Marmara Fen Bilimleri Dergisi 2018, 3: 260-268
DOI: 10.7240/marufbd.439105

RESEARCH ARTICLE / ARAŞTIRMA MAKALESİ

Çift Kür Olabilen Hidrofob Kaplamaların Mekanik, Yüzey ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Mechanical, Surface and Thermal Properties of Dual-Curable Hydrophobic Coatings

Mustafa ÇAKIR

Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Önemli kaplama teknolojilerinden biri olan ultraviyole (UV) ışıkla sertleştirme yöntemi, artan uygulama alanları ve diğer yöntemlere kıyasla var olan avantajları ile birlikte her geçen gün daha fazla tercih edilmektedir. Bu makalede, bir izosiyanat akrilat olan ICA (Laromer® LR 9000) reçinesi ile monoetilen glikol (MEG), dietilen glikol (DEG) ve hidroksil ile sonlandırılmış perfloropolieter türevi olan floro alkol (Fluorolink® E10-H) içeren reçine sistemleri kullanılarak kaplamalar hazırlanmıştır. Bu reçine sistemlerinin ısı ve UV ile sertleştirilmesi sonucunda farklı oranlarda flor içeren serbest filmler elde edilmiş ve ayrıca alüminyum levhalar üzerine de bu formülasyonlar kaplama yapılmıştır. Elde edilen serbest filmlerin; çekme testi, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yardımıyla mekanik ve termal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca alüminyum levha üzerine yapılan kaplamaların özellikleri ise; kalem sertlik testi, çapraz kesme testi, parlaklık testi ve temas açısı testi ile gözlemlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hidrofobik ve parlak bir kaplama elde edildiği görülmüştür. Ayrıca farklı oranlarda eklenen floro alkolün monoetilen glikol içeren yapı ile dietilen glikol içeren yapının mekanik özelliklerinde farklı etkiler yarattığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çift Kürlenebilen Kaplama, Hidrofobik Yüzey, Termal Özellikler, Mekanik Özellikler

Abstract

One of the important coating technologies, ultraviolet (UV) light curing, is increasingly preferred with increasing application areas and advantages that are present compared to other methods. In this article, coatings were prepared using ICA (Laromer® LR 9000) resin, an isocyanate acrylate resin, and resin systems containing monoethylene glycol (MEG), diethylene glycol (DEG) and fluoro alcohol (Fluorolink® E10-H), a perfluoropolyether derivative terminated with hydroxyl. As a result of heat and UV curing of these resin systems, free films were obtained at different ratios fluorine containing and these formulations were also coated on aluminum sheets. Obtained free films; Mechanical and thermal properties were determined by tensile testing, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Furthermore, the properties of the coatings coated on the aluminum sheet determined by tests as pencil hardness test, cross-cut test, gloss test and contact angle test. When the results are examined, it is seen that a hydrophobic and bright coating is obtained. It has also been found that fluoroalcohol added at different ratios has different effects on the mechanical properties of the structure containing diethylene glycol with the structure containing monoethylene glycol.

Keywords: Dual-Curable Coatings, Hydrophobic Surface, Thermal Properties, Mechanical Properties

I. GİRİŞ

Kaplama teknolojisi artan uygulama alanlarıyla birlikte her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Bu teknoloji ile birlikte, malzeme yüzeyine uygulanan farklı kalınlıklardaki kaplama tabakaları çok daha düşük maliyetle malzemelerin istenilen özellikleri kazanmasını ve dış etkilere karşı korunmasını mümkün kılmıştır. Son zamanlarda en fazla kullanılan ve

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa ÇAKIR, **Tel:** 0216 3365770/1359**, e-posta:** mcakir@marmara.edu.tr
Gönderilme/Submitted: 29.06.2018, **Düzenleme/Revised:** 13.08.2018, **Kabul/Accepted:** 26.09.2018

gelecekte çok daha öneme sahip olacağı ön görülen kaplama yöntemlerinden biri de ultraviyole (UV) ışıkla sertleştirme yöntemidir. Bu yöntem; gösterdiği yüksek verimlilik, düşük enerji tüketimi, herhangi bir solvent kullanılmadan uygulanabilmesi, yüksek sıcaklıklara gerek duymayan hatta oda sıcaklığında gerçekleştirilebilen bir yöntem olması, çok kısa sürelerde uygulanabilir olması ve çevreci bir yöntem olması sayesinde kaplama teknolojileri arasında en önemli ve en çok tercih edilen yöntemlerden biridir [1-5].

UV radyasyon ile kürlemenin en önemli uygulamaları; hızlı kuruyan cilalar, boyalar, baskı mürekkepleri, hızlı kuruyan yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri, çeşitli kaplamalar ve kompozit malzemelerin üretimidir. Ayrıca fotolitografide, fotorezistlerin ışık ile çözünmez hale getirilmesinde ve mini devrelerin, baskı plakalarının ve optik disklerin üretilmesi için yüksek çözünürlüklü görüntüleri elde etmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6-9].

Günümüzde, UV teknolojisinin, bir araba gövdesi gibi üç boyutlu, karmaşık şekilli yapıları koruyan kaplamalarda kullanılması için önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu nedenle, büyük ve üç boyutlu nesnelerin tekdüze bir şekilde aydınlatılabilmesi için kullanılabilecek UV ekipman tasarımları üzerine ilerleme kaydedilmiş olsa da halen UV ışınlarının ulaşamadığı gölge alanlardan dolayı büyük sorunlarla karşılaşılmaktadır. Bu gölge alanlar ışığın ulaşamaması nedeniyle polimerizasyonun gerçekleşemediği, dolayısıyla sertleşemeyen bölgelerdir. Aynı sorunla, kalın pigmentli sistemlerin UV ile sertleştirilmesi esnasında da karşılaşılır. Burada UV ışınları kaplama içerisine yeterince nüfuz edemez ve bu nedenle tamamen sertleşme gerçekleşmemiş olur [10-11]. Bu sorunların önüne geçmek için akrilik fotopolimerizasyona ilave olarak ikinci bir kürleme yöntemi kullanılır. İki farklı kürleme yönteminin gerçekleştirildiği bu sisteme 'çift-kür (dual-cure)' adı verilmektedir.

Çift kür sisteminde; UV ile kürlenebilen fonksiyonel bir grup ve termal olarak kürlenebilen fonksiyonel bir sistem bulunur. Bu gibi reçine sistemleri belirli bir ısıya ve UV ışınına maruz bırakıldıklarında ışık görmemiş alanlarda bile yüksek mekanik özelliklere sahip olan çapraz bağlı bir ağ yapısına dönüşebilmektedir [12-13].

