

UV IŞINLARI YARDIMIYLA KAPLANAN POLİKARBONATLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yalçın BOZTOPRAK^a, M.Vezir KAHRAMAN^b, Z.Seden AKDEMİR^b, Atilla
GÜNGÖR^b

^a Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü,
Göztepe Kampüsü, İstanbul, Türkiye

^b Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
Göztepe Kampüsü, İstanbul, Türkiye

ÖZET

UV ışınları ile sertleşebilen kaplama malzemeleri, % 100 reaktif bileşenlerden oluşmaları ve solvent içermemeleri nedeniyle çevre dostu olarak da bilinirler. Ayrıca kuruma işleminin hızlı, düşük sıcaklıkta ve düşük enerji tüketimi ile gerçekleşmesi bu yöntemin endüstride geniş uygulama alanı bulmasına neden olmuştur. Akrilat oligomerleri UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda en çok tercih edilen malzemelerdir.

Bu çalışmada polikarbonat paneller; polyester bazlı reçine, çapraz bağlayıcı ve TEOS kullanılarak sol-jel yöntemiyle ve çevre dostu olarak kabul edilen UV ışınları ile kurutulmuş kaplanmıştır. Kaplanan panellere ve serbest filmlere yapılan testler ile kaplamaların fiziksel ve kimyasal yönden performansları incelenmiştir. Sonuç olarak inorganik kısmın formülasyona girmesiyle kaplamanın mekanik dayanımı artmıştır.

Anahtar kelimeler: UV ile sertleşebilen kaplama, Sol-jel, Polikarbonat

INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCARBONATE COATING BY UV BEAMS

ABSTRACT

UV-curable coating materials are known as environmental-friendly materials and include totally reactive components and they are solventless. Also, they can be processed at low temperature with low energy depletion and their fast drying time make them preferable in industrial applications. Acrylated oligomers are widely used in UV-curable coating materials. This study represents polycarbonate panels which are coated with Polyester based resin, crosslinker and TEOS. The sol-gel technique and UV polymerization were preferred due to their advantages such as they are environment- friendly, having fast curing rate etc. The mechanical and physical properties of the coated panels and prepared free films were investigated. In summary, the existence of the inorganic part in the formulations enhanced the mechanical performance of the coatings.

Keywords: UV curing coating, Sol-gel, Polycarbonate

1. GİRİŞ

Sağlık kuruluşları ve çevre örgütleri, uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlardan dolayı içerisinde organik yapıların bulunmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünlerini geliştirmeleri için kaplama endüstrisine büyük baskılar yapmaktadır. 1970’li yıllarda ortaya çıkan enerji sorunları farklı bir boyut kazanarak kaplama endüstrisinde yeni yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu yeni yöntemlerin başında UV ışınları ile serleştirilebilen kaplamalar gelmektedir[1].

Birçok kaplama türlerinde termal olarak kür işlemi yapılmaktadır. Buna alternatif olarak UV ışınlarıyla yapılan kür tekniği geliştirilmiştir. UV ışınlarıyla hazırlanan kaplamaların en büyük avantajları; ekonomik olmaları, düşük enerji gereksinimi, çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmanın gerçekleşebilmesi, oda sıcaklığında uygulanabilmesi ve formülasyonda çevre yada sağlığa zararlı uçucu organik yapı içermemesi gibi sıralanabilir. UV ışınlarıyla kür olabilen formülasyonlar, UV ışınlarıyla polimerize olabilen doymamış karbon çift bağına (C=C) sahip fotoduyarlı organik gruplar içerirler[2].

UV ışınlarıyla hazırlanan kaplama formülasyonları oligomerler (film oluşumu ve temel özellikler için), fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için), dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedir. Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticisine bağlı olarak farklı viskozitelerde sıvı halde uygulanır. Yüzeğe kaplama uygulandıktan sonra uygun dalga boyu ve enerjiye sahip UV ışınlarının etkisine bırakılır. Sertleşme serbest radikal veya kationik mekanizma ile gerçekleşir. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerin ağ yapısında yer alırlar. Yani yüzeğe uygulanan kaplamanın % 100’ü sertleşerek herhangi bir kalıntıya sebep olmaz. Sertleşme esnasında hiçbir şekilde uçucu bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler[3,4,5].

