



UV KÜRLENDİRİLMİŞ HİBRİD SOL JEL YÖNTEMİYLE POLİSTİREN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Şenay BALBAY*

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Bölümü, 11230, Bilecik, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Polistiren, UV kürlendirme, Hibrit sol jel, İnorganik bileşikler.</i>	Polistiren (PS) atmosfer ortamında UV ışığına maruz bırakıldığında hızlı bir şekilde sararır ve kademeli olarak gevrekleşmeye uğrar. Bundan dolayı PS'nin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla UV kürlendirme sol gel kaplama alanında çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmada kimyasal bozunma problemine karşı PS yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla UV ile kürlenebilen hibrit sol jel kaplamasının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Orijinal ve UV ile kürlendirilmiş hibrit sol jel kaplanmış PS plakaların sararma testi öncesi ve sonrasında renk ve parlaklık ölçümleri, sertlik, FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 0,5 g Al ₂ O ₃ inorganik bileşiği kullanılarak hazırlanmış hibrit sol-jel ile kaplanmış PS plakaların yüzey özelliklerinin önemli ölçüde iyileştiği gözlenmiştir.

THE IMPROVEMENT OF POLYSTYRENE SURFACE PROPERTIES WITH UV CURING HYBRID SOL METHOD

Keywords	Abstract
<i>Polystyrene, UV curing, Hybrid sol gel, Inorganic compounds.</i>	Polystyrene (PS) quickly turns yellow when exposed to UV light in the atmosphere and gradually undergoes embrittlement. For this reason, UV curing sol gel coating works are continuing rapidly in order to improve the properties of PS. In this study, it is aimed to develop UV-curable hybrid sol gel coating to improve the surface properties of PS against chemical degradation problem. Color and gloss measurements, hardness, FT-IR and SEM analysis were performed before and after the yellowing test for the original and UV curable hybrid sol gel coated PS plates. As a result, the surface properties of PS plates coated with hybrid sol-gel prepared using 0.5 g of Al ₂ O ₃ inorganic compound were showed a significant improvement.

Alıntı / Cite

Balbay, S., (2019). UV Kürlendirilmiş Hibrit Sol Jel Yöntemiyle Polistiren Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 7(3), 480-486.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Ş. Balbay, 0000-0002-0016-7973

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	12.11.2018
Revizyon Tarihi / Revision Date	01.02.2019
Kabul Tarihi / Accepted Date	06.03.2019
Yayın Tarihi / Published Date	15.09.2019

1. Giriş

Günümüzde plastik malzemeler günlük hayatta ev eşyaları ve ev aletleri yanında otomotiv, inşaat, beyaz eşya gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyet, üretim ve kullanım kolaylıkları gibi özelliklerden dolayı plastik sektörü son yıllarda sürekli büyümeye devam etmektedir. Polimer kullanmanın en önemli dezavantajlarından biri ortam koşullarının (özellikle dış ortam şartları) polimerlerin kullanım ömrünü olumsuz olarak etkilemesidir. Isı (termal bozunma), ışık

(fotobozunma), iyonlaştırıcı radyasyon (radyobozunma), mekanik bozunma veya mantarların, bakterilerin, mayaların, alglerin ve bunların enzimleri (biyolojik bozunma) polimerlerin parçalanmasına neden olabilir (Yousif ve Haddad, 2017).

Modern plastik endüstrisinden en önemli malzemelerden biri olan polistiren (PS) mükemmel fiziksel özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle tüm dünyada çeşitli amaçlar (otomobillerin kapak sinyal lambaları, buzdolabı iç yüzeyleri, elbise askıları, yazıcı

* İlgili yazar / Corresponding author: senay.balbay@bilecik.edu.tr, +90-228-214-1627

kartuşları gibi) için kullanılmaktadır (Rabie vd., 2008). Polistiren atmosfer ortamında UV ışığına maruz bırakıldığında hızlı bir şekilde sararır ve kademeli olarak gevrekleşmeye uğrar (Yousif ve Haddad, 2017). Bu problemleri önlemek için plastik yüzeyleri korumak amacıyla kaplamalar geliştirilmiştir (Sepeur vd., 2010).

Bu problemlerin üstesinden gelmek için termal veya UV kürlendirme sol gel kaplama alanında çalışmalar hızla devam etmektedir. Yüksek sıcaklıklara hassas plastikler (PMMA, PET, PS,...), üretim aşamasında 100 °C'nin altında kürlendiğinden dolayı kaplama prosesleri için termal kürlenme işlemleri uygun olmadığından dolayı UV kürlenme sistemleri ile kaplandığı belirtilmektedir (Sepeur vd., 2010).

Son yirmi yıl boyunca aşınma ve kimyasal direnç, düşük sürtünme, hidrofobiklik ve hidrofiliklik, leke direnci gibi arzu edilen özellikler sergileyen fonksiyonel kaplamaların geliştirilmesi için yoğun araştırmalar yapılmıştır. Kaplama alanında istenilen özellikleri sağlayan hibrit kaplamalar son zamanlarda en çok umut verenler olarak kabul edilmektedir (Demirer vd., 2017).