Floropolimerler, etrafı flor atomları ile sarılmış C-C zincirlerine sahiptir ve flor atomlarının kendine özgü doğası, bu zincir yapısının sert çevre koşullarından korunmasına, yüksek stabilitesini devam ettirmesine olanak sağlar. Bu nedenle, florokarbon kaplamalar, düşük sürtünme direnci, su ve yağı sevmeme, yanmazlık, iyi yalıtım ve gaz bariyer özellikleri gibi önemli özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerle birlikte floropolimerler; biyomedikal cihazlar, optik fiberler, yakıt hücreleri, gelişmiş tekstil ürünleri gibi birçok farklı kullanım alanına sahiptir [14-18].

Bu makalede, bir izosiyanat akrilat olan ICA reçinesi, monoetilen glikol (MEG), dietilen glikol (DEG) ve farklı oranlarda dialkol ile sonlandırılmış perfloropolieter türevi olan floro alkol bileşenleri kullanılarak reçine sistemleri hazırlanmıştır. Bu reçine sistemleri çift-kür sistemiyle sertleştirilmiş, yani hem termal yöntemle hem de UV ışınlarına maruz bırakılarak kürleme işlemi tamamlanmış ve bir floropolimer yapısı meydana gelmiştir. Sonrasında bu floropolimer yapısının serbest film halinde ve alüminyum levhalar üzerine kaplama yapılarak farklı flor oranlarında numuneleri elde edilmiştir. Elde edilen bu numuneler mekanik, yüzey ve termal özellikleri analiz edilmiş ve değerlendirilmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzemeler

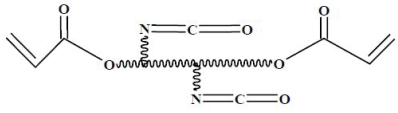
Bu çalışmada; ana reçine olarak bir izosiyanat akrilat olan ICA (Laromer® 9000/BASF Firmasından temin edilmiştir.) reçinesi, monoetilen glikol (MEG), dietilen glikol (DEG), hidroksil ile sonlandırılmış perfloropolieter türevi bir floro alkol (Fluorolink® E10-H/Solvay Solexis firmasından temin edilmiştir.) ve UV başlatıcı olarak Irgacure® 819 (Ciba Inc. Firmasından temin edilmiştir.) kullanılmıştır. Üretan reaksiyonunda kataliz olarak dibütiltin dilaurat seçilmiştir. Kullanılan başlıca kimyasalların yapıları Şekil 1'de gösterilmiştir.

2.2 Serbest Filmlerin Hazırlanması

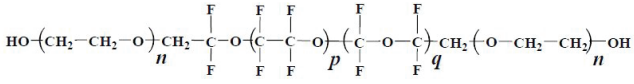
İki farklı reçine sisteminden serbest film numuneleri hazırlanmıştır. Birinci reçine sisteminde; Laromer LR-9000, MEG, UV başlatıcı ve floro alkol bileşenleri kullanılmıştır. Floro alkol oranı %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 olmak üzere farklı numuneler üretilmiştir ve bu numunelere sırasıyla MEGFA-0, MEGFA-0,2, MEGFA-0,4, MEGFA-0,6, MEGFA-0,8 ve MEGFA-1 kodları verilmiştir. İkinci reçine sisteminde ise; Laromer LR-9000, DEG, UV başlatıcı ve floro alkol bileşenleri kullanılmıştır. Floro alkol oranı %0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 olmak üzere farklı numuneler üretilmiştir ve bu numunelere sırasıyla DEGFA-0, DEGFA-0,2, DEGFA-0,4, DEGFA-0,6, DEGFA-0,8 ve DEGFA-1 kodları verilmiştir. Tüm formülasyonlara üç damla dibütiltin dilaurat kataliz olarak ilave edilmiştir.

Tablo 1 ve Tablo 2'de gösterilen ağırlık oranlarında bileşenlerin karıştırılmasıyla elde edilen reçine sistemleri, teflon kalıp içerisine dökülmüş ve teflon kalıp konveyör hızı 5 mm/dk, lamba gücü 25 mW/cm^2 olan (Lamba, orta basınçlı

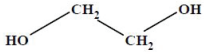
bir lambadır ve maksimum dalga boyu 360 nm'dir.) UV kurutma makinesinden bir kez geçirilmiştir. Sonrasında numuneler, 80ºC'de 12 saat boyunca etüvde bekletilmiş ve polikondenzasyon reaksiyonu meydana gelerek tamamen sertleştirilmiştir.



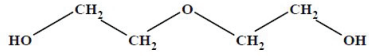
ICA (Laromer 9000)



Fluorolink E10-H



MEG (Monoetilen Glikol)



DEG (Dietilen Glikol)

Şekil 1. Kullanılan başlıca kimyasallar

Tablo 1. MEGFA serisi reçine sisteminde kullanılan bileşenlerin ağırlıkça oranları

Numune Kodu	Floro Alkol	ICA	MEG	UV Başlatıcı
MEGFA-0	%0	%75	%22	%3
MEGFA-0,2	%0,2	%75	%21,80	%3
MEGFA-0,4	%0,4	%75	%21,60	%3
MEGFA-0,6	%0,6	%75	%21,40	%3
MEGFA-0,8	%0,8	%75	%21,20	%3
MEGFA-1	%1	%75	%21	%3

Tablo 2. DEGFA serisi reçine sisteminde kullanılan bileşenlerin ağırlıkça oranları

Numune Kodu	Floro Alkol	ICA	DEG	UV Başlatıcı
DEGFA-0	%0	%75	%22	%3
DEGFA-0,2	%0,2	%75	%21,80	%3
DEGFA-0,4	%0,4	%75	%21,60	%3
DEGFA-0,6	%0,6	%75	%21,40	%3
DEGFA-0,8	%0,8	%75	%21,20	%3
DEGFA-1	%1	%75	%21	%3

2.3 Kaplamaların Hazırlanması

Hazırlanan reçine sistemleri, 100 mm x 100 mm x 1 mm ve 65 mm x 65 mm x 1 mm boyutlarındaki alüminyum levhalar üzerine aplikatör yardımıyla uygulanmıştır. Aplikatör ile düzgün ve her noktada eşit kalınlığa (50 mikron) sahip kaplamalar elde edilmiştir. Bu işlem sonrasında, serbest filmlerin sertleştirilmesi için yapılan tüm uygulamalar kaplamalar için de gerçekleştirilmiştir.