Elde edilen kür olmuş filmler için ayrı bir ısıtma vs. gibi ek bir işleme ihtiyaç duyulmaz. Bu yöntem kâğıt, plastik ve ahşap gibi ısıya duyarlı farklı yapılar için rahatlıkla kullanılabilir. Özellikle matbaa, ambalaj gibi sektörlerde UV ışınlarıyla yapılan çalışmalar oldukça yaygındır. Kür zamanı çok kısa (saniyeler içinde) olduğu için verimliliği yüksektir. Bu yöntemde kullanılan formülasyonların hazırlanması oldukça kolay olup ticari uygulamalar için de uygundur[6].

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktive olması temeline dayanır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil (C=O) grubunun bulunduğu en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanmasıyla uyarılmış moleküller oluşur[7].

Sol-jel yöntemi, organik modifiye silisyum-alkoksitlerin kontrollü hidrolizi ve kondensasyonu ile organik ağın oluşturulması ve daha sonra inorganik ağ bağlanmış polimerize olabilen

grupların termal veya UV başlatıcı sistemler ile aktive edilerek reaksiyon vermesi esasına dayanır[8].

Sol-jel kaplamalar polimer, seramik, cam, metal, ahşap gibi birçok malzemenin yüzeyinin mekanik ve kimyasal dayanımını arttırmasının yanısıra yüzeye antirefleksif, antiadhesif, antistatik, hidrofilik, hidrofobik ve oleofobik gibi özelliklerin kazandırılmasına da önemli katkılar sağlamaktadır[9].

Polikarbonatlar (PC) son derece üstün darbe mukavemeti, optik özellikleri, ısı direnci ve boyutsal kararlılığı olan yüksek performansa sahip amorf mühendislik termoplastikleridirler. Üstün özellikleri nedeniyle polikarbonat yüksek performanslı malzeme sınıfına girmekte olup yüksek darbe direnci ve nem/UV ışınlarına dayanıklılığı nedeniyle otomotiv, uzay ve havacılık sektöründe; şeffaf ve kolay steril edilebilir olmasından dolayı tıbbi ekipmanlarda ve gıda sektöründe oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır[10,11].

Polikarbonat yukarıda sıralanan üstün özelliklerinin yanısıra çizilmeye karşı dayanımının yüksek olmaması gibi bir dezavantaja sahiptir. Özellikle darbelere ve tozlu ortamlara maruz kalan polikarbonat ürünler kolayca çizilebilmekte ve optik özelliklerini önemli ölçüde yitirmektedir. Bu çalışmanın amacı, polikarbonatı sol-jel tekniğiyle kaplayarak aşınmalara ve çizilmelere karşı daha dayanıklı hale getirmektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