UV-kürleme tekniği, UV ile kürlenebilen organik işlevselliklere sahip hibrid kaplamaların sol-jel işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirer vd., 2017; Karataş vd., 2009). UV kürleme teknolojisi, bir oligomer, bir monomer ve bir foto-başlatıcıdan oluşan kaplama bileşenlerini temel alır (Karataş vd., 2009). İnorganik / organik hibrit ağ malzemeleri metal-alkoksitler ve organosiloksanlardan oluşur. Silikon, titanyum, kalay, alüminyum ve zirkonyum gibi çeşitli metallerle dayanan farklı metal alkoksitler, çeşitli organik bileşenlerle birlikte sol-jel öncülleri olarak kullanılmıştır (Wouters vd., 2004). UV ışımaya metodu ile kürlenme, vinil, epoksi ve akrilat grupları gibi fotopolimerize olabilen organik işlevleri taşıyan hibrid sol-jel prosesi kaplamalarının çalışıldığı rapor edilmiştir (Karataş vd., 2009). Tetraethoxyorthosilicate (TEOS) sol-gel reaksiyonu için en yaygın ve sıklıkla kullanılan inorganik öncüdür (Chattopadhyay vd., 2009). Bu ağlarda Si-O-Si inorganik temel yapısının çapraz bağlanma seviyesiyle birlikte yüksek aşınma direncini sağladığı düşünülmektedir. Ağın organik kısmı darbe, tokluk ve yapışma iyileştirmeleri gibi özelliklere katkıda bulunur. Buğulanma ve düşük yüzey enerjili kaplama malzemeleri gibi ek fonksiyonlar elde etmek için özel modifiye ediciler veya fonksiyonlar eklenebilir (Wouters vd., 2004).

Son yıllarda yeni organik-inorganik hibrit kaplamaların geliştirilmesine olan ilgi, inorganik ve organik bileşenlerden elde edilen benzersiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu kaplamalar, organik polimerlerin (tokluk, elastikiyet) arzu edilen özelliklerini inorganik katılar (sertlik, kimyasal direnç) ile birleştirmek için bir fırsat sunmaktadır. Bu

nedenle sol-gel metodolojisi, inorganik bileşiklere organik bir bağlayıcıya dahil etmek için kolay, uygun maliyetli ve mükemmel bir yol sağlar. Bu teknoloji uygun şekilde formüle edildiğinde aşınmaya dirençli malzemeler gibi geniş uygulamalara sahip gelişmiş termal ve mekanik özelliklere sahip şeffaf, sert ve stabil kaplamalar üretilmektedir. Bu ağlarda inorganik ana yapısının yüksek aşınma direnci, yüksek modül ve termal kararlılık sağladığı düşünülmektedir (Chattopadhyay vd., 2009).

2. Bilimsel Yazın Taraması

Feng ve arkadaşları, mikrotiter plakaların polistiren yüzeyine doğrudan hapten konjugasyonuna dayanan bisfenol için bir bağışıklık tahlili üzerinde çalışılmıştır. Deney sonucunda iyileşme oranı % 70 - 142 arasında olduğu belirlenmiştir (Feng vd., 2009).

Deng ve ark., organo-silika ile polistiren (PS) parçacıklarının kaplanması ve işlevselleştirilmesi için kolay bir yöntem sunmuşlardır. Organo-silan öncüsünü amonyak mevcudiyetinde PS sulu çözeltisine ekleyerek bir organo-silika jeli doğrudan PS parçacıkları üzerine kaplanabilmiştir (Deng vd., 2015).

Hidrofilik silis aerjel nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunda heksametildisilazan (HMDS) kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen modifiye edilmiş nanopartiküller yerinde polimerizasyon için özelleştirilmiş polistiren nanokompozitleri sentezlemek üzere atom transfer radikal polimerizasyonu (SR & NI ATRP) için eş zamanlı ters ve normal başlatma tekniği kullanılmıştır. Hidrofilik silis aerjel nanopartikülleri HMDS ile fonksiyonel hale getirilmiş ve sonuçta oluşan hidrofobik nanopartiküller yerinde polimerizasyon için kullanılmıştır (Khezri ve Mahdavi, 2016).

UV kürlenebilir organik-inorganik hibrit kaplamalar ile polistiren levhaların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla öncelikle silan sonlu üretilen, poli (heksametilen karbonat) diol ve 3-izokyanatopropiltrimetoksisilan reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ön-hidrolize edilmiş TEOS ve 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane (MEMO) karışımı, silan sonlu üretilen eklenmiştir. Bu çözelti daha sonra melez çözeltiler elde etmek için organik kısım (epoksi akrilat ve 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)) ile karıştırılmıştır. Aplikatörler kullanılarak polistiren levha yüzeylerine farklı organik-inorganik hibrit formülasyonlar uygulanmıştır. Polistiren levhalar üzerindeki kaplamaların performansı fiziksel ve kimyasal testler uygulanarak araştırılmıştır. Sonuçlar polistiren levha yüzeylerinin sertlik, parlaklık, temas açısı, leke direnci, MEK (Metil Etil Keton) direnci, çapraz kesim gibi özelliklerini önemli ölçüde arttığını göstermiştir (Demirer vd., 2017).

