

BİYOBOZUNUR VE OXOBOZUNUR KATKILI POLİPROPİLEN KOMPOZİT FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

CHARACTERIZATION OF BIO- AND OXO- DEGRADABLE PCL ADDED POLYPROPYLENE COMPOSITE FILMS

B. Alp^a, T. Burhanoglu^a, S. Cesur^b, D. Balköse^a

^a İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya
Mühendisliği Bölümü, Urla, İzmir

^bEge Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
35100 Bornova, İzmir

* burcualp@iyte.edu.tr , tulinburhanoglu@iyte.edu.tr ,
serap.cesur@ege.edu.tr , devrimbalkose@iyte.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, ambalaj sanayisinde kullanılan, oxobozunur metal oksit ve biyobozunur bir polimer olan polikaprolakton (PCL) katkısı ile hazırlanmış polipropilen (PP) kompozit filmlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Simüle toprağa gömülen filmlerin bozunması FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Sıvı ortamda *Escherichia coli* NRRL B-308 suşunun kompozit filmleri karbon kaynağı olarak kullanma kabiliyeti, UV spektroskopisi kullanılarak optik yoğunluklarının ölçümü ile saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Biyobozunma, Biyobozunur ambalaj, Oxobozunur ambalaj, PP, PCL

Abstract

Polypropylene is commonly used as a raw material for food packaging and there is an environmental concern for its decay in nature that takes many years and causes environmental pollution. Active researches in this field have been carried out. In recent years, packaging materials produced with metal oxide additives, called as oxodegradable can be disintegrated into small pieces by sunlight and oxygen

accelerating their degradation. Unfortunately, decomposition can not occur for composted or buried oxodegradable packaging because of lack of sun light and oxygen. They cause the production of greenhouse gases with high concentrations. Polycaprolactone (PCL) can be added into many polymers to increase their biodegradability. PCL is a synthetic biodegradable polyester which is produced from petroleum. It has a good resistance to water, oil, solvent and chlorine. It is being compatible with a wide range of other materials. In this study, polypropylene composite films prepared with biodegradable and oxodegradable additives were characterized and their degradation was investigated.

In this study, polypropylene (PETKIM-MH418 Petopilen), metal oxide additive (BERK PETROKIMYA, Reverte BD 93470), polycaprolactone (PCL) (Aldrich; Mn:70000-90000), xylene as a solvent (KIMETSAN) were used to prepare the polymeric composite films. The composite films were prepared by solvent casting technique. PP dissolved in 50 cm³ xylene at 130°C to have a 6 wt % polypropylene solution. For three different composite films, 1% metal oxide or 10% PCL or 25%PCL were added according to PP weight into solution. From each mixture, 10 ml was poured into petri dishes. After evaporation of the solvent, the composite films were obtained. Reverte masterbatch was analysed by X-Ray Fluoresance (Spectro IQ II-AMETEK). The composite films were characterized with thermal gravimetric analysis (TGA-Seteram Labsys) and differential scanning calorimetry (DSC- Shimadzu DSC-50). Degradation of the films that were buried into simulated soil (23% loamy silt, 23% organic matter (cow manure), 23% sand and 31% distilled water) was investigated by FTIR spectroscopy (DigiLab FTS 3000 MX). The ability of E. coli to utilize composite films as carbon source in liquid synthetic growth medium was obtained by measuring optical density of bacteria with UV spectrophotometer (Thermo Electron Corp. Multiscan Spectrum). Colony counting of E. coli that was cultivated in this synthetic medium was also made.

Reverte masterbatch content was mainly found polypropylene from X-ray diffraction, and understood to contain a small amount of metal oxide. According to the results of X-ray fluorescence analysis, the masterbatch contains 0.43% chlorine, 0.18% sodium, 0.12% iron. From X-ray diffraction patterns, it was observed that all polypropylene composite films were crystallized as

α -polypropylene. The addition of metal oxide increases the amount of ash at 600°C. For PCL added composite films, 2 melting peaks belonging to PCL (57-58°C) and to PP (160-166°C) were observed. The maximum weight lost in the buried samples was determined for PP_PCL25 with the value of 6.5%. The

maximum value of the ability of *E. coli* to utilize the composite films as carbon source at liquid medium was also observed for PP_PCL25 films. The maximum colony number was found as 7400 times of initial value. It can be concluded that biodegradable composite films were obtained with PCL additive.