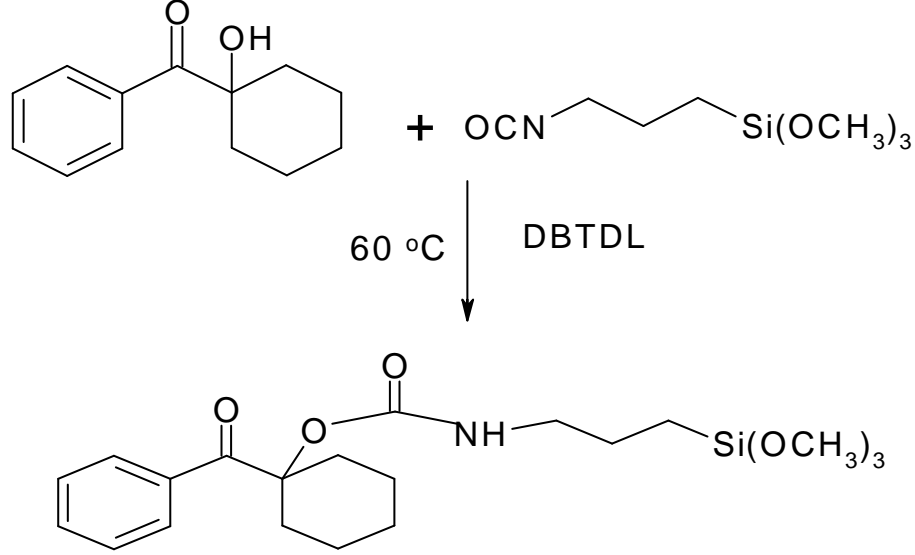
2.1 Malzemeler

1-hidroksi-siklohekzil-fenil-keeton (Irgacure 184) Ciba Specialty Chemicals'dan tedarik edildi. Polyester akrilat oligomer (Ebecryl 584) UCB Radcure tarafından sağlandı. 3-izosayanatopropil trimetoksisilan (ICPTM S) ve tetraetilortosilikat (TEOS) Wacker tarafından verildi. Fotomer[®] 4072 (tri-akrilat) BASF'nin Türkiye distribütöründen tedarik edildi. Hezandiol diakrilat (Agi Syn 2816) AGI Corporation firmasından alındı. Hidrokinon ve p-toluensülfonikası (PSTA) Merck'den satın alındı. Kataliz olarak dibütilkalay dilaurat (Henkel) kullanıldı. PC levhalar (70 mm x 100 mm x 0,82 mm) yerel tedarikçilerden satın alındı.

2.2 Trimetoksisilan ile sonlanmış fotobaşlatıcının hazırlanması

Trimetoksisilan ile sonlanmış fotobaşlatıcı; Irgacure 184 ile ICPTMS coupling ajanının reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Kısaca 10,01 gr (49 mmol) Irgacure 184, 20 gr HDDA (reaktif seyreltici) ve 0,01 gr. hidrokinon (inhibitör) üç boyunlu balon, bir karıştırıcı, bir damlatma hunisi ve bir azot giriş inletinden oluşan sistem içerisine dolduruldu. Karışımın ışık görmemesi için üç boyunlu balonun etrafı alüminyum folyo ile sarıldı. Karışımın içerisine kataliz olarak 0,05 gr dibütilkalay dilaurat (DBTDL) eklendi. Sonra karıştırılan karışımın içerisine damlatma hunisi yardımıyla yavaşça 10,05 gr. (49 mmol) silan coupling ajanı 3-izosayanat propiltrimetoksisilan (ICPTMS) ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 60 °C`de 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon takibi FT-IR spektrumunda 2275 cm⁻¹'de -NCO pikinin değişimiyle takip edildi. Elde edilen ürün

kullanılana kadar buzdolabında +4 °C`de ve ışısız bir ortamda saklandı. Bu reaksiyon Şema 1`de gösterilmiştir.



Şema 1. Trimetoksisilan ile sonlanmış bifonksiyonel fotobaşlatıcının sentez şeması

2.3 TEOS'un Hidrolizi

1.33 gr etanol içerisinde 3 gr (14.4 mmol) tetraetilortosilikat (TEOS), 0.77 gr (43.2 mmol) su ve p-toluensülfonik asit (kataliz) 5 °C`de karıştırıldı. Su/silikon oranı r=3 olarak hesaplandı.

2.4 Polikarbonat Levhaların Yüzeylerinin Corona Edilmesi

PC yüzeyler, üzerindeki koruyucu tabaka kaldırıldıktan sonra 2-propanol ile temizlendi. Kaplama malzemesi ile yüzey arasında yapışmanın iyi olması için yüzeye kaplama yapılmadan önce PC levhaların yüzeyine oda sıcaklığında, 1.5 KW`lık güç ve atmosferik basınç altında Corona Jeneratörü ile oksijen plazma uygulandı.

