

SOL-JEL TEKNİĞİYLE KAPLANAN POLİKARBONATLARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yalçın BOZTOPRAK^a, M. Vezir KAHRAMAN^b, N. Apohan KAYAMAN^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

Organik-anorganik nano-kompozitler, sol-jel tekniği ile çapraz bağlı anorganik yapının organik yapıya genellikle kovalent bağlarla bağlanmasıyla sentezlenmektedirler. Böylece organik ve anorganik hibrit malzemeler; organik polimerlerin esneklik, düşük yoğunluk gibi özellikleri ile anorganik malzemelerin çizilme dayanımı, sertlik ve termal kararlılık özelliklerini bir araya toplamaktadır. Sol-jel metodu ile alkoksi silanlardan hazırlanan kaplamaların metal ve plastik üzerine uygulamalarının çok başarılı olduğu; korozyon, aşınma ve çizilmeyi önlediği ve bu nedenle diğer tekniklerin yerine geçtiği bilinmektedir.

Bu çalışmada ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan Irgacure-184 fotobaşlatıcısı, silan coupling ajanı olarak bilinen 3-izosyanato-propil trimetoksi silan ile modifiye edilerek TEOS ile birlikte hazırlanan sol karışımı, polyester akrilat ve çapraz bağlayıcıdan oluşan çeşitli formülasyonlar hazırlanarak elde edilen kaplama malzemesi Coronalanmış Polikarbonat plakaların yüzeyine uygulanmıştır. Elde edilen kaplamaların optik ışık geçirgenliği, kaplama sertliği, aşınma direnci (Taber abrasion), kimyasallara karşı direnci vb. özellikleri incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan serbest filmlerin termal oksidatif kararlılığı TGA ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hibrit malzeme, Polikarbonat, Sol-jel

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF COATED POLYCARBONATES BY SOL-GEL METHODS

ABSTRACT

Organic-inorganic nano composites are synthesized by sol-gel technique in which crosslinked inorganic structure bonded covalently to the organic structure. Thus, the properties of the organic and inorganic components combine to yield a new material having elasticity, low density, thermal stability, resistance against scratch etc. It is well known that the coatings including alkoxy silane groups prepared by sol-gel technique were exhibited good mechanical and structural properties.

Photoinitiator, known as Irgacure 184 was modified with the silane coupling agent, 3-isocyanato-propyl trimethoxy silane. Modified photoinitiator and prehydrolyzed TEOS were the components of the Sol-Gel part. The formulations of the coatings were prepared by mixing the sol gel mixture with polyester acrylate resin, crosslinker agent.. The prepared formulations were applied onto the Coronated Polycarbonate panels and cured by UV irradiation . Mechanical properties such as hardness, taber abrasion, transparency, resistance against the chemicals etc. of the coatings were investigated. Thermal behaviour of the coatings was also analyzed by using TGA.

Keywords: Hybrid materials, Polycarbonate, Sol-gel

1. GİRİŞ

Sol-jel metodu inorganik ve hibrid organik-inorganik malzemelerin üretim yöntemlerinden biridir. Hibrid organik-inorganik polimer malzemeler başarılı ticari uygulamalarıyla 1950'den beri bu üretim teknolojisinin önemli bir parçası olmuşlardır.

Sol-jel yöntemi, teknolojik öneme sahip olmasından dolayı birçok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sahip olduğu avantajlardan dolayı günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır. Sol-jel uygulamalarında “sol” kelimesi sıvı içindeki katı kolloidal parçacıkları, “jel” ise katı ve sıvı faz arasındaki fazı sembolize eder[1].

Sol-jel yöntemi metallerin ve tarihi eserlerin korozyona karşı korunması, polimer ve porselen gibi malzemelerin kimyasallara ve neme karşı dayanıklılığının artırılması, gaz geçirgenliğinin (CO₂, O₂ gibi) azaltılması, yüzey sertliği ve dayanımın artırılması, plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması gibi otomotiv, gıda, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sahalarında günümüzde yaygın olarak pek çok kullanım alanına sahiptir[2].