2.4 Karakterizasyon

MEGFA ve DEGFA serisi numunelerin FT-IR spektrumları serbest film üzerinden Shimadzu 8300 FT-IR spektrofotometre ile incelenmiştir. Hazırlanan serbest film numuneleri; Zwick/Roell Z010 Üniversal Test Cihazında 2 mm/dk hızda ve çeneler arası mesafe 50 mm olacak şekilde test edilmiştir. Azot atmosferi altında, 25ºC/dk ısıtma hızıyla ve 25ºC'den 800ºC'e kadar ısıtılarak termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Bu analiz için Netzch marka termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ise; azot atmosferi altında 25ºC/dk ısıtma hızıyla ve 0ºC'den 200ºC'e kadar ısıtılarak, Perkin Elmer DSC cihazında yapılmıştır.

Alüminyum levhalar üzerinde bulunan kaplamalar; ASTM D3363 standardına göre kalem sertlik testine, ASTM D3002/D3359 standardına göre çapraz kesme testine, ISO 2813:2014 standardına göre 60º açılarla parlaklık testine ve ASTM D7334 standardına göre ise temas açısı testine tabi tutulmuştur.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

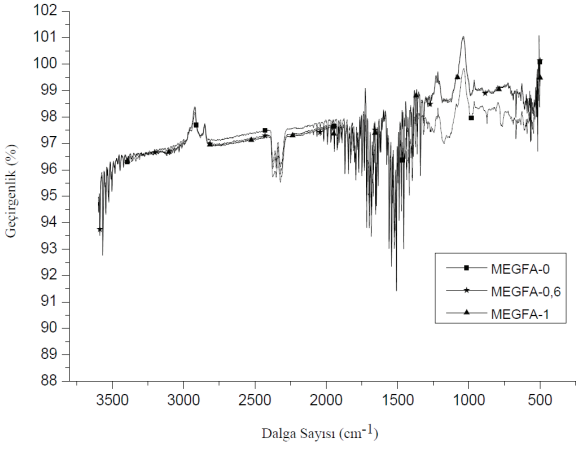
3.1 FT-IR Analizi

MEGFA ve DEGFA serisi numunelerin serbest film üzerinden yapılan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3 de verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde 2271 cm^{-1}'de izosiyanat pikinin saf Laromer LR 9000 reçinesine göre azaldığı görülmektedir. Fakat alınan poliol oranlarının tamamen izosiyanat pikini yok edecek miktarda olmadığı görülmüştür. Şekil 3 için de aynı açıklama yapılabilir. Laromer LR 9000 ile yapılan çalışmada [19] butantriol için 100 saat sonra %10 civarında reaksiyona girmeyen serbest izosiyanat kaldığı, PEG 200 için ise 90^0C sıcaklıkta 70 saat sonra reaksiyona girmeyen serbest izosiyanat kalmadığı belirtilmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3 göz önüne alındığında; MEGFA serisi numunelerde DEGFA serisi numunelere göre daha az izosiyanat bulunduğu görülmektedir. Bu durum ise her iki diolün moleküler ağırlığındaki farktan kaynaklanmaktadır.

3.2 Çekme Testi

Farklı kompozisyondaki her serbest film grubu için beş farklı numune yukarıda belirtilen koşullarda test edilmiştir ve numunelerden elde edilen sonuçların aritmetik ortalamaları alınmıştır. Bu ortalama değerleri Tablo 3'de görülmektedir. Elde edilen değerler arasındaki ilişkinin daha kolay anlaşılabilmesi için Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de çekme mukavemeti-% floro alkol oranı ve birim şekil değişimi-% floro alkol oranı grafikleri verilmiştir.

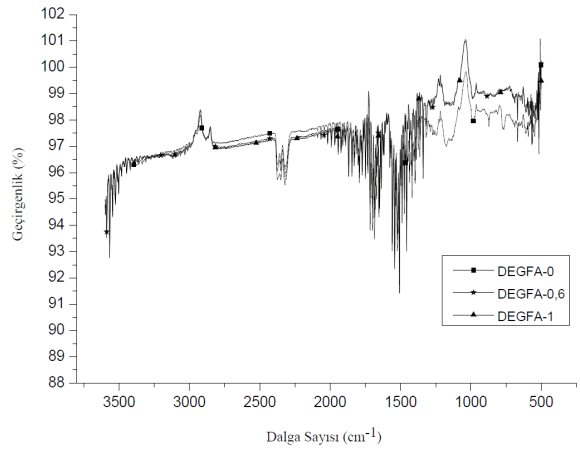
Çekme testi sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde; MEGFA serisi numunelere floro alkol oranının artmasıyla malzemenin mukavemetinde ve birim şekil değişimi değerlerinde artış gözlemlenmiştir. %0 floro alkol içeren reçine sistemi ile %1 floro alkol içeren reçine sistemi kıyaslandığında maksimum gerilme değerinde %63'lük, birim şekil değişimi değerinde ise %28'lik bir artış görülmüştür. Ancak DEGFA serisi reçine sistemine bakıldığında floro alkol oranının artmasıyla maksimum gerilme değeri azalmıştır. Uzama miktarında ise küçük değişimler olmasına rağmen önemli derecede bir değişim görülmemiştir. Bu sonuçlara bakıldığında floro alkol oranının MEGFA ve DEGFA serisi numunelerinin özellikleri üzerinde aynı etkide bulunmadığı görülmektedir. Söz konusu zıt değişimlerin bu iki alkol türevinin zincir boylarındaki farklılıktan ve DEG'de ek olarak bulunan oksijen atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



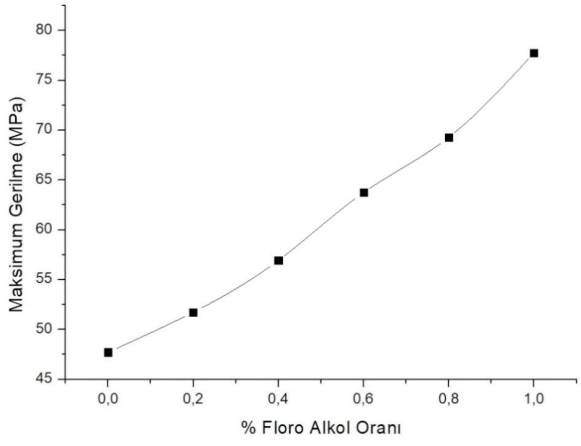
Şekil 2. MEGFA serisi numunelerinin FT-IR spektrumları

