acrylate coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76, 432-438.
- [76] **Bardi, M. A. G ve Machado, L. D. B.** (2012). Accompanying of parameters of color, gloss and hardness on polymeric films coated with pigmented inks cured by different radiation doses of ultraviolet light, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1332-1335.
- [77] **Hsieh, K. H., Kuo, C. H., Dai, C. A., Chen, W. C., Peng, T. C. ve Ho, G. H.** (2004). Synthesis and kinetic studies of UV-curable urethane acrylates, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3162–3166.
- [78] **Green, W. A.** (2010). *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, London.
- [79] **McKay, R. B.** (1994). *Technological Applications of Dispersions*. CRC Press. Paisley, Scotland.
- [80] **Board, N.** (2003). *Screen Printing Technology Handbook*. Asia Pacific Business Press Inc.
- [81] **Url-13**<<http://www.orientbag.net>>, erişim 18.09.2019.
- [82] **Mishra, V., Mohanty, I., Patel, M. R. ve Patel, K.I.** (2015). Development of Green waterborne UV-curable Castor oil-based urethane acrylate coatings: preparation and property analysis, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20 (6), 504-513.
- [83] **Fu, J., Wang, L., Yu, H., Haroon, M., Haq, F., Shi, W., Wu, B. ve Wang, L.** (2019). Research progress of UV-curable polyurethane acrylate-based hardening coatings, *Progress in Organic Coatings*, 131, 82–99.

- [84] **Haggag, K., El-Molla, M. M., Shake, N. O., Alian, N. A. ve El-Shall, F.N.** (2012). Use of the Novel Synthesized Aqueous Binders for Pigment Printing Cotton Fabrics Using Three Modes of Fixation, *International Journal of Textile Science*, 1(6), 49-61.
- [85] **El-Molla, M. M., El-Sayad, H. S., El-Kashouti, M. A. ve El-Khawaga, R. S.** (2012). Use of the Newly Synthesized Aqueous Polyurethane Acrylate Binders for Printing Cotton and Polyester Fabrics, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2, 228-237.
- [86] **Li, S., Boyter, H. ve Stewart, N.** (2004). Ultraviolet (UV) Curing Processes for Textile Coloration, *AATCC Review*, 4/8, 44-49.
- [87] **Solina, E.V., Valentin V. S., ve Ivanov V. B.** (2011). Optimization of oligourethane methacrylate based UV paints composition for printing on cotton fabrics, *Textile Research Journal*, 81(1), 67-80.
- [88] **Kozicki M. ve Sasiadek, E.** (2011). UV-assisted screen-printing of flat textiles, *Coloration Technology*, 128, 251–260.
- [89] **Chittavanich, P., Miller K. ve Soucek, M. D.** (2012). A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd, *Progress in Organic Coatings*, 73, 392-400.
- [90] **Macarie, L. ve Ilia, G.** (2007). Influence of pigment properties on UV-curing efficiency, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 247-252.
- [91] **Karim, N., Afroj, S., Rigout, M., Yeates, S. G. ve Carr, C.** (2015). Towards UV-curable inkjet printing of biodegradable poly (lactic acid) fabrics, *Journal of Materials Science*, 50, 4576-4585.
- [92] **Wang, C., Wang, L., Huang, Y., Nan, X., Fan, Q. ve Shao J.** (2017). Preparation and characterization of Phthalocyanine Blue encapsulated with silane coupling agent for blue light curable inkjet printing of textiles, *Dyes and Pigments*, 139, 453-459.
- [93] **Liu, Z., He, J., Kang, W., Luo, X. ve Ding, Y.** (2016). Study on the Synthesis of Waterborne UV Curable Polyurethane Acrylate, *Key Engineering Materials*, 703, 256-260.
- [94] **El-Molla, M. M.** (2007). Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable binder for inks of ink jet in textile printing and pigment dyeing, *Dyes and Pigments*, 74, 371-379.
- [95] **Url-14** <BYK Gardner Additives & Instruments Digital Catalogue 2018, <https://www.byk.com/en>, erişim 18.09.2019.
- [96] **Url-15**<<http://www.guraykimya.com/Portals/>>, erişim 18.09.2019.
- [97] **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** (2018). The effect of ultraviolet-curable water-borne polyurethane acrylate binder concentration on the printing performance of synthetic leather, *Coloration Technology*, 135(2), 111-120.
- [98] **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** (2018). Colour and gloss properties of pigment-printed synthetic leather using and ultraviolet-curable water-borne binder and two photoinitiators, *Coloration Technology*, 135(2), 133-142.

