ERİYİK ARAYA KATILMA YÖNTEMİ İLE PVC / BENTONİT NANOKOMPOZİTİN HAZIRLANMASI ISISAL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayse Z. AROGUZ, Selcan KARAKUS ve Yasemin KİSMİR
Istanbul üniversitesi, Mühendisik Fakültesi, Kimya Bölümü,
Avcılar Kampusu, Istanbul
aroguz@istanbul.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, polivinilklorür polimer matrisinin içerisine kil takviyesi yapılarak nanokomposit malzemeler oluşturulmuştur. Kil olarak MTA, Ankara'dan elde edilen bentonit kullanılmıştır. Nanokompozit malzeme hazırlanmadan önce bentonit modifiye edilmiştir. Daha sonra eriyik araya katılma yöntemi ile %1, %5 bentonit olacak şekilde PVC/bentonit nanokompozit hazırlanmıştır. Karşılaştırmak amacıyla modifiye edilmemiş bentonit kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Hazırlanan nanokompozit malzemelerin morfolojik ve termal özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar her iki kil yüzdesi içeren (PVC/modifiye edilmiş bentonit) örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarında artış olduğunu göstermiştir. Ağırlık kaybı deneylerinden de nanokompozit örneklerin, ağırlık azalması sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. Morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Morfolojik yapılarından da anlaşıldığı gibi kil tabakaları ile polimer molekülleri uyum sağlamışlardır.

Abstract

In this study, PVC/bentonite nanocomposite was produced by adding clay into the polymer matrix by using melt blending method. Bentonite from MTA, Ankara was used as clay material and modified before using in nanocomposite.1 wt % and 5 wt % bentonite was used in PVC/bentonite nanocomposite. In order to compare the effect of modification, nanocomposite was also prepared by using unmodified bentonite. The morphological and thermal properties were investigated of the samples. It was found that the glass transition temperatures of PVC/bentonite nanocomposite increase with increasing clay content. From the results of thermal gravimetric anaysis, it can be seen that the degradation of nanocomposites is retarded as the content of clay. According to the morphological structure of nanocomposites there is good harmony between clay layer and polymer molecules.

Giriş ve Amaç

Nanokompozit malzemeler, polimerlerin bazı doğal ve sentetik inorganik maddelerle karıştırılmasıyla oluşan ısıya dayanımlarını, mekanik güçlerini ve darbelere karşı dirençlerini arttıran veya elektrik iletkenliğini, oksijen, su buharı gibi gazların geçirgenliğini geleneksel malzemelere kıyasla azaltan kompozitlerin yeni bir sınıfıdır [1]. Genel olarak, makroskopik takviye elemanı daima kusur içerir. Yapısal mükemmeliğe ulaşmak için takviye elemanlarının boyutça küçük olması gerekir. Takviye elemanlarının boyutları atomik veya moleküler boyuta ulaşınca gösterdiği özellikler de artar [2].

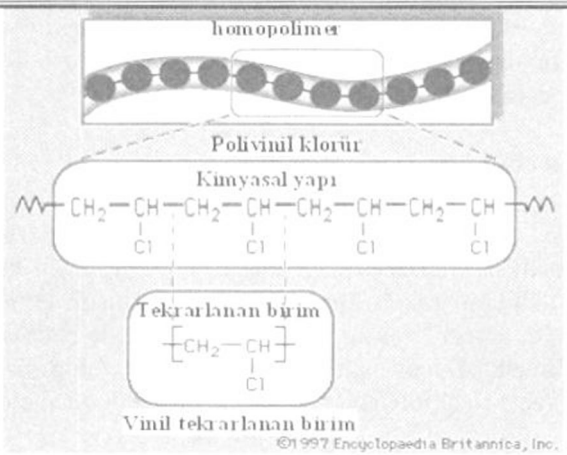
1959 yılında Feynman'ın ortaya attığı,'Temelde bir çok oda var' varsayımdan sonra araştırmacıların ilgisini çeken çok küçük boyutlarda maddelerin elde edilmesi ve özelliklerinin tanınmasıyla ilgili dev adımların yanı sıra birçok problemler ortaya çıkmıştır [3]. 1999 yılında ABD nano-teknoloji alanında ilk resmi hükümet programı olan Ulusal Nano-teknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlatarak bu alanda üretimin ve geliştirmenin daha hızlı bir şekilde olmasını sağlamıştır. 2001 yılında Avrupa Birliği, Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programları başlatmıştır .

Çok yakın zamanda nano-teknoloji sayesinde; daha hızlı bilgisayarlar, daha küçük ve daha verimli elektronik görüntü cihazları, hafif uçak ve gemiler, yüksek performanslı motorlar, uzun ömürlü makine yağları, az yakıt yakan araçlar, çevre temizliğine yardımcı ürünler, hafif boyalar, atık suların temizlenmesini sağlayan bileşenler, tehlikeli kimyasalların çevredeki teşhisini sağlayan cihazlar yapılmakta olup, yapay organlar, tansiyon ve kalp atışını ölçen akıllı elbiselerin yapılması gibi bir çok konuda çalışmalar sürdürülmektedir [4 – 6]. Nanomalzemeler üzerinde yapılmakta olan çalışmalar hızla devam etmekte olup, yaşam kalitesini arttıran yeni ve teknolojik ürünlerin yapılması ile ilgili çalışmalarda büyük bir yarış vardır.

Çalışmamızda eriyik araya katılma yöntemi ile PVC'in ısıya kaşı dayanıklılığını arttırmak için, ülkemizde çok yaygın olarak bulunan ve ekonomik bir kil olan bentonit kullanılmıştır. Bu amaçla ile PVC/bentonit nanokomposit eriyik araya katılma yöntemi ile hazırlanarak termal ve morfolojik analizleri yapılmıştır.

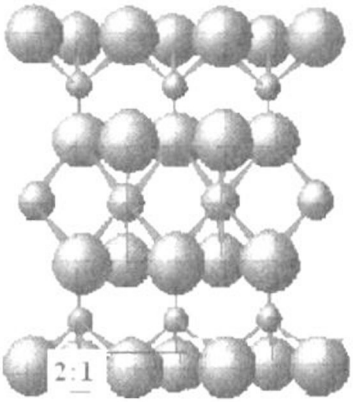
Materyal

Polivinil Klorür; Aldrich Kod no:34.6772. (Inherent viskozite: 0.92 relative viskozite: 2.23). PVC, petrol refraksiyonu sonucu ve kaya tuzunun elektrolizi ile birlikte üretilir. Etilen ile klor bağlanarak vinil klorür molekülleri oluşur ve polimerizasyon sonucunda PVC elde edilir.



Şekil 1 : PVC kimyasal yapısı.

Bentonit (Ankara, MTA): Bentonit; volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan, yaygın kullanılan montmorillonit minerallerini içeren bir kildir. Bileşiminde %56.3 SiO2 , %26.8 Al2O3 , %4.0 Fe2O3 , %3.7 MgO ve %1.3 CaO bulunmaktadır ve kalanı küldür. İki silika tetrahedral tabaka ve merkezinde bir alümina oktahedral tabakaya sahiptir. Bentonit kristal yapısı 2:1 olup, hidrofillik yapıda bir kildir [7].



Şekil 2: Bentonit'in 2:1 kristal yapısı

Setiltrimetilamonyumbromür (CTAB) (Merck): Kimyasal formülü $C_{19}H_{42}BrN$ ve lineer formülü $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$. Katkı malzemesi olarak antiseptik, katalizör ve emülsifiye edici olarak kullanılabilir.

Dioktilftalat (DOP): Renksiz sıvı olan $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ kimyasal formülüne sahip bir plastikleştiricidir. Suda çözülmez. Kaynama noktası 384^{0}C ve erime noktası -50^{0}C' dir. Spesifik gravitesi 0.986'dır.

Çalışmada kullanılan cihazlar:

Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC): Hazırlanan örneklerin, camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC) (Perkin Elmer Model 7) (indium kalibrasyonu) kullanılarak N_2 atmosferinde yapılmıştır. Örnekler 50 °C den 200 °C ye kadar 400 °C derece /dak hızla ısıtılıp 200 °C de 5 dakika tutulduktan sonra hızla soğutulmuştur.İkinci ısıtma daha yavaş olup 20 °C/dak dır. Kompositlerin camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma periyodundan elde edilmiştir.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Hazırlanan örneklerin ağırlık kaybı termogravimetrik analiz cihazı (TGA 2950) ile N_2 atmosferinde 0 °C'den 600 °C'ye ısıtılarak incelenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Çalışmada taramalı elektron mikroskobu (SEM) Jeol (X-Vision) JSM6320-Fxv kullanılmıştır. PVC/bentonit nanokompozit film örnekleri sıvı azot ortamında kırılarak kesit yüzeyler elde edilmiştir. Örnekler 0.5 cm çaplı yuvarlak diskler üzerine oturtulmuştur. Örneklerin kesit ve yüzeyleri kapalı bir ortamda 20 dakika altın metali ile kaplanmıştır. Bu kaplanan örnekler örnek tutucu ile birlikte elektron mikroskobu örnek haznesine yerleştirilmiştir ve vakum altında morfolojik yapıları incelenmiştir.

Metod

Bu çalışmada eriyik araya katılma yöntemi ile nanokompozit hazırlanmıştır. Eriyik araya katılma metodunun esas prensibi, polimer, organofilik kil ile yavaş yavaş ısıtılarak kil polimer malzemenin arasına katılmasıyla nanokompozit malzemeyi elde etmektir.

Kilin Modifiye Edilmesi :

Bentonit ve bentonit gibi silikat tabakaları olan killer doğal olarak hidrofilik bir yapıya sahiptirler. Hidrofilik yapı polimer matrisleri ile etkileşmelerinin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca kil tabakalarını kuvvetli bir şekilde tutan elektrostatik çekim kuvvetleri bulunmaktadır. Kilin tabakaları arasındaki galerilerde bulunan pozitif yükler, negatif yüklerle dengelenmekte ve böylece kil tabakalarının kuvvetli bir şekilde tutulması sağlanmaktadır.

Polimer matrisleriyle etkileşimleri az olduğundan kili polimerle daha uyumlu hale getirmek için iyon değiştirme metodu ile kil modifiye edilmektedir. Kile zayıf bağlanmış olan sodyum katyonları başka katyonlarla yer değiştirerek kilin aktivasyonu gerçekleşmektedir. Uzun zincirli quaterner amonyum iyonları kilin aktivasyonunda çok kullanılmaktadır. Sodyum katyonlarının bir kısmı eğer

uzun zincirli alkil quaterner amonyum iyonlarıyla yer değiştirirlerse bu killer organik matrisle en uyumlu durumda olacaktır.

Bu çalışmada, organofilik bentonit iyon değiştirme yöntemi ile hazırlandı. Oda sıcaklığında 10 g bentonit 1000 ml. destile suya katıldı. Karışım 1 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak kil süspansiyonu elde edildi. 200 ml sıcak suda 4 g CTAB çözülerek hazırlanan karışım kil süspansiyona eklendi. Karıştırma işlemine 1 gün daha devam edildi. Daha sonra kil süzülerek süzüntüde Br^- iyonu kalmayıncaya kadar destile su ile yıkandı. Süzüntüde Br^- iyonları 0.1N $AgNO_3$ çözeltisi ile kontrol edildi. Elde edilen çökelek 110 °C'de vakumda sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Oluşan ürün havanda dövülerek 200 meshlik elekten elendi.

PVC- Bentonit Nanokompozitin Hazırlanması

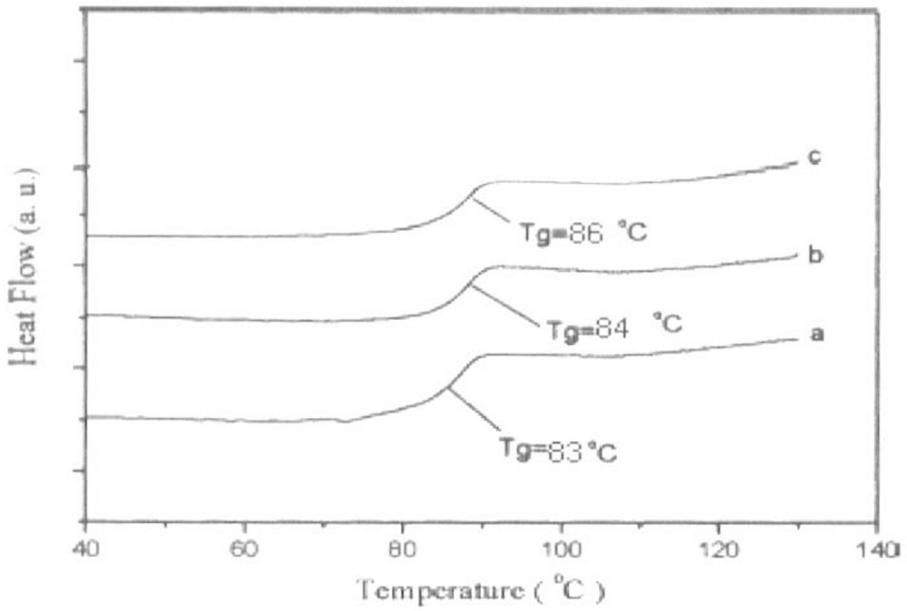
PVC, ağırlıkça bileşimi %1 ve %5 olacak şekilde modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş bentonit ile ayrı ayrı karıştırıldı. Daha sonra elde edilen karışımı homojen hale getirmek için 30 dakika sonicatorda karıştırıldı. Boyutları 4.5x1.5x0.1 cm olan alüminyum folya ile sarılmış metal plaka arasına homojen hale gelmiş karışım yerleştirildi. Üzerlerine 20MPa' lık kuvvet uygulandı. 10 °C/dk. ısıtma hızıyla yüksek çalışma sıcaklıklarında 30 dakika hot plate üzerinde bekletildi. Sistem kendi kendine oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Hazırlanan filmler etüvde 30°C' de 24 saat bekletildi. Hazırlanan örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları ve ağırlık kaybı ölçümleri DSC ve TGA cihazları kullanılarak yapıldı.

Nanokompozit/DOP oranı kütlece 1/0.64 olacak şekilde DOP ilave edilerek de kompozit hazırlanmıştır. Bu karışımın, termostatlı ve ayarlı hot plate üzerinde 180°C' de filmleri hazırlandı. Ayrıca nanokompozit hazırlanış sıcaklıklarının morfolojik yapılarına etkisini incelemek amacıyla 160°C, 170°C ve 180°C' de olmak üzere üç farklı sıcaklıklarda PVC/Bentonit nanokompozit filmleri hazırlanarak SEM ölçümleri yapılmıştır.

Bulgular

DSC Analizi

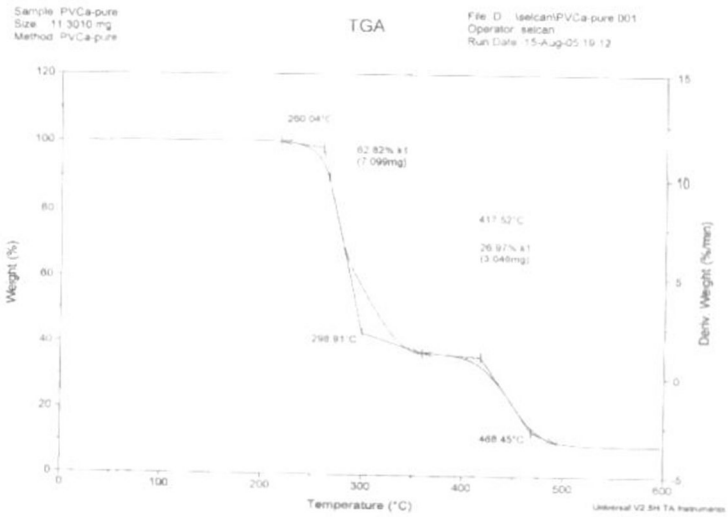
Saf PVC'nin camsı geçiş sıcaklığı 83°C olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş bentonitin, nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki etkisini incelemek için 180 °C' de hazırlanan PVC / bentonit (%1) nanokompozitlerin DSC ölçümleri alınmıştır. Şekil 3 de saf PVC **(a)**, 180 °C' de hazırlanan PVC/ modifiye edilmemiş bentonit nanokompozitin **(b)** ve 180 °C' de hazırlanan PVC / modifiye edilmiş bentonit nanokompozitin **(c)** DSC sonuçları görülmektedir.



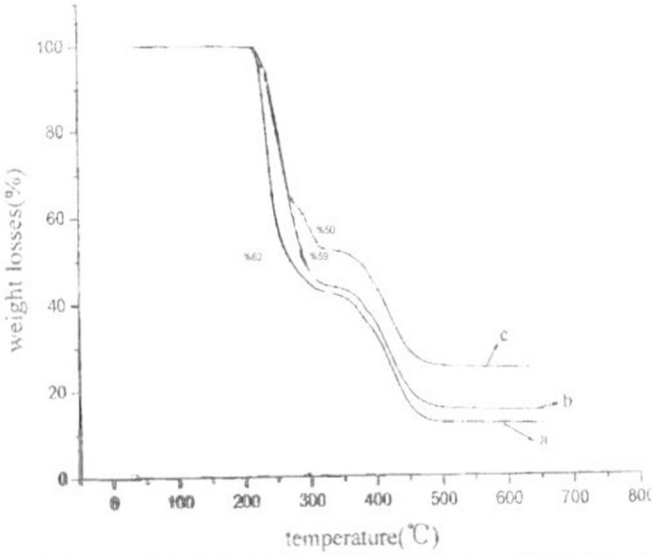
Şekil 3: (a) Saf PVC; 180°C'de hazırlanan (b) PVC/modifiye edilmemiş bentonit (%1) nanokompozit, (c) PVC/ modifiye edilmiş bentonit nanokompozit (% 1) DSC sonuçları

TGA analizi

Saf PVC'nin TGA analiz sonuçları şekil 4'de gösterilmiştir. Eriyik katılma yöntemi ile 180 °C' de hazırlanan ağırlıkça %1 ile %5 olacak şekilde bentonit içeren orta molekül ağırlıklı PVC / bentonit nanokompozit örneklerinin ısısal kararlılığını incelemek için TGA ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5).