Tablo 3: Çekme testi değerleri

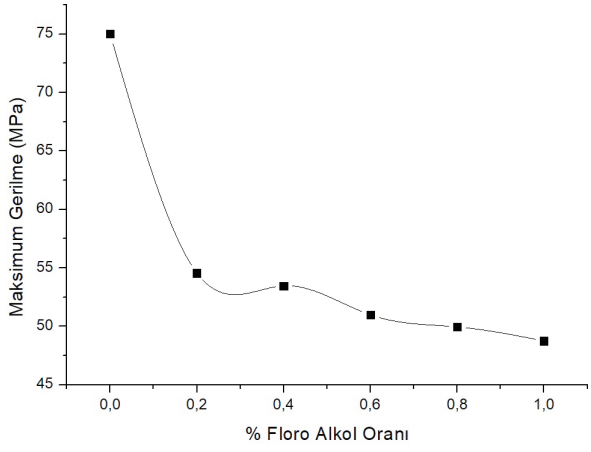
Numuneler	Maksimum Gerilme smax (MPa)	Birim Şekil Değişimi e (%)
MEGFA-0	47,72	5,1
MEGFA-0,2	51,75	5,75
MEGFA-0,4	56,94	6,1
MEGFA-0,6	63,75	6,25
MEGFA-0,8	69,3	6,45
MEGFA-1	77,765	6,55
DEGFA-0	75,055	6,55
DEGFA-0,2	54,555	7,35
DEGFA-0,4	53,465	6,95
DEGFA-0,6	50,985	6,75
DEGFA-0,8	49,95	6,55
DEGFA-1	48,75	6,75



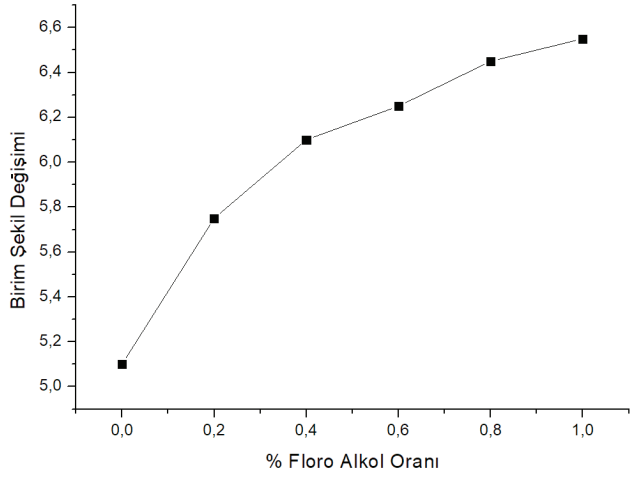
Şekil 3. DEGFA serisi numunelerinin FT-IR spektrumları



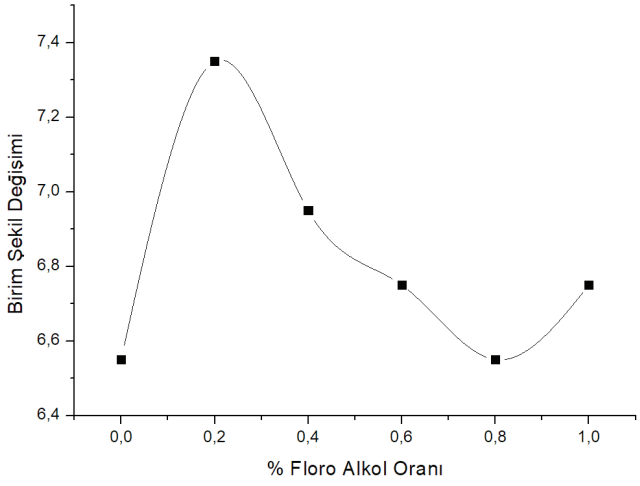
Şekil 4. MEGFA serisi serbest filmlerin floro alkol oranı ile değişen maksimum gerilme değeri



Şekil 5. DEGFA serisi serbest filmlerin floro alkol oranı ile değişen maksimum gerilme değeri



Şekil 6. MEGFA serisi serbest filmlerin floro alkol oranı ile değişen birim şekil değişim miktarı



Şekil 7. DEGFA serisi serbest filmlerin floro alkol oranı ile değişen birim şekil değişim miktarı

3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

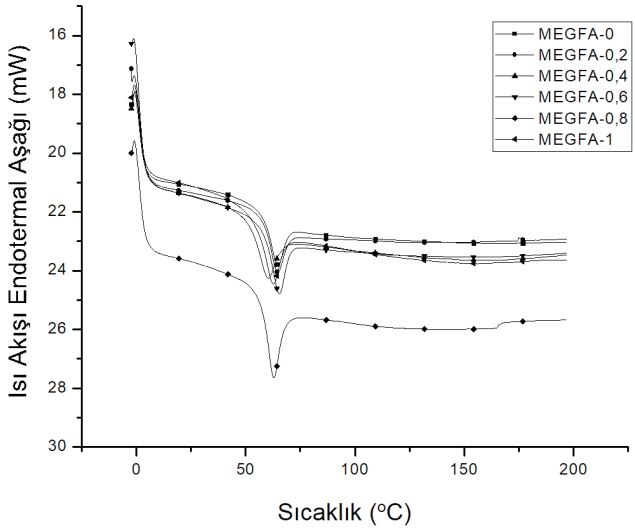
Şekil 8'de verilen MEGFA serisi numunelerin DSC eğrilerini incelendiğinde; MEGFA-0 numunesinin camsı geçiş sıcaklığı 64.22 ºC iken floro alkol içeriğinin artması ile bu değer MEGFA-1'de 61.96ºC değerine düşmüştür. Şekil 9'da DEGFA serisi numunelerin DSC eğrilerini incelediğimizde ise; DEGFA-0 numunesinin camsı geçiş sıcaklığı 52.02ºC iken floro alkol içeriğinin artması ile bu değer DEGFA-1 de yine düşme göstererek 49.79ºC değerine düşmüştür. Flor içeriğinin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü bilinen bir gerçek olduğuna göre bu sonuçlarda bu bilgiyle paralellik arz etmektedir. Burada dikkat çeken bir diğer sonuç ise; floroalkol ilavesi olmadan sadece çapraz bağlayıcı değişikliği ile (MEG ve DEG) camsı geçiş sıcaklığında 12,2ºC'lik bir değişme meydana gelmesidir. Bunun sebebi DEG'in zincir boyunun daha uzun olmasından dolayı çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlığının daha fazla olması ve ısı ile bu zincir segmentlerinin daha kolay hareket etmeleridir.