Polimer kimyası ve polimerlerin yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılmasıyla geliştirilen polimer işleme teknikleri sayesinde malzeme bilimciler çeşitli metodlarla çeşitli spesifik özelliklere sahip yeni hibrid materyalleri geliştirme yoluna gitmişler ve gerçekleştirilen bu çalışmalar, yeni uygulama alanları ile mevcut malzemelere göre daha iyi bir fiyat-performans değerine sahip malzemelerin oluşturulmasını sağlamıştır. Ticari uygulamalarda iyi performanslar gösteren mevcut hibrid polimer malzemelere bakılarak gelecekte sağlanabilecek pek çok başarı öngörülebilir. Sol-jel yöntemiyle türetilmiş hibrid malzemeler, bu yetenekli malzemelerin bir çeşidini teşkil etmektedirler[3].

Hibrid organik-inorganik polimerlerin kesin olarak kabul edilmiş bir tanımı mevcut değildir. Genel bir tanımla; asıl morfolojisini oluşturan organik yapıya (C, H, N, O), heteroatomların belirgin olarak dahil olduğu bölgeler içeren ve geometrik yapısı içerisinde fiziksel özellikleri lineerlik göstermeyen malzeme olarak açıklanabilir. Hibrid malzeme, moleküler ölçekte iki ayrı karışım içeren bir malzemedir. Genellikle bu malzemelerden biri inorganiktir ve diğeri ise organikdir. Daha detaylı bir tanımla, inorganik ve organik türleri birbirine bağlayan olası etkileşimleri ayırır. 1. tür hibrid malzemeler, iki faz arasındaki zayıf etkileşimleri (Van der Waals bağı, hidrojen bağı veya zayıf elektrostatik etkileşimler gibi) gösterir. 2. tür hibrid malzemeler, bileşenler arasındaki güçlü kimyasal etkileşimleri gösterir[3,4].

Hibrid malzemelerin cam, metal, polimer gibi birçok yüzeye iyi yapışabilmesi, klasik kaplama metodlarıyla kolaylıkla uygulanabilmesi, sertleşmenin düşük sıcaklıklarda

gerçekleşmesi (<200 °C), toksik madde içermemesi, ekonomik olması, nemli ortama dayanıklı olması, yüksek elektriksel dirençleri, homojen ve şeffaf olması, istenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi, pigment, boyar ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesi, aşınmaya ve yırtılmaya karşı dirençli olması gibi pek çok avantajları vardır[5].

Hibrid malzemeler cam, metal, polimer gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalarda; inşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalarda; paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası yapımında; dekoratif amaçlı olarak cam yüzeyine renkli kaplamalarda; otomotiv sektöründe korozyon önleyici kaplamalarda; kontak lenslerde, membranlarda, elyaf yapımında, yüksek darbe direncine sahip yanma geciktirici ormozer kompozitlerde ve laminasyonda olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır[6].

Polikarbonatlar (PC) son derece üstün darbe mukavemeti, optik özellikleri, ısı direnci ve boyutsal kararlılığı olan yüksek performansa sahip amorf mühendislik termoplastikleridirler. Yüksek darbe direnci ve nem/UV ışınlarına dayanıklılığı nedeniyle otomotiv, uzay ve havacılık sektörü başta olmak üzere pek çok alanda kullanımı vardır. Bununla beraber golf topu, tenis raketi, CD ambalajı, otomotiv farları, lensler, kasklar, vinil kaplamalar gibi farklı uygulamaları da vardır[7,8].

Polikarbonatlar üstün optik özelliklere sahip olmasına rağmen genellikle atmosferik ortamda bulunan tozların neden olduğu çizilme ve aşınmanın yanısıra çeşitli temizlik malzemelerinin içerdiği kimyasallardan ve aşındırıcılardan da olumsuz etkilenmekte ve zaman içinde kendilerine özgü üstün optik özelliklerini kaybedebilmektedirler. UV ışınlarıyla sertleşebilen sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak bu tür malzemelerin yüzeyinin dış etkenlerden en az etkilenmeleri sağlanabilir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Malzemeler

1-hidroksi-sikloheksil-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 (triakrilat) BASF'nin Türkiye distribütöründen tedarik edildi. Hekzandiol 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 kondu. Karışımın ışık görmemesi için üç boyunlu balonun etrafı alüminyum folyo ile sarıldı. Karışımın içerisine kataliz olarak 0,05 gr dibütilkalay dilaurat eklendi. Sonra karıştırılan karışımın içerisine damlatma hunisi yardımıyla 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 FT-IR spektrumunda 2275 cm⁻¹'de -NCO pikinin tamamen

kaybolması gerçekleşene kadar reaksiyona devam edildi. Elde edilen ürün buzdolabında +4 °C`de ve ışısız bir ortamda saklandı. Bu reaksiyon Şema 1`de gösterilmiştir.