2.5 Hibrid Kaplama Formülasyonunun Hazırlanması

Polyester akrilat oligomer (Ebecryl-584), Fotomer®4072 (triakrilat), hidrolize TEOS ve modifiye edilmiş/edilmemiş fotobaşlatıcı (Irgacure 184) karıştırılarak UV ışınları ile küredilebilen formülasyonlar hazırlandı.

Her bir formülasyon 25 ml`lik beher içerisinde şeffaf ve homojen bir karışım elde edilene kadar uygun karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı. Karışım esnasında oluşan hava kabarcıklarını yok etmek için beher 5 dakika hafif vakum altında tutulduktan sonra 35 °C`ye kadar ısıtıldı. Hava kabarcıkları yok edildikten sonra, formülasyonlar 30 µm kalınlığında aplikatör vasıtasıyla koronolanmış PC levhaların üzerine uygulandı.

2.6 Karakterizasyon

Çapraz bağlı filmlerin kaplama özelliklerini değerlendirmek için kaplama formülasyonları 30 µm' luk aplikatör ile PC levhalar üzerine uygulandı ve kaplama yapılan PC levhalar tezgah tipi bir UV cihazında (EMA-Türkiye, 120 w/cm, $\lambda_{\max}=365$ nm, orta basınçlı civa UV lambası) kür edildi.

Kaplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda gösterilen standart test metodlarına göre belirlenmiştir:

Parlaklık testi (gloss)	ASTM D_53-80
Cross cut	DIN 53151
Yapışma testi (tape adhesion)	ASTM D-3359
Kalem sertlik (pencil hardness)	ASTM D-3363
MEK rub testi	ASTM D-5402

Hibrid malzemelerin kırık yüzey morfolojisi SEM analizleri ile incelendi.

3. BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, sentezlenen yeni bifonksiyonel fotobaşlatıcı, TEOS ve organik kısımları oluşturan diğer reaktif bileşenlerin kullanılmasıyla hazırlanan serbest filmlerin UV ışınları ile sertleştirilerek elde edilen şeffaf organik-inorganik hibrid kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine bifonksiyonel modifiye fotobaşlatıcının etkisi incelenmiştir. Şekil 1'de hazırlanan kaplama formülasyonlarına ait kompozisyonlar verilmiştir.

Önişleme tabi tutulmuş (korona) PC levhaların UV ışınları ile küredilebilen şeffaf hibrid kaplamaları; ticari olarak kullanılan uygun akrilat ile sonlanmış polyester reçinesi (Ebecryl 584), triakrilat reçine (Fotomer 472) ve hidrolize edilmiş TEOS kullanılarak hazırlanmıştır. Trimetoksisilan ile modifiye edilmiş bifonksiyonel fotobaşlatıcı, organik ve inorganik ağ arasında hem bir başlatıcı ve hem de bir coupling ajanı olarak kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak için aynı organik reçine esaslı koruyucu kaplamalar, modifiye edilmemiş fotobaşlatıcı kullanılarak hazırlandı. Çeşitli kompozisyonlarda toplam 9 kaplama numunesi hazırlandı ve karakterize edildi. Pencil hardness, tape adhesion, cross-cut, gloss ve jel içeriği gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Bu çalışmada verilen herbir sonuç, yapılan uygulamalarda üç veya dört ayrı ölçümün birer ortalamasıdır. Polimerik filmlerin jel içeriği % 83 ve % 89 arasında bulunmuştur. Kaplamaların solvent direnci, uygulanan MEK solvent direnci testi sonucunda mükemmel bulunmuştur.

Çizelge 2'de görüldüğü gibi UV ışınları ile küredilen bütün hibrid kaplamalar, PC levhalar üzerinde iyi yapışma göstermiştir. Cross-cut ve tape adhesion testleri bütün kaplamalarda % 100 yapışma olduğunu göstermiştir. PC levhaların koronalanması, yapışmaya pozitif katkı sağlamıştır.