3.4 TG/DTA Analizi

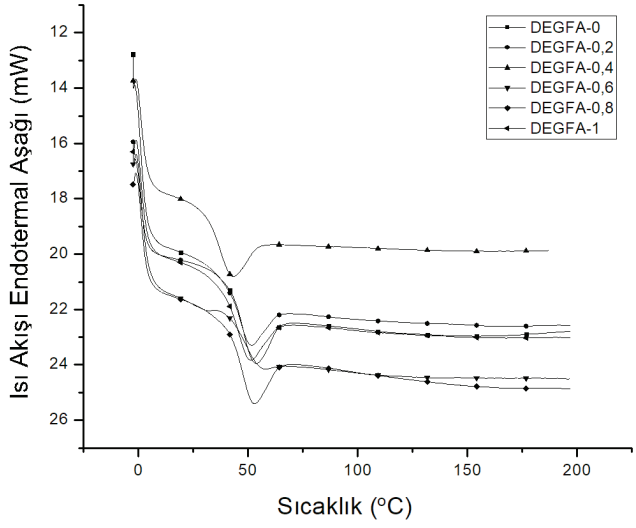
Azot atmosferi altında yapılan TG/DTA analizinde, görüntü karmaşasını önlemek için serilerden seçilen 3 numunenin sonuçları verilmiştir. DEGFA serisi numunelerin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 10'da verilmiştir. Bu termogramlara göre DEGFA-0 numunesinin %10 oranında bozunma sıcaklığı 304ºC gibi oldukça iyi olarak nitelendirilebilecek bir sıcaklıktır. T_1 bölgesinde %27,1 ağırlık kaybı T_2 bölgesinde ise %17,8 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. DEGFA – 0,6 numunesinin %10 oranında bozunma sıcaklığı 305ºC'dir. T_1 bölgesinde %39,6 ağırlık kaybı T_2 bölgesinde ise %11,8 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. DEGFA – 1 numunesinin %10 oranında bozunma sıcaklığı 306ºC'dir. T_1 bölgesinde %38,7 ağırlık kaybı T_2 bölgesinde ise %25,1 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. DEGFA serisi numunelerin %10 oranında bozunma sıcaklıkları 305ºC civarında ve T_1 sıcaklığındaki ağırlık kaybı ise maksimum 39,6 olarak gerçekleşmiştir. 800ºC'de %99 un üzerinde ağırlık kaybı meydana gelmiştir.

MEGFA serisi numunelerin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 11'de verilmiştir. Bu termogramlara göre MEGFA-0 numunesinin %10 oranında bozunma sıcaklığı 295ºC'dir. T_1 bölgesinde %41,4 ağırlık kaybı T_2 bölgesinde ise %22,1 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. MEGFA-0,6 numunesinin %10 oranında bozunma sıcaklığı 295ºC'dir. T_1 bölgesinde %29,2 ağırlık kaybı T_2 bölgesinde ise %10,9 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. MEGFA-1 numunesinin %10 oranında bozunma sıcaklığı 296ºC'dir. T_1 bölgesinde %34,9 ağırlık kaybı T_2 bölgesinde ise %55,2 ağırlık kaybı meydana gelmiştir.

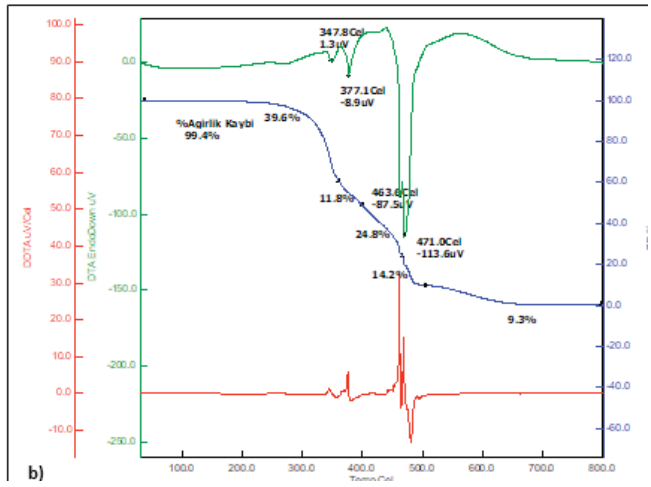
DEGFA ve MEGFA numunelerinin termal özellikleri kıyaslandığında; DEGFA serisi kaplamaların termal kararlılığının MEGFA serisinden daha iyi olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca flor ilavesi ile %10 oranındaki bozunma sıcaklığında azda olsa her iki seride de bir artma gözlemlenmiştir.

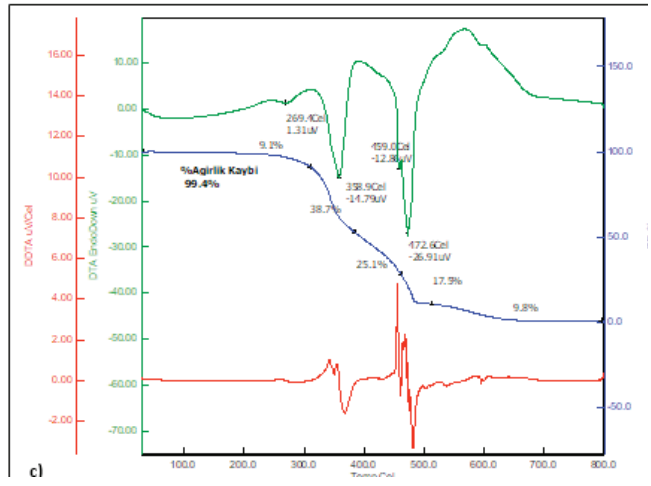


Şekil 8. MEGFA serisi serbest filmlerin DSC eğrileri

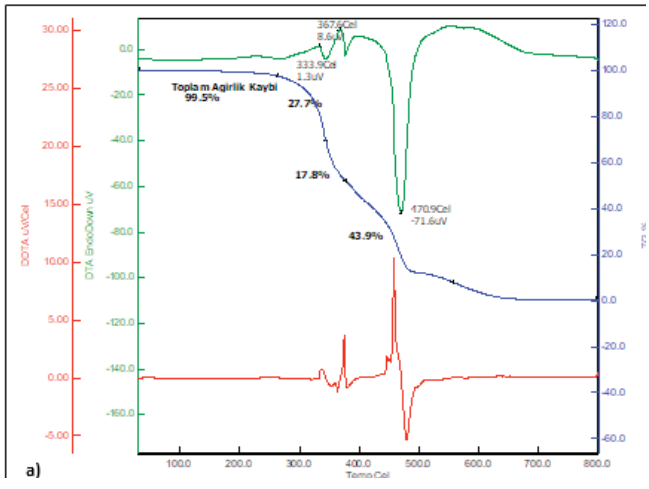


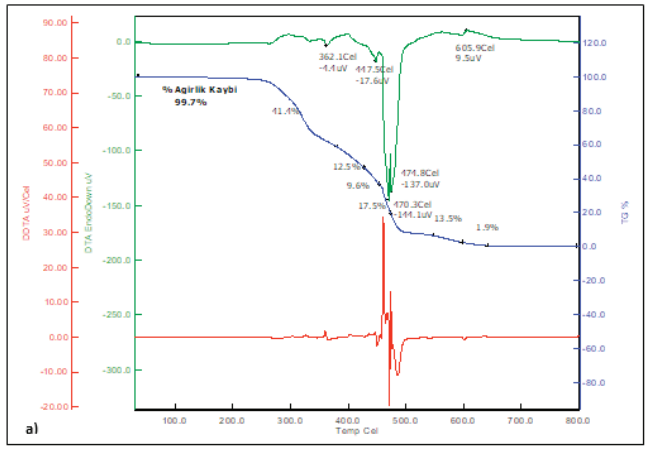
Şekil 9. DEGFA serisi serbest filmlerin DSC eğrileri