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. H₂O/Si r=3 olarak hesaplandı. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırıldı.

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 sertleşebilen 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, koronolanmış PC levhalar üzerine 30 µm kalınlığında bir aplikatör vasıtasıyla hazırlanan formülasyonlar uygulandı.

2.6 Karakterizasyon

Çapraz bağlı filmlerin kaplama özelliklerini incelemek 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, λ_{max}=365 nm, orta basınçlı civa UV lambası) sertleştirildi.

Pendulum sertlik ölçümü DIN 53157 standart test metoduna göre yapıldı.

Kaplamaların aşınma dayanımı, Taber aşınma testi (ASTM D 4060) ile belirlendi. CS10 tekerleklerinin her biri 250 gr. ağırlığındaydı ve dönme sayısı 500 devire kadar arttırılarak yüzeyler aşındırıldı.

UV ışınları ile sertleştirilen serbest filmlerin termal gravimetrik analizi (TGA), Perkin Elmer Thermal Gravimetric Analyzer Pyris 1 TGA modeli cihazda yapıldı.

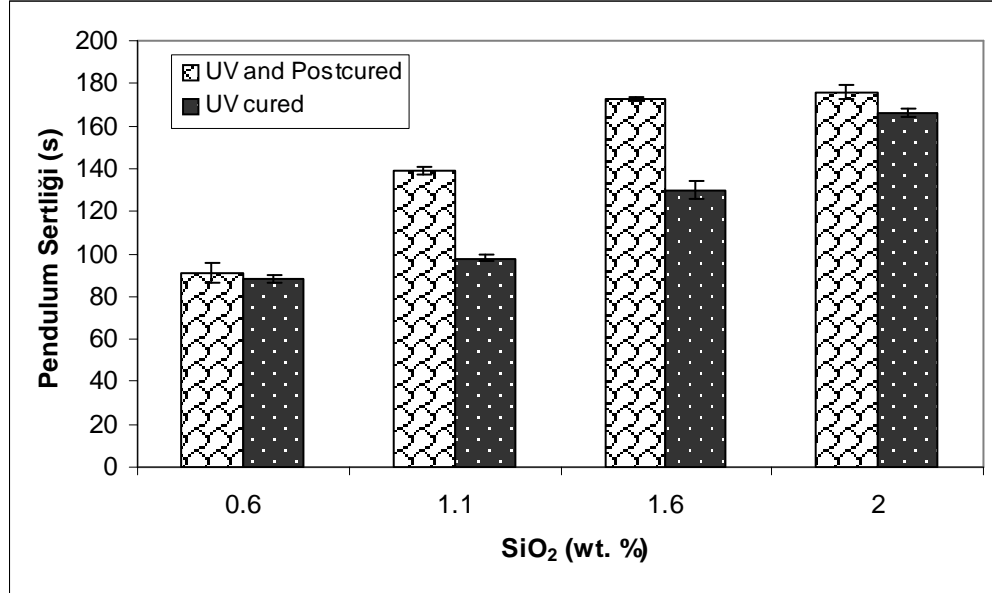
3. BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

Yeni sentezlenen makro-fotobaşlatıcının en önemli özelliklerinden biri, UV ışınları ile sertleşebilen hibrid formülasyonunda organik-inorganik fazların uyuşabilirliğinin geliştirilmesi ve film yüzeyindeki göçün azaltılmasıdır. Bu amaçla, hidroksil grubu üzerinden Irgacure 184`e bağlı organoalkoksisilan içeren yeni bir bifonksiyonel fotobaşlatıcı sentezlendi. UV ışınları ile sertleştirilen şeffaf organik-inorganik hibrid kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine fotobaşlatıcının etkisi incelendi.

Önişleme (korona) tabii tutulmuş PC levhaların UV ışınları ile küredilebilen (sertleştirilebilen) şeffaf hibrid kaplamaları; ticari olarak kullanılan uygun akrilat ile sonlanmış polyester