Şekil 4: Saf PVC'nin TGA ölçümleri

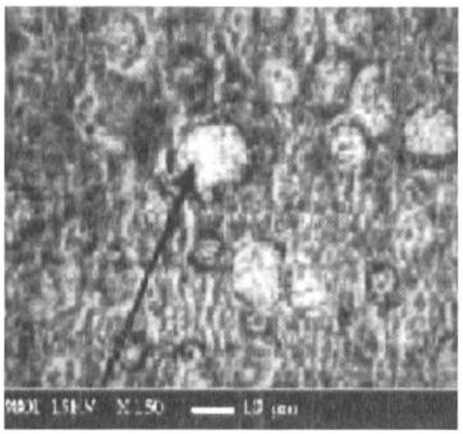


Şekil 5. Saf PVC (a) ve 180 °C' de hazırlanan ağırlıkça %1 (b) ile %5 (c) olacak şekilde modifiye bentonit içeren PVC / bentonit nanokompozit örneklerinin TGA ölçümleri

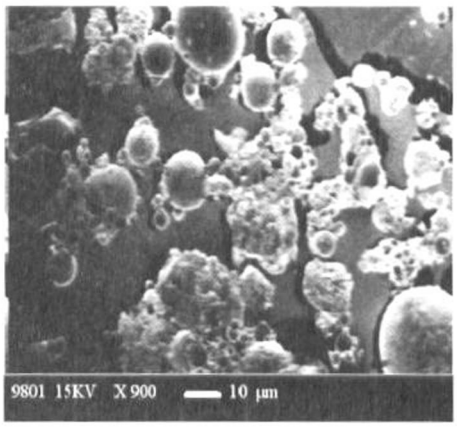
SEM Analizi

PVC/modifiye edilmiş bentonit karışımlarının SEM analizleri için 160 °C, 170 °C ve 180 °C' de olmak üzere üç farklı sıcaklıklarda PVC kullanılarak nanokompozit filmleri hazırlanmıştır. Şekil 6a' da saf PVC'nin taramalı elektron

mikroskobu mikrogramı görülmektedir. Şekil 6b'de ise modifiye edilmiş bentonitin taramalı elektron mikroskobu mikrogramları incelenmiştir.

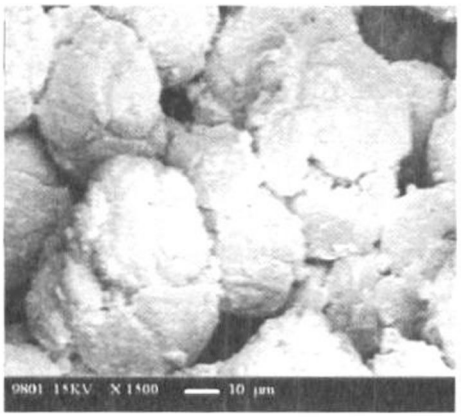


Şekil 6a: Saf PVC'nin SEM mikrogramı

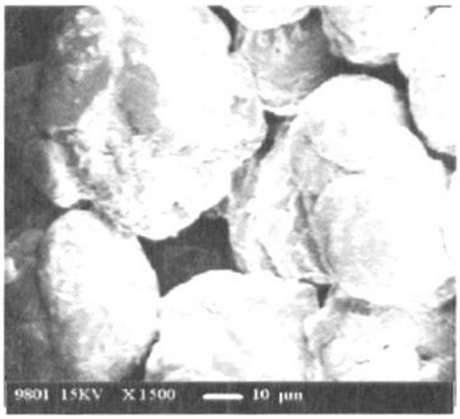


Şekil 6b : Modifiye edilmiş bentonit SEM mikrogramı.

Şekil 7a ve şekil 7b'de 160 °C' de hazırlanan ağırlıkça %1 ile %5 olacak şekilde modifiye bentonit içeren PVC/bentonit nanokompozitin kesit yüzeyi verilmektedir.

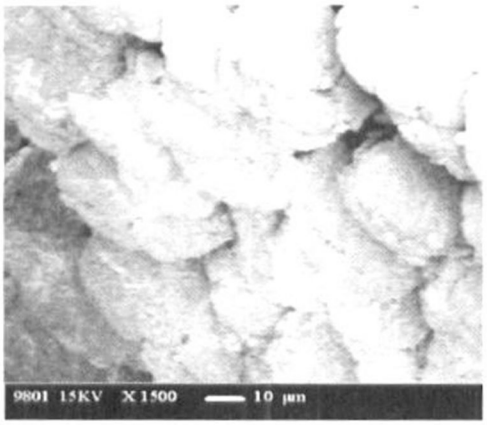


Şekil 7a: 160 °C'de hazırlanan PVC / bentonit (%1) SEM mikrogram

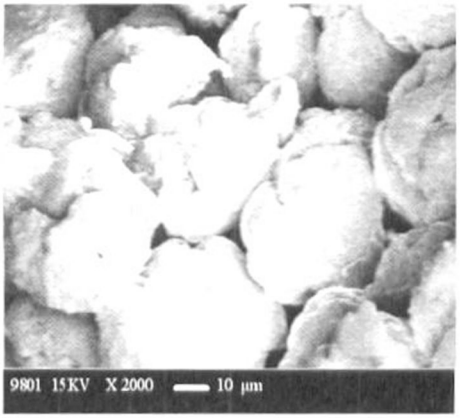


Şekil 7a: 160 °C'de hazırlanan PVC / bentonit (%5) SEM mikrogram

Şekil 8a ve şekil 8b'de 170 °C' de hazırlanan %1 ve %5 modifiye bentonit içeren PVC / bentonit nanokompozitin yapısal analizi incelenmiştir.

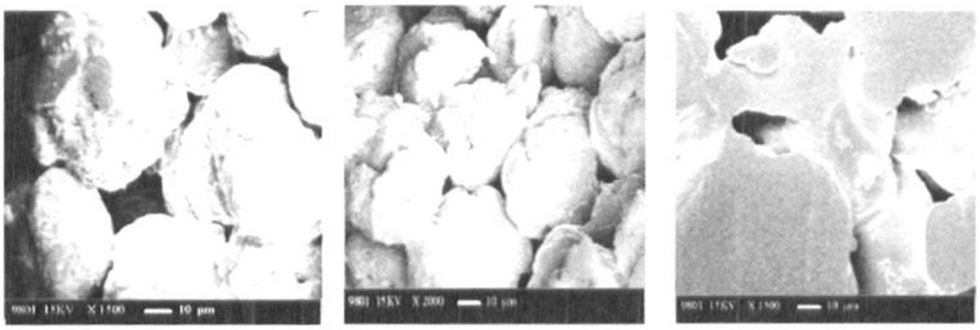


Şekil 8a: 170 °C'de hazırlanan PVC / bentonit (%1) SEM mikrogram



Şekil 8a: 170 °C'de hazırlanan PVC / bentonit (%5) SEM mikrogram

Şekil 9'da 160°C, 170°C, 180 °C'de hazırlanan PVC/bentonit (%5) nanokompozit örneklerinin kesit mikrogramı incelenmiştir.



Şekil 9: (a)160°C, **(b)** 170°C, **(c)**180 °C'de hazırlanan PVC/bentonit (%5) nanokompozit örneklerinin kesit mikrogramları

Tartışma

Eriyik araya katılma yöntemi ile hazırlanan PVC/bentonit nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığı bentonitin modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş olması haline göre incelenmiş ve sırasıyla 84 °C ve 86 °C olarak bulunmuştur. Her iki örnekte de camsı geçiş sıcaklıkları saf PVC' e göre yükselmiştir. Bu da PVC içinde dağılmış silikat tabakalarının saf PVC'e etkisinden kaynaklanmaktadır.

Nanokompozit malzemelerin sahip olduğu parçacıklar nanometre boyutlu olduğundan matris ve takviye elemanı arasında çok fazla miktarda yüzey alanı mevcuttur. Dolayısıyla yüzeyler arası etkileşim fazladır. Eriyik araya katılma yöntemi sonucunda hazırlanan nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg), saf polimere göre daha yüksek olması, bu etkileşime bağlı olarak açıklanabilir [8]

PVC, kararlılığı oldukça az bir termoplastik polimerdir [9]. Erime işlemi sırasında ortamda plastikleştirici veya stabilizör yoksa çabuk bozunmaktadır. Termal izolasyon etkisinden dolayı bentonit, polimer nanokompozitin bozunmasını geciktirir. Polimerin termal kararlılığı bentonit etkisiyle artmaktadır.

Termogravimetrik Analiz (TGA), polimerlerin termal kararlılığını karakterize etmek için kullanılır. Azot atmosferinde sıcaklığın bir fonksiyonu olan ve uçucu madde miktarına bağlı olarak meydana gelen kütle kaybı termal bozunmayla ortaya çıkar. 200 – 500°C arasında saf PVC' de iki kademede ağırlık kaybı gözlenmiştir. Birinci kademede yaklaşık (%62) kayıp büyük oranda yapısal bozunma ve HCl çıkışından kaynaklanmaktadır. Yapısal bozunmasına bağlı olarak PVC/bentonit nanokompozitin bozunma sıcaklığı daha yüksek sıcaklığa kaymıştır. Bu da araya katılmış polimerin termal stabilitesini zenginleştirir. Genellikle 800°C'den sonra inorganik atıklar (Al_2O_3 , SiO_2) kalır. Elde edilen bu sonuçlar literatürde incelenen çalışmalar uygunluk göstermektedir [10,11]. PVC/modifiye edilmiş bentonit nanokompozit 180 °C' de %1 ve %5 bentonit içerecek şekilde hazırlanmış ve TGA ölçümleri karşılaştırılmıştır (Şekil 5). 180 °C' de hazırlanan PVC/(%1) modifiye edilmiş bentonit nanokompozitin 354 °C' de ısısal bozunmaya başladığı ve %59'unun bozunduğu, 180 °C' de hazırlanan PVC/(%5) modifiye edilmiş bentonit nanokompozitin 359 °C' de ısısal bozunmaya başladığı ve %50'sinin bozunduğu ve saf PVC'nin 298 °C' de ısısal bozunmaya başladığı ve %62' sinin bozunduğu gözlenmiştir. Polimerde kil miktarı arttıkça termal kararlılığı da artmaktadır.

Silikat tabakalarının PVC matrisinde dağılımı SEM ile direkt olarak incelenmiştir. Şekil 6a'da saf PVC'nin kırık yüzeyi kırılgan bir malzeme yapısındadır. PVC' e bentonit eklendikçe morfolojik yapısında ki değişimler gözlenmiştir. Şekil 9'da 160 °C, 170 °C ve 180 °C' de PVC/(%5) bentonit nanokompozit hazırlanarak sıcaklığın morfolojik yapıya etkisi incelenmiştir. Buna göre hazırlama sıcaklığı arttıkça nanokompozitin morfolojik yapısının etkin bir biçimde değiştiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda PVC'nin plastik özelliğinin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durumda termoplastik özelliğe sahip olan PVC'nin yüksek sıcaklıkta eriyerek bir miktar HCl kaybettiği görülmüştür.

Referanslar

[1] FİSCHER H. Polymer Nanocomposites: From Fundanmental Research To Spesific Aplications, Materials Science and Engineering, 2003;763-772

[2] LEE J.Y, LEE H.K, Characterization of Organobentonite used for Polymer Nanocomposites, Metarials Chemistry and Physics, 2004;410-415

[3] ULDRİCH J, NEWBERRY D, Nanoteknoloji, Ledo Yayınları 5, Hazan Matbaacılık, Eylul 2005

[4] ZHANG Y, CAMERON J. J. Compos. Mater. 1993;1114

[5] MINISINI B, TSOBNANG F. Molecular Mechanism Studies of Specific Interactions in organomodified Clay Nanocomposites, Composites:Part A, 2005, Vol 36;531

[6] KİM H.B, CHOİ S. J, LEE C. H, LİM S.T, JHON M.J, CHOİ H.J, Polymer Blend/Organoclay Nanocomposite With Poly(Ethylene Oxide) And Poly(Methyl Methacrylate), European Polymer Journal, 2005;679

[7] FİSCHER H, Materials Science and Engineering, 2003;763

[8] CHANG J.H, KIM S.J, IM S, Poly(trimethylene Terephthalate) Nanocomposite Fibers By ın Situ Intercalation Polymerization: Thermo-Mechanical Properties and Morphology(1), Polymer,2004,vol 45;5171

[9] GONG F, FENG M, ZHAO C, ZHANG S, YANG M, Thermal Properties of Poly(vinyl chloride)/montmorillonite Nanocomposites, Polymer Degradation and Stability,2004;289

[10] YOO Y, KIM S.S, WON J.C, CHOİ K. Y, LEE J. H, Enhancement of the Thermal Stability, Mechanical Properties and Morphologies of Recycled PVC/Clay Nanocomposites, Polymer Bulletin, 2004;373

[11] GONG F, FENG M, ZHAO C, ZHANG S, YANG M. Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride)/Montmorilate Nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, 2004;289

KALİTE KONTROL

PLASTİKLERDE METAL ANALİZLERİ

Elif TÜMAY ÖZER[1], Şeref GÜÇER[2]

1 Araştırma Görevlisi, 2 Prof. Dr.
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 16059
Görükle/BURSA
etumay@uludag.edu.tr, sgucer@uludag.edu.tr

Özet

Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen yunanca "plastikos" sözcüğünden gelir. Plastiklerin başlıca özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilme özelliklerinden dolayı yeni malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Plastik Sanayisi'nin temel girdileri arasında; termoplastik, termoset plastik ve katkı maddeleri sayılabilir. Bunun yanı sıra plastiklerin cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi diğer malzemelerle de birlikte kullanılmaları, gelişen teknolojiye paralel olarak hızla artmaktadır. Dünya plastik sektörü içerisindeki Türkiye'nin payı % 1,6 olup, plastik işleme kapasitesi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6. sırada yer alırken, Avrupa'da sentetik elyaf üretiminde ikinci, pencere profilinde de üçüncü sırada bulunmaktadır. Artan plastik üretimi sebebiyle konuya olan ilgi gün geçtikçe artmakta ve kullanılan malzemenin kalitesinin araştırılmasında doğruluğu ve kesinliği yüksek analitik metotların araştırılması ve uygulanması önem kazanmaktadır.

Plastik üretiminde; değişen ihtiyacı karşılamak, kalitesini ve kullanım kolaylılığını arttırmak amacıyla değişik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeler sayesinde plastiğe istenilen özellikler kazandırılabilmektedir. Bu özellikler; antimikrobiyal, biyolojik olarak parçalanabilme, yumuşatıcılar, koku vericiler, antioksidanlar, antistatik ajanlar, yağlayıcı maddeler, dolgu maddeleri, yanmayı geciktiren kimyasallar, ısı stabilizörleri, ışık stabilizörleri, pigmentler ve proses kullanılan yardımcı kimyasallar gibi madde ile kazandırılabilir.

Metal ve ametaller plastik ürünlere yukarıda değinilen yardımcı kimyasallar aracılığıyla katılabilmektedir. Bunların başında plastiğin üretiminde kullanılan katalizörler ilk sırayı alır. Ayrıca yanmazlık, antimikrobiyal , yumuşatıcı (plasticier), Pb ve Cd içeren ısı stabilizerleri ve boyalar gibi katkı maddeleri ile de element katılımı söz konusudur. Bu konuda bazı örnekler verilebilir. Örneğin; PVC üretiminde, kadmiyum ve kurşun, renk verici, düzenleyici olarak kullanılabilmektedir. Polistiren(PS) ve Acrilonitril/Bütadiyen/ Stiren (ABS)'de

PBDE alev geciktirici olarak, kırmızı/Oranj/Sarı plastiklerde kadmiyum, kurşun ve krom (VI), kurşun kromat olarak renklendirici olarak kullanılır

Plastik malzemelerde bulunan metal değerlerine uluslar arası düzeyde bazı sınırlamalar getirilmiştir. Bunlar Avrupa Birliği'nce yayınlanan Restriction of Hazardous Substances (ROHS), Waste Electrical and Electronical Equipments (WEEE) ve Directive on Energy Using Products (EuP) direktifleridir. Bunlar dışında bazı ülkelerde örneğin; Çin'de: "Management Methods on the Prevention and Control of Pollution Caused by Electronic information Products (Chinese RoHS)" ve Amerika Birleşik Devletleri'nde US (California): Electronic Waste Recycling Act (S.B. 20), Electronic Waste, Advanced Disposal Fees (S.B. 50) verilebilir.

Avrupa birliği RoHS direktifine göre, 1 Temmuz 2006 tarihinden itibaren satışa sunulan elektrikli ve elektronik cihazlar Kurşun, Civa, Krom(VI), Kadmiyum, Polybrominated Biphenyls (PBB), Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) gibi bileşenleri içermemek zorundadır. Bu yasaklı maddelerin üründe bulunma oranı, Pb, Cr VI, Hg, PBDE ve PDE için % 0.1 ve Cd için ise % 0.01'dir.

Metal analizinde genel olarak kullanılan ölçüm teknikleri; ultraviyole/görünür bölge spektrometresi (UV/VIS), alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon (AAAS ve GFAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon spektrometresi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS), X-ray floresans spektrometresi (XRF) olarak verilebilir. Bu tekniklerin birbiri üzerine üstünlükleri vardır. Sonuç olarak; plastiklerde ve onların kullanıldığı kompozit malzemelerde metal analizleri günümüzün en güncel sorunları arasında bulunmaktadır. Çalışmamızda bu sorunların kısa bir özeti sunulmuştur. Bu bilgilerin ülkemizde; kalite kontrol veya araştırma amacıyla yapılacak çalışmalara ışık tutacağını ümit etmekteyiz.