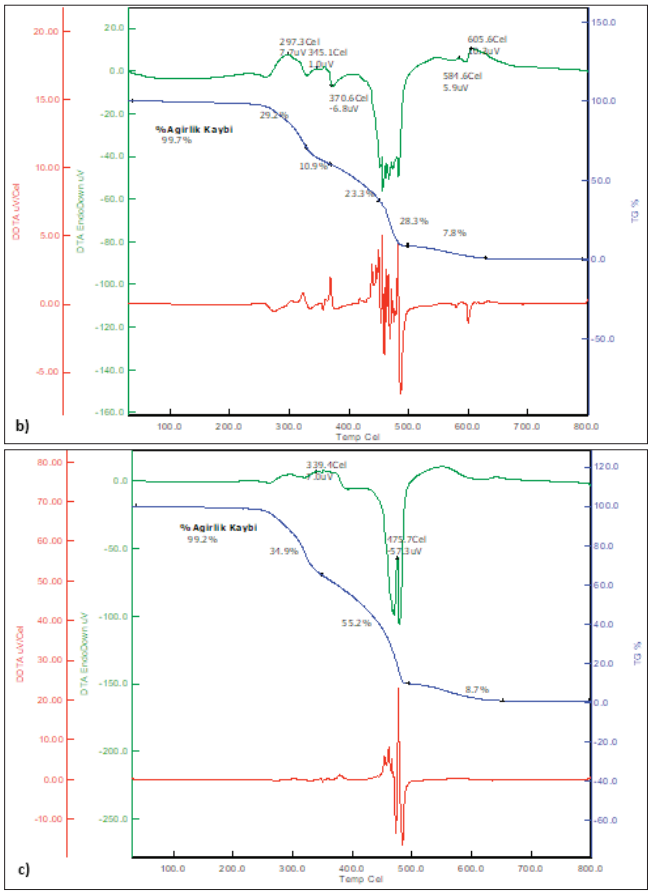




Şekil 10. DEGFA serisi serbest filmlerden sırasıyla a) DEGFA-0, b) DEGFA-0,6 ve c)DEGFA-1 numunelerinin TG/DTA termogramları







Şekil 11. MEGFA serisi serbest filmlerden sırasıyla a) MEGFA-0, b) MEGFA-0,6 ve c)MEGFA-1 numunelerinin TG/DTA termogramları

3.5 Temas Açısı Testi

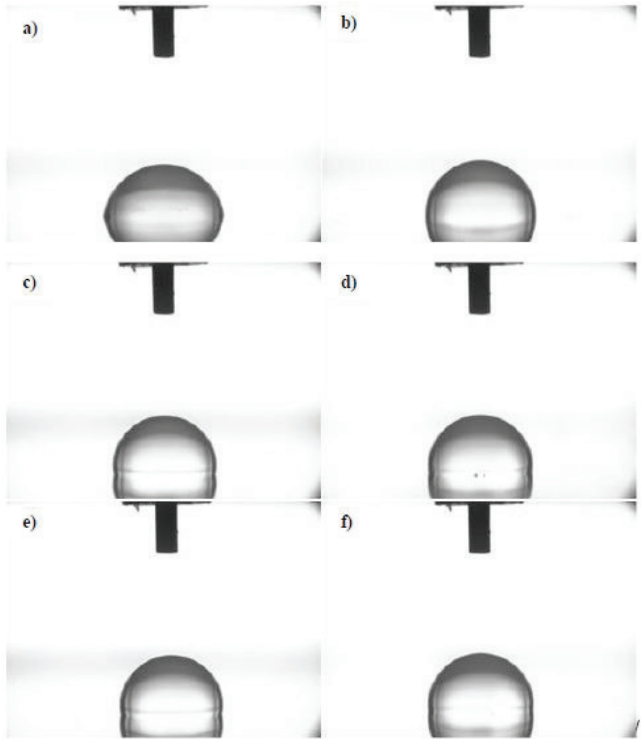
Kaplamaların temas açısı testinden elde edilen görüntüler Şekil 12 ve Şekil 13'de verilmiştir. Temas açısı değerleri ve temas açışı ölçüm cihazının yazılımı tarafından hesaplanan yüzey enerji değerleri Tablo 4'de görülmektedir.

Tablo 4. Kaplamaların temas açısı ve yüzey enerjisi değerleri

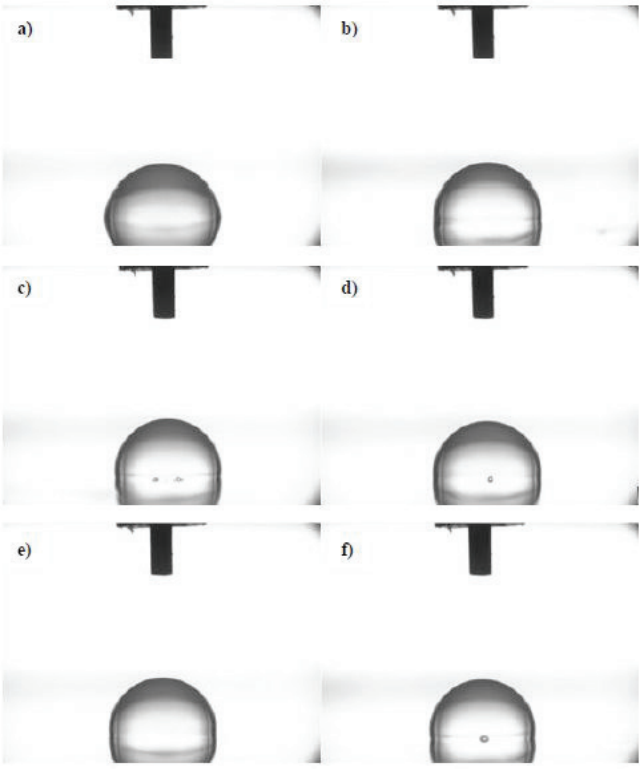
Numuneler	Temas Açısı (Derece)	Toplam Yüzey Enerjisi (mJ/m^2)
MEGFA-0	81,6	35,7
MEGFA-0,2	90,5	32,4
MEGFA-0,4	91,9	31,9
MEGFA-0,6	92,4	31,5
MEGFA-0,8	96,2	30,4
MEGFA-1	101,2	30,2
DEGFA-0	84,7	35,3
DEGFA-0,2	93,6	32,4
DEGFA-0,4	94,1	31,9
DEGFA-0,6	95,4	31,4
DEGFA-0,8	95,7	30,8
DEGFA-1	96,5	30,5