Balbay ve Açıkgöz, UV kürlenebilen sol-jel kaplamaları hazırlayarak polistiren yapısına silanın etkisini

araştırmışlardır. Çalışmalarında farklı ön işlem teknikleri (etüv, vakumlu etüv, liyofilizatör ve deep-freezer) ve farklı UV kürlendirici maddelerin (Irgacure 184, Irgacure 819, Darocur 1173 ve TiO_2) polistiren yüzeyi üzerine silan kaplamanın etkisini belirlemişlerdir. Sonuç olarak, deep-freezer ön işlemi uygulanarak TiO_2 UV kürlendirici kimyasal maddesi ile hazırlanan hibrit sol-jel kaplamanın en iyi sonuç verdiği belirlenmiştir (Balbay ve Açıköz, 2017).

PS tüm dünyada en çok kullanılan plastik malzemelerden biridir ve PS'nin yüzey özelliklerinin UV kürlendirme ile hibrit sol-jel kaplama uygulanarak yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik yapılmış çalışma literatürde yok denecek kadar azdır. Ancak UV kürlendirme ile farklı inorganik bileşikler kullanılarak hazırlanmış hibrit sol-jel kaplama uygulanarak PS'nin sararma özelliğinin iyileştirilmesi üzerine literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bundan dolayı UV kürlendirme ile sertleşebilen hibrit sol-jel kaplamanın polistiren yüzeyine uygulanarak polistirenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi incelenmiştir. Bu çalışma literatüre bu açıdan katkı sağlayacaktır.

3. Materyal ve Yöntem

3.1. Materyal

UV kürlendirme için fotobaşlatıcı olarak kristal anatas fazlı Titanium (IV) isopropoxide ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) Fisher Scientific firmasından tedarik edilmiştir. Silika kaynağı olarak TEOS (tetraethylorthosilicate) ve çapraz bağlayıcı olarak vinyltrimethoxysilane (VTMS) abcr - Gute Chemie firmasından temin edilmiştir. Merck marka HCl (katalizör), NH_4OH (jelleştirici), C_2H_5OH (solvent) kimyasal maddeleri deneylerde kullanılmıştır. $\geq 99\%$ saflıkta Al_2O_3 , ZnO , $AgNO_3$ ve H_3BO_3 inorganik bileşikleri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

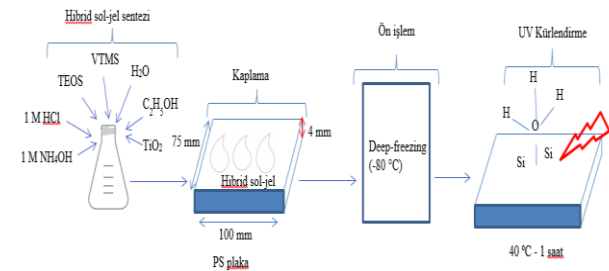
3.2.1. Hibrit sol jel sentezi

Hibrit sol jel solüsyonu TEOS, VTMS, C_2H_5OH , hidroliz için saf su, 1 M HCl, 1 M NH_4OH , TiO_2 ve inorganik (Al_2O_3 , ZnO , $AgNO_3$ ve H_3BO_3) kimyasal maddeleri kullanılarak hazırlandı. Sol sentezinin ilk aşamasında organoalkoxysilanın yoğunlaştırılması ve kısmi hidrolizi için 1 M HCl, damıtılmış su, TEOS, VTMS ve etanol kuvvetlice karıştırılmıştır. Karışım etüvde 3 saat 65 °C'de bekletilmiştir. İkinci olarak UV kürlendirme için fotobaşlatıcı olarak TiO_2 karışıma eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 1 M NH_4OH ilave edilmiştir ve bir jel çözeltisi elde edilene kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Üçüncü olarak yaşlanma için jel çözeltisi 5 ml damıtılmış su ile yıkanmış ve çözeltiye 4 ml C_2H_5OH eklenmiştir. Daha sonra jel

çözeltisi etüvde 3 gün 40 °C'de yaşlandırılmıştır(Güler, 2012).