20 ° ve 60°'de yapılan parlaklık ölçümleri bütün kaplamaların “ yüksek parlaklığa sahip kaplama” olarak sınıflandırılabilceğini gösterdi. Çizelge 2’de UV ışınları ile küretme işleminde modifiye edilmiş fotobaşlatıcının kullanılmasıyla parlaklığın arttığı görülmektedir. Bunun yanısıra UV ışınları ile küretme işleminden sonra termal uygulamanın yapılmasıyla kaplama parlaklığı artmıştır. Bilindiği gibi parlaklık, kaplama sisteminde 500 nm’den büyük partiküllerin birleşmesi ve faz ayrışmasıyla güçlü derecede etkilenmektedir. Bu yüzden hibrid kaplamalarda toplanan silika partiküllerinden dolayı parlaklığın azaldığı düşünülmektedir. Bu çalışmada parlaklıktaki artış, nanokompozit yapıların oluştuğunu düşündürmektedir.

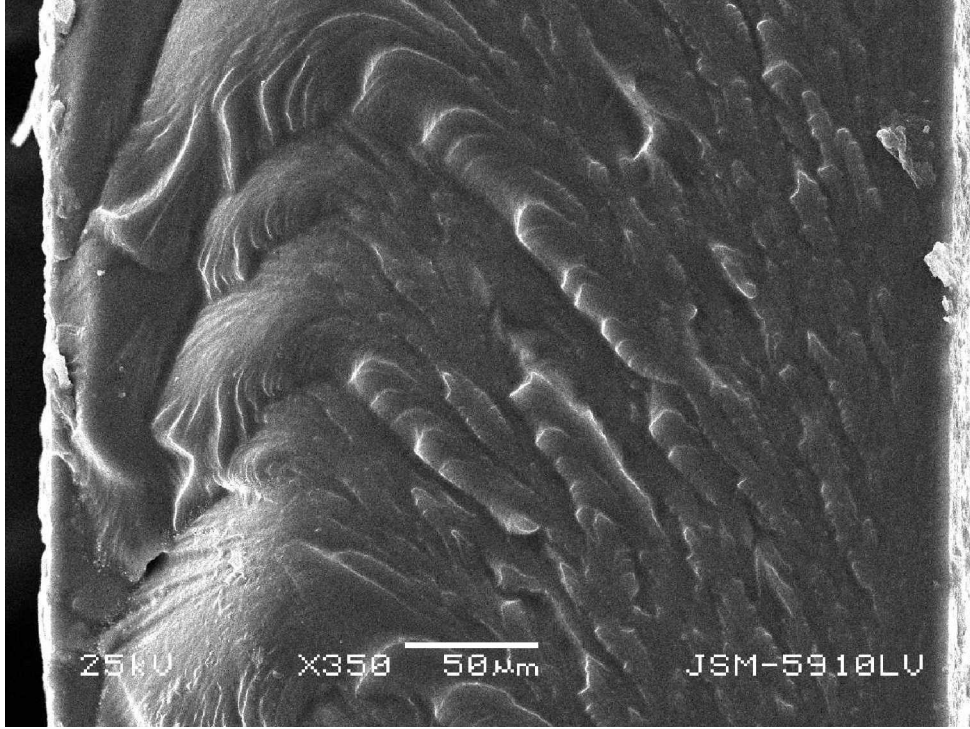
Çizelge 1. Hibrid sistemlerin kompozisyonu (P= Post-cured,termal curing)

Numune	Irg-184 (g)	Modifiye edilmiş Irg-184 (g)	TEOS (g)	Ebecryl-584 (g)	Fotomer®4072 (g)	HDDA (g)	Numune
A1	1.09	0	0	44.6	4	8.6	PA1
A2	0	2.18	0	44.6	4	8.6	PA2
A3	0	2.18	1.09	44.6	4	8.6	PA3
B1	2.18	0	0	44.6	4	8.6	PB1
B2	0	4.36	0	44.6	4	8.6	PB2
B3	0	4.36	1.09	44.6	4	8.6	PB3
C1	3.18	0	0	44.6	4	8.6	PC1
C2	0	6.54	0	44.6	4	8.6	PC2
C3	0	6.54	1.09	44.6	4	8.6	PC3