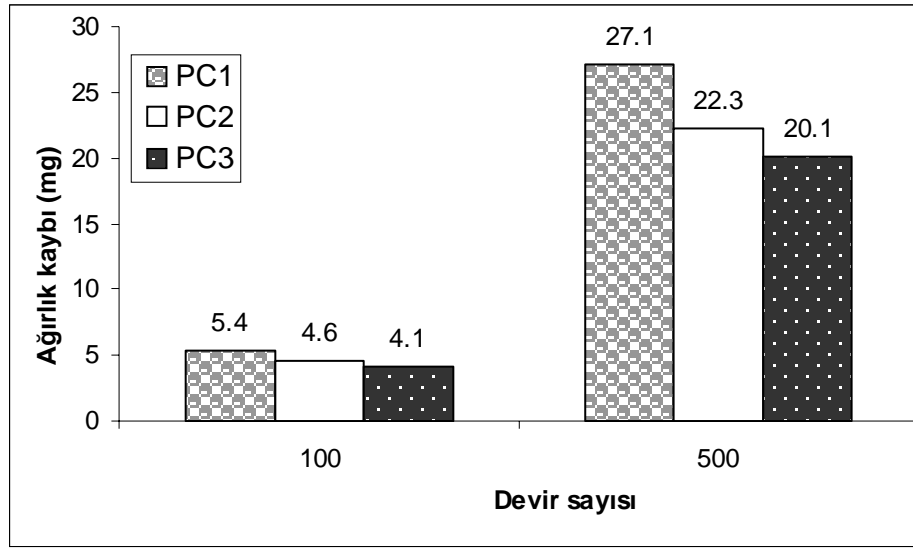
reçinesi (Ebecryl 584), triakrilat reçine (Fotomer 472) ve hidrolize edilmiş TEOS kullanılarak hazırlanmıştır. Trimetoksisilan ile modifiye edilmiş bifonksiyonel fotobaşlatıcı, organik ve inorganik ağ arasında hem bir başlatıcı ve hem de bir coupling (bağlama) ajanı olarak kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak için aynı organik reçine esaslı koruyucu kaplamalar, modifiye edilmemiş fotobaşlatıcı kullanılarak hazırlandı. Çeşitli kompozisyonlarda toplam 9 kaplama numunesi hazırlandı ve karakterize edildi.

Kaplama sertliği, aşınma ve çizilme dayanımına etki eden en önemli faktördür. Sert kaplamalar daha iyi çizilme dayanımı sağlar, fakat aşınma dayanımı yüzey sürtünmesinden etkilenir. Zincir esnekliği ve ağın çapraz bağ derecesi, sertliği belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 1’de silika içeriğinin bir foksionu olarak hibrid şeffaf kaplamaların pendulum sertliği gösterilmiştir. Şekil 1’de görüldüğü gibi trimetoksisilanla sonlanmış yeni bir makro fotobaşlatıcı ile TEOS’un birleşmesi büyük oranda sertliği iyileştirmiştir. Kaplamaya termal uygulama yapıldıktan sonra sertlik önemli miktarda artış gösterdi. Sertlikteki artışa, post-curing vasıtasıyla alkoksisilan grubun hidroliz ve kondensasyonu katkıda bulunabilir.



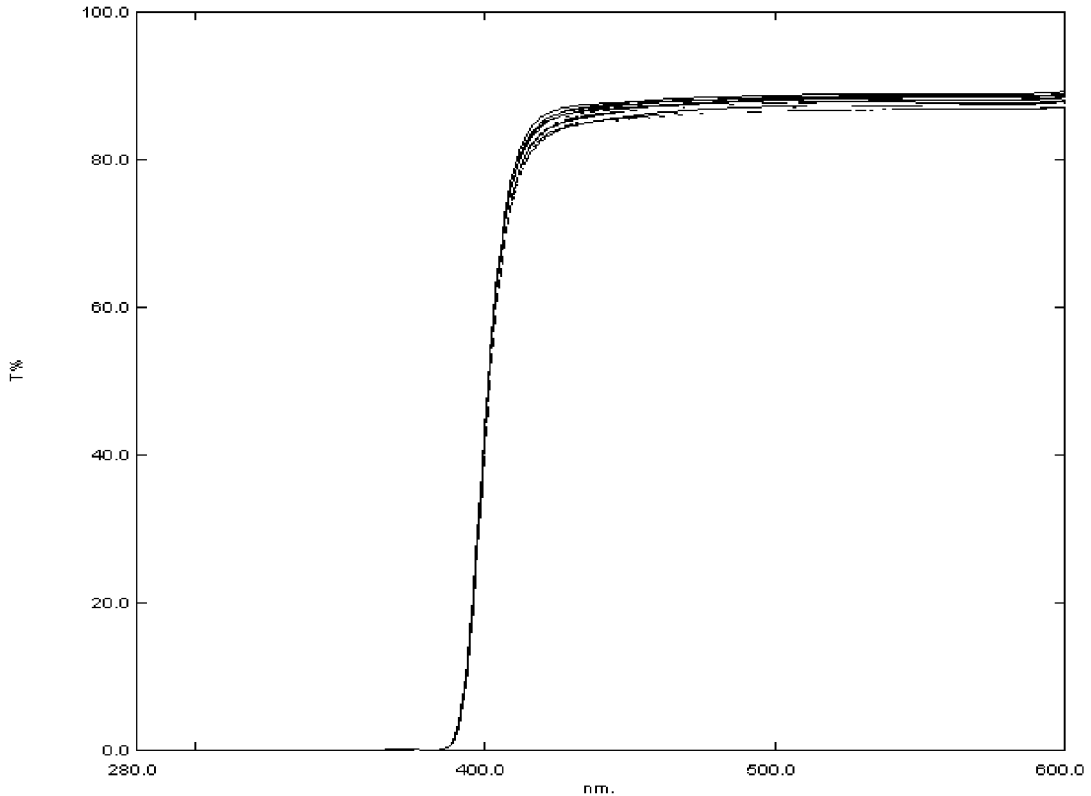
Şekil 1. Hibrid kaplamaların pendulum sertliğine silika içeriğinin etkisi