3.2.2. Kaplama prosedürü

Tüm kaplama çalışmalarında polistiren (PS) (75 mm × 100 mm × 4 mm) plakaları kullanılmıştır. PS plakaların yüzey kaplama uygulamaları öncesi metanol ile temizlenmiştir. Deneysel çalışmalar atmosferik ortamda Şekil.1'de gösterildiği gibi farklı miktarda (0,3;0,5;1,0;1,5 g) farklı inorganik maddeler (Al_2O_3 , ZnO , $AgNO_3$ ve H_3BO_3) ile sentezlenmiş hibrit sol-jeller PS plakalar yüzeyine bir aplikatör yardımıyla kaplanmıştır. Kaplanan plakalara 24 saat -80°C'de deep-freezerda ön işlem uygulanmıştır. Daha sonra kaplanan plakalar ATLAS UV test cihazında ((Osram, 300W) 1.55 W/m²/nm ışımaya, $\lambda_{max} = 340$ nm, yüksek basınçlı civa UV lambası) 1 saat 40 °C'de UV ışığı altında kürlendirilmiştir. Orijinal PS plakasının ATLAS UV test cihazında 26 saat sürede sarardığı belirlenmiştir ve kaplanan plakalara 26 saat sararma testi uygulanmıştır.



Şekil 1. Deneysel akış diyagramı

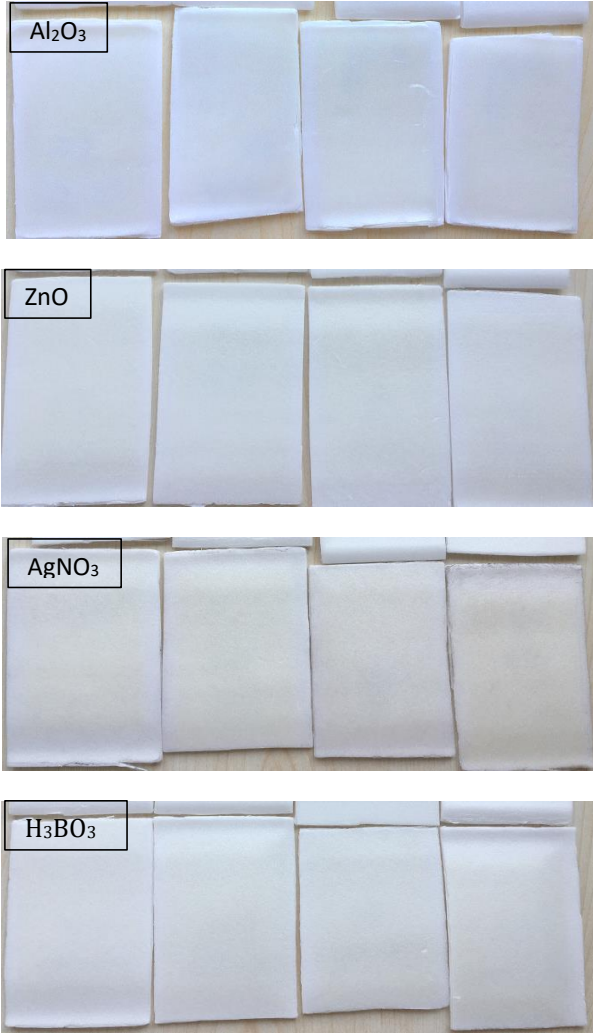
3.2.3. Karakterizasyon

Kaplanmamış, kaplanmamış-sararmış, kaplanmış-sararmamış, kaplanmış-sararmış plakaların renk ve parlaklık ölçümleri, SEM, FT-IR ve sertlik analizleri yapılmıştır. Renk (CM-2600d. Konica Minolta Optics Inc. Japan) ve parlaklık(Multi Gloss 268 Plus. Konica Minolta Optics Inc. Japan) ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Metalurji ve Malzeme bölümü laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri Tronic marka Hildebrand Shore D sertlik ölçüm cihazı kullanılarak 0-100 Shore ölçüm aralığında yapılmıştır. SEM(SEM-ZEISS Supra 40 VP) ve FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR spektrometre) analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (MARAL) gerçekleştirilmiştir.

4. Araştırma Bulguları

4.1. Kaplanmış Plakaların Görünümleri

PS yüzeyi üzerine UV kürlendirme metodu ile Al_2O_3 , ZnO , $AgNO_3$ ve H_3BO_3 inorganik bileşikleri kullanılarak hazırlanan hibrit sol-jel kaplamanın sararma testi sonrası görünümü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Al₂O₃, ZnO, AgNO₃ ve H₃BO₃ inorganik bileşikleri kullanılarak hibrit sol-jel kaplanmış PS plakaların görünümleri(soldan sağa:0,3-0,5-1,0-1,5 g)

4.2. Renk Kontrolü

Farklı inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrit sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası ΔE renk farklılıkları Eşitlik.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

ΔL^* =Lor.- Lkaplı.