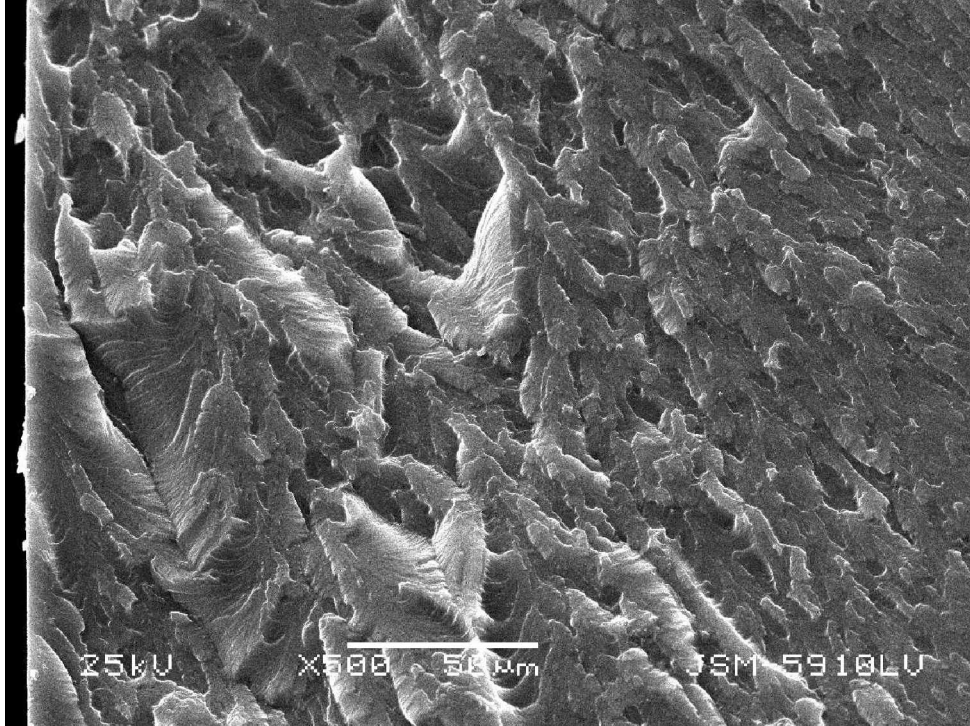
Çizelge 2. PC levhalara uygulanan hibrid kaplamaların fiziksel ve mekaniksel karakterizasyonları

Numune	Jel İçeriği %	Pendulum Hardness	MEK Rubbing Testi	Cross cut	Parlaklık		Tape Adhesion
					20°	60°	
A1	88	6H	500+	0	216	202	Kayıp yok
A2	89	6H	500	0	227	205	Kayıp yok
A3	86	5H	480	0	233	207	Kayıp yok
B1	85	6H	500+	0	238	200	Kayıp yok
B2	83	6H	480	0	243	202	Kayıp yok
B3	85	7H+	500+	0	244	206	Kayıp yok
C1	83	7H+	500+	0	219	199	Kayıp yok
C2	83	7H	500+	0	240	206	Kayıp yok
C3	83	7H	500+	0	243	208	Kayıp yok
P-A1	86	7H	500+	0	234	196	Kayıp yok
P-A2	84	6H	500+	0	242	201	Kayıp yok
P-A3	84	7H	500+	0	248	203	Kayıp yok
P-B1	85	6H	400	0	247	201	Kayıp yok
P-B2	87	6H	500+	0	248	201	Kayıp yok
P-B3	88	6H	500+	0	246	201	Kayıp yok
P-C1	83	6H	500+	0	246	201	Kayıp yok
P-C2	86	7H+	500+	0	248	201	Kayıp yok
P-C3	86	7H+	500+	0	247	199	Kayıp yok