Tablo 4'deki sonuçlar incelendiğinde kaplama formülasyonundaki floro alkol oranının artmasıyla kaplamaların hidrofobiklik özelliklerinin arttığı görülmektedir. DEGFA serisi reçine sisteminde floro alkol içermeyen kaplamalarda temas açısı 84,7º ölçülürken floro alkol oranının artmasıyla bu değer giderek yükselmiş ve ağırlıkça %1 oranında floro alkol içeren kaplamada temas açısı 96,5º ölçülmüştür. MEG içeren reçine sisteminde de temas açısı 81,6º'den %1 oranında floro alkol ilavesi ile 101,2º'e kadar yükselmiştir. Bu elde edilen değerlere bakıldığında yapıdaki flor oranının artmasıyla hidrofobik özellikteki beklenen artış meydana gelmiştir. Bir yüzeyin temas açısı değeri 90º'nin üzerinde ise o yüzey hidrofob olarak adlandırılmaktadır. MEGFA-0 ve DEGFA-0 numuneleri hariç diğer tüm numune yüzeylerinin hidrofob karakterde olduğu söylenebilir.

Huibin Lei ve çalışma arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışmada elde edilen bu sonuçları destekler niteliktedir. Bu çalışmada akrilik reçine içerisine flor eklenerek ultraviyole ışık ile sertleştirilen bir kaplama hazırlanmış ve temas açısı testine tabi tutulmuştur. Yapılan testlerin sonucunda flor içermeyen kaplamanın temas açısı 72º ölçülürken flor eklenmesiyle temas açısı 93º'e kadar arttırılmıştır [19].



Şekil 12. MEGFA serisi numunelerin (a) MEGFA-0, b) MEGFA-0,2, c) MEGFA-0,4, d) MEGFA-0,6, e) MEGFA-0,8, f) MEGFA-1) temas açısı görüntüleri



Şekil 13. DEGFA serisi numunelerin (a) DEGFA-0, b) DEGFA-0,2, c) DEGFA-0,4, d) DEGFA-0,6, e) DEGFA-0,8, f) DEGFA-1) temas açısı görüntüleri

3.6 Kalem Sertlik Testi

Kaplama numunelerinin kalem sertlik testi sonuçları Tablo 5'de verilmiştir. Sertlikte bir değişme söz konusu değildir. Bilindiği gibi çapraz bağlanma oranı arttıkça malzemenin sertliğinde artış söz konusudur. Burada ise zaten ana reçinemiz oldukça sert ve yapışma mukavemeti yüksek olan bir reçine sistemidir. Dolayısıyla kalem sertliği bu kaplamanın sertliğini ayıracak nitelikte değildir.

Tablo 5. Kaplama numunelerinin bazı fiziksel test değerleri

Numuneler	Kalem Sertliği	Çapraz-Kesme Testi Değerleri	Parlaklık Değeri (60^o)
MEGFA-0	6H	5B	100,37
MEGFA-0,2	6H	5B	98,17
MEGFA-0,4	6H	4B	99,10
MEGFA-0,6	6H	4B	102,87
MEGFA-0,8	6H	5B	91,67
MEGFA-1	6H	5B	88,90
DEGFA-0	6H	5B	93,05
DEGFA-0,2	6H	5B	102,45
DEGFA-0,4	6H	5B	65,14
DEGFA-0,6	6H	5B	93,52
DEGFA-0,8	6H	4B	90,45
DEGFA-1	6H	5B	100,47

3.7 Çapraz-Kesme Testi

Çapraz-kesme testi kaplamaların uygulandıkları yüzeye yapışma özelliklerinin kolayca değerlendirilebildiği basit bir test yöntemidir ve ASTM D3002/D3359 standardına göre uygulanmıştır. Test sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; MEGFA-0,4, MEGFA-0,6 ve DEGFA-0,8 numunelerinin 4B sınıfında, geri kalan tüm numunelerin ise 5B sınıfında olduğu görülmektedir. Test standartlarına göre 5B sınıfının kaplamanın yüzeye en iyi şekilde yapıştığı sınıf olduğu bilinmektedir. Bu nedenle alüminyum levha yüzeyindeki polimerik kaplamanın yüzeye sıkı bir şekilde tutunduğu ve floro alkol oranının değişimi ile önemli bir farkın ortaya çıkmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca monoetilen glikol içeren kaplama ile dietilen glikol içeren kaplama özellikleri arasında da önemli bir farklılık görülmemiştir.

3.8 Parlaklık Testi

Tablo 5'de verilen kaplama numunelerinin parlaklık testi sonuçları incelendiğinde hiç floro alkol içermeyen MEGFA-0 numunesinin 60^0 parlaklık testi sonucu 100,37 olarak bulunmuştur. %0,2 floro alkol ilavesi ile bu değer 98,17'e düşmüş, sonra floro alkol oranının artırılması ile ise; MEGFA-0,6 numunesinde parlaklık değeri 102,87'e kadar yükselmiştir. Floro alkol oranının artması ile tekrar parlaklık değerleri 88,90'a kadar düşmüştür. DEG serisi numunelerde ise; DEGFA-0 parlaklık değeri 93,05 iken floro alkol oranının artması ile DEGFA-0,2 numunesinde 102,45'e kadar çıkmış, DEGFA-0,4 numunesinde ise ani bir düşüş görülmüştür. Artan floro alkol oranı ile tekrar parlaklık artış göstermiştir. Her iki sistemde floro alkol içeriğinin parlaklığa etkisinin farklı olduğu görülmektedir. Floro alkol oranının artması ile parlaklık artıyor veya azalıyor diye bir yargıda bulunmamız bu çalışmada doğru olamaz. Fakat literatürde [21] yapılan çalışmalarda flor oranındaki artma ile parlaklıkta artma olduğu belirtilmiştir.