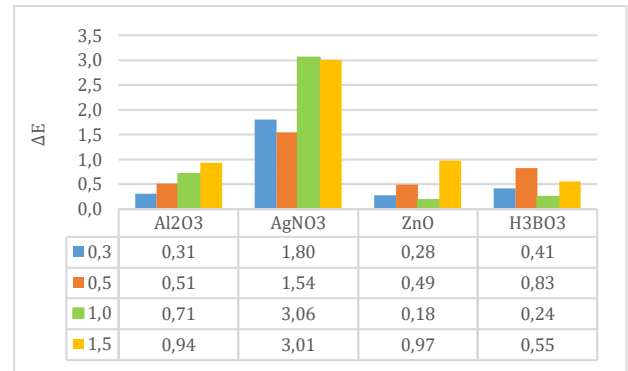
Δa^* =aor. - akaplı

Δb^* =bor. - bkaplı

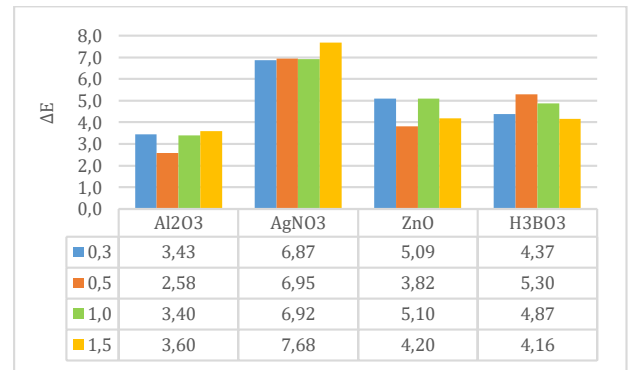
(or.: orijinal numune ve kaplı: kaplanmış numune)

Renk düzleminde L parametresi renk açıklığıdır (siyah için L = 0 ve beyaz için L = 100), a yeşil (-) / kırmızı (+) eksen ve b mavi (-) / sarıdır (+) eksenidir. İki renk arasındaki farkın (veya uzaklığın) ölçümünü veren ΔE değeri 0 ise renk farkı yok, 1 olduğunda çok küçük, 2 olduğunda küçük, 3 olduğunda orta, 4 olduğunda büyük ve 5 olduğunda ise çok büyüktür(Özcan, 2008). Farklı inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrit sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma

testi öncesi ΔE renk farklılıkları şekil 3'de ve sararma testi sonrası ΔE renk farklılıkları şekil 4'de verilmiştir. Aşırı Ag'ün yığılmış parçacıkları, yüzey boyunca elektron lokalizasyonunun gecikmesine neden olan rekombinasyon merkezleri haline geldiğinden dolayı katalitik filmin fotokatalitik reaktivitesi üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır(Peerakiatkhajorn vd., 2012). Sararma testi uygulanmamış 1,0 ve 1,5 g AgNO₃ kaplamalarında yığın Ag parçacıkları nedeniyle sırasıyla ΔE renk farklılıkları 3,06 ve 3,01'dir. Kaplama içerisinde Ag'ün sadece bant boşluğu enerjisini azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda fotokatalitik performans avantajlarının şarj rekombinasyonunu geciktirmesi nedeniyle (Peerakiatkhajorn vd., 2012) sararma testi uygulanmış AgNO₃ kaplamalarında ΔE renk farklılıkları >6,5 çok büyük olduğu belirlenmiştir. Orijinal sararmış PS plakasının ΔE değeri 3,56'dır. Sararma testi uygulanmamış Al₂O₃, ZnO, H₃BO₃ kaplamalarında ΔE renk farklılıkları <1 (çok küçük) gözlenmiştir. Ancak sararma testi sonrası sadece 0,5 g Al₂O₃ kaplamasında ΔE değeri 2,58 ve diğer kaplamalar için ΔE değeri >3 (orta) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. Farklı inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrit sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi öncesi ΔE renk farklılıkları

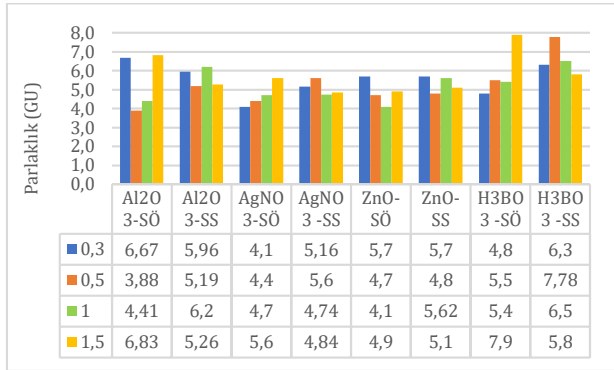


Şekil 4. Farklı inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrit sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası ΔE renk farklılıkları

4.3. Parlaklık Ölçümü

Çok sayıda farklı endüstri (boya, plastik, metal, kâğıt, seramik, mobilya, tekstil, vb.) ISO2813 ve ASTM D523 standartlarında belirtilen 20/60/85° geometrilerine göre parlaklık ölçümlerini kullanırlar. Parlaklık değeri, numunenin yüzey (pürüzlülük, doku gibi) özelliklerinden etkilenir. Orta parlaklık seviyesine sahip ürün ve numuneler için 60° açısında ölçümler gerçekleştirilir (ISO2813).