- [99] **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** (2019). Effect of pigment colour on the printing performance of synthetic leather using a ultraviolet-curable water-borne polyurethane acrylate binder, *Coloration Technology*, 135(4), 283-291.
- [100] **Glöckner, P.** (2008). *Radiation Curing: Coatings and Printing Inks; Technical Basics, Applications and Trouble Shooting*, Hannover: Vincentz Network, Germany.
- [101] **Url-16** <<http://web.deu.edu.tr/metalurjimalzeme/pdf/>>, erişim 18.09.2019.
- [102] **Joykumar Singh T. H. ve Bhat, S. V.** (2003). Morphology and conductivity studies of a new solid polymer electrolyte: (PEG)xLiClO₄, *Bulletin of Materials Science*, 26 (7), 707-714.
- [103] **ASTM** (1995). Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests, Test Method A-König Pendulum Hardness Test (ASTM D4366-95), West Conshohocken, PA, erişim, <https://www.astm.org/database.cart/historical/D4366-95.htm>
- [104] **Url-17** <<http://www.kohsieh.com.tw/>>, erişim 18. 09.19.
- [105] **ASTM** (2014). *Standard Test Method for Specular Gloss* (ASTM D523-14) ASTM International, West Conshohocken, PA, erişim, <https://www.astm.org/Standards/D523>.
- [106] **Gilbert M. ve Andrew, W.** (2016). *Brydson's Plastic Materials*. Elsevier, London, England.
- [107] **TS EN ISO** (2014). *Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test* (TS EN ISO 105-B02), Ankara.
- [108] **TS EN ISO** (2006). *Textiles-Test for colour fastness-Part X12: Colour fastness to rubbing* (TS EN ISO 105-X12), Ankara.
- [109] **Preston, J. S., Nutbeem C. ve Chapman, R.** (2011). Impact of pigment blend and binder level on the structure and printability of coated papers, *PaperCon*, 418-437.
- [110] **TS EN ISO** (2001). *Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method, Part:1 Martindale abrasion testing apparatus* (TS EN ISO 12947-1), Ankara.
- [111] **Grecka, M., Rizvi, A., Ehrmann, A. ve Blums, J.** (2013). Influence of abrasion and soaking on reflective properties of Cu and Al coated textiles. Aachen Dresden International Textile Conference, Aachen.
- [112] **Oprea, S.** (2010). The effect of chain extenders structure on properties of new polyurethane elastomers, *Polymer Bulletin*, 65(8), 753–766.
- [113] **Url-18** <http://www.abrafati2017.com.br/2013/Dados/PDF/Paper_131.pdf>, erişim 18.09.2019.
- [114] **Kardar, P., Ebrahimi, M. ve Bastani, S.** (2014). Curing behaviour and mechanical properties of pigmented UV-curable epoxy acrylate coatings, *Pigment & Resin Technology*, 43(4), 177-184.