Key words: Biodegradation, Biodegradable packaging, Oxodegradable packaging, PP, PCL

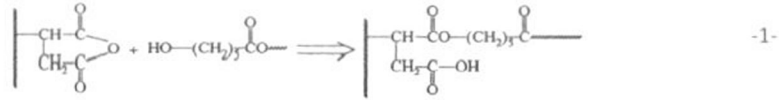
Giriş

Gıda ambalajlarının hammaddesi olarak sıkça kullanılan polipropilenin doğada bozunması uzun yıllar almakta ve yarattığı çevre sorunları nedeni ile bu konuda yapılan çalışmalar gündemdedir. Son yıllarda, metal oksit katkıları ile üretilen oxobozunur ambalajların, güneş ışığı ve oksijen ile küçük parçalara ayrılıp bozunması hızlandırılmıştır. Oxobozunur ambalajlar kompostlandığında veya gömüldüğünde oksijensiz bir ortama maruz kaldığından bozunma gerçekleşemez ve yüksek derişimde sera gazı üretimine neden olur [1]. Biyobozunur olmayan polimerlere polikaprolakton (PCL) eklenerek biyobozunur hale getirilmektedir. PCL, ham petrolden üretilen sentetik biyobozunur bir polimerdir. Suyu, yağa, çözücülere ve kloru karşı dayanıklıdır.

Campos ve arkadaşları [2] biyoişlem öncesi ve sonrasında PCL filmlerini UV-vis spektrofotometresi ile incelemiştir. Mikrobiyal işlem için, PCL film *Sabouraud*-Malt çözeltilisinde 4 ay boyunca 27°C'de inkübasyonda bırakılmıştır. Biyoişlem sonrasında PCL filmde karbonil gruplarının arttığını ve filmin mikroorganizmalar tarafından tahrip edildiğini belirtmişlerdir.

Tjong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PCL ve PP karışımının uyumluluğunu ve biyobozunurluluğunu incelemek için hazırlanan filmler, pH'sı 6 olan tampon çözelti ile doldurulmuş plastik kap içine yerleştirilmiştir. Plastik kaplar 45°C'ye ayarlanmış ısıtıcı banyo içine yerleştirilerek değişik zaman aralıklarında bozunma testine tabi tutulmuştur. Yüzey morfolojisi SEM ile incelenen örneklerde bozunmanın önce PCL taneceklerinin etrafında başladığı rapor edilmiştir [3].

Eriterek karıştırma süresince PP üzerine aşılı anhidrit gruplarının PCL'in hidroksit grupları ile tepkimeye girerek ester bağlarını oluşturduğu ileri sürülmektedir. PCL ve PP'nin hidrofobik özelliklerinden dolayı PCL ve PP segmentleri arasındaki ester bağlarının daha bozunabilir olduğu ve ester bağlarının oluşmasında olası reaksiyonun denklem 1 gibi olacağı önerilmiştir [3,4].



Gilan ve arkadaşları [5] *Rhodococcus ruber* (C208) bakterisinin karbon kaynağı olarak polietilen filmleri kullanarak sıvı sentetik ortamda ve sentetik ortam ile zenginleştirilmiş toprakta koloni büyütme çalışmaları yapmışlardır. Sıvı ortamdaki optik yoğunluk düşmesinin polietilen film üzerinde biyobozunur bir film tabakası oluşturduğuna işaret etmişlerdir. Elektron mikroskop görüntülerinden polietilen film üzerinde oluşan biyofilmde bulunan bakteri hücrelerinin çevresinde lokal bozunmalar olduğunu ve biyobozunur olarak sınıflandırılmayan polietilenin bu çalışma ile enzimatik aktivitelerden etkilenecek bozunmanın gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Farklı kristallik oranlarındaki PCL kompozit filmlerin NaOH ortamında bozunması incelenmiş, tüm örneklerde 1740 cm^{-1} 'deki ester karbonili yerine, ester bazik ortamda hidrolizi ile oluşmuş karboksilat grupları (1540 cm^{-1}) görüldüğü belirtilmiştir [6].

Bu çalışmada oxobozunur ve biyobozunur katkı maddeleri ile hazırlanan polipropilen kompozit filmlerinin karakterizasyonun yapılması ve filmlerin sentetik ortamda *E. Coli* (*Escherichia coli*) bakterisinin koloni oluşturması ve simule toprakta bozunurluklarının incelenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL

Kompozit filmlerin hazırlanması

Polipropilen (PETKİM-MH418 Petopilen), metal oksit masterbec katkısı (BERK PETROKİMYA, Reverte -BD 93470), polikaprolakton (PCL) (Aldrich; Mn:70000-90000) ve çözücü olarak ksilen (KİMETSAN) kullanılmıştır.