Abstract

Plastic comes from the Greek's word "plasticos", which mean easily formed. Plastics can be formed into an enormous variety of complex shapes and facilitate design solutions in thousands of applications. Basic inputs of the plastic industry include thermoplastics, thermosets and additives. Also plastics are increasingly used together with glass, metal, wood and inorganic materials, especially for new applications and progressive technologies.

Turkey represents 1.6 % of the total production in the global plastic sector. However, Turkey is second in synthetic fiber production, third in PVC window production in Europe, and sixth in the plastic treatment capacity. Increasing production of plastic in Turkey, has led to increased interest in this subject nationally, with demands to improve the accuracy and precision of analytical methods applied to plastic materials research.

Additives are incorporated into polymers to alter and improve their basic mechanical, physical or chemical properties. Additives are also used to protect the polymer from the degrading effects of light, heat, or bacteria; to change such

polymer properties as flow; to provide product color; and to provide special characteristics such as improved surface appearance or reduced friction. Thanks to these substances, many properties are given to the plastic. These properties include antimicrobial, bio – degradation, plasticizers, odour, antioxidants, fillers, flame retardants, UV and heat stabilizers and pigments.

Metals and nonmetals are added to plastic with additive compounds such as described above. Some of these additives are known to have important negative environmental consequences on release. First of all, catalysts are common additives. Besides additions of elements, additives for antimicrobial, plasticizer, pigment and heat stabilizer characteristics often contain Cd and Pb. There are some examples of these; Cd and Pb are used in PVC production as a colorant and regulator. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) is also used in PS and ABS as flame retardants. Cd, Pb and Cr(VI) are used in red/yellow plastics as colorants.

The European Union has legislated to control plastics content for environmental reasons. Initially, the *European Packaging Directive* (EU Directive 95/62/EC) restricted the sum of Cr(VI), Cd, Pb, Hg to below 100 ppm in packaging material. It also promoted recycling and reuse. Now, two important pieces of new legislation – RoHS (Restriction of Hazardous Substances directive) and WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment directive) – are set to come into force this year (2006). Importantly, the principles of RoHS and WEEE are to be incorporated into other local and regional legislation – with China and Japan, for example, preparing similar legislation for introduction during 2006. In the US, the California Electronic Waste Recycling Act SB20, Electronic Waste, Advanced Disposal Fees (S.B. 50) are already in force.

This directive restricts the use of six substances (lead, cadmium, mercury, chromium [VI], Polybrominated Biphenyls [PBB], Polybrominated Diphenyl Ethers [PBDE]) in electrical and electronic equipment placed on the market after the 1st of July 2006. Maximum levels of the six substances are: Cadmium (Cd < 0.01%), mercury (Hg < 0.1 %), hexavalent chromium (Cr (VI) < 0.1 %), polybrominated biphenyls (PBBs< 0.1 %) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs < 0.1 %) as well as lead (Pb< 0.1 %).

Generally in metal analyses, Ultraviolet-visible spectrophometry (UV/VIS), Flame and elektrotermal atomic absorption spectrometry (FAAS and ETAAS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP/MS), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) are used. These techniques have some advantages to each other. Eventually, metal analyses in plastics and their used in composite materials are very popular subject in recent researches. In our work; trace element determination methods were outlined in respect of quality control as well as research purposes.

1.Giriş

Plastikler bir tür polimer olup, monomerlerin değişik reaksiyonlar sonucu oluşan büyük molekül ağırlığına sahip yapılardır.

Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen yunanca "plastikos" sözcüğünden gelir. Plastiklerin başlıca özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilme özelliklerinden dolayı yeni malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Plastik Sanayisi'nin temel girdileri arasında; termoplastik, termoset plastik ve katkı maddeleri sayılabilir. Bunun yanı sıra plastiklerin cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi diğer malzemelerle de birlikte kullanılmaları, gelişen teknolojiye paralel olarak hızla artmaktadır.

Plastikler bütün dünyada demir, tahta ve cam gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve her gün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Gerek ekonomik, gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer maddelere göre tüketimini hızla artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilmektedir (1).

1.1.Yaygın Olarak Kullanılan Plastikler

En sık kullanılan plastik çeşitleri ve bunlara ilişkin geri dönüşüm kodlarını aşağıdaki şekilde özetlenmiştir(2).

1 PETE Polietilen teraftalat (PET, PETE)

2 HDPE Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)

3 V **Polivinil klorür** (PVC/Vinyl)

4 LDPE Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)

5 PP Polipropilen(PP)

6 PS Polistiren (PS)

7 OTHER Diğerleri

Şekil 1. Yaygın bazı kullanılan plastik çeşitleri ve geri dönüşüm kodları.

1.2. Bölgesel Bazda Dünya Plastik Malzeme Tüketimi Ve Türkiye

Dünya plastik malzeme tüketimi; 1990 yılında 86 milyon ton iken, 2003 yılında 176 milyon tona çıkmış olup, gelecekte 2010 yılında 250 milyon tona çıkması beklenmektedir. Bölgesel bazda değerlendirildiğinde, dünya plastik

malzeme tüketiminde Japonya dışındaki Güney Asya, Kuzey Amerika ve Batı Avrupa ülkelerinin en büyük paya sahip oldukları tespit edilmiştir (3).

Tablo 1. Dünyada plastik malzeme tüketiminin ülkelere göre dağılımı.

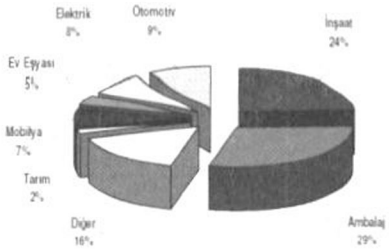
Milyon Ton	1990	2003	2010
Tüketimin % Dağılımı	86	176	250
Afrika – Orta Doğu	4,0	6,0	5,5
Orta Avrupa	6,0	3,5	4,0
Latin Amerika	4,0	5,5	5,5
Japonya	12,0	6,0	5,5
Güney Asya (Japonya Hariç)	16,5	32,0	36,0
K.Amerika	29,0	25,0	24,0
Batı Avrupa	28,5	22,0	19,5

Dünya plastik hammaddelerinin türlerine göre tüketim dağılımları Tablo 2'de gösterilmiş olup, artış hızları açısından karşılaştırıldığında en yükseği polietilen teraftalat (PET) ve polikarbonat (PC) olduğu görülür.

Tablo 2. Dünya plastik hammadde tüketimi.

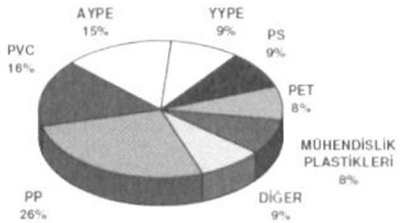
	Milyon Ton		Yıllık Artış Hızı(%)
	2003	2010	
Düşük yoğunluklu polietilen / sıvı kristal ekranda (PE-LD/LCD)	31,7	43,5	4,6
Yüksek yoğunluklu polietilen (PE-HD)	25,7	37,5	5,5
Polipropilen (PP)	35,4	53,5	6,0
Polivinil klorür(PVC)	28,6	38,0	4,2
Polistiren + genişletilmiş polistiren (PS + EPS)	14,6	19,8	4,4
Akrilonitril bütadien stiren/ Akrilikester stiren/ Stiren Akrilonitril Kopolimeri (ABS/ASA/SAN)	6,2	9,3	6,0
Poliamid (PA)	2,2	3,4	6,5
Polikarbonat (PC)	2,2	3,8	8,0
Polietilen teraftalat (PET)	9,1	17,5	10,0
Poliüretan (PUR)	10,0	14,5	5,5

Dünya plastik tüketimini yönlendiren sektörlerin başında ambalaj sanayi % 29 payla gelmekte olup, bunu % 24'lük pay ile inşaat sanayi izlemektedir.



Şekil 2. Sektörler Bazında Dünya Plastik Kullanım Yüzdeleri (%)

Dünya plastik sektörü içerisindeki Türkiye'nin payı % 1,6 olup, plastik işleme kapasitesi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6. sırada yer alırken, Avrupa'da sentetik elyaf üretiminde ikinci, pencere profilinde de üçüncü sırada bulunmaktadır.



Şekil 3. Türkiye'de Plastik Tüketiminin Türlere Göre Yüzde Dağılımı(%)

Plastik üretiminde; değişen ihtiyacı karşılamak, kalitesini ve kullanım kolaylılığını arttırmak amacıyla değişik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeler sayesinde plastiğe istenilen özellikler kazandırılabilmektedir. Bu özellikler; antimikrobiyal, biyolojik olarak parçalanabilme, yumuşatıcılar, koku vericiler, antioksidanlar, antistatik ajanlar, yağlayıcı maddeler, dolgu maddeleri, yanmayı geciktiren kimyasallar, ısı stabilizörleri, ışık stabilizörleri, pigmentler ve proses kullanılan yardımcı kimyasallar gibi madde ile kazandırılabilir.

2. Plastiklerde İstenen Element Analizleri

Metal ve ametaller plastik ürünlere yukarıda değinilen yardımcı kimyasallar aracılığıyla katılabilmektedir. Bunların başında plastiğin üretiminde kullanılan katalizörler ilk sırayı alır. Ayrıca yanmazlık, antimikrobiyal , yumuşatıcı (plasticier), Pb ve Cd içeren ısı stabilizerleri ve boyalar gibi katkı maddeleri ile de element katılımı söz konusudur. Bu konuda bazı örnekler verilebilir. Örneğin; PVC üretiminde, kadmiyum ve kurşun, renk verici, düzenleyici olarak kullanılabilmektedir. Polistiren(PS) ve Acrilonitril/Bütadiyen/ Stiren (ABS)'de

PBDE alev geciktirici olarak, kırmızı/Oranj/Sarı plastiklerde kadmiyum, kurşun ve krom (VI), kurşun kromat olarak renklendirici olarak kullanılır(4).

Plastik malzemelerde bulunan metal değerlerine uluslar arası düzeyde bazı sınırlamalar getirilmiştir. Bunlar Avrupa Birliği'nce yayınlanan Restriction of Hazardous Substances (ROHS), Waste Electrical and Electronical Equipments (WEEE) ve Directive on Energy Using Products (EuP) direktifleridir. Bunlar dışında bazı ülkelerde örneğin; Çin'de: "Management Methods on the Prevention and Control of Pollution Caused by Electronic information Products (Chinese RoHS)" ve Amerika Birleşik Devletleri'nde US (California): Electronic Waste Recycling Act (S.B. 20), Electronic Waste, Advanced Disposal Fees (S.B. 50) verilebilir.

Avrupa birliği RoHS direktifine göre, 1 Temmuz 2006 tarihinden itibaren satışa sunulan elektrikli ve elektronik cihazlar Kurşun, Civa, Krom(VI), Kadmiyum, Polybrominated Biphenyls (PBB), Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) gibi bileşenleri içermemek zorundadır.

Bu yasaklı maddelerin üründe bulunma oranı, Pb, Cr VI, Hg, PBDE ve PDE için % 0.1 ve Cd için ise % 0.01'dir. Türkiye'nin elektronik ihracatında oldukça önemli bir yeri olan Avrupa ülkelerinde Temmuz 2006'da yürürlüğe giren ROHS ve daha sonra yürürlüğe girecek olan EuP direktifleri ülkemiz tasarım ve üreticilerini de bu direktiflere uymalarını zorunlu kılmaktadır. Doğa uyumlu tasarımı teşvik eden ROHS, WEEE ve EuP direktiflerine uymak için, üretici firmaların çok disiplinli araştırma çalışmalarını yapmaları ve bunları bir sistematiğe bağlamaları gerekmektedir.

RoHS direktifinin kapsamında yer alanlar; küçük ve büyük ev aletleri, IT / iletişim cihazları, tüketici ekipmanları, aydınlatma cihazları, elektrikli ve elektronik el aletleri, oyuncaklar, hobi ve spor aletleri, tıbbi cihazlar, denetim ve kontrol cihazları , otomatik dipsenserlerdir(5).

RoHS'a uygunluk değerlendirmeleri sırasında kullanılan bazı standart test metotları şunlar olabilir:

Tablo 3. Plastiklerde metal analizlerinde kullanılan bazı standart test metotlarına ilişkin örnekler

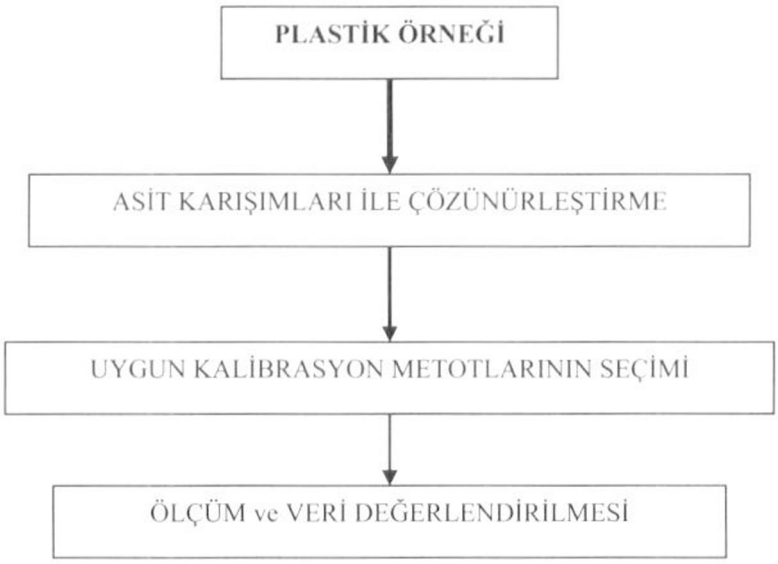
Ülke	Standart	Başlık
GB	98/710674 DC	Packaging.Determination of presence of any of four specified heavy metals
NL	NEN-ISO 6101-2:1997	Rubber – Determination metal content by AAS
DK	DS/EN 1122	Plastics- Determination of Cd
GB	BS 6534	Quantitative determination of lead in tin coatings
CH	IEC62321.Ed.1,111/54/CD	Procedures for the determination of levels of six regulated substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated

Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in electrotechnical products.

Metal analizinde genel olarak kullanılan ölçüm teknikleri; ultraviyole/görünür bölge spektrometresi (UV/VIS), alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon (AAAS ve GFAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon spektrometresi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS), X-ray floresans spektrometresi (XRF) olarak verilebilir.

2.1. Metal Analizlerinde Optik Atomik Spektroskopi Teknikleri

Alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon(AAAS ve GFAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon spektrometresi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) tekniklerinde genel olarak örneğin çözünürleştirildikten sonra ölçüm cihazına verilmesi gerekmektedir.



Şekil 4. Örnek analiz basamakları

Bunun için plastik örnekler uygun reaktiflerle reaksiyona sokularak yakma işlemi gerçekleştirilmelidir. Bu amaç için açık ve kapalı sistem yaş yakma işlemi uygulanabilir.

Yaş yakma sistemlerinde; kapalı olanı uçucu bileşiklere sahip olanlar için uygulanırken; kayıp olmayan elementlerde açık sistemde ise tercih edilir. Uygun olan örnek hazırlama metodunun seçimi analizin sonucunu etkileyen en önemli basamaktır. Ayrıca aranan her türlü metal için aynı bir örnek hazırlama basamağının uygulanması günün araştırma konuları arasındadır. Bunun dışında; yüksek miktarları asit kullanılması analiz sırasında bazı girişim etkilerine sebep

olabilmektedir. Hazırlanan örneklerdeki metal düzeylerinin ölçümünde ise tayin sınırı değerleri (Tablo 4) göz önünde tutularak GFAAS, AAAS ve ICP-MS cihazlarının kullanımı söz konusudur. Ancak tablodaki değerler sulu standartlar için belirlenen tayin sınırları olup, matriks değiştikçe bu değerlerin ayrıca bulunması gerekmektedir(6).

GFAAS ve AAAS tekniklerinde aynı anda tek element analizi yapılırken; ICP/OES ve ICP/MS tekniklerinde aynı anda istenilen tüm elementlerin analizi gerçekleştirilebilir. Emisyon tekniklerinin üstünlüğü de buradan gelmektedir.

Tablo 4. Atomik Spektrometrik metotların gözlenebilme değerleri(LOD) (µg/L) (6)

Element	FAAS	GF-AAS	ICP-OES	Laser-AFS	ICP-MS
Ag	1	0,005	3	4	0,2
Al	30	0,01	20	0,6	0,6
As	20	0,2	45	-	7
Au	6	0,1	10	-	0,2
B	1000	15	2	-	1
Be	2	0,03	0,2	-	-
Bi	20	0,1	40	3	0,2
Cd	0,5	0,003	2	8	0,2
Co	6	0,02	7	200	0,2
Cr	2	0,01	4	1	0,2
Cu	1	0,02	3	1	0,1
Hg	200	2	20	-	0,4
Li	0,5	0,2	3	0,5	3
Ni	4	0,2	8	2	0,2
Pb	10	0,05	30	-	0,3
Sb	30	0,1	30	50	-
Se	100	0,5	60	-	15
Sn	20	0,1	25	-	-
Zn	1	0,001	2	-	3

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GF-AAS: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-OES: İndüktif Eşleşmiş Plasma Optik Emisyon Spektrometresi
Lazer-AFS: Lazer Atomik Floresans Spektrometresi
ICP-MS: İndüklenmiş Yolla Oluşturulmuş Plazma Kütle Spektrometresi

Bu alanda yapılan çalışmalar gözden geçirilirse, çalışmaların birinde plastiklerde Cd, Pb ve Cr analizinde; örnek doğrudan ultrasonik slurry (bulamaç) halinde elektrotermal buharlaştırma hücresi üzerinden ICP-MS'e verilmiştir. Örnek hazırlamada polistiren (PS) ve polivinil klorürlü (PVC) örnekler partikül

büyüklüğü <100μm altında olacak şekilde öğütücüden geçirilip, 0,1 g örnek alınmış uygun oranlarda NH_4NO_3, HNO_3 ve triton-X ile karıştırılmış. İstenilen miktarda standart çözelti bu karışıma ilave edilmiştir (7).