- [115] **Hong, B. T., Shin, K. S. ve Kim, D. S.** (2005). Ultraviolet-curing behaviour of an epoxy acrylate resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1180-1185.
- [116] **Url-19** <<http://www.joulesangstrom.com/wp-content/uploads/2014/09/D2-overcuring-paper.pdf>>, erişim 18.09.2019.
- [117] **Park, J. M., Jeon, J. H., Lee, Y. H., Lee, D. J., Park, H., Chun H. H. ve Kim, H. D.** (2015). Synthesis and properties of UV-curable polyurethane acrylates containing fluorinated acrylic monomer/vinyltrimethoxysilane, *Polymer Bulletin*, 72, 1921-1936.
- [118] **Url-20** <<http://www.putech-composites.com>>, erişim 18.09.2019.
- [119] **Mashouf G. ve. Ebrahimi, M.** (2014). UV curable urethane acrylate coatings formulation: experimental design approach, *Pigment & Resin Technology*, 43/2, 61-68.
- [120] **Zhang, X., Zhu, M., Wang W. ve Yu, D.** (2018). Silver/waterborne polyurethane-acrylates's antibacterial coating on cotton fabric based on click reaction via ultraviolet radiation, *Progress in Organic Coatings*, 120, 10-18.
- [121] **Feng, L., Xingrong, Z., Hongqiang, L., Xuejun L. ve Fuchun, Z.** (2012). Synthesis and properties of UV curable polyurethane acrylates based on two different hydroxyethyl acrylates, *Journal of Central South University*, 19, 911-917.
- [122] **Wang, Z., Wang J. ve Gu, L.** (2012). Influence f the 2,2-Dimethylol Propionic Acid Content on the Structure-properties of Waterborne Polyurethane, *Advanced Materials Research*, 476-478, 2116-2121.
- [123] **Huang, Y., Cao, B., Xu, C., Fan, Q. ve Shao, J.** (2015). Synthesis process control and property evaluation of a low-viscosity urethane acrylate oligomer for blue light curable ink of textile digital printing, *Textile Research Journal*, 85 (7) (2014) 759-767.
- [124] **Zhang, S., Jiang, H., Xu, Y. ve Zhang, D.** (2007). Thermal and Crystalline Properties of Water-borne Polyurethanes Based on IPDI, DMPA, and PEBA/HNA, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1936-1941.
- [125] **Cakic, M. S., Spirkova, M., Ristic, I. S., Simendic, J. S. R., Cincovic, M. M. ve Poreba, R.** (2013). The waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate diol: Effect of ionic content, *Materials Chemistry and Physics*, 138, 277-285.
- [126] **Sivakumar, C. ve Nasar, A. S.** (2011). Shape-Memory Polyurethanes Minimally Crosslinked with Hydroxyl-Terminated AB2-Type Hyperbranched Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 725-734.
- [127] **Marie, M.M., El-Hamaky, Y.H., Maamoun, D., Ibrahim, D.F. ve Abbas, S.M.** (2013). Pigment Ink Formulation for Inkjet Printing of Different Textile Materials, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 4, 239-247.
- [128] **Bartels, V.** (2011). Handbook of Medical Textiles. Woodhead publishing.