Bakteri çözültisi

E. coli NRRL B-308, -80°C de saklanan suşundan steril kabin içerisinde 8 ml nutrient broth besiyerinde çözülerek, 37°C de 24 saat inkübe edilerek canlandırılmıştır. Bu çözültiden $80\mu\text{L}$ alınarak, tekrar 8 ml nutrient broth sıvı besiyerinde, 37°C de 6 saat inkübe edilmiş logaritmik büyüme evresinde bakteri çözültisi elde edilmiştir.

Besi ortamları

Yapay besi ortamı: 1.0 g NH_4NO_3 (Merck), 0.2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen), 1.0 g K_2HPO_4 (Merck), 0.1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen), 0.15 g KCl (Riedel-de Haen), 0.1 g maya özütü (Fluka) ve 1.0'er mg $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve MnSO_4 (Merck) mikroelementler 1 L distile su içerisinde oda sıcaklığında çözülerek yapay besi ortamı hazırlanmıştır.

Nutrient Broth: 25 g Nutrient broth (Merck) 1000 ml distile su içerisinde çözülmüştür.

Nutrient Agar: 1 L nutrient broth içerisine 17 g Agar Agar (Merck) ilave edilerek elde edilmiştir.

Metod

Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Kompozit filmler çözücü döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça %6 PP, 50 cm^3 ksilen içerisinde geri soğutucu altında 130°C 'de çözünmüştür. Bu çözeltiden polimer ağırlığına göre %1 metaloksit masterbeçi, %10 PCL ve %25 PCL katkılı karışımlar hazırlanmış, 10 cm^3 karışım petri kabına dökülmüştür. Çözücü buharlaştıktan sonra kompozit filmler elde edilmiştir. Kompozit filmlerin içerikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kompozit filmlerin içerikleri

Örnek Kodu	PCL (ağırlıkça %)	PP (ağırlıkça %)	Reverte (Metal Oksit) (ağırlıkça %)
PP_PCL25	25	75	-
PP_PCL10	10	90	-
PP_RV	-	99	1

Karakterizasyon

Kompozit filmlerin yüzey morfolojisi elektron mikroskobu, kristal yapısı X-ışını kırınım cihazı (Philips X'pert Pro), ısı özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA-Seteram Labsys) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC- Shimadzu DSC-50), ıslanabilirlik özellikleri kontak açısı ölçüm cihazı (Attension Theta Optical

Tensiometer, KSV Instruments) ile incelenmiştir. Reverte-metal oksit masterbeç katkısının elementel analizi X-Işını Floresans Spektrometresi (Spectro IQ II-AMETEK) ile yapılmıştır.

Biyobozunurluk

Toprağa Gömme Testi

Simüle toprağa (%23 milli tını, %23 kum, %23 gübre, %31 distile su) [7] gömülen filmler, belirli zaman aralıklarında topraktan çıkarılıp, yıkanıp kurutulduktan sonra tartılmış ve bozunması FTIR spektroskopisi (DigiLab FTS 3000 MX) ile incelenmiştir.

Sıvı Kültür Ortamı Testi (Optik Yoğunluk Ölçümü)

Sıvı ortamda E. coli (Escherichia coli) bakterisinin kompozit filmleri karbon kaynağı olarak kullanma kabiliyeti [8] UV spektroskopisi (Thermo Electron Corp. Multiscan Spectrum) ile optik yoğunlukları ölçülerek saptanmıştır.

Kompozit filmler 1x1 cm boyutunda kesilerek UV ışını altında iki yüzeyi de 5 dakika olmak üzere sterilize edildikten sonra 8 ml steril yapay ortam içeren test tüpleri içine yerleştirilmiştir. E.coli bakteri çözeltisinden 80 µL her bir test tüpüne ilave edilerek 37°C'de inkübatörde 72 saat süresince bekletilmiştir. Bakteri büyümesi Thermo Multiscan Spectrum cihazı ile 600 nm'de optik yoğunlukları ölçülerek test edilmiştir [8]. Ayrıca bakteri büyümesini kontrol amaçlı karbon kaynağı olarak sadece glikozun kullanıldığı %1 lik glikoz çözeltisi aynı yöntem izlenerek test edilmiştir.