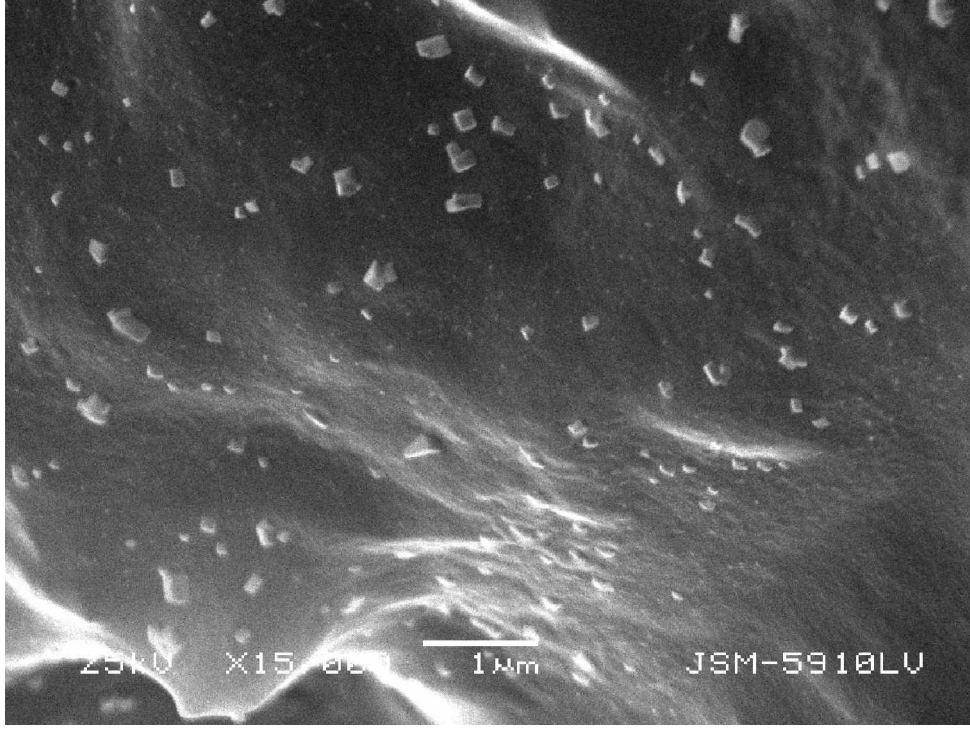
Şekil 1. PA2 ve PA3 numunelerinin kırık yüzey morfolojisini gösteriyor. (SEM)



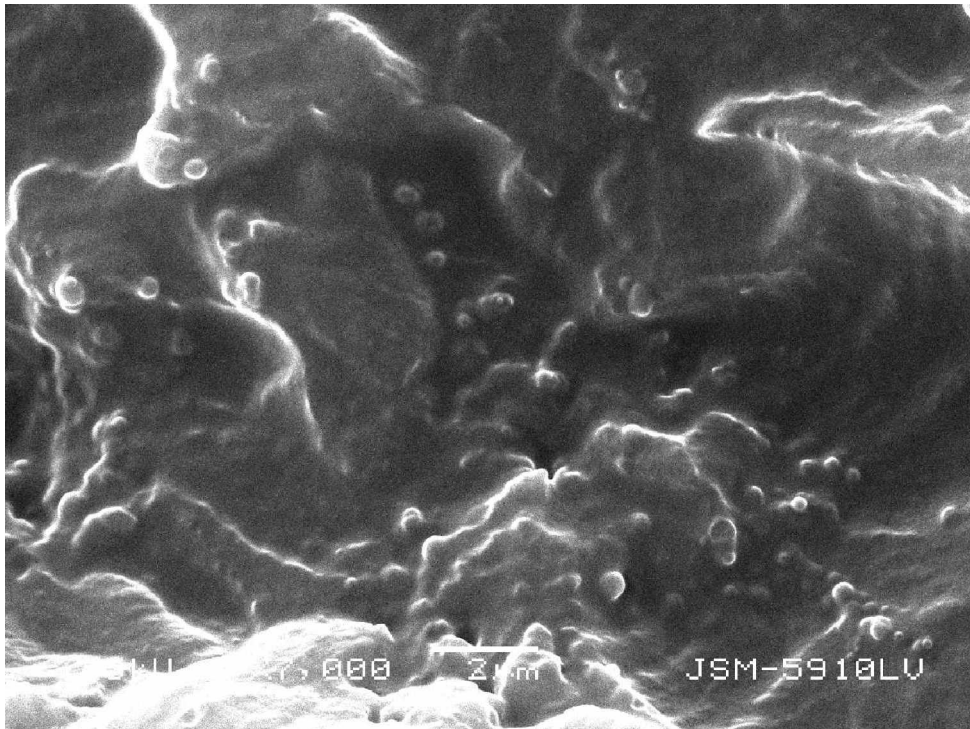
Şekil 1 a. (PA2 X 350)