Aşınma dayanımı genellikle aşındırma öğütücüler tarafından koruyucu tabakaların mekaniksel bozunmaya uğratılarak kütle azalmasına sebebiyet veren Taber aşınma metodu ile karakterize edilir. Şekil 2’de 2x250 gr CS10 öğütücülerin kullanılmasıyla 100 ve 500 devirden sonraki kütle kaybı verilmiştir. 500 devirden sonra hibrit kaplama, UV ışınları ile küredilen hibrid olmayan kaplamayla karşılaştırıldığında daha iyi koruyucu performans göstermektedir. Termal ısı (post curing) uygulanan hibrid kaplamada (PC3) sadece 20,1 mg’lık kütle kaybı görülmüştür.



Şekil 2. 500 ve 1000 devirden sonraki ağırlık kaybı

Şekil 3’de görüldüğü gibi hibrid kaplı PC levhaların UV-görünür alanda ışık geçirgenliği (şeffaflık) korunmuştur.



Şekil 3. Kaplanmış ve kaplanmamış PC levhaların ışık geçirgenliği

Bütün hibrid kaplamaların kimyasal dayanımı, 36 ve 168 saatlik zaman periyodunda çeşitli reaktiflere (solvent, asit) numunelerin daldırılmasıyla saptandı. Bazı numuneler ksilenden etkilenmesine rağmen numunelerin genel fiziksel görünümü mükemmeldi ve kırılmaların olmadığı gözlemlendi. Kimyasal dayanım sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir.

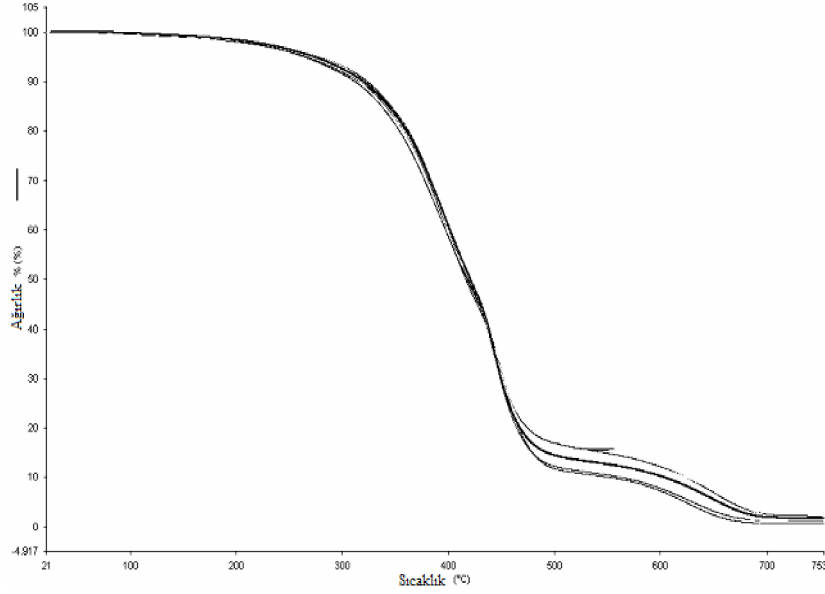
Çizelge 1. Hibrid kaplamaların kimyasallara karşı dayanımları

Zaman (Saat)	% 10 HCl	% 10 H ₂ SO ₄	% 10 NaOH	Ksilen
96	Numunelerin hiçbiri etkilenmedi.			Sadece A1,A2 Etkilendi.
168	Numunelerin hiçbiri etkilenmedi.			Sadece A1, A2,A3, PA1, PA2 ve PA3 etkilendi.