Diğer bir çalışmada; polimer matriksinde (PVC ve poliüretan) ağır metal analizine ilişkin farklı örnek hazırlama ve ölçüm metotları kullanılarak laboratuarlar arası paralel test çalışması özetlenmiştir. On iki katılımcıyla yapılan çalışmada; Pb, Cr ve Cd analiz sonuçları genel bir ISO metodu olmaması sebebiyle katılımcılar kendi metotlarını üzerinden değerlendirme yapmıştır (8).

Yapılan farklı bir çalışmada ise; plastik kaplamalarda kullanılan polietilen için sertifikalı referans madde (CRM) yapımı, hazırlanması, homojenizasyonu, kararlılığı üzerine çalışılmış ve on yedi farklı laboratuara gönderilen iki ayrı içerikteki örneğe ait elde edilen sonuçlar ve kullanılan metotlar dahilinde yorumlar yapılmıştır. Hazırlanan iki CRM'de As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, ve S analizi gerçekleştirilmiştir. Homojenizasyonun gerçekleşip, gerçekleşmediğini anlamak için hazırlanan değişik örneklerden küçük (mikro) miktarlar alınarak; Cd, Hg ve Pb Zeeman düzeltmeli GFAAS ile analiz edilirken, alınan gram düzeyindeki örnekler ise XRF ile analiz edilmiştir. Bunu için örnekler sıcak (150 °C) presleme ile (30 kN) pelet haline getirilmiştir. Çalışmada kullanılan teknikler tablo 5'de özetlenmektedir (9).

Tablo 5. Çalışmada kullanılan ölçüm teknikleri.

Element	Ölçüm Tekniği
As	ICPMS, ICPOES, IPAA, INAA, SPECT
Br	IDTIMS, IPAA,INAA,TITR
Cd	GFAAS, ICPOES, ICPMS, ID-ICPMS, IDTIMS, INAA, IPAA
Cl	IC, IDTIMS, IPAA, INAA, TITR
Cr	ICPMS, ICPOES, ID-ICPMS, IDTIMS, INAA, IPAA
Hg	CVAAS, ICPOES, ICPMS, ID-ICPMS, INAA
Pb	GFAAS, ICPOES, ICPMS, ID-ICPMS, IDTIMS
S	ICPOES, IDTIMS, INAA

CVAAS: soğuk buhar tekniği ile AAS
GFAAS: grafit fırınlı AAS
IC: İyon kromatografisi
ICPMS: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICPOES: İndüktif Eşleşmiş Plasma Optik Emisyon Spektrometresi
ID-ICPMS: İzotop seyreltmeli İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IDTIMS: İzotop seyreltmeli termal iyonlaşmalı Kütle Spektrometresi
INAA: Enstrümental nötron aktivasyon analizi
IPAA: Enstrümental foton aktivasyon analizi
SPECT: Spektrofotometri
TITR: Titrimetri

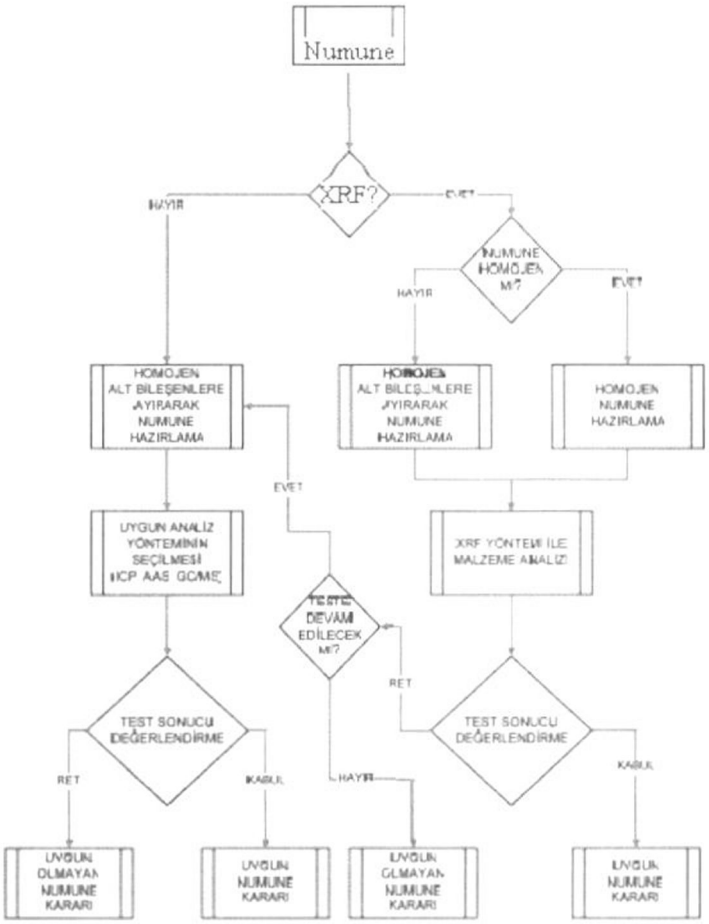
Sonuç olarak; örnek hazırlama basamağına çok az ihtiyaç duyulan teknikler olarak; bulamaç örneklerle çalışabilen ICP/MS ve enstrümantal nötron ve foton aktivasyon analizleri sıralanabilir.

2.2. Xrf İle Yapılan Analizler

XRF yöntemi malzemelerin element içeriğini etmek amacıyla, tahribatsız analiz metodu özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Bu teknikte; X ışını; analiz edilecek küçük bir alana odaklanabilmekte, yaklaşık 100μm derinliğe kadar etki edebilmektedir. Bununla birlikte diğer analiz yöntemlerinde saatlerce süren analiz işlemleri yerine, bir kaç dakikalık analiz süresi yeterli olmaktadır. XRF yöntemi ile; içerisinde Berilyumdan Uranyuma kadar olan elementleri bulunduran malzemelerin analizleri yapılmaktadır. Ancak Titanyumdan daha hafif elementlerde duyarlılık düşüş gösterir.

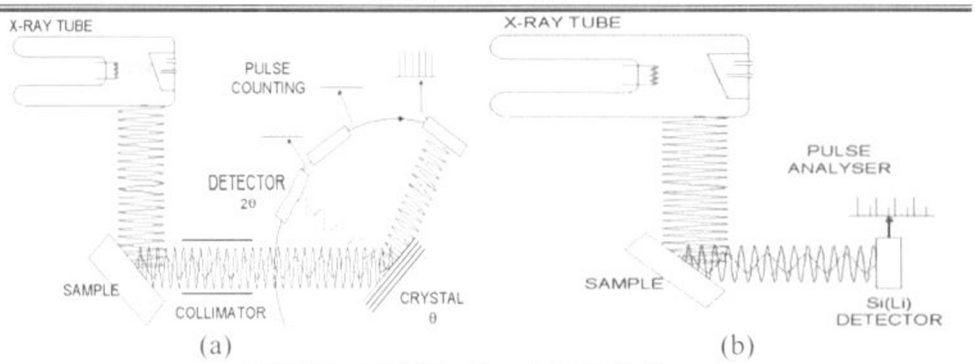
XRF yönteminin en büyük dezavantajı birbirine yakın atom numarasına sahip elementlerin girişime açık olmaları sebebiyle yüksek hata getirebilmesidir. Örneğin elektronik malzemelerde bolca kullanılan kalay (Sn), XRF yöntemiyle yapılan kurşun (Pb) analizinde hatalara neden olmaktadır.

Parçalamasız bir teknik oluğu için matriks etkisi önemli ölçüde sonuçları etkiler. Söz konusu olumsuzluk, son yıllarda bilgisayar kontrollü XRF cihazlarının yazılım desteği ile cihazın kalibrasyonu test edilecek malzemeye göre özelleştirilmekte ve cihazın hatası minimize edilmektedir. Dezavantajlarından bir diğeri de X-ışınlarının örneğe nüfus etme derinliği 0,01 – 0,1 mm arasında sınırlı kalmasıdır. Bu da ancak homojen örneklerle çalışma zorunluluğunu getirmektedir. Bu konuyla ilgili uygulanan RoHS testleri akış diyagramı Şekil 5.'de verilmiştir. Tayin sınırları(mg/kg) optik atomik spektroskopik tekniklere göre oldukça yüksektir.



Şekil 5. RoHS Testleri akış diyagramı

XRF yönteminde; hazırlanan örnek üzerine X ışını gönderilerek örnekten yayılan karakteristik ışınına göre uygun dedektör ile analizi yapmaktadır. XRF cihazlarında ölçümler için iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde; yansıyan ışının dalga boyuna göre (WDX veya WDS), ikincisinde ise yansıyan ışının enerji seviyesine göre (EDX veya EDS) ölçümler alınmaktadır. Şekil 5'de EDX ve WDX 'e ait çalışma prensibi şematize edilmiştir.



Şekil 6. a) WDX cihazı b) EDX cihazı

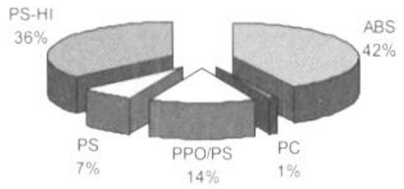
EDX türü, WDX türü cihazlara göre hem daha küçük (hatta taşınabilir), hem de daha ucuz olmasına karşılık, EDX cihazlarının gözlenebilme sınırları ve çözünülürlükleri diğerine göre daha düşüktür.

Plastiklerdeki metal bileşenlerin analizi çok uzun yıllardır yapılmasına rağmen; bu sonuçların sertifikalı referans madde (CRM) ile karşılaştırılması yapılmamaktadır. Bunun en önemli sebebi her türdeki polimer malzemeyi temsil edebilecek sertifikalı referans madde (CRM)nin olmamasıdır. Bu açıdan her örnek için geçerli olacak CRM'lerin hazırlanması çözülmesi gereken önemli bir engeldir. XRF ile yapılan en son çalışmaları değerlendirirsek; birinci çalışmada; V, Cr, Ni, Ge ve Sb elementlerinin analizinde; kalibrasyon standartları için poliüretan ve poliester matriksleri kullanılarak ksilen çözeltisi içerisinde çözünmüş organometalik standartlar uygun koşullar altında matrikse yerleştirilmiştir. Homojenizasyon, film kalınlığı ve stabilite çalışmaları GFAAS destekli olarak gerçekleştirilmiş olup, uygulamalar olarak; içecek kapları (PET), çöp kutusu (PE), kitap standı (PS) ve ABS tabakları gibi farklı örnekler seçilmiştir. Kalibrasyon standartları hazırlamada; 10 g saf polyester (poliüretan) içine 0,1 ile 1 g organometalik standart içeren ksilen çözeltisi ilave edilip, 0,1 g 2-Bütadien Peroksit eklenip çalkalanmış daha sonra karışım alüminyum diskler üzerine dökülerek 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.Disklerin homojenizasyon testleri XRF ile elementel haritaları çıkarılarak belirlenmiştir(10).

Farklı bir çalışmada ise; polietilen üretiminde kullanılan değişik katalizatörlerin içerdiği elementlerin (Ziegler-Natta, Philips, Metallocene) polimer üzerinde bırakacağı kalıntılar (Mg, Ti, V, Cr, Zr) TXRF ve Rutherford Spektrometresi ile analiz edilmiştir. TXRF için kalibrasyon standartları hazırlamada matriks olarak vaks belirlenmiş olup; 10 g vaks değişik konsantrasyonda metal içeren standart çözelti ile karıştırılmış, 363 K de karıştırılarak eritilmiştir. TXRF için örnek hazırlama : 40 g örnek polimeri eritmek amacıyla 493 K'ye ; daha sonra 1 saat 593 K'de ve 12 saat 773 K 'de bekletilerek polimerin toz halini alması sağlanmış. İnorganik kalıntıları çözmek için 2 mL HNO_3 eklenmiş ve ısıtmayla tamamen çözünmesi sağlanmış, soğutma ve seyreltme sonrası 5 µL sıvı akrilik diske alınmış ve solvent uçurulmuştur (11).

Plastiklerde bulunan 3d geçiş metallerinin değişik XRF teknikleri ile analizleri ve kalibrasyon standartları hazırlama teknikleri karşılaştırılmıştır. XRF tekniklerinden; enerji dağılımı XRF (EDXRF) (polarize ve non-polarize) ve dalga boyu dağılımlı XRF (WDXRF) ile çalışılmış. Standart kalibrasyon hazırlamada katı standart hazırlamaya ilişkin homojenizasyon problemlerine dikkat çekilip, yağda çözünen standartlarla parafinin karıştırıldığı kalibrasyon standartları hazırlanmıştır (12).

Geri dönüşümde kullanılacak materyalin ağır metal içeriğinin belirlenmesi önemli bir parametredir. Elektrikli eşyalarda kullanılan ve geri dönüşümlü plastiklerdeki metal miktarları analiz edilmiş. Bunun için farklı örnek hazırlama ve farklı ölçüm teknikleri karşılaştırılmıştır. Örnek hazırlamada; açık sistem yaş yakma ve mikrodalga ile örnekleme üzerine Pb, Cd, Sb değerleri verilmiş ve bu örneklerin analizi EDXRF, AAS, ETAAS ve ICP-AES cihazları ile analiz edilmiş.Elektrikli cihaz yapımında kullanılan plastik türleri şekil 5'de verilmiş(13).



ABS : akrilonitril bütadien stiren
PS : polistiren
PS-HI : yüksek yoğ. Polistiren
PC : polikarbonat
PPO/PS : polifenilen oksid bağlı polistrien

Şekil 5. Elektrikli cihaz yapımında kullanılan plastik türleri.

Sonuç olarak; plastiklerde ve onların kullanıldığı kompozit malzemelerde metal analizleri günümüzün en güncel sorunları arasında bulunmaktadır. Çalışmamızda bu sorunların kısa bir özeti sunulmuştur. Bu bilgilerin ülkemizde; kalite kontrol veya araştırma amacıyla yapılacak çalışmalara ışık tutacağını ümit etmekteyiz. Bundan sonraki çalışmalarımız uygulamalar üzerinde odaklanacak olup, en fazla kullanılan örnekler için kalibrasyon standartları hazırlanacak ve elementlerin matriks içinde homojen bir şekilde dağılması sağlanacak ve EDXRF ile hızlı ve çoklu analizlerinin gerçekleştirilmesi üzerinde olacaktır.

3. Kaynaklar

1. http://www.pagev.org.tr
2. http://www.americanplasticscouncil.org/
3. http://www.plasticseurope.org/
4. FRIED, J. R. 2005. Book of Polymer Science and Technology. Prentice Hall PTR; 2 edition (June 30, 2003). ISBN: 0130181684.
5. RoHS Enforcement Guidence Document, Version 1 – May 2006,by ELFNET
6. LAURI H., LAJUNEN J. 1992. Spectrochemical Analysis by Atomic absorption and Emission. The Royal Society of Chemistry, 230-231.
7. LI, P. C., JIANG S.J.2006. "Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cd and Pb in plastics". Anal. Bioanal.Chem, 385 (6) 1092 – 1097.
8. RITTER, A., MICHEL, E., SCHMID, M., AFFOLTER, S. 2004. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer metrices. Polymer Testing 23: 467 – 474.
9. LAMBERTY, A., VAN BORM, W., QUEVAUVİLLER, P. 2001. Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content. Fresenius J. Anal.Chem, 370: 811 – 818.
10. NAKANO, K. AND NAKAMURA, T. 2003. Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics.X-ray Spectrometry 32: 452 – 457.
11. BICHINHO, K. M., PIRES, G. P., STEDILE, F. C., SANTOS, J. H. Z., WOLF, C. R. 2005. Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B, 60: 599 – 604
12. METZ, U., HOFFMANN, P., WEİNBRUCH, S., ORTNER, H. M.1994. A Comparison of X-Ray Fluorescence Spectrometric (XRF) Techniques for the Determination of Metal Traces, Especially in Plastics. Microchimica Acta, 117: 95 – 108.
13. ERNST, T., POPP, R., ELDİK, R. 2000. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. Talanta, 53: 347 – 357.

DYNAMIC VISCOELASTIC PROPERTIES OF FIBRE REINFORCED THERMOPLASTIC COMPOSITES

S. A. R. Hashmi

Regional Research Laboratory, (CSIR)
Hoshangabad Road, Habibganj Naka
Bhopal – 462026, India

Abstract

The dynamic viscoelastic properties of Kevlar fibre , LCP fibre and glass fibre reinforced LLDPE composites were investigated to study the effect of the hybridization of 1) Kevlar and glass fibre, 2) LCP fibre and glass fibre in LLDPE matrix. Kevlar, LCP fibres, glass fibres and their hybrids increase the values of storage modulus (G′), loss modulus (G″) and dynamic viscosity (η′) of the composite at 200°C. The replacement of glass fibre by Kevlar or LCP increases the values of G′, G″ and η′ at overall constant loading of fibres in LLDPE. The decreased average orientation of fibres in the composites increases the values of G′, G″ and η′. The dynamic mechanical and thermal analysis in the tensile mode was conducted and , relaxations were studied and the effect of variation of fiber composition on these relaxations is reported in the temperature range from – 50 to 150 °C at 1 Hz frequency. A relaxation shift towards higher temperatures with addition of fibers in LLDPE was observed.

Key words: Kevlar fibres, LCP fibres, Glass fibres, LLDPE, visco – elasticity

1. Introduction

Fiber reinforced composite materials are replacing traditional materials such as metals in applications those require a combination of high strength and stiffness at low weight. The glass, Kevlar or carbon fibers combined with a thermosetting resin as the matrix material are leading the trend despite of the distinct design and toughness limitations inherent to thermosetting resins. On the other hand thermoplastics composite industry is looking for an economically viable composite production technology using thermoplastic materials as the matrix resin. The poor fiber impregnation and wetting characteristics of most of the thermoplastic materials are major challenges. Efforts are continued by the

researchers to develop materials as well as processes suitable for making thermoplastics composites [1 – 5].