Bakteri Büyüme Eğrisi ve Koloni Sayımı

Farklı karbon kaynağı bulunan ortamlarda bakteri büyüme eğrisini elde etmek için 195 µL sıvı besi ortamlarına (yapay ortam, glikoz içeren yapay ortam (1%w/v) ve nutrient broth) 5 µL 6 saatlik E. coli çözeltisi eklenerek 96 kuyucuklu örnek kabına 3 paralel örnek olacak şekilde yerleştirilmiştir. Thermo Varioskan Flash cihazı 48 saat süresince 37°C ve 120 rpm çalkalama hızına ve her 30 dakikada bir absorbans değerleri otomatik ölçülecek şekilde programlanmıştır. Zamana karşılık absorbans değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen büyüme eğrisindeki absorbans değerlerine karşılık gelen koloni sayısını bulabilmek için E.coli çözeltisinin nutrient agarda 24 saat boyunca inkübe edilerek koloni sayımı yapılmıştır. Bunun için 6 saatlik E.coli çözeltisi yapay ortama ekildikten sonra 10⁰'dan 10⁻⁹'a kadar distile su ile seyreltmeleri hazırlanarak, seyreltmelerin her birinden 100 µL alınıp Nutrient agar üzerine drigalski özesi kullanılarak yüzeye yayma yöntemiyle ekim yapılmıştır [9]. 37°C de 24 saat

inkübe edilen agar yüzeyi üzerindeki koloniler 30-300 koloni arasında olan uygun seyreltmedeki petri kapları seçilerek çıplak göz ile koloni sayımı yapılmıştır. 1 ml deki koloni sayısı seyreltme faktörü kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Kob/ml} = \text{iki paralel plağın ortalama koloni sayısı} \times \text{seyreltme faktörü} \times 10$$

Böylece Thermo Varioscans Flash cihazıyla ölçülen absorbans değerlerine karşılık koloni sayısı elde edilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Filmlerin Kristal Yapısı

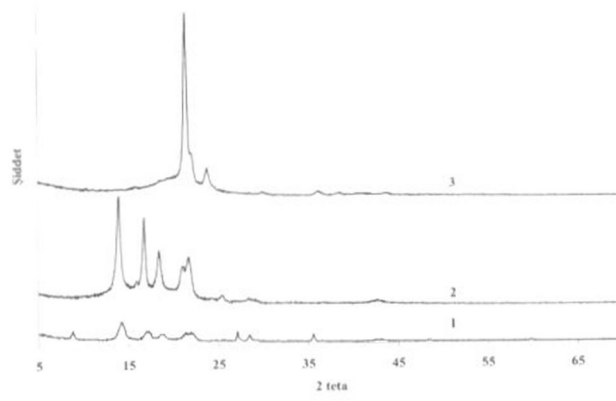
Hammaddelerin X-ışını kırınım diyagramları Şekil 1’de, kompozit filmlerinki Şekil 2’de verilmiştir. PP film, 8.8, 14.1, 17, 18.8, 21.3, 24.8, 25.4, 27.1, 28.4, 43.0, 48.0, ve 59.8 2 θ açılarında, PCL film 21.51, 23.8, 30.1, 36.45, 38.80 2 θ açılarında pik verdiği gözlenmiştir. PP nin α -polipropilen yapısında kristallenmiş olduğu ve PCL filmin de literatürde verilen kırınım piklerine sahip olduğu bulunmuştur [6]. Oxobozunur katkının ise 14, 16.8, 18.4, 21.4, 21.8, 25.6, 28.6, 42.8 2 θ açılarında α -polipropilen yapısına uyumlu pikler verdiği gözlenmiştir.

Metal Oksit Masterbeçinin Bileşimi

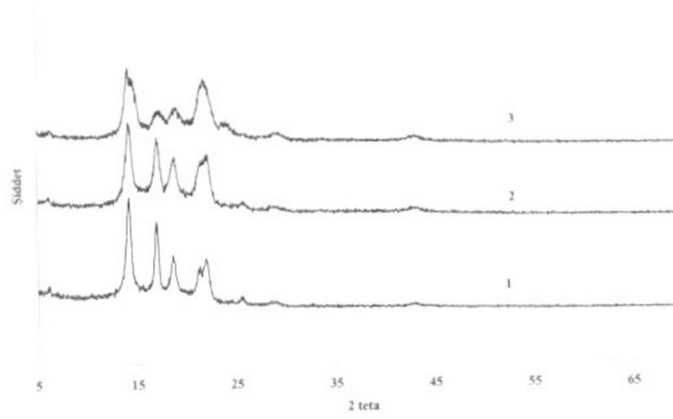
Masterbeçin X-ışını kırınımından esas olarak polipropilen olduğu ve çok az miktarda metal oksit içerdiği anlaşılmıştır. Çizelge 2’de verilen X-ışını Floresans analiz sonuçlarına göre Reverte-metal oksit katkısının %0.43 klor, %0.18 sodyum, % 0.12 demir içerdiği bulunmuştur.