- [129] **Lawal, A.S ve Nnadiwa, C.** (2014). Evaluation of Wash and Light Fastness of Some Selected Printed Fabrics, *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering*, 1(4), 1-4.
- [130] **Scherzer, T. ve Decker, U.** (1999). Real-time FTIR-ATR spectroscopy to study the kinetics of ultrafast photopolymerization reactions induced by monochromatic UV light, *Vibrational Spectroscopy*, 19, 385-398.
- [131] **Tasic, S., Bozic, B. ve Dunjic, B.** (2004). Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings, *Progress in Organic Coatings*, 51, 320-327.
- [132] **Kyosev, Y., Mahlting, B. ve Pfeiffer, A. S.** (2018). *Narrow and Smart Textiles*, Springer, Germany.
- [133] **Seipel, S., Yu, J., Periyasamy, A. P., Vikova, M., Vik, M. ve Nierstrasz, V. A.** (2017). Resource-Efficient Production of a Smart Textile UV Sensor Using Photochromic Dyes: Characterization and Optimization, *Narrow and Smart Textiles*, 8, 251-257.
- [134] **Yusuf, M.** (2018). *Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing*, Wiley, Hoboken, USA.
- [135] **Pacios, V. G., Costa, V., Colera, M. ve Martin-Martinez J. M.** (2011). Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings, *Progress in Organic Coatings*, 71, 136-146.
- [136] **Url-21** <http://www.intertek-turkey.com/pdfs/genel_katalog.pdf>, erişim 18.09.2019.
- [137] **Wiley, A. J. ve Sons, J.** (2012). *Processing and Finishing of Polymeric Materials*. Wiley, New Jersey, USA.
- [138] **Url-22** <<http://www.resene.co.nz/archspec/>>, erişim 18.09.2019.
- [139] **Udeozo, I. P.** (2013). Formulation of Glossy Emulsion Paint, *International Journal of Science and Technology, The Experiment*, 13(1), 822-828.
- [140] **Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappasa, S. P. ve Wicks, D. A.** (2007). *Organic Coatings: Science and Technology*. John Wiley & Sons, USA.
- [141] **Liminana, M. A.P., Ais, F. A., Palau, A. M. T., Barcelo, A. C. O. ve Martinez, M. M.** (2005). Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25 (6), 507-517.
- [142] **Wang, C., Wang, L., Huang, Y., Nan, X., Fan, Q. ve Shao J.** (2017). Preparation and characterization of Phthalocyanine Blue encapsulated with silane coupling agent for blue light curable inkjet printing of textiles, *Dyes and Pigments*, 139, 453-459.
- [143] **Aydemir, C. ve Yenidoğan, S.** (2018). Light fastness of printing inks: A review, *Journal of Graphic Engineering and Design*, 9 (1), 37-43.
- [144] **Narakompijit, N.** (2018). *A Study of the Lightfastness of High-Chroma Water-Based Flexographic Printing Inks* (Master's Thesis), erişim <https://scholarworks.rit.edu/theses/9825/>

- [145] **Tobing, S. D., Klein, A., Sperling, L. H. ve Petrasko, B.** (2001). Effect of network morphology on adhesive performance in emulsion blends of acrylic pressure sensitive adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2109–2117.
- [146] **Guo, Y., Guo, J., Li, S., Li, X., Wang, G. ve Huang, Z.** (2013). Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 427, 53-61.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gülçin Baysal
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.05.1985 Ankara
E-posta : baysalglin@gmail.com



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, Tekstil Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011 yılında Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği bölümünden mezun oldu.
- 2015 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Tekstil Mühendisliği programında yüksek lisansını tamamladı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** 2019. Effect of pigment colour on the printing performance of synthetic leather using a ultraviolet-curable water-borne polyurethane acrylate binder, *Coloration Technology*, 135(4), 283-291.
- **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** 2018. The effect of ultraviolet-curable water-borne polyurethane acrylate binder concentration on the printing performance of synthetic leather, *Coloration Technology*, 135(2), 111-120.
- **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** 2018. Colour and gloss properties of pigment-printed synthetic leather using and ultraviolet-curable water-borne binder and two photoinitiators, *Coloration Technology*, 135(2), 133-142.
- **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** 2018. Screen printing of uv curable polyurethane acrylate binder prepared with different pigment concentrations on synthetic leather and gloss and hardness properties of printed films, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 460, 012001.
- **Baysal G., Kalav B., Kayaoglu B.K.** 2018. Gloss and Hardness Evaluation of Water-Based UV Curable Polyurethane Acrylate Film Used in Textile Printing,

Fibres and Textiles, 3, 30-36.