The semi crystalline polyolefins are generally used as matrix due to their high chemical resistance, ease of fabrication, high impact strength, low temperature toughness coupled with the low cost. The addition of inorganic short glass fibres to a polyolefin matrix generally leads to the significant improvement in mechanical properties. In some cases, the toughness of matrix material deteriorates on addition of glass fibres [6]. The incorporation of Kevlar fibers or LCP fibres in the matrix however shows improved toughness. A desired combination of tensile modulus and toughness can be achieved in the composite by hybridizing organic and inorganic reinforcing fibres [7 – 9].

In present study the results of few experimental studies [7 – 10] have been discussed with additional data wherein Kevlar fibre/LCP fibres were reinforced with inorganic glass fibre in LLDPE. The effect of the hybridization of Kevlar/LCP fibres with glass fibres in LLDPE matrix were studied and compared. The storage modulus, loss modulus, dynamic viscosity of composites has been discussed with reference to variation in composition of hybrid. The dynamic mechanical and thermal analysis in the tensile mode was also referred for LCP glass fibre LLDPE composites and results are discussed here.

2. Materials and Methods

The following materials were used for making composites:

Kevlar fibres (Kevlar – 49 of Toray – Dupont, Co .Ltd. Japan, tensile modulus 131.4 GPa, density 1.48 g/cc, length – 10 mm, diameter – 12 μm,) LCP fibres (Commercially available Vectra A 950, Kuraray, Japan, length 10 mm diameter 18 μm) Glass fibres (Micro glass roving of Nihon glass fibre, Co. Ltd. Japan, tensile modulus 73.8 GPa, density 2.57 g/cc, initial length – 5 mm, diameter – 13 μm,) LLDPE powder (Type – A 220 J of Japan Polyolefins Co. Ltd. Japan, density – 0.923 g/cc, M.F.R. – 20 g/10 min.)

The total 10 vol. % of fibres was reinforced in LLDPE matrix. Kevlar or LCP fibres were used separately with glass fibres. The composition of either Kevlar or LCP fibres with glass fibres was varied as 25, 50, 75 and 100 volume percent of total volume of fibres in composite. Elastic melt extruder was used for mixing and hot plate compression molding machines were used for making sheets of desired thickness. These sheets were cut to disc shape for tests. These discs were tested on a parallel plate type rheometer (plate radius, R = 1.25 cm) from Nihon Rheology Ki – Ki Co. Ltd. The rheological tests were conducted under dynamic state of measurements at different oscillatory angles and angular frequencies. All

the measurements were taken at 200 °C. Angular frequency range was from 10^{-2} to 10 s^{-1}.

The linear viscoelastic properties such as storage modulus and loss modulus were measured by a parallel plate rheometer by using the following equations

$$G' = \{2M_oH/\pi R^4\theta\} \text{ Cos } \delta$$
$$G'' = \{2M_oH/\pi R^4\theta\} \text{ Sin } \delta$$

Where Mo, H, R and □ are torque amplitude, gap between the parallel plates, radius of plate and oscillatory angle in radian respectively.

Dynamic mechanical and thermal analysis in the tensile mode was conducted on a Dynamic Viscoelastic Analyzer DVA – 200 at 1 Hz. The heating rate was 2 °C/min. The temperature range for experiments was – 50 to 100 °C

3. Results And Discussion

The glass fibres suffer severe damages during compounding and molding. The average length of glass fibres in present study decreased after compounding. The initial length of glass fibres was 5 mm. The number average length (lN) and weight average length (lw) of glass fibre was 613 and 691 □m. The replacement of glass fibres by Kevlar fibres further increased the breakage of remaining glass fibres and therefore lN of 50/50 Kevlar/glass fibres was 526 □m. The dispersity lw/lN which is a measure of width of distribution of fibres was reduced from 1.13 to 1.09 in 10 vol % loading of fibres while replacing 50 % glass fibre by kevlar fibre in the composite. The length of Kevlar fibres does not reduce significantly during compounding and molding of composites, however the splitting of fibres was observed. The detailed analysis is reported elsewhere [8].

The storage modulus (G') of 10 vol% fibre reinforced LLDPE having the thickness of 1.5 mm is shown in Fig.1. G' increases with the increased angular frequency (□) at a fixed oscillatory angle $\theta = \pm 0.5°$. As compared to glass fibres, addition of Kevlar fibres or LCP fibres shows higher values of storage modulus. At low ω values, G' increases sharply withω. This rise is however moderate at higher ω values. The replacement of glass fibres by Kevlar fibres or LCP fibres increases G' values. The higher values with Kevlar fibres may be attributed to the comparatively long Kevlar fibres of higher modulus over the short glass fibres. The average length of glass fibres in the composites is less than 0.7 mm and that of Kevlar fibre or LCP fibres is nearly 10 mm. The long Kevlar fibres or LCP fibres can easily entangled with each other and contribute to G'.

The loss modulus, G'' is plotted against angular frequency ω in Fig. 2. G'' increases with the increased of ω and fibre reinforcement. Higher values of G'' are observed for Kevlar fibre or LCP fibres reinforced LLDPE as compared to the

glass fibre reinforced LLDPE. The slope of curves decreases with the increased volume percent of the Kevlar fibre in hybrid fibre reinforced LLDPE.

The dynamic viscosity η' was calculated by using equation $\eta' = G''/\omega$ and plotted against angular frequency as shown in Fig. 3. At low ω values, the effect of fibre reinforcement is significant. Values of η' for Kevlar fibre or LCP fibres and hybrid fibre reinforced LLDPE are significantly higher as compared to those of short glass fibre reinforced LLDPE. The fibres resist the flow of matrix and hence increase the η'. On comparing the slope of various curves, it is evident that reinforcement of fibres demonstrated shear thinning effect at low angular frequencies also. The dynamic viscosity decreases with the increased ω in almost all cases, particularly at higher ω values.

Dynamic mechanical test results of hybrid LCP and glass fibers reinforced LLDPE are shown in Fig. 4. Variation of storage modulus, E' (symbol of storage modulus has been changed to distinguish from earlier results which were taken at constant temperature of 200 °C) with temperature is shown in Fig.4. Glass fiber – reinforced LLDPE possesses a higher storage modulus than LCP fiber – reinforced LLDPE. Increased vol % of glass fibers increases E' of the hybrid composite. The peak of tan □ corresponding to the □-transition is shown in Fig.4 for various compositions of reinforcing fibers. The a -transition peak at nominal 10 vol % of fiber shifts toward higher temperatures with the change in fiber composition from LCP to glass fibers. One exception in the plot is observed for the LL – GF/LCP: 90 – 50/50 sample, which shows an a – peak at 42 °C. This may be due to the only 8.54 vol% fiber reinforcement as compared with nearly 10 vol % reinforcement of fiber in other cases.

4. Conclusions

Dynamic viscoelastic properties of Kevlar fibres, LCP fibres glass fibres and their hybrid reinforced LLDPE composites were studied at 200° C. Kevlar fibres, LCP fibres, glass fibres and their hybrids increase the values of G', G'' and η' of the composite. As compared to LCP fibres, Kevlar fibre reinforced LLDPE shows higher values of rheological properties.

The dynamic mechanical and thermal analysis shows that as compared to LCP, glass fibers contribute more on increasing storage modulus of composites in the temperature range –50 to 100oC.

5. References

1. T. W. Gayle D., J. Thermoplastic Compos. Mater. 11 (1), 94, (1998).
2. C. C. M. Ma, First Asian Australasian Conference on Composite Materials (ACCM – 1), Osaka, Japan, 205 – 1, Oct. 7 – 9, (1998).

3. S. A. R. Hashmi, T. Kitano Applied Rheology, 16 (3) (2006) 152 – 160
4. J. Karger – Kocsis in Polypropylene: Structure, blends and composites, vol. III, J. Karger Kocsis, ed., Chapman & Hall, London, (1995).
5. T. Kitano, E. Haghani, T. Tanegashima and P. Saha, Proceedings Polym. Compos. 99, LacDelage, Quebec, Canada.
6. K. Kannan and A. Misra, International Polym. Processing, 9, 184, (1994).
7. S. A. R. Hashmi, T. Kitano, N. Chand, Polym. Compos., 22, 213 (2001)
8. S. A. R. Hashmi, T. Kitano, N. Chand, Polym. Compos., 24, (1) (2003) 149 – 157
9. S. A. R. Hashmi, T. Kitano, N. Chand, Polymer Composites, 23, (4) (2002) 500 – 509
10. T. Kitano, S. A. R. Hashmi, N. Chand Applied Rheology 11, 5 (2001) 258 – 263

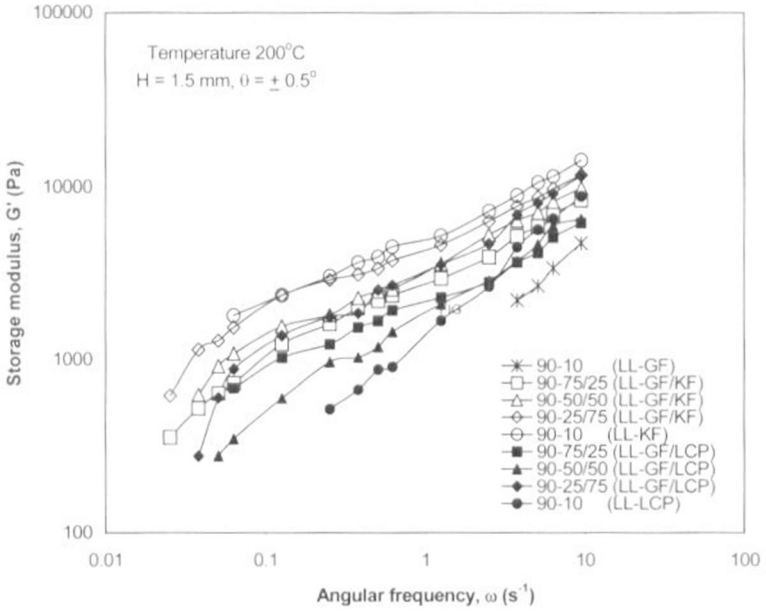


Fig. 1: Plots between storage modulus and angular frequency

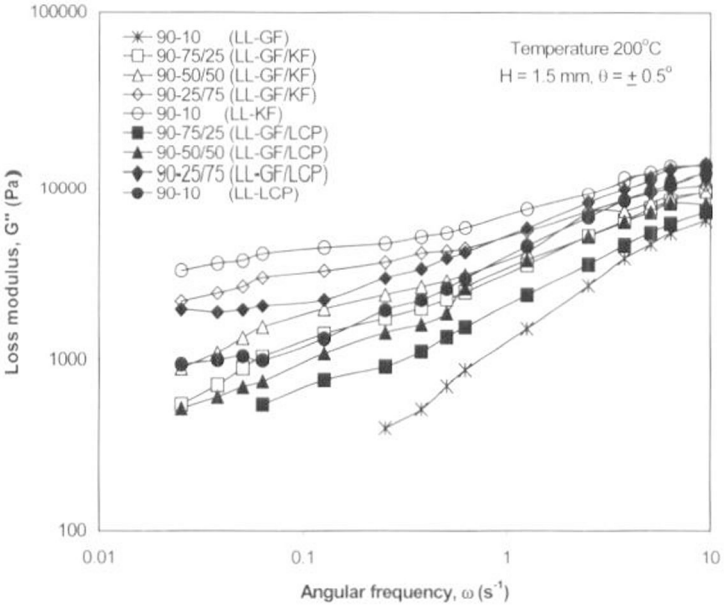


Fig. 2: Plots between loss modulus and angular frequency

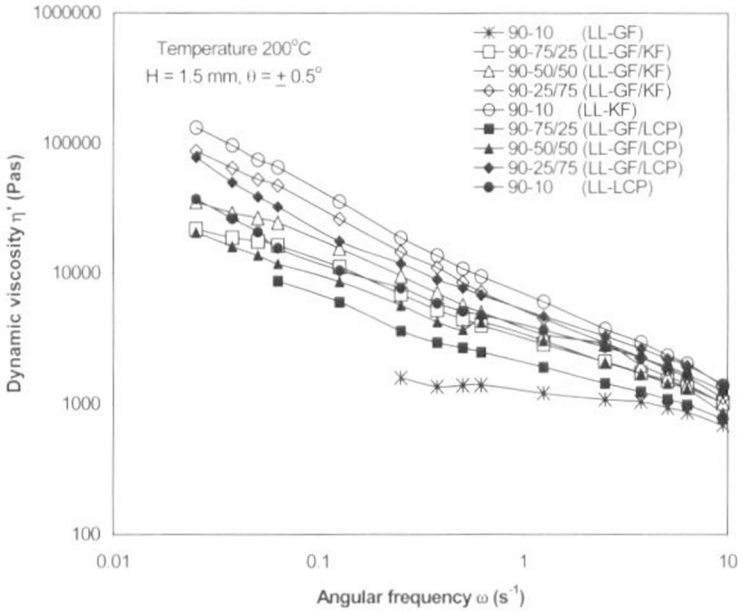


Fig. 3: Plots between dynamic viscosity and angular frequency

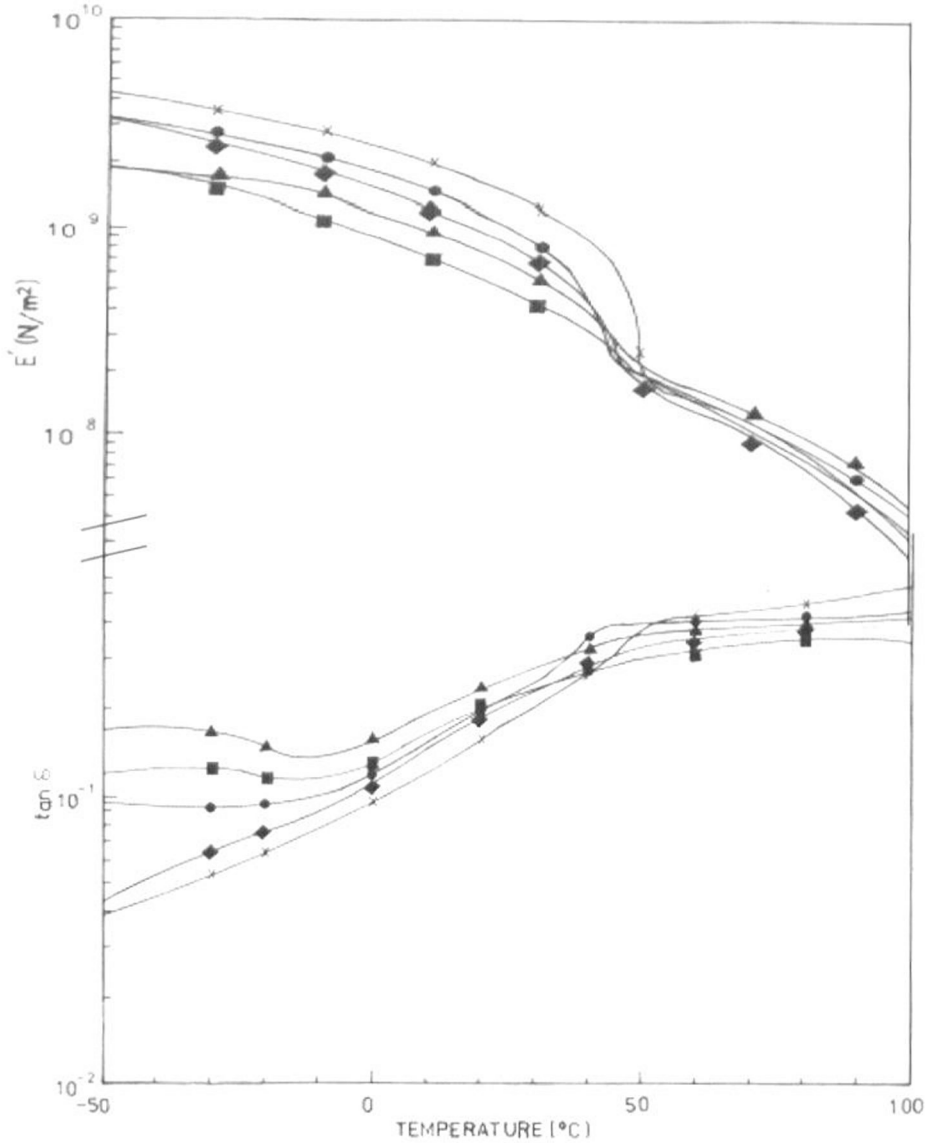


Fig. 4 Storage modulus versus temperature and tan δ versus temperature plots for LL – GF/LCP composites a) (■) 90 – 0/100, (▲) 90 – 25/75, (●) 90 – 50/50 (♦) 90 – 75/25 and (x) 90 – 100/0

SLIDING WEAR AND FRICTION OF GRAPHITE AND UHMWPE MODIFIED COTTON – POLYESTER COMPOSITES

S. A. R. Hashmi, Navin Chand and U. K. Dwivedi

Regional Research Laboratory, (CSIR)
Hoshangabad Road, Habibganj Naka
Bhopal – 462026, India

Abstract

Polymer composites are known for excellent combination of mechanical properties, chemical resistance; damping vibration coupled with tribological properties such as self-lubrication, low noise emission etc. Environment friendly lingo – cellulosic natural fibre reinforced polymer composites are being preferred over the synthetic fibre reinforced composites due to their inherent bio-degradability, low density, a range of mechanical properties, less abrasiveness etc. The cotton waste has been used as reinforcing fibres for the preparation of the cost – effective, biodegradable composites. Ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and graphite were incorporated separately to improve tribological properties of Polyester – cotton composites. The friction and sliding wear behavior at different applied loads and modifier concentrations were studied. The sliding wear tests were conducted by using pin – on – disc apparatus. Composites in the form of the pin were tested against EN – 24 steel disc. The specific wear rate of polyester reduced on reinforcement of cotton and on addition of modifier. The coefficient of friction of polyester resin increased on cotton reinforcement and reduced significantly on addition of either of the modifiers in cotton polyester composite. The composites exhibited reductions in specific wear rate against the normal load. The significant reduction in wear rate in case of UHMWPE modified polyester – cotton composite has been attributed to the lubricant effect and reduces coefficient of friction. The addition of 20 phr UHMWPE in polyester resin brought down the value of μ to nearly half to that of polyester resin and $1/3^{rd}$ of cotton polyester composite. In case of graphite modified polyester – cotton composite, the coefficient of friction reduced on aligning graphite flakes in the shearing direction due to the thermo – mechanical effect. The temperature of contact surface reduced on addition of graphite in cotton polyester composite. Incorporation of cotton fibres in the unsaturated polyester resin improves the structural integrity of material under sliding wear condition. The addition of graphite or UHMWPE in the cotton

polyester composites further enhances the capability of material to withstand against sliding wear test.