Al_2O_3 , ZnO, $AgNO_3$ ve H_3BO_3 inorganik bileşikler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakalarının sararma testi öncesi ve sonrası parlaklık değerleri Şekil 5'de verilmiştir. Orijinal PS plakaların sararma testi uygulamasından sonra plakaların parlaklık değerleri 9,1 GU'dan 6,8 GU'a azalmıştır. Genel olarak 0,3;0,5;1,0 g inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası parlaklık değerleri artmıştır. Ancak 1,5 g için inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası parlaklık değerleri azalmıştır.



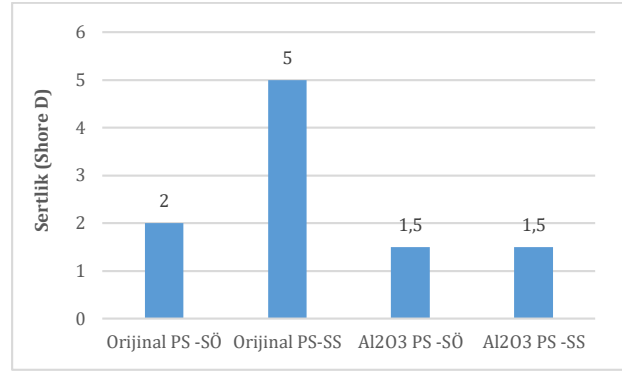
Şekil 5. Farklı inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi öncesi ve sonrası parlaklık değerleri (SÖ: Sararma testi öncesi, SS: Sararma testi sonrası)

Al_2O_3 , ZnO, $AgNO_3$ ve H_3BO_3 inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası plakaların renk kontrol sonuçlarına göre en iyi sonuçlar 0,5 g Al_2O_3 hibrid sol jel kaplamalarında elde edildiğinden dolayı bu numunelere sertlik, FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4. Sertlik ölçümü

Al_2O_3 kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış numuneler ve orijinal PS numunelerin sararma testi öncesi ve sonrası sertlik ölçüm sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Şekil.6). Orijinal PS'nin sertliği 2 shore D'dir. Sararma testi sonrası aynı numunenin sertliği 5 shore D olarak belirlenmiştir. Al_2O_3 kimyasal maddeleri kullanılarak kaplanmış sararma testi

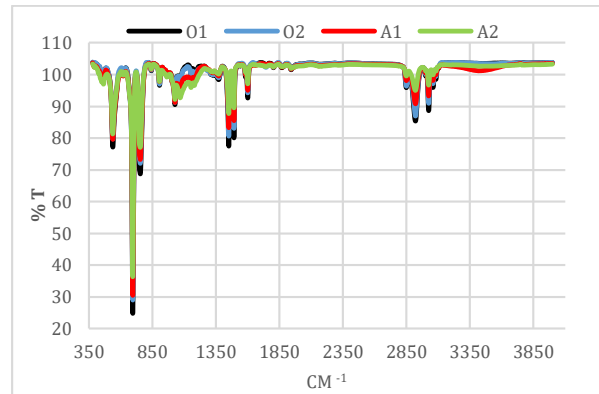
uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin sertlik değerleri 1,5 shore D'dir. Kaplama işlemi sonrası numunelerin sertlik değerleri azalmıştır.



Şekil 6. Orijinal ve Al_2O_3 kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi öncesi ve sonrası sertlik analizi sonuçları (SÖ: Sararma testi öncesi, SS: Sararma testi sonrası)

4.5. FT-IR Analizleri

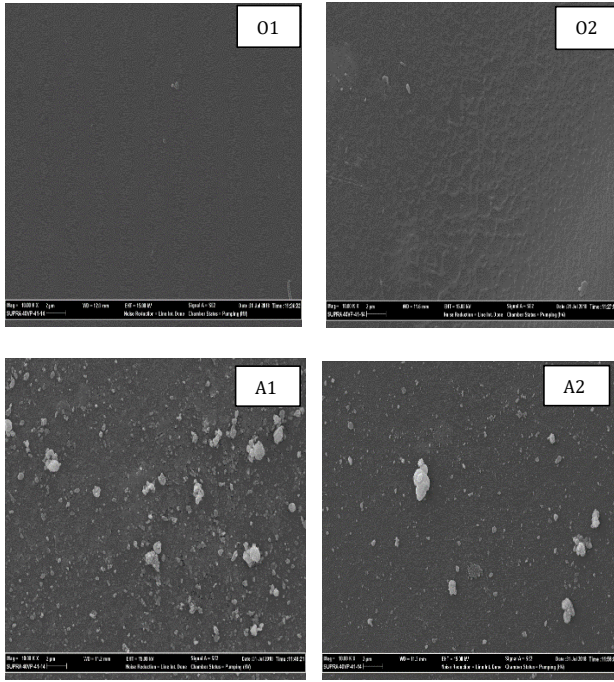
Orijinal PS plakalar ile Al_2O_3 kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış numunelerin sararma testi öncesi ve sonrası FT-IR spektrum analiz sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil.7). 3026, 2923, 2918 cm^{-1} C-H (Tiryaki, 2013), ~1600 cm^{-1} C=C (Sarıcı Özdemir, 2008), 1493, 1452 cm^{-1} C-H (Tiryaki, 2013; Çetışli 2013), 1184, 1070 cm^{-1} C-C (Sarıcı Özdemir, 2008), 908, 898, 756, 691 cm^{-1} C-H (OChemOnline, 2011), 539, 518 cm^{-1} C-C (Tiryaki, 2013) pikleri orijinal ve hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi öncesi ve sonrasında gözlenmiştir. Al_2O_3 hibrid sol-jeli ile kaplanmış PS plakalarda 3600-3400 cm^{-1} O-H (Tiryaki, 2013) bağı hibrid sol jeline ait su molekülünden kaynaklanmaktadır. Orijinal PS plakaların sararma testinden sonra ve kaplanmış PS plakaların orijinal ve sararmış PS plakalarına göre intensitelerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 7. Orijinal PS plakalar ile Al_2O_3 kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış numunelerin sararma testi öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları (O1:Orijinal PS, O2: Sararmış orijinal PS, A1: Al_2O_3 kaplanmış PS, A2: sararmış Al_2O_3 kaplanmış PS)