Şekil 1 b. (PA3 X 500)



Şekil 1 c. (PA2 X 15000)



Şekil 1 d. (PA3 X 7000)

Şekil 1. PA2 ve PA3 hibrid kaplamaların SEM görüntüleri

4. SONUÇLAR

Etkili fotobaşlatma aktivitesi gösteren yeni bifonksiyonel fotobaşlatıcı sentezlendi. Akrillenmiş polyester reçinesi, triakrilat reçine ve hidroliz edilmiş TEOS formülasyonları esas alınan organik-inorganik hibrid kaplamalar, yeni bifonksiyonel fotobaşlatıcı kullanılarak UV ışınları ile küredildi. Bifonksiyonel fotobaşlatıcı ve TEOS ile başlatılan hibrid formülasyonlar, PC levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirdi. PC levhaların koronalanması, formülasyonların levhalar üzerine iyi yapışmasına imkan sağladı. Elde edilen analiz sonuçlarına göre modifiye edilmiş fotobaşlatıcının organik ve inorganik kısımlar arasında uyumlaştırıcı olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından FEN-BGS-290506-0118 (2006) nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

1. Sokol A.A.; “Ultraviolet (UV) Cured Coatings”, **UV Coatings Ltd.**, Cleveland, 2003
2. İnan T.Y., Ekinci E., Kuyulu A., Güngör A., “Preparation of Novel UV-curable Methacrylated Urethane Resins from a Modified Epoxy Resin and Isocyanatoethylmethacrylate (IEM)”, **Polymer Bull.** 2002
3. Scmidle C.S., “Ultraviolet Curable Flexible Coatings”, **Journal of Coated Fabrics**, 1978
4. Güngör A.; “UV Işınları ile Sertleşebilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları”, **İTÜ., Fen Bil. Enst., Doktora Tezi**, İstanbul 1987
5. Sacks M., “UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives”, **Process Economics Program**, Menlo Park, California, Report No.152, 1982
6. Heather April Nash “The Use of Cycloaliphatic Epoxides in Latex and UV Curable Coatings”, **Doctor Thesis, North Dakota State University**, North Dakota 2003
7. Pappas S.P.: “UV Curing Science and Technology”, **Technology Marketing Corporation**, Stanford, USA, 1978
8. Brinker C.J., Scherer G.W.; “Sol-Gel Science”, **Academic Press**, San Diego, 1990
9. Waters M.E.L., Wolfs D.P., Van der Linde M.C., Hovens J.H.P., Tinnemans A.H.A.; “Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method” Elsevier, **Progress in Organic Coatings**, 51, 312–320, 2004
10. Dorel Feldman, Alla Barbalata, “Synthetic Polymers”, **Chapman & Hall**, 1995
11. Odian G.; “Principles Polymerization” Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc. New York 2004