Key words: Sliding wear, UHMWPE, graphite, cotton – polyester

1. Introduction

The importance of recycling of composite materials and environmental issues shifted the focus of using synthetic fibres as reinforcement in composite materials to natural fibres. The biodegradability, low density, a range of mechanical properties, less abrasiveness as compared to synthetic fibres make lignocellulosic fibres attractive to be used as reinforcement in polymer matrix composites [1]. Cotton is one of the most recognized lignocellulosic fibres used in several applications varying from common fabrics to composites [2 – 10]. A reinforcement of 27.5 vol. % of cotton in unsaturated polyester resin increased the impact strength from 61 to 971 Nm/s2 per unit width, flexural strength from 101.8 to 142 MPa, modulus of elasticity at bending from 2.4 to 4.2 GPa [3]. The coefficient of friction against stainless steel increased but the wear rate decreased with the increased volume fraction of cotton fibre in polyester resin up to a 15 volume percent of cotton fibre and remained almost constant thereafter. The orientation of fibres in the composites affects coefficient of friction that stabilized after initial variations. [4].

In order to further improve the tribological properties of cotton-polyester composites, graphite or UHMWPE may be incorporated as a friction modifier in cotton polyester composite The graphite is a form of carbon in which carbon atoms are arranged in layered structure and that has attained high importance due its lubricating effectiveness and has been well documented as far tribological properties are concerned [11 – 14]. The tribological characteristics of UHMWPE has extensively been studied due to its high chemical stability in various environment, good impact strength, self lubrication and for possessing the second lowest coefficient of friction amongst polymers under dry sliding conditions [15 – 20]. The present study aims to study the effects of graphite and UHMWPE loading separately in polyester resin on friction and wear of cotton polyester composites at different applied pressures.

2. Materials & Methods

2.1. Sample preparation

The graphite particles were obtained from M/s HEG, Mandideep, India. The particle size varies from 38 to 45 μm. The density of particles estimated by r d bottle was 2.23 g/cc. UHMWPE (grade PILENE ULTRA) was obtained from PIL, India, having density 930 kg/m^3. Commercially available cotton waste was

obtained from M/s J. U. Ltd, Bhopal, India. Cotton waste was a by-product of spinning mill obtained in the form of jumbled cotton threads in semi-finished state in different lengths and diameters. Unsaturated polyester resin was obtained from M/s Associated Engineers, India. The weight ratio of cotton and resin was kept at 1:3 for all samples tested. UHMWPE and graphite particles were mixed separately with unsaturated polyester resin in 5, 10, 15, 20, phr (parts per hundred parts of resin) proportions.

2.2. Friction and Wear Studies

Pin – on – disk sliding wear machine, model TR – 201 CL – M2 of Ducom, India was used to carry out the sliding wear study of composites. The coefficient of friction (μ) was directly obtained from the equipment that records the μ value by using following relation

$$\mu = F/L$$

where F is frictional force and L is the normal load applied on the specimen. The mass loss (m) was measured after each set of run and volume loss (V) was estimated by using density (ρ) of sample. The wear rate has been normalized with the energy involved during sliding. The following relationship was used to estimate the specific wear rate, Wsp of samples;

$$Wsp = V/(DF)$$

where volume loss, $V= m/\rho$, ρ is the density of the material, m is the mass loss and D is the sliding distance. Sliding velocity was 2.22 m/s. The contact-sliding surface was a stainless steel disc (EN – 32) of 100 mm diameter and 6mm thickness. Composite pins of 8 mm diameter were fixed perpendicular to the counter face on a track diameter of 85 mm. The temperature was measured just after the completion of each sliding experiment by inserting the thermocouple between the contact surfaces.

3. Results and Discussion

Fig.1 shows plots between specific wear rate and applied load on samples made up of cotton – waste graphite – modified – polyester resin and cotton – waste UHMWPE – modified polyester resin. The normalized wear rates show composition sensitive changes against normal loads. It has been reported earlier [1] that polyester resin shows poor wear performance as compared to cotton polyester or UHMWPE modified cotton – polyester composites. On increasing the load on polyester specimen the material was failed and could not be tested beyond 597-kPa pressure at 2.22 m/s sliding speed. The cotton waste reinforced polyester showed much better structural integrity of material as test could be performed up to 1194

kPa pressure [1]. The UHMWPE – modified as well as graphite-modified cotton polyester composites show much better performance as compared to unmodified cotton polyester. The Fig 1 compares specific wear rate of samples made up of cotton waste – graphite modified polyester resin and cotton waste – UHMWPE modified polyester resin. It shows mainly three different trends of specific wear rates. The increasing trends of specific wear rate with applied load indicate the high sensitivity of loads on wear losses that might be an outcome of deterioration of material due to the thermo – mechanical deformations beyond the elastic limit. The failure of material may be attributed to the generation of heat of friction that increased the temperature of interface and the sample, which softened to the extent of material removal due to shear. The trend of specific wear rate was however found opposite in the composite samples those containing 10 or higher percentage of UHMWPE. The UHMWPE modified resin when used as matrix reduced the wear rate and the samples could be tested easily up to 1592 kPa pressure without indicating material failure. The wear rates were further reduced with the increased volume percent of UHMWPE in composite demonstrating lubrication effect of UHMWPE at higher loads. This may be attributed to thin film transfer of UHMWPE on steel plate at higher temperatures as a consequence of increased frictional heat at higher loads.

The addition of graphite in cotton polyester resin improves wear performance as shown in Fig.1. As far load sensitivity is concerned, initially the specific wear was nearly constant with increased pressure up to 1194 kPa but with the further increase in pressure the specific wear also increased that might be an outcome of deterioration of material. The additional wear may be attributed to the generation of heat of friction that softened and removed the material during the sliding test. The graphite modified resin reduced the wear rate and the samples could be tested easily up to 1592 kPa pressure without indicating any significant material failure.

Fig. 2 compares the plots between the friction coefficients (μ) and the times at 19.6 N load on specimen of different compositions. The friction coefficient increased from a low value to a nearly stabilized value with time in all cases presented in this figure. Addition of cotton fibre in the polyester resin increased the friction coefficient value as compared to polyester resin. Addition of graphite or UHMWPE in polyester resin reduced the friction of the cotton-polyester composite as shown in this figure. The friction coefficient decreased on increasing the content of friction modifiers graphite and UHMWPE in all samples (data not shown here). The increased coefficient of friction on reinforcement may be attributed to the area of contact of resin that reduced and replaced by the cotton fibres. Cotton fibres are less sensitive to heat of friction and therefore offer a resistance to sliding movement that resulted in the increased coefficient of friction of cotton-polyester combination on the polyester.

The maximum indicative temperature of interface measured just after the sliding run was over for samples and is shown Fig 3. The cotton polyester composite showed higher temperature of sliding surface. Due to the better structural integrity this composite could be tested at higher loads as compared to polyester resin. The addition of UHMWPE and graphite in cotton polyester composite resulted in reduction of coefficient of friction and rise in temperature was significantly less as illustrated in Fig 3.

Worn surfaces when observed under scanning electron microscope, (not shown here) revealed massive destruction of surfaces of polyester and cotton polyester composites. The addition of UHMWPE in the cotton polyester composite modified the wear and the worn surfaces of samples having 10 or more vol. % of UHMWPE were smooth like polished one and flow lines and material removal was very less. The sliding lines were observed mostly on cotton-polyester material and not on UHMWPE particles. In fact the flow lines become discontinuous on UHMWPE and then again developed in the same direction.

The specimen having graphite showed worn surfaces with small pits observed on specimen after sliding test. Surface was smooth and flow lines and material removal was very less. The increased volume percent of graphite significantly reduced the wear losses as well as coefficient of friction.

4. Conclusions

a) Incorporation of cotton fibres in the unsaturated polyester resin improves the structural integrity of material under sliding wear condition. The cotton – reinforced polyester could retain its structural integrity up to a pressure of 1194 kPa , which is nearly double to that of un – reinforced polyester resin.
b) The specific wear rate of polyester resin decreased with the normal load and the cotton fibre reinforcement. The composites exhibited further reductions in specific wear rate against the normal load in the specimens those containing graphite or UHMWPE.
c) The coefficient of friction increased with the addition of cotton fibre in polyester resin and decreased on increasing graphite or UHMWPE content in the composite. The graphite and UHMWPE provided the lubricating effect under the dry sliding conditions against EN24 steel disc.

5. References

1. S. A. R. Hashmi, U K Dwivedi, Navin Chand, Tribology Letters, (2006)
2. Eliton S. de Medeiros, J A M Agnelli, Kuruvilla Joseph, L H de Carvalho and L H C Mattoso, Polym. Compos. (2005) 1 – 11.

3. A. M. Eleiche and M.T. Abdel Aziz, material property characterization of cotton fibre reinforced polyester, proc. 2nd Int. Conf. On production Engineering Design and Control, University of Alexandria, Egypt, 1983, P – 1345.
4. A. M. Eleiche and G. M. Amin, Wear, 112 (1986) 67.
5. V. Fervel, S. Mischler, D. Landolt, Wear 254 (2003) 492.
6. Y. Leonard, Mwaikambo, Elias T. N. Bisanda, Poly. Testing, 18 (1999) 181 – 198.
7. O. L.S. Alsina, L. H. de Carvalho, F.G. Ramos Filho, J.R.M.d'Almeida, Poly. Testing, 24 (2005) 81 – 85.
8. Y. Leonard, Mwaikambo, Ezio Martuscelli, Maurizio Avella, Poly. Testing, 19 (2000) 905 – 918.
9. Li G; Yu Y; Zhao Z; Li J; Li C, Jinan, University, Cem. Concr. Res., 33, No.1, 2003, p. 43 – 46.
10. V. Tserki, P. Matzinos, C. Panayiotou, J. Appl. Poly. Sci., 88 (2003) 1825 – 1835.
11. V. K. Srivastava and J. P. Pathak " Friction and wear properties of bushing bearing of graphite filled short glass fibre composites in dry sliding", Wear; 197; 145 – 150. (1996)
12. W. T. Clark and W. Hirst, "the friction and wear of electro graphite" J. App. Phys.; 14; 20. (1963)
13. M. W. Pasco, "Plain and filled plastics materials in bearing" Tribol. Int. **6,** 184. (1973)
14. J. L. Lancaster, "Anisotropy in the mechanical properties of Lamellar solids and its effect on wear and surfaces", Wear; 9; 169. (1966)
15. S. A. R. Hashmi, S. Neogi, A. Pandey, N. Chand, Wear 247 (2001) 9 – 14.
16. T. S. Barrett, G.W. Stachowiak and A.W. Batchelor, Wear, 153 (1992) 331 – 350.
17. R. M. Rose, H.V. Goldfarb, E Ellis and A.M. Crugnola, Wear, 92, (1983) 99 – 111.
18. K. Marcus, C. Allen, Wear, 178 (1994) 17 – 28.
19. P. V. Vasconcelos, F. J. Lino, A. M. Baptista and R. J. L. Neto, Wear, 260 (2006) 30 – 39
20. A. M. Hagger, M. Davis Short fibre reinforced high temperature resistant polymers for a wide field of tribological applications, in: K Friedrich (Ed), Advances in Composite Tribology, Elsevier, (1993) pp 107 – 157

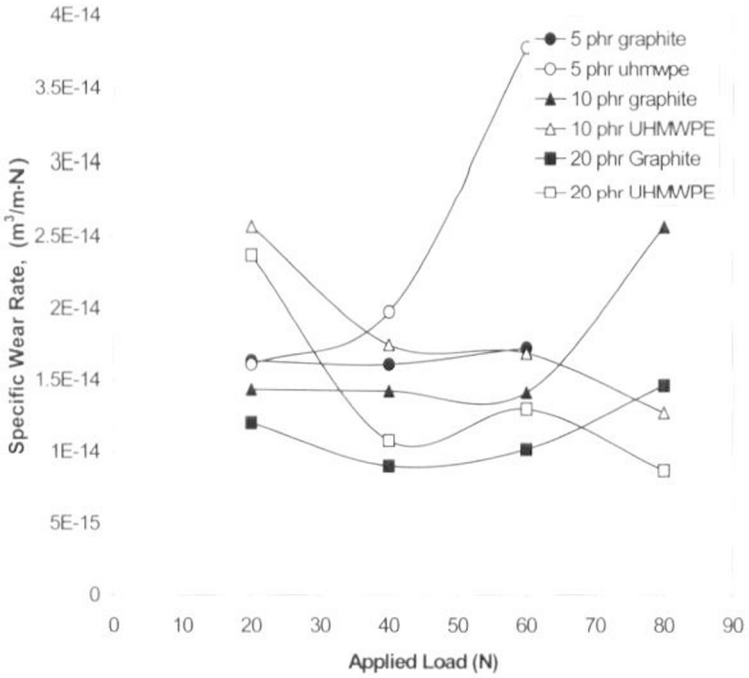


Fig.1 Plots between specific wear rate and applied load

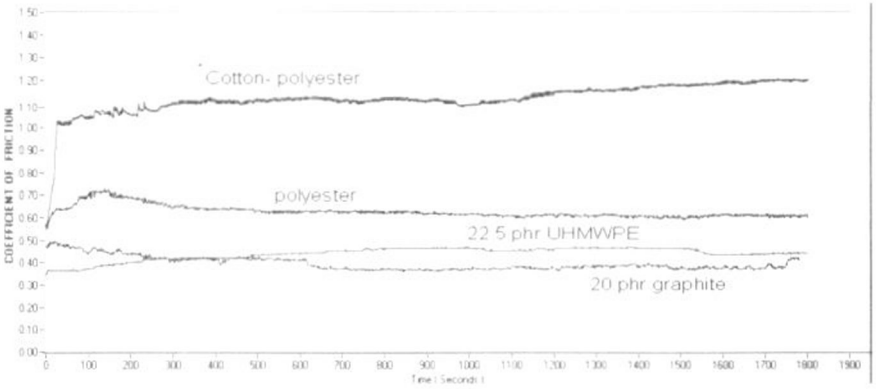


Fig.2 Plots between the friction coefficients and time at 19.6N applied load.

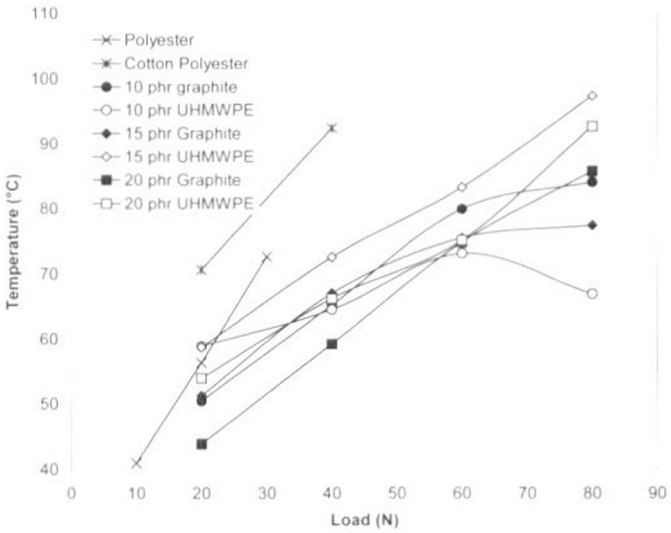


Fig. 3 Plots between the maximum indicative temperature attained by sliding surfaces and loads for various compositions

PVC/DOP – $MG(OH)_2$ KOMPOZİTLERİNİN ISIL DAVRANIŞI

THERMAL BEHAVIOR OF PVC/DOP – $MG(OH)_2$ COMPOSITES

Sevgi ULUTAN, A. Şebnem KOCAGÜL
Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye
sevgi.ulutan@ege.edu.tr, sebnemkocagul@yahoo.com

Özet

Bu çalışmada, polivinilklorür (PVC) kompozit fimlerin ısıl davranışına dioktil ftalat (DOP) miktarı, film kalınlığı, dolgu maddesi türü ve miktarının etkisi incelenmiştir. PVC'nin ısıl kararlılığını geliştirmek ve ısıl işlem sürecinde DOP kaybını azaltmak için dolgu maddesi olarak magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) kullanılmıştır.

Bu çalışmada 50, 60 ve 70 kısım DOP ile plastikleştirilmiş PVC plastisollerden, 60 ve 120 μm kalınlıklarında, dolgu maddesi içermeyen ve 100 kısım PVC'de yüzey işlemi yapılmamış ve yüzeyi stearat ile kaplanmış 0,5, 2 ve 3 kısım $Mg(OH)_2$ içeren filmler çekilmiştir. Bu filmler 160°C'de hava dolaşımlı etüvde 15 dakika jelleştirilmiştir. Elde edilen filmlere 160°C'de 30 dakika süresince ısıl işlem uygulanarak ağırlık değişimleri izlenmiştir. PVC filmden DOP'un havaya göçüne ilişkin etkin yayınırlığın 10^{-16} m^2s^{-1} civarında olduğu hesaplanmıştır.

Sonuç olarak $Mg(OH)_2$ katılması PVC-DOP filmlerinin ısıl kararlılığını artırmış ve dolgu miktarı arttıkça ısıl kararlılıkta iyileşme gözlenmiştir. Yüzeyi stearat kaplanmış $Mg(OH)_2$'in kompozit yapıda daha iyi bir dağılım göstererek ısıl kararlılığı artırdığı ve DOP göçünü engellediği düşünülmekle birlikte, bu yapısal değişikliğin mekanik dayanım testleri ile de araştırılması uygun olacaktır.