Çizelge 2. X-ışını Floresans Spektrometresi ile analizlenen Reverte-metal oksit katkısının elementel içeriği

Element	Na	Al	Si	Mg	Fe	Mn	Cl	Zr	Ta
%	0.180	0.047	0.042	0.035	0.120	0.040	0.430	0.051	0.036



Şekil 1. Hammaddelerin (pelet) X-ışını kırınım diyagramları; 1-PP, 2-reverte, 3-PCL



Şekil 2. Kompozit filmlerin X-ışını kırınım diyagramları;
1- PP_RV, 2-PP_PCL10, 3-PP_PCL25

Filmlerin Termal Özellikleri

Şekil 3'te verilen TGA eğrilerinden, bozunma başlangıç sıcaklıklarının saf polipropilen filmine göre azaldığı, metal oksit katkısının ise 600°C'de kül miktarını arttırdığı saptanmıştır. Şekil 4'deki DSC eğrilerinde, PCL katkılı filmlerde PCL (57-58°C) ve polipropilene (160-166°C) ait olmak üzere 2 erime piki gözlenmiştir. Kompozit filmlerin ısı özellikleri Çizelge 3'te verilmiştir. %100 kristal polipropilenin entalpisi 207.1J/g [10] olarak bilinmektedir. Filmler ksilen içerisinde çözücü döküm yöntemi ile hazırlandığından filmlerin entalpi değerleri %100 kristal polipropilenin entalpi değerinden çok daha yüksektir. Ksilenin polimer erirken uzaklaştığı düşünülmektedir.

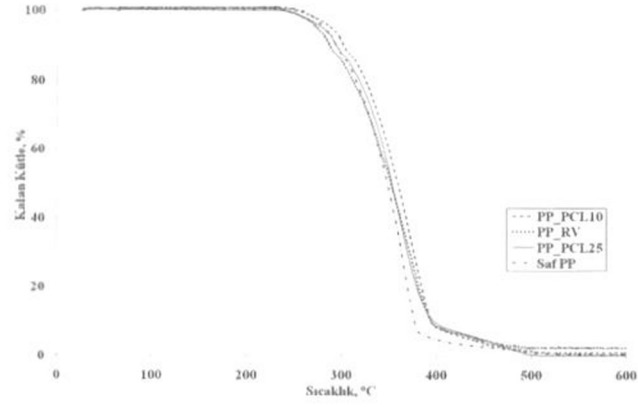
Filmlerin Yüzey Özellikleri

Kompozit filmlerin kontak açıları %10 PCL katkılı filmde 72.32°, %25 PCL katkılı filmde 74.44°, %1 revert metal oksit katkılı filmde ise 85° olarak ölçülmüştür. Tjong ve arkadaşları [3], saf PP'nin kontak açısını 93°, PP/PCL 75/25 karışımının kontak açısını 75° olarak ölçmüşlerdir. PCL katkısı ile polipropilenin ıslanabilirlik özelliklerinin geliştirilebileceği söylenebilir.