Hibrid kaplamaların termal özellikleri hava atmosferinde TGA ile karakterize edildi. Şekil 4, hibrid malzemenin termogramlarını göstermektedir ve sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir. Bütün numunelerin 300 °C - 500 °C sıcaklık aralığında hızlı bir ağırlık kaybı gösterirken 295 °C civarında % 10’luk bir ağırlık kaybı sergilediği görülmektedir. Bütün kaplamalarda 3 önemli ağırlık kaybı sıcaklıkları görülmüştür. İlk kayıp 220 °C civarında başlıyor ve termal olarak zayıf olduğu bilinen ester gruplarının bozunmasını gösteriyor. İkinci kayıp 390 °C ‘de başlıyor ve üretan bağ kırılması gibi organik ağın diğer kısımlarının bozunmasını gösteriyor. Silisyum içeriğinin artmasıyla başlangıçtaki sıcaklıklar önemli derecede değişiklik göstermemektedir. Termogravimetrik analizler, silisyum içeriğinin artmasıyla son ağırlık kaybı sıcaklığının daha yüksek değerlerde değiştiğini göstermektedir. 630 °C ve 680 °C arasında ortaya çıkan son ağırlık kaybı muhtemelen siloksanların daha fazla kondensasyona maruz kalmasından dolayıdır.

Çizelge 2. Hibrid ağ yapısının TGA analizi

Numune	10 % Ağırlık kaybı Sıcaklık (°C)	Td (°C)		Son ağırlık kaybı Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Teorik SiO ₂ (%)
		1.	2.			
B1	292	393	449	632	0,1	0
B2	292	390	445	679	1,2	1,04
B3	291	399	445	684	1,7	1,52
PA2	297	398	450	669	0,6	0,54
PA3	298	396	444	681	1,2	1,06
PB2	291	397	447	678	1,2	1,04
PB3	289	396	445	683	1,7	1,52
PC2	299	397	443	696	1,7	1,51
PC3	291	390	444	692	2,2	2,00



Şekil 4. Modifikasyon yüzdesinin bir fonksiyonu olarak sıcaklık-ağırlık kaybı grafiği

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, fotobaşlatıcı 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 yardımıyla ile küredildi. Bifonksiyonel fotobaşlatıcı ve TEOS ile başlatılan hibrid formülasyonların sertliği ve aşınma dayanımının iyileşti saptandı. PC levhaların koronalanması, formülasyonların levhalar üzerine iyi yapışmasına katkı sağladı. Solvent ve kimyasal dayanım deneyleri, hibrid malzemelerin tamamının ilgili uygulamalar için iyi bir potansiyel alternatif olduğunu göstermiştir.

TEŞEKKÜR

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

KAYNAKÇA

1. Brinker C.J., Scherer G.W.; “**Sol-Gel Science**”, Academic Press, San Diego, 1990
2. 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”, **Progress in Organic Coatings**, 51, 312–320, 2004
3. Arkles B., “Commercial Applications Of Sol-Gel Derived Hybrid Materials”, **MRS Bulletin**, May, 402 – 408, 2001
Woolfrey J.L.; Bartlett J.R.; “ Processing Colloidal Powders, Sols and Gels” in Sol-Gel Processing of Advanced Materials”, **The American Ceramic Society**, Weserville, USA, 1998
4. Jordens K., “Hybrid Inorganic-Organic Materials: Novel Poly(Propylene Oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol-Gel Coatings For Metals and Epoxy-Clay Nanocomposites”, **Doctor Thesis, Virginia Polytechnic Institute**, Virginia, 1999
5. Kahraman M.V., Kuğu M., Menceloğlu Y., Apohan N., Güngör A.; “The Novel Use Of Organo Alkoxy Silane For The Synthesis Of Organic-Inorganic Hybrid Coatings”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 352, 2143–2151, 2006
7. Dorel Feldman, Alla Barbalata, “Synthetic Polymers”, **Chapman & Hall**, 1995
8. Odian G.; “Principles Polymerization”, **Wiley Interscience**, John Wiley & Sons, Inc. New York 2004