Anahtar sözcükler: PVC, ısıl kararlılık, $Mg(OH)_2$, dolgu maddesi, DOP, plastikleştirici.

Abstract

In the present study, the effect of dioctyl phthalate (DOP) content, film thickness, filler type and filler content to the heat stability of polyvinyl cloride (PVC) composite films was investigated. Magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) was

used to modify and to diminish the (DOP) removal from the PVC films during the heating process.

The PVC films with 60 and 120 μm thicknesses were prepared from plastisols having 50, 60, 70 phr DOP and containing 0.5, 2 ve 3 phr coated or uncoated $Mg(OH)_2$. The films were cured at 160°C during 15 minutes in an air-circulating oven. The weight loss of the films were followed against time at 160°C during 30 minutes and the effective diffusivity coefficient of DOP from PVC films was found to be approximately $10^{-16}\ m^2s^{-1}$.

In conclusion, magnesium hydroxide filler improved the heat stability of the PVC – DOP films and the more the amount of fillers, the more improved the heat stability is. The coated filler has exhibited better properties compared to the uncoated one, in terms of heat stability and DOP stability likely improving the distribution of filler throughout the composite structure. However, this structural improvement must be proved through the mechanical tests.

Keywords: PVC, Heat stability, $Mg(OH)_2$, filler, DOP, plasticizer.

1. Giriş

PVC yapısındaki klor atomları nedeniyle esnekliği azdır. Plastikleştirici kullanımı ile hareket ve esnekliğin artması, PVC'nin değişik alanlarda kullanılmasını sağlar. Bunlar arasında tıbbi malzeme ve ambalajlarda kullanımı sayılabilir. Ayrıca, PVC'ye farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle istenilen özelliklerde ürünler elde edilebilir.

Plastikleştiricinin polimerle kimyasal bağının olmaması, plastikleştirici göçü ve uzaklaşmasına ve polimerin mekanik özelliklerinin kaybolmasına neden olur.

Plastikleştirici seçiminde polimerle uyumu, esneklik sağlamadaki yeterliliği, düşük buhar basıncı ve ekstraksiyona gösterdiği direnç önem taşır. Bu çalışmada yüksek molekül ağırlıklı, kaynama noktası yüksek, ftalat yapısındaki bir plastikleştirici olan DOP kullanılmıştır [1].

Fimlerden plastikleştirici göçü **Eşitlik 1** ile incelenir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e * \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \qquad \textbf{(Eşitlik 1)}$$

Bu eşitlikte $\mathbf{D_e}$ etkin yayınma katsayısı, C plastikleştirici derişimi, t zaman, x tabaka kalınlığı olarak alınır.

Fick Yasası'na uyan sistemlerde **Eşitlik 1**'in çözümü **Eşitlik 2**'de görülmektedir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} exp\left(-\frac{4D_e q_n^2 t}{l^2}\right) \qquad \textbf{(Eşitlik 2)}$$

Eşitlik 2'de q_n, $\tan q_n = -\alpha q_n$ eşitliğindeki sıfır olmayan kökler, α taşınım sürecinin gerçekleştiği hacimlerin oranıdır. Soğurma kesrini veren M_t / M_∞ ifadesinde M_t ve M_∞ sırasıyla t anında ve dengede soğurulan miktarı, l tabaka kalınlığını ifade eder [2].

$M_t / M_\infty < 0{,}5$ ise **Eşitlik 2**'nin kısa zaman için çözümünü veren **Eşitlik 3** kullanılır.

$$M_t / M_\infty = (4/l) * (D_e\, t / \pi)^{1/2} \qquad \textbf{(Eşitlik 3)}$$

Etkin yayınma katsayısı $\mathbf{D_e}$, soğurma kesri M_t / M_∞'un $t^{0.5}$e karşı grafiğinde başlangıçtaki doğrusal kısmının eğimi (θ) ve film kalınlığı l kullanılarak **Eşitlik 4**'e göre hesaplanır [3].

$$D_e = \pi * (l\,\theta / 4)^2 \qquad \textbf{(Eşitlik 4)}$$

DOP'un PVC içine taşınımına ilişkin etkin yayınırlık değeri literatürde 90°C'de 10^{-13} m^2/s civarında verilmektedir.

Dolgu malzemeleri, PVC'nin mekanik özelliklerini değiştirir, ışığa, ısıya ve dış ortam koşullarına karşı kararlılığını artırır. $Mg(OH)_2$ alev geciktirici ve duman baskılayıcı özelliği ile ilgi çekmekte ve kaplanmış olarak kullanılmasıyla kompozit maddenin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır. Ulutan ve Gilbert [4], stearik asit ve magnezyum stearat ile kaplanmış $Mg(OH)_2$'i yüksek yoğunluklu polietilen içine dolgu maddesi olarak kattıkları mekanik özelliklerinde iyileşme gösterdiğini buldular. Bu çalışmada PVC/DOP içine $Mg(OH)_2$ eklenerek polimerin ısıl dayanımına ve DOP göçüne etkisi incelenmiştir.

2. Yöntem

2.1 Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada, emülsiyon tipi PVC (K – sayısı 71 – 75, tane boyutu 63 μ, PETKİM), DOP (Sankim) kullanılarak plastikleştirilmiştir.

PVC filmlere ısıl kararlı kılıcılar olarak kalsiyum ve çinko stearatlar (Merck) eklenmiştir.

Dolgu maddesi olarak yüzeyi kaplanmamış ve Magnezyum Stearat ile kaplanmış $Mg(OH)_2$ (yüzey alanı 13 m^2g^{-1}, tane boyutu 0,8μ , Premier Periclase) kullanılmıştır.

2.2 Film Üretimi

Çalışmada Yıldız [5] tarafından hazırlanan plastisoller kullanıldı. Bu plastisoller, toz halindeki, kurutulmuş PVC ve kararlı kılıcılara sıvı plastikleştirici eklenerek hazırlanır.

Kullanılan plastisollerde 100 kısım PVC, sırasıyla 2,75 ve 0,275 kısım kalsiyum ve çinko stearat ($CaSt_2$ ve $ZnSt_2$), 50, 60 ve 70 kısım DOP içermektedir.

Bu plastisollere havan yardımıyla 0,5, 2 ve 3 kısım kaplanmış ve kaplanmamış $Mg(OH)_2$ eklendi ve plastisollerde hapsolan hava vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Plastisollerden 5mm kalınlığındaki camın üzerine, film aplikatörü (Sheen) kullanılarak, 60μ ve 120μ kalınlığında filmler çekildi. Bu filmler 160°C'de hava dolaşımlı etüvde (FN 500, NUVE) 15 dakika jelleştirildi ve camın üzerinden sıyrıldı.

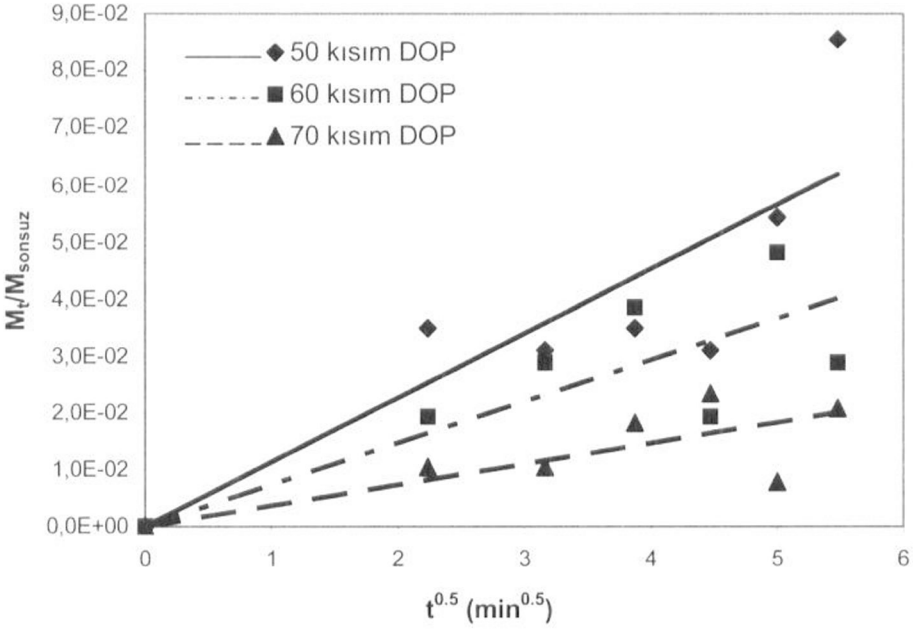
2.3 Ağırlık Değişiminin İzlenmesi

Hazırlanan kompozit filmlerden kesilen 3x4 cm'lik parçalara 160°C'de ısıl işlemler uygulanarak ağırlık değişimleri izlendi. Ağırlık değişimi bütün filmler için 30 dakikalık süre boyunca her 5 dakikada ağırlık ölçümü alınarak gerçekleştirildi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Tüm fimler için uygulanan 30 dakikalık ısıl işlem sonrasında 5'er dakikalık aralarla kaydedilen ağırlık değişimi kullanılarak DOP'un havaya göçüne ilişkin etkin yayınma katsayısı **Eşitlik 3** ve **Eşitlik 4** yardımıyla hesaplandı. Eşitlik 3'teki M_t/M_∞ değeri, t anındaki ağırlık kaybının sonsuz zamandaki ağırlık kaybına oranı olarak alınıp M_t/M_∞'un zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek doğrusal kısmının eğiminden (θ) etkin yayınma katsayısı hesaplandı. Filmlerdeki ağırlık değişimleri başlıca DOP uzaklaşmasına bağlanarak, PVC'nin bozunmasından ve kararlı kılıcıların ısıtma sürecinde tüketiminden kaynaklanan ağırlık değişimleri gözardı edildi.

Şekil 1'de değişik miktarlarda DOP içeren, dolgu maddesi içermeyen ve 60μ kalınlığındaki film için çizilen grafik görülmektedir. Bu grafikte görüldüğü gibi, yüksek sıcaklık (160 °C) ortamında 30 dakikada DOP'un %10 kadarının bile uzaklaşmadığı ve sürecin Fick yasasının kısa zaman çözümüne uyduğu görülmektedir. Tüm örnekler için benzer gözlemler yapılmıştır.



Şekil 1. Dolgu maddesi içermeyen, 50, 60 ve 70 kısım DOP içeren PVC kompozit filmin (60μ) 160°C'deki ağırlık kaybının zamanın karekökü ile değişimi

Tablo 1 ve **2**'de filmlerin hesaplanan etkin yayınma katsayıları görülmektedir. Etkin yayınırlık değerleri incelendiğinde, genel olarak tüm filmler için DOP'un havaya göçüne ilişkin etkin yayınma katsayısının $Mg(OH)_2$ eklenmesiyle azaldığı görülmektedir. Kaplanmış $Mg(OH)_2$ ile daha iyi sonuç alınması, yüzey işleminin taneciklerin homojen dağılmasına katkısı ve topaklanmayı engellemesine [4] bağlanabilir.

Tablo 1. Dolgu maddesi içermeyen filmlerde DOP'un havaya göçüne ilişkin etkin yayınma katsayıları

DOP Miktarı (kısım)	**Etkin yayınırlık (x 10^{16}) (m^2/s)**	
	60 μ	**120 μ**
50	15,04	2,17
60	6,27	1,36
70	1,61	0,62

Tablo 2. $Mg(OH)_2$ dolgulu filmlerde DOP'un havaya göçüne ilişkin etkin yayınma katsayıları (CO: Kaplanmış, UC: Kaplanmamış)

DOP Miktarı (kısım)	Dolgu miktarı (kısım)	Etkin yayınırlık (x 10^{16}) (m^2/s)			
		CO/60 μ	CO/120 μ	UC/60 μ	UC/120 μ
50	0,5	7,16	1,36	1,53	0,38
	2	6,62	1,88	2,38	1,53
	3	2,60	1,70	2,83	1,88
60	0,5	6,27	1,20	8,71	1,36
	2	6,25	1,36	2,28	0,23
	3	1,88	0,30	6,45	1,79
70	0,5	1,98	26,49	8,31	2,08
	2	0,26	0,14	9,54	0,62
	3	0,34	0,17	3,06	0,30

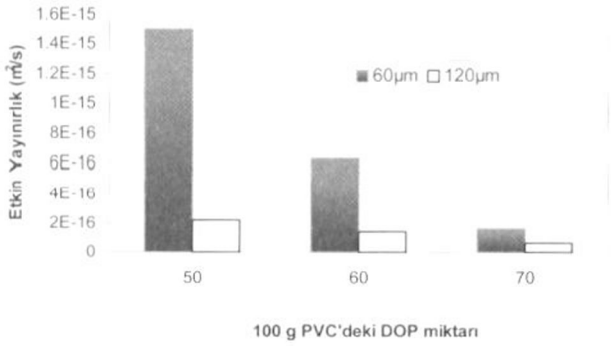
Şekil 2'de dolgusuz PVC/DOP filmlerde kalınlığın etkin yayınırlığa etkisi görülmektedir. Bu filmlerde 60μ'luk filmlerden DOP'un havaya etkin yayınırlığı 120μ'luk filmlerden yayınırlığa göre daha yüksektir. Genel olarak bu durum kaplanmış ve kaplanmamış $Mg(OH)_2$ dolgulu filmler için de geçerlidir. Kalınlığın artması kütle transferi için aşılması gereken uzaklığı arttırdığı ya da aynı miktar plastikleştiriciyi daha az yüzey alanından göçe zorladığı için, yayınırlığı azaltması beklenen bir durumdur.

Her iki kalınlıkta da, DOP miktarı arttıkça dolgusuz ve kaplanmış $Mg(OH)_2$ dolgulu filmler için etkin yayınırlık azalmaktadır. **Şekil 3**'te, kaplanmış $Mg(OH)_2$ dolgulu 60μ'luk filmler için dolgu maddesinin miktarındaki artışın, yayınırlığı düşürdüğü açıkça görülmektedir.

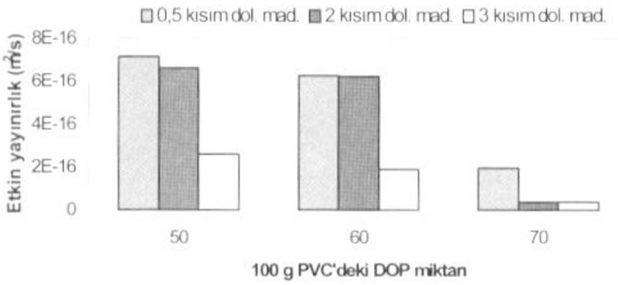
4. Yorum

Bu çalışmada PVC/DOP filmlerinde dolgu maddesi miktarının artması ile DOP yayınırlığının azalması eğilimi, dolgu maddesinin ısıl kararlılığı sağlamada etkin rolü olduğunu göstermektedir. Filmlerde DOP miktarının artması ile yayınırlıkta gözlenen düşme, DOP'un kendi molekülleri ya da DOP ve PVC molekülleri arasında yaptığı fiziksel bağın artması olarak yorumlanabilir.

PVC/DOP filmlerinde ısıl kararlılığı artırarak DOP göçünü azaltmada dolgu maddesi olarak $Mg(OH)_2$ kullanımı önerilebilir. Kaplanmış $Mg(OH)_2$ ile daha etkin sonuç alınması yüzey kaplama işleminin dolgu maddesinin polimer içinde dağılımını iyileştirmesinden kaynaklandığını düşündürmekle birlikte, sonucun mekanik testlerle desteklenmesi uygun olacaktır.



Şekil 2. Dolgusuz PVC/DOP filmlerde kalınlığın etkin yayınırlığa etkisi



Şekil 3. Kaplanmış filmlerde (60µ) dolgu maddesi ve DOP miktarının etkin yayınırlığa etkisi (dol. mad.: dolgu maddesi)

5. Kaynaklar

[1] Uslu, C., Kahvecioğlu, O., Tabakçıoğlu, H., "DOP removal from $Mg(OH)_2$ filled PVC plastisols during gelation", Diploma Projesi, Ege Üniv. Kimya Müh. Bl., 2005.

[2] Crank, J., Park, G. S., "Diffusion in Polymers", Academic Press, 1968, New York

[3] Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", 2nd edition, Clarendon Press, 1975, Oxford.

[4] Ulutan, S., Gilbert, M., "Mechanical properties of HDPE/magnesium hydroxide composites", Journal of Material Science, 35 (2000) 2115 – 2120

[5] Yıldız, S., "Heat stability of PVC – DOP films", Diploma Projesi, Ege Üniv. Kimya Müh. Bl., 2004.

GIDA DEPOLAMA TANKLARINDA POLYESTERİN KULLANILMASI VE POLİETİLEN,ÇELİK VE AHŞAP İLE KARŞILAŞTIRILMASI

İbrahim KÖSE
HERKİM A.Ş
Polyester Teknik Servis Şefi

Özet

İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile boy ölçüşür düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli özelliklerdir. Bir çok üstün özelliğinin yanısıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuşur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen çok daha hafiftirler.

Kompozit malzeme tanımı, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. Genel olarak ise kompozit malzeme denildiğinde elyaf ile güçlendirilmiş plastik malzemeler anlaşılmaktadır.

Kompozit malzemeler reçine (Matrix) ve takviye (Reinforcement) bileşenlerinden oluşur. Kompozitler temel olarak kalıp görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırpılmış elyaflardan oluşmaktadır. Bu bileşenler birbirleri içinde çözülmezler veya karışmazlar. Kompozit malzemelerde elyaf sertlik, sağlamlık gibi yapısal özellikleri, polyester reçine malzemesi ise elyafın yapısal bütünlüğü oluşturması için birbirine bağlanması, yükün elyaf arasında dağılmasını ve elyafın kimyasal etkilerden ve atmosfer şartlarından korunmasını sağlar.