4.6. SEM analizleri

Al_2O_3 inorganik maddesi kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış numuneler ve orijinal PS numunelerin sararma testi öncesi ve sonrası SEM analiz sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil.8). Orijinal PS plakasının yüzeyinde sararma testinden sonra polimerik kıvrımlardan oluşmuş heterojen bir yüzey olduğu gözlenmiştir. Al_2O_3 hibrid sol-jeller ile kaplanmış ve sararma testi uygulanmış PS plaka yüzeyinde polimerik kıvrımların gözlenmediği ancak sararma testi uygulanmamış sol jel kaplı PS plaka yüzeyinden daha homojen bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Al_2O_3 inorganik maddesi sol-jel solüsyonunda herhangi bir reaksiyona girmeden homojen dağıldığından dolayı Al_2O_3 kaplı PS plakaların yüzeyinde Al_2O_3 taneleri aglomeratlar oluşturmuştur.



Şekil. 8 Orijinal PS plakalar ve Al_2O_3 kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış numunelerin sararma testi öncesi ve sonrası SEM görünüşleri (10.000 büyütme)(O1:orijinal PS, O2: sararmış PS, A1: Al_2O_3 kaplanmış PS, A2: sararmış Al_2O_3 kaplanmış PS)

5. Sonuç ve Tartışma

Mükemmel fiziksel özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle en önemli malzemelerden biri olan PS tüm dünyada en çok kullanılan plastik malzemedir. Bu çalışmada kimyasal bozunma probleminde karşı PS'nin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla UV ile kürlenebilen hibrit sol jel kaplamaları geliştirilmiştir. Sararma testi uygulanmış Al_2O_3 , ZnO, H_3BO_3 kaplamalarında ΔE renk farklılıkları <1 (çok küçük) olması uygulanan hibrit kaplamanın PS plakaların orijinal rengini etkilemediğini göstermektedir.

Sararma testi sonrası 0,5 g Al_2O_3 kaplaması için $\Delta E=2,58 <$ orijinal sararmış PS plakasının $\Delta E=3,56$ olması hibrit sol jel kaplamanın PS yüzeyini kimyasal bozunmaya karşı etkili olduğunu göstermektedir. Orijinal PS plakaların sararma testi uygulamasından sonra plakaların parlaklık değerleri 9,1 GU'dan 6,8 GU'a azalmıştır. 0,3;0,5;1,0;1,5 g Al_2O_3 , ZnO, $AgNO_3$ ve H_3BO_3 inorganik bileşikleri kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakalarının sararma testi öncesi ve sonrası parlaklık değerleri 9,1 GU'dan küçüktür. Genel olarak 0,3;0,5;1,0 g inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası parlaklık değerleri artmıştır. Ancak 1,5 g için inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası parlaklık değerleri azalmıştır.