- **Baysal G.**, Kalav B., Kayaoglu B.K. 2017. Effect of pigment concentration on fastness and colour values of thermal and UV curable pigment printing, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 254, 082004.
- **Baysal G.**, Kalav B., Kayaoglu B.K. 2018. Screen Printing of UV Curable Polyurethane Acrylate_Binder Prepared with Different Pigment_Concentrations on Synthetic Leather and Gloss and_Hardness Properties of Printed Films. *18th AUTEX World Textile Conference*, June 20-22, 2018, İstanbul, Turkey.
- **Baysal G.**, Kalav B., Kayaoglu B.K. 2017. Effect of pigment concentration on fastness and colour values of thermal and UV curable pigment printing. *17th AUTEX World Textile Conference*, May 29-31, 2017, Corfu, Greece.
- Kalav B., **Baysal G.**, Kayaoglu B.K. 2017. Gloss and Hardness Evaluation of Water-Based UV Curable Polyurethane Acrylate Film Used in Textile Printing. *9th Central European Conference, Fibre-Grade Polymers, Chemical Fibers*, September 11-13, Liberec, 2017, Czech Republic.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Kuşbaz, A., Göcek İ., **Baysal, G.**, Kök F.N., Trabzon L., Kızıl H., Karagüzel Kayaoğlu B. 2019. “Lactate detection by colorimetric measurement in real human sweat by microfluidic-based biosensor on flexible substrate”, *The Journal Of The Textile Institute*, 110(12), 1725-1732.
- Türk Patent Enstitüsü, Tescil numarası: 2013/12278, Karagüzel Kayaoğlu B., Trabzon L., Kızıl H., **Baysal G.**, Kök F.N., Göcek İ., Kanbaloğlu, C. “Dokunmamış Tekstil Yüzeyi Tabanlı Bir Mikroakışkan Aygıt ve Üretim Yöntemi”, Tescil tarihi: 2016/04/21.
- **Baysal G.**, Önder S., Göcek İ., Trabzon L., Kızıl H., Kök F.N., Kayaoglu B.K. 2015. Design and Fabrication of a New Nonwoven-Textile Based Platform for Biosensor Construction, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 475–484.
- **Baysal G.**, Önder S., Göcek İ., Trabzon L., Kızıl H., Kök F.N., Kayaoglu B.K. 2014. Microfluidic Device on a Nonwoven Fabric: A Potential Biosensor for Lactate Detection, *Textile Research Journal*, 84(16), 1729–1741.
- **Baysal G.**, Kök F.N., Trabzon L., Kızıl H., Göcek İ., Kayaoglu B.K. 2014. Microfluidic Nonwoven-Based Device as a Potential Biosensor for Sweat Analysis, *Applied Mechanics and Materials*, 490-491, 274-279.
- **Baysal G.**, Önder S., Göcek İ., Kök F.N., Trabzon L., Kızıl H., Kayaoglu B.K. 2014. Analyte Detection on a Nonwoven Substrate through Enzyme Immobilization, *14th AUTEX World Textile Conference*, May 26-28, 2014, Bursa, Turkey.
- **Baysal G.**, Önder S., Kök F.N., Trabzon L., Kızıl H., Göcek İ., Kayaoglu B.K. 2014. Terden Laktat Analizi İçin Tekstil Tabanlı Biyosensör Tasarımı, *I. Ulusal Biyosensör Kongresi*, Namık Kemal Üniversitesi, 22-26 Haziran, 2014, Tekirdağ, Türkiye.
- **Baysal G.**, Kök F.N., Trabzon L., Kızıl H., Göcek İ., Kayaoglu B.K. 2013.

Microfluidic Nonwoven-Based Device as a Potential Biosensor for Sweat Analysis, *4th International Conference on Nanotechnology&Biosensors (ICNB 2013)*, December 20-21, 2013, Paris, France.

- Sariçam, C., Kaloğlu, F., Çakıcı, G., **Baysal, G.** 2012. Application of External Benchmarking for an Apparel Retail Company, *Textile Science and Economy IV, 4th Scientific- Professional Conference*, November 6-7, 2012, Zrenjanin, Serbia.
- Sariçam, C., Kaloğlu, F., **Baysal, G.**, Çakıcı, G. 2012. Assessment of Turkish Apparel Retail Industry With Porter's Diamond Model, *Textile Science and Economy IV, 4th Scientific- Professional Conference*, November 6-7, 2012, Zrenjanin, Serbia.
- Karacan İ., **Baysal G.** 2012. Investigation of the Effect of Cupric Chloride on Thermal Stabilization of Polyamide 6 as Carbon Fiber Precursor, *Fibers and Polymers*, 13(7), 864-873.