En çok kullanılan kompozit malzeme kombinasyonları; Cam elyafı+polyester, karbon elyafı+epoksi ve aramid elyafı+epoksi birleşimleridir. Kompozit malzemeler katlı tabakalar veya ince tabakalar halinde uygulanabilmektedir. 1940'larin sonlarında geliştirilen CTP (Cam Takviyeli

Polyester-CTP/ Glassfiber Reinforced Polyester/GRP, FIBERGLASS) günümüzde en çok kullanılan ve ilk modern polimer esasli kompozit malzemedir. Bugün üretilen tüm kompozit malzemelerin yaklaşık olarak % 85'i CTP'dir ve çoğunlukla tekne gövdeleri, spor araçlari, paneller, araba gövdelerinde, gıda depo ve tanklarında kullanılmaktadır.

CTP ve diger kompozit kombinasyonları günümüzde tercih edilmesinin ve kullanımınlarındaki artisin mutlak sebepleri sağlamlıklari ve hafifliklerdir. Çeşitli plastik malzemelerin seramik, metal bazen de sert polimerlerin elyafları ile güçlendirilerek ileri derecede faydalar sağlayan malzemeler üretmek mümkündür. İçindeki plastik sayesinde kolaylıkla şekil verilebilen ve takviye elyaflar sayesinde son derece sağlam, sert ve hafif olan bu malzeme kombinasyonlari, kompozitler hergün yepyeni uygulama alanlarında karşımıza çıkmaktadırlar.

1. Polyester İle İlgili Genel Bilgiler

Polyesterler,doymuş ve doymamış polibazik asitler ile polihidrik alkollerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen polimerlerin,çapraz bağ yapabilmesi için doymamış gruba (çifte bağa) sahip bir monomer (örneğin:styren) içinde seyreltilerek elde edilir.Aynı zamanda kullanılan stiren reçine içerisinde tamamen reaksiyona girer.Polyester reçineleri içerisinde kullanılan hammaddelere göre değişik tip ve amaçlar için üretilirler.Reaksiyon esnasında kullanılan hammaddeler reçinenin genel karakteristiğini ve dolayısıyla kullanım yer ve amacını sağlar. Polyesterler;kullanım yerleri ve performanslarına göre,

Ortoftalik esaslı
İzoftalik esaslı
İzoftalik/Neopentil glikollu polyester,vb

olarak ayırmak mümkündür. Polyester reçinelerini polimerizasyon süreçlerinin tamamlaması için katalizör ve hızlandırıcı olarak adlandırılan ek maddelere ihtiyaç duyarlar.

Katalizör: Peroksit grubları,hidrojenperokside v.b
Hızlandırıcı:Kobalt naftanat ve kobalt oktanat v.b

1.1 Genel Amaçlı Polyester Reçineleri

Ortoftalik esaslı polyester reçineleridir. Bu tip polyesterler genellikle elyaf ıslatma için kullanılan polyester tipidir. Elyaf gelcoat uygulanmış yüzeylerin arka taraflarına gelcoatu güçlendirmek ve malzemenin daha dayanıklı olmasını sağlamak için kullanılır. Elyaf ıslatmanın iyi olması malzemeden ve işçilikten tasaruf sağlanması anlamına gelmektedir.

1.2. Kimyasal Maddelere Dayanıklı Polyester Reçineleri

İzoftalik ve İzoftalik/NPG esaslı polyester reçineleridir.Atmosferik şartlara ve darbelere karşı çok daha dayanımlı ürünler verirler.Ayrıca kürlenme reaksiyonu çok iyi olduğundan,stiren emilsiyonu çok az olmaktadır.Bu özelliğinden dolayı gıda depolama ve/veya taşımacılığında kullanılan konteynır imalatları içinde uygundur.

GELCOAT

Gelcoat, kalıp yüzeyine uygulanan ilk kat reçine tabakasıdır düzgün ve renkli yüzey elde etmek veya cam elyafını korumak amacıyla kullanılır. Kalıp yüzeylerine ortalama 450 – 500 mikron arasında uygulama yapılır.Bu sebepten dolayı akma eğilimini önlemek amacıyla tixotropik yapıda malzemelerdir.

Genel amaçlı gelcoatlar ortoftalik ihtiva eden polyester reçinelerinden yapılır. İzoftalik asitten imal edilen gelcotlar kimyasal maddelere ve atmosferik şartlara daha dayanıklıdırlar. Kimyasal maddelere dayanıklı gelcoat imalatlarında NPG de kullanılır.

Ayrıca dış şartlara maruz kalacak gelcoatlara,ışık ve ısı stabilitesini artırmak için UV – stabilizarörler ilave edilirler

Gelcoat yüksek viskoziteli, tixotropik bir polyester reçine türevidir. Kullanım amacı, yüzey düzgünlüğünü sağlamak ve yüzeyde elyaf görüntüsünü önlemektir. Genellikle 2,5 – 3 mm.nozullu üstten beslemeli hava tabancası ile püskürtülür. Ayrıca gelcoatu fırça ile kalıp yüzeyine sürmekte mümkündür. Gelcoat kalıp yüzeyine yaklaşık 0,4 – 0,5 mm kalınlıkta uygulanır. Özel durumlarda daha kalın gelcota uygulanmak istenirse, birinci katın yeterli kuruması beklendikten sonra ikinci veya üçüncü kat gelcoat uygulanabilir.

2. Gıda depolarında polyesterin (ctp), beton çelik ve polietilen ile karşılaştırılması

Bilindiği gibi son yıllarda gıda depolanmasında polyester kullanımı sürekli bir artış göstermektedir. Başlıca sebepleri polyester depolar, aşındırıcı kimyasalları ve gıdaların saklanmasında, nakliyesinde metal ve diğer malzemelerden yapılan tanklara karşı ekonomik bir alternatiftir. Ayrıca çok temiz bir iç cidarın olması mikro organizmalara karşı dayanıklığı depolamada gereken ısıyı muhafaza etmesi taşıma ve montaj kolaylığı ve rutubete karşı dayanıklığı gibi etkenlerde tank, depo, silo vb gibi malzemelerin gıda depolanmasındaki polyester kullanılmasını arttırmıştır.

Beton ve metal depolara göre polyester su depoları çok daha sağlıklıdır. Çünkü beton ve metal su depoları çabuk pas ve kir tutarlar. Temizliği yapılmamış depolar çamur pas oluşabilecek solucan gibi canlılar veya böcek ölüleri ve diğer organik / inorganik maddeler sağlığımızı olumsuz etkiler. Oysa polyester depoların yüzeyi cam gibi parlak ve kaygandır.Tazikli suyla kolayca temizlenirler.

Çelik tanklarda kabul edilen düzen, devamlı bir bakım sürecine ve yenilenmeye yöneliktir.Bu yenisinin yapımından daha pahalıya gelmekte ve zaman kaybına sebep olmaktadır.Bu sebeple alternatif olarak CTP kullanılmaktadır. Başlıca kullanım sebepleri;

* %70 demir ve çelik tanklardan daha hafif olması
* Montajda %50 daha az bir işçilik ve süre gerektirmesi
* -40 oC +130 oC arasında dayanıklılık göstermesi
* Tutuşma derecesinin yüksek olması
* Montaj ve bağlantılarda ısı kullanılmaması
* Tamamı yıpranmaya dayanıklı
* Deniz suyunun aşındırma ve yıpratmasına dayanıklı
* Gerektiğinde UV ışınlarını geçirmeme ve yosun oluşturmamsı
* Rutubetten etkilenmemesi

	POLİETLEN	ÇELİK(PASLANMAZ)	CTP
Gıda temasında			
Fizyolojik temizlik	+	++	++
Mikroorganizmalara dayanıklılık	+	++	++
Tatsızlık	+	++	++
Basınç uygulamada	--	++	+
Isı uygulamada	-	++	+
Kullanım esnasında			
Sıcak soğuk muhafazası	-	--	++
Nakliyeye uygunluk	-	+	++
Toprak altında saklama	+	+	++
Hava şartlarına dayanıklılık	-	++	++
Temizlik maddeleri ile temizlenebilirliği	-	++	+
Ekonomik açıdan			
Parasal masraflar	++	--	+
Bakım gideri	--	++	++
Temizlik kolaylığı	+	++	+
Kullanım emniyeti	-	++	++
Uzun servis ömrü	+	-	++

Tablo:1 Karşılaştırma;++ *çok olumlu,+ olumlu, - olumsuz,-- çok olumsuz*

Ayrıca metallere kıyasla malzeme yorulması, malzeme üzerinde hasarların tolere edilmesi ve korozyona dayanıklılık özellikleri bakımından avantaj

sağlamaktadır. Tüm bu faydalarına rağmen kompozitlerin tamamıyla metalin yerine geçmemesinin dört ana sebebi vardır;

1. Titanyum ve çelik gibi metallerin bazi uygulamalarda ihtiyaç duyulan kritik düzeyde ısı, mekanik özellikleri günümüz kompozitleri karşılamamaktadır.
2. Yeni geliştirilen matris malzemelerle, elyaflarin tüm karakteristik özellikleri metaller kadar bilinememektedir.
3. Bazi karmaşık biçimler düsük maliyetler çerçevesinde üretilememektedir.

Kompozit malzemelerin genel avantajları;

1. Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlardan ve farklı kombinasyonlarla kompozit malzeme inşa edilebilir.
2. Kompozit malzemeler kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklık gösteririr.
3. Karmaşık parçaların tek olarak üretilebilmesinden dolayı parça sayısının azalmasını sağlarlar. Böylece ara birleştirme detay ve parçalarının azalmasıyla üretim süresi kısalmaktadır.
4. Yüksek dayanıklılık/ yoğunluk oranı
5. Yüksek modülüs/ağırlık oranı

Dezavantajlar;

1. Hammaddenin pahalı olması; Uçaklarda kullanılabilecek kalitede karbon elyafının bir mkarelik kumaşının maliyeti yaklaşık 50 $'dır
2. Lamine edilmiş kompozitlerin özellikleri herzaman ideal değildir, kalınlık yönünde düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesime dayanıklık özelliği bulunmaktadır
3. Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerinin kalitesine bağlıdır, standartlaşmış bir kalite yoktur.
4. Kompozitler kırılgan (gevrek) malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görürler, onarılmaları yeni problemler yaratabilir.
    a. Malzemelerin sınırlı raf ömürleri vardır. Bazı tür kompozitlerin soğutularak saklanmaları gerekmektedir.
    b. Sıcak kurutma gerekmektedir.
    c. Kompozitler onarılmadan önce çok iyi olarak temizlenmeli ve kurutulmalıdır. Bazı durumlarda bu zor olabilir.
    d. Bazı kurutma teknikleri uzun zaman alabilmektedir

3. Gıda Depolarında Kullanılacak Polyesterin Özellikleri

Gıda ve aşındırıcı kimyasalların depolanması için endüstriyel ambalajlarda stoklanması gereken malzemeye göre polyester depo yapılmalıdır.Bunun için uygun polyester seçimi çok önemlidir.

- Kullanım yerlerine göre Kimyasal ve Atmosferik şartlara dayanıklılığı
- Türk Gıda Kodeksi Yönetmenliğine uygunluğu
- Stiren emilsiyonu az olan polyester seçimi
- Uygun polyester seçimi (ortaftalik, izoftalik, izo/npg esaslı)

4. Polyesterlerin Cam Elyaf İle Kullanımı Sırasında Dikkat Edilecek Hususlar

Kompozit malzemeler reçine (Matrix) ve takviye (Reinforcement) bileşenlerinden oluşur. Kompozitler temel olarak kalıp görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırpılmış elyaflardan oluşmaktadır. Bu bileşenler birbirleri içinde çözülmezler veya karışmazlar. Kompozit malzemelerde elyaf sertlik, sağlamlık gibi yapısal özellikleri, plastik reçine malzemesi ise elyafın yapısal bütünlüğü oluşturması için birbirine bağlanması, yükün elyaf arasında dağılmasını ve elyafın kimyasal etkilerden ve atmosfer şartlarından korunmasını sağlar

Matris Malzemeleri	Takviye Elemanları	Kompozit Yapının Şekli
Polimerler	Lifler	Tabakalar
Metaller	Granül	Kaplamalar
Seramikler	Whiskers	Film – Folya
	Pudra	Honey – Combs (Bal peteği)
	Yonga	Filaman Sarılmış Yapılar

Tablo 2. Matris, Takviye elemanı ve Kompozit malzeme yapı tipleri .

Gıda ambalajlanmasında polyester; mekanik zorlama ve baskıyı önlemek amacıyla cam fitil ve çeşitli cam elyaf ile birlikte kullanılır.Sonkat olarak kullanılan jelkot, ürünün atmosferik şartlar karşısında polyester ambalajın korunmasını sağlar. Bu amaçla uygulamalarda aşağıdaki kriterlere dikkat edilmesi gerekmektedir.

- Mekaniksürtünmeyle karşilaşacak lifli ürünlerin gıda ile temas edecek yüzlerinde lif bulunmamalı.
- bitmiş ürün peroksit reaksiyonu vermemelidir.
- Suyla ekstrakte edildiğinde %1 den fazla ekstrakt vermemelidir.
- Uçucu madde miktarı %0.5 den çok olmamalıdır.
- İşlenmiş ürün iyice pişirilmiş olup kullanılmadan önce buhar veya en az 80 C sıcaklıktaki yıkama ile 2 saat süre ile temizlenmelidir. POST CURE

Gıda maddeleriyle temasta bulunacak plastiklere üretim sırasında katılan; plastifiyan – yumuşatıcı, antioksidan – oksidasyondan koruyucu, stabilizan – dayanıklılık sağlayıc, emülgatör – homojenleştirici, librifiyan – parlatıcı, boya

katalizör – hızlandırıcı gibi katkı maddelerin miktarı, gıda maddesinin kalitesini değiştirmeyecek ve toksik bir etki yapmasına neden olmayacak düzeyde olmalıdır.

Gıda maddeleriyle temasta bulunacak plastik malzemeler gıda maddelerini emmemeli, gıdayı sızdırmamalı,tat,koku ve rengini değiştirmemeli,taşıma ve depolama şartlarının gerektirdiği fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmalıdır.

Gıda maddelerinin doğrudan ambalajlanmasında kullanılacak plastiklerin veya diğer malzemelerin yapıştırma, sıvama, laklama, nüfuz ettirmeve benzeri metodlarla kaplanmasında kullanılan plastik madde ihtiva eden ürünler ile her türlü reçine kaplamaları bu bölümde belirtilen niteliklerde olmalıdır.

Gıda maddeleri ile temas edecek plastiklerde kullanılacak boyar maddeler, gıda maddelerinde hiçbir geçirgenlik vermemeli ve toksik madde içermemelidir.

Boyar maddeler yüksek saflık göstermeli ve ağır metaller aşağıdaki sınırlara uygun olmalıdır:

kurşun	%0.01 g
arsenik	%0.005 g
krom	%0,025 g
antimon	%0.025 g
kadmiyum	%0.01 g
çinko	%0.2 g
selenyum	%0.01 g

Tablo 3: Ağırmetal Sınırları

- Aromatik amin kalıntıları: %0.05 g ı aşmamalıdır.
- Karbon karasında benzen ekstraktı en çok %0.1 olmalıdır.
- Plastiklerin yapısına giren kimyasal maddeler, gıda benzeri çözücülerle 60 ppm, veya gıda ve benzeri çözücülerin temes ettiği yüzeylerde 10 mg/dm fazla olmamalıdır.
- Ayrıca ambalajların gıda ile temas edecek yüzlerinde kullanılacak polyesterin, şeffaf olmasına ve ağır metal sınırlarına uygun olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir.
- İşlenmiş ürün Post cure tabi tutulmalıdır.

Yukardaki koşullara uyan doymamış poliester reçineleri aşağıdaki gıda maddeleriyle de kullanılabilirler:

- Süt ve süt ürünleri.
- Su ve meyve suları

- Kuru maddeler
- Şeker ve şekerli maddeler
- Yağ ve yağlı maddeler
- Et,balık
- Sebze,meyve
- Çapraz bağlama elamanı olarak stiren monomer kullanılmamak koşuluyla alkollü gıdalar

POST CURE

Gıda sanayinde kullanılacak parçalar muhakkak 80 – 85 C de 3 saatlik bir sertleşme sonrası işleme tabi tutulup bunlar kullanılmadan önce en az 1 saat müddetle buharla temizlenmelidirler. Buhar temizlenmesinin geçerli olmadığı durumlarda, içine kokusuz deterjan ihtiva eden 60 – 80 C de sıcak su ile 2 saat süreyle parça temasta bırakılır. Daha sonra ambalaj birkaç hafta temiz ve sıcak su ile çalkalanır.

Bu işlemler yapılırsa gıda maddelerinin koku ve lezzetlerinde herhangi bir değişiklik yaşanması önlenmiş olur.Ayrıca yukarda yapılan uygulamalar katalizör ve monomerin eser kalıntılarını bertaraf etmek için en uygun yöntemdir.

Resim 3: Gıda Saklama Depoları

5. Kaynaklar

- Kişisel iletişim, Herkim Polimer Kimya A.Ş., Hasan ÖMER Yüksek Kimya Mühendisi
- Kişisel iletişim, Yücel Grubu, Erdal Yücel
- Olcay Y., Akyol M., Gemci R., 2002, Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin arabirim Mukvemeti Üzerine Farklı Kür Metodlarının Etkisinin İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık fakültesi, Cilt 7, Sayı 1, Bursa
- Türk Gıda Kodeksi Yönetmenliği, Ek-2 Polyesterin Kullanımı İle İlgili Genel Hususlar
- Cam Elyaf, 1997, Bülten Sayı 6, Cam Elyaf Sanayi A.Ş.,
- www.fiberplast.com.tr, Gıda depoları ve Tankları, 2003
- www.tubitak.gov.tr Gıda Saklama Koşulları 2002
- www.pagev.gov.tr ,Polimer Kimyası 1999