Al_2O_3 , ZnO, $AgNO_3$ ve H_3BO_3 inorganik maddeler kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış PS plakaların sararma testi sonrası plakaların renk kontrol sonuçlarına göre en iyi sonuçlar 0,5 g Al_2O_3 hibrit sol jel kaplamalarında elde edildiğinden dolayı bu numunelere sertlik, FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Orijinal PS'nin sertliği 2 shore D'dir. Sararma testi sonrası aynı numunenin sertliği 5 shore D olarak belirlenmiştir. Al_2O_3 kimyasal maddeleri kullanarak kaplanmış sararma testi uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin sertlik değerleri 1,5 shore D'dir. Kaplama işlemi sonrası numunelerin sertlik değerleri azalmıştır. Orijinal PS plakalar ile Al_2O_3 kullanılarak sentezlenmiş hibrid sol-jeller ile kaplanmış numunelerin sararma testi öncesi ve sonrası FT-IR spektrum analiz sonuçları karşılaştırıldığında orijinal PS plakaların sararma testinden sonra ve kaplanmış PS plakaların orijinal ve sararmış PS plakalarına göre intensitelerinin azaldığı görülmüştür. SEM analiz sonuçlarına göre orijinal PS plakasının yüzeyinde sararma testinden sonra polimerik kıvrımlardan oluşmuş heterojen bir yüzey olduğu gözlenmiştir. Al_2O_3 hibrid sol-jeller ile kaplanmış ve sararma testi uygulanmış PS plaka yüzeyinde polimerik kıvrımların gözlenmediği ancak sararma testi uygulanmamış sol jel kaplı PS plaka yüzeyinden daha homojen bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak 0,5 g Al_2O_3 inorganik bileşiği kullanılarak hazırlanmış hibrid sol-jeli ile kaplanmış PS plakaların yüzey özelliklerinin daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017-02.BŞEÜ.11-02 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

No conflict of interest was declared by the author.

Kaynaklar

- Balbay, S., Acıkgöz, C., 2017. Influence of Silane on The Structure of Polystyrene Prepared by Sol-Gel Coatings via UV Curing, International conference on advances in energy systems and environmental engineering (ASEE17), Wrocław/Polonya, 2-5.07.2017
- Chattopadhyay, D.K., Zakula, A.D., Webster, D.C., 2009. Organic-inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate, doi:10.1016/j.porgcoat.2008.09.008
- Çetisli, F., 2013, Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Pirolyzi, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi. Ankara
- Demirer, H., Kartal, İ., Çakir, M., 2017. Improvement of the Surface Properties of Polystyrene Sheets via UV Curable Organic-Inorganic Hybrid Coatings, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol 31, No 3, DOI: 10.12693/APhysPolA.131.555
- Deng, T-S., Bongard, H-J., Marlow, F., 2015. A one-step method to coat polystyrene particles with an organo-silica shell and their functionalization, Materials Chemistry and Physics, 162, 548-554, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.027
- Feng Y, Ning B, Su P, Wang H, Wang C, Chen F, Gao Z., 2009. An immunoassay for bisphenol A based on direct haptene conjugation to the polystyrene surface of microtiter plates, Talanta, 80(2), 803-8. doi: 10.1016/j.talanta.2009.07.070.
- Güler, D., 2012. Silis Kumu, Feldspat Ve Tetraetilortosilikattan Sol Jel Yöntemi İle Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara.
- ISO 2813, Paints and varnishes — Determination of gloss value at 20°, 60° and 85°, 4. Baskı, 01.10.2014
- Karatas, S., Hosgör, Z., Kayaman-Apohan, N., Güngör, A., 2009. Preparation and characterization of phosphine oxide containing organosilica hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process, Progress in Organic Coatings, 65, 49-55, doi:10.1016/j.porgcoat.2008.09.022
- Khezri, K., Mahdavi, H., 2016. Polystyrene-silica aerogel nanocomposites by in situ simultaneous reverse and normal initiation technique for ATRP, Microporous and Mesoporous Materials, 228, 132-140, https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.022
- OChemOnline. 2011. Infrared spectroscopy absorption table http://www.ochemonline.com/Infrared_spectroscopy_absorption_table
- Özcan, A., 2008. Kâğıt Yüzey Pürüzlülüğünün L*a*b* Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Yıl:7 Sayı:14 Güz 2008/2 s.53-61, https://ticaret.edu.tr/uploads/Kutuphane/dergi/f14/53_61.pdf
- Peerakiatkhajorn, P., Chawengkijwanich, C., Onreabroy, W., Chiarakorn, S., 2012. Novel Photocatalytic Ag/TiO₂ Thin Film on Polyvinyl Chloride for gaseous BTEX Treatment, Materials Science Forum Vol. 712 (2012) pp 133-145, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.712.133
- Rabie ST, Mahran AM, Kamel EM, Abdel Hamid NH, 2008. Photodegradation of polystyrene stabilized with uracil derivative. Journal of applied sciences research 4(12):2015-2026
- Sarıcı Özdemir, C., 2008, Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi. Malatya
- SepEUR, S., Kunze, N., Werner, B., Schmidt, H., 2010. UV curable hard coatings on plastics, http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2010/2968/pdf/sm199938.pdf
- Tiryaki, B., 2013. Selüloz, hemiselüloz ve ligninden aktif karbon üretimi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi. Ankara
- Wouters, M.E.L., Wolfs, D.P., Van Der Linde, M.C., Hovens, J.H.P., Tinnemans, A.H.A., 2004. Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method, Progress in Organic Coatings, 51, 312-320, doi:10.1016/j.porgcoat.2004.07.020
- Yousif, E., Haddad, R., 2017. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review, SpringerPlus 2013, 2:398, http://www.springerplus.com/content/2/1/398