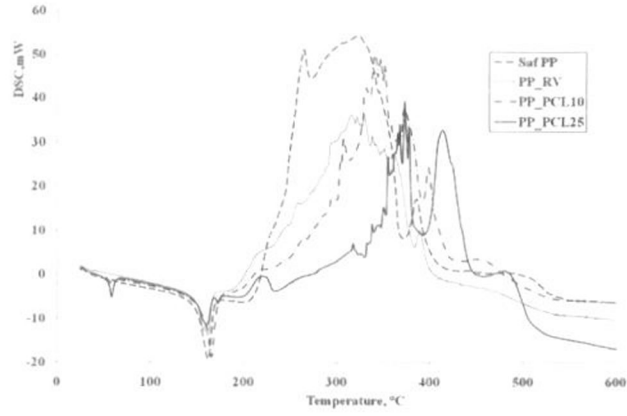
Filmlerin Biyobozunurluğu

Toprağa Gömme Testleri

Kompozit filmlerin simule toprağa gömmeden önce ve 51 gün sonra çekilmiş SEM mikrofotografı Şekil 5'de verilmiştir. Metal oksit katkılı (a) PP kompozit filminin yüzeyi pürüzsüz iken %10 PCL katkılı (b) PP kompozit filminin yüzeyinde pürüzlülüğün arttığı görülmektedir. %25 PCL katkılı PP kompozit filmin (c) yüzeyinin daha pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Simule toprakta 51 gün gömülen filmlerde deformasyon başladığı ve PCL katkılı filmlerde büyük deliklerin oluştuğu görülmektedir. 51 gün süresince toprağa gömülerek izlenen kompozit filmlerde Şekil 6'da görüldüğü gibi en yüksek ağırlık kaybı % 6.5 ile PP_PCL25'te görülmüştür. Tjong ve arkadaşları [3], pH'sı 6 olan tampon çözelti içinde 5 ay bekletilen PP/PCL 75/25 karışım örneklerin ağırlık kaybının %5 olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 3. Kompozit filmlerin TGA termogramları



Şekil 4. Kompozit filmlerin DSC eğrileri

Çizelge 3. Kompozit filmlerin ısı özellikleri ve kristallik yüzdesi X_c

Örnek	Erime				Bozunma		Bozunma Başlangıç Sıcaklığı [°C]	600 °C' de Kül Miktarı [%]
	PCL		PP		Pik [°C]	ΔH [J/g]		
	1. Pik, [°C]	ΔH [J/g]	2. Pik [°C]	ΔH [J/g]				
PCL 10	57.89	-15.51	166.15	-606.31	341.20	12790	253	0.79
PCL 25	58.24	-77.53	160.51	-223.25	372.56	9110	239.2	0.00
PP-RV	-	-	161.33	-373.76	341.20	12240	242.6	2.30
PP	-	-	162.32	-429.92	322.96	18150	258.7	0.35

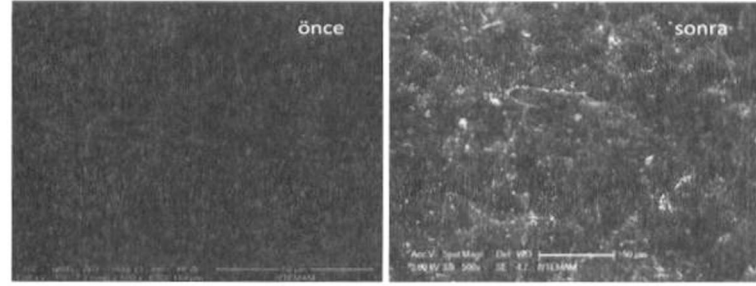
Şekil 7, 8, 9'da toprağa gömülen filmlerin FTIR spektrumları verilmiştir. Reverte katkılı (Şekil 7) filmlerin spektrumlarında değişme olmadığı, %25 PCL katkılı kompozit filmlerde (Şekil 9) 1724 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil pikinin yüksekliğinde azalma olmuştur. Ester gruplarının hidrolizi ile oluşan karboksilat grupları toprakta bulunan mikroorganizmalarla karbondioksit kadar bozunmuştur. PCL'de ester grupları karboksilat ve alkol gruplarına hidroliz olur [6]. Bu nedenle karboksilat grubuna ait 1540 cm^{-1} 'de bulunması gereken band toprakta bozunan örneklerde gözlenmemektedir.

Şekil 10'da sıvı ortamda *E. coli* bakterisinin kompozit filmleri karbon kaynağı olarak kullanma kabiliyeti gösterilmiştir. Şekil 11'de verilen değişik karbon kaynaklarının bulunduğu ortamlarda *E. coli* bakterisinin koloni sayısının 24 saatlik değişimi gösterilmiştir. En yüksek koloni sayısı, başlangıç değerinin yaklaşık 7400 katı olarak PP_PCL25'in karbon kaynağı olarak kullanıldığı ortamda bulunmuştur. PCL katkısı ile biyobozunur kompozit filmler elde edilmiştir.

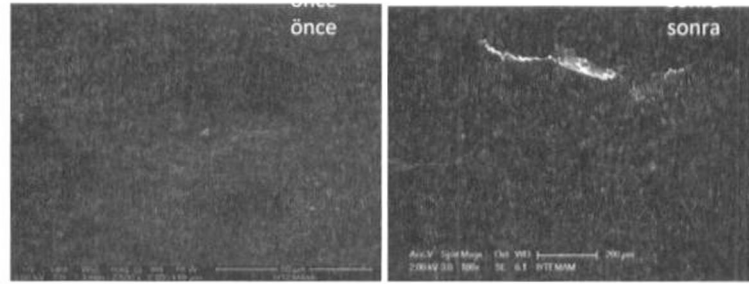
Sonuç

Masterbeçin X-ışını kırınımından esas olarak polipropilen olduğu ve çok az miktarda metal oksit içerdiği anlaşılmıştır. X-ışını Floresans analiz sonuçlarına

göre Reverte-metal oksit katkısının %0.43 klor, %0.18 sodyum, %0.12 demir içerdiği saptanmıştır. Tüm polipropilen kompozit filmlerin α -polipropilen yapısında kristallenmiş olduğu X-ışını kırınımından anlaşılmıştır. Oxobozunur ve biyobozunur katkıların polipropilenin bozunma başlangıç sıcaklığını azalttığı, oxobozunur katkının 600°C'de kül miktarını arttırdığı gözlenmiştir. Toprağa gömme testlerinden en yüksek ağırlık kaybı %6.5 ile %25 PCL katkılı kompozit filmde bulunmuştur. Değişik karbon kaynaklarının bulunduğu ortamlarda *E. coli* bakterisinin koloni sayısının 24 saatlik değişimi incelenmiş, en yüksek koloni sayısı, başlangıç değerinin yaklaşık 7400 katı olarak %25 PCL katkılı kompozit filmin karbon kaynağı olarak kullanıldığı ortamda bulunmuştur. PCL katkısı ile biyobozunur kompozit filmler elde edilmiştir.



a

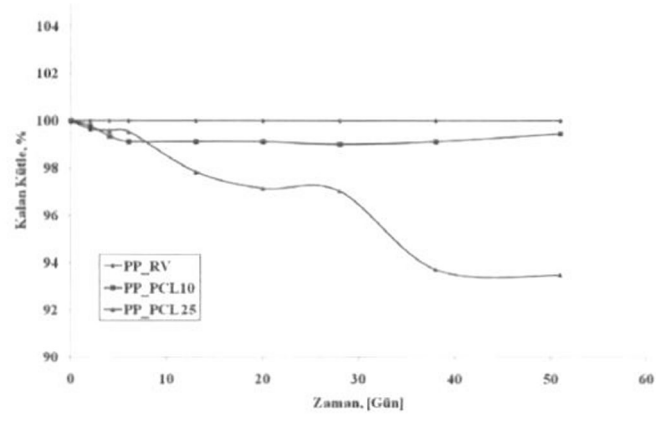


b

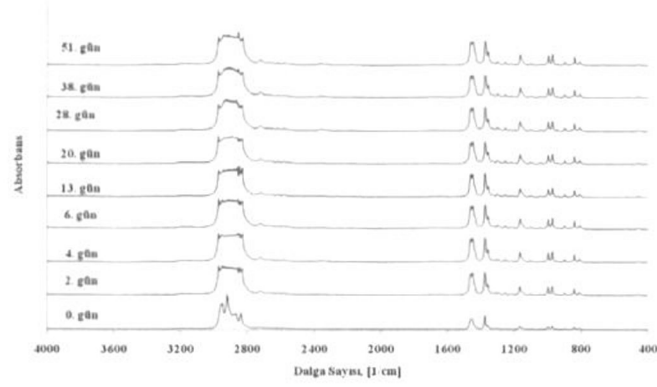


c

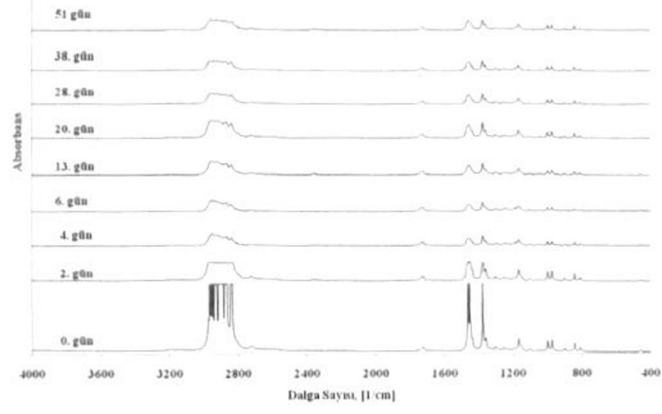
Şekil 5. Kompozit filmlerin simüle toprağa gömmeden önce ve 51 gün sonra yüzey morfolojisi , a- PP_RV b-PP_PCL10, c-PP_PCL25



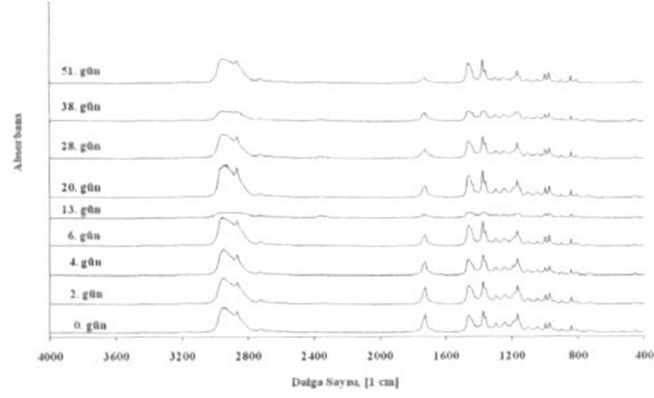
Şekil 6. Toprağa gömülen kompozit filmlerinin zamana karşı ağırlık kayıpları



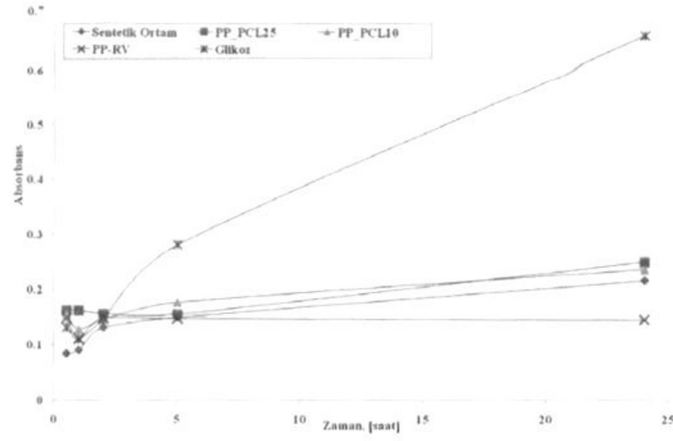
Şekil 7. Toprağa gömülen PP_RV filminin FTIR spektrumları



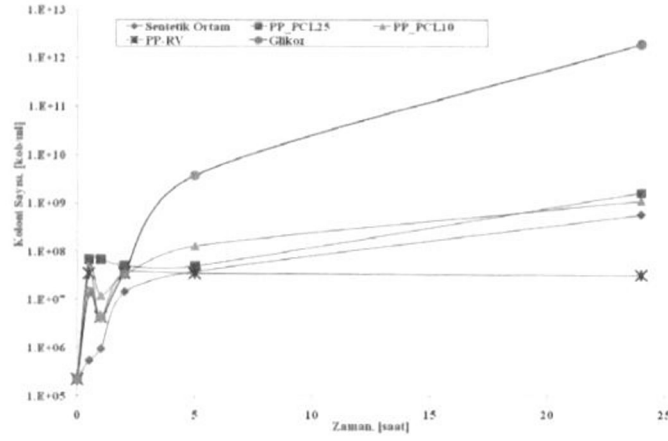
Şekil 8. Toprağa gömülen PP_PCL10 filminin FTIR spektrumları



Şekil 9. Toprağa gömülen PP_PCL25 kompozit filminin FTIR spektrumları



Şekil 10. Sıvı ortamda *E. coli* bakterisinin kompozit filmleri karbon kaynağı olarak kullanma kabiliyeti



Şekil 11. Değişik karbon kaynaklarının bulunduğu ortamlarda *E. coli* bakterisi koloni sayısının 24 saatlik değişimi.

Teşekkür

Bu çalışmaya değerli katkıları için Doç. Dr. O. BAYRAKTAR, A. B. BALTA, F. ÜSTÜN ve B.TUNCEL KIRKAR'a çok teşekkür ederiz.

Kaynaklar

1. Mochizuki M., Hayashi T., Nakayama K., Masuda T., 1999, Studies on Biodegradable Poly(hexane-6-lactone) Fibers. Part2: Environmental Degradation, *Pure Appl. Chem.*, 71(11), 2177-2188.
2. Campos A., Franchetti S. M. M., Agnelli J. A. M., 2003, Biotransformation of Poly (ε-caprolactone) and Poly(vinyl chloride) Blend, *Brazilian Journal of Microbiology*, 34 (Suppl.1), 111-113.