IV. DEĞERLENDİRME

Ana reçine olarak Laromer LR 9000 reçinesi UV ile sertleşen akrilat gruplarının yanında, termal olarak kondenzasyon reaksiyonu meydana getirerek bağlanmayı sağlayan izosiyanat gruplarına sahiptir. Bu izosiyanat grupları DEG, MEG ve floro alkol ile dibütiltin dilaurat katalizinin bulunduğu ortamda reaksiyona girmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde 2271 cm^{-1}'de bulunan pikin tamamen kaybolmadığı görülmektedir. Bunun sebebi tam olarak izosiyanatları üratana dönüştürecek stekiyometride poliol kullanılmamasıdır. Poliol ilavesi ile MEGFA serisinde çekme

mukavetinde %63'lük artma sağlanmıştır. Aynı oranda artma DEGFA serisinde gözlenmemiştir. Bunun sebebinin MEG ve DEG arasındaki molekül ağırlığı farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki seride de ilave edilen floro alkol oranı camsı geçiş sıcaklığında düşmeye sebep olmaktadır. MEGFA ve DEGFA serileri arasında kıyaslama yaptığımızda MEGFA serisinin camsı geçiş sıcaklığının DEGFA'dan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi; DEG'in zincir boyunun daha uzun olması, dolayısıyla çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlığının daha fazla olması ve ısı ile bu zincir segmentlerinin daha kolay hareket etmeleridir. Genel olarak TG eğrilerine bakıldığında %10 bozunma sıcaklığı 300ºC civarındadır ve bu sıcaklık bir polimer için oldukça yüksek bir sıcaklıktır. Floro alkol oranının artması ile temas açısı değerleri her iki seri için de artmaya neden olmuştur. Floro alkol oranındaki artma ile kaplama yüzeylerinin temas açı değerleri 90º'nin üzerine çıktığından dolayı yüzeyler hidrofob karakterdedir. Uygulanan kaplamaların alüminyum yüzeye kuvvetli bir şekilde bağlandığı çapraz kesme testi sonucunda açığa çıkmıştır. Floro alkol oranındaki artma ile birlikte parlaklık değerinde önemli artma meydana gelmemiştir. Bu kaplama çift sertleşme özelliği sayesinde UV ışığı görmeyen yüzeylerde dahi kullanılabilecek hidrofob karakterde, sert ve iyi yapışma özelliğine sahiptir.

KAYNAKLAR

[1] Chattopadhyay, D. K., Panda, S. S., & Raju, K. V. S. N. (2005). Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Progress in Organic Coatings*, *54*(1), 10-19.

[2] Yan, R., Yang, D., Zhang, N., Zhao, Q., Liu, B., Xiang, W., ... & Hu, W. (2018). Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings. *Progress in Organic Coatings*, *116*, 83-89.

[3] Chen, X., Hu, Y., Song, L., & Jiao, C. (2008). Preparation and thermal properties of a novel UV-cured star polyurethane acrylate coating. *Polymers for Advanced Technologies*, *19*(4), 322-327.

[4] Park, C. H., Lee, S. W., Park, J. W., & Kim, H. J. (2013). Preparation and characterization of dual curable adhesives containing epoxy and acrylate functionalities. *Reactive and Functional Polymers*, *73*(4), 641-646.

[5] Shen, L., Li, Y., Zheng, J., Lu, M., & Wu, K. (2015). Modified epoxy acrylate resin for photocurable temporary protective coatings. *Progress in Organic Coatings*, *89*, 17-25.

[6] Decker, C. (2002). Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications*, *23*(18), 1067-1093.

[7] Velankar, S., Pazos, J., & Cooper, S. L. (1996). High-performance UV-curable urethane acrylates via deblocking chemistry. *Journal of applied polymer science*, *62*(9), 1361-1376.

[8] Park, Y. J., Lim, D. H., Kim, H. J., Park, D. S., & Sung, I. K. (2009). UV-and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *29*(7), 710-717.

[9] Zhang, J. Y., Windall, G., & Boyd, I. W. (2002). UV curing of optical fibre coatings using excimer lamps. *Applied surface science*, *186*(1-4), 568-572.

[10] Studer, K., Decker, C., Beck, E., & Schwalm, R. (2005). Thermal and photochemical curing of isocyanate and acrylate functionalized oligomers. *European polymer journal*, *41*(1), 157-167.

[11] Decker, C., Masson, F., & Schwalm, R. (2003). Dual-Curing of Waterborne Urethane-Acrylate Coatings by UV and Thermal Processing. *Macromolecular Materials and Engineering*, *288*(1), 17-28.

[12] Jung, T., Simmendinger, P., Studer, K., & Tobisch, W. (2006). Plasma technology: a solution for UV curing on 3-dimensional substrates.

[13] Fouassier, J. P., & Rabek, J. F. (Eds.). (1993). *Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications* (Vol. 4). Springer Science & Business Media.

[14] Li, T. X., & Chen, F. (2015). Study of Organic Fluorine Modified Epoxy Acrylic Cathodic Electrodeposition Coatings. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 722, pp. 30-33). Trans Tech Publications.

[15] Bongiovanni, R., Di Meo, A., Pollicino, A., Priola, A., & Tonelli, C. (2008). New perfluoropolyether urethane methacrylates as surface modifiers: Effect of molecular weight and end group structure. *Reactive and Functional Polymers*, *68*(1), 189-200.

[16] Bongiovanni, R., Medici, A., Zompatori, A., Garavaglia, S., & Tonelli, C. (2012). Perfluoropolyether polymers by UV curing: design, synthesis and characterization. *Polymer International*, *61*(1), 65-73.

[17] Jeon, J. H., Park, Y. G., Lee, Y. H., Lee, D. J., & Kim, H. D. (2015). Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates containing crosslinkable vinyl methacrylate for antifouling coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(26).

[18] Wu, J., Zhang, R., Ma, G., Hou, C., & Zhang, H. (2017). Preparation and properties of fluorinated oligomer with tertiary amine structure in the UV curable coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(2).

[19] Studer, K., Decker, C., Beck, E., & Schwalm, R. (2005). Thermal and photochemical curing of isocyanate and acrylate functionalized oligomers. *European polymer journal*, *41*(1), 157-167.

[20] Lei, H., He, D., Guo, Y., Tang, Y., & Huang, H. (2018). Synthesis and characterization of UV-absorbing fluorine-silicone acrylic resin polymer. *Applied Surface Science*, *442*, 71-77.

[21] Çakır, M. (2017). Investigation of Coating Performance of UV-Curable Hybrid Polymers Containing 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane Coated on Aluminum Substrates. *Coatings*, *7*(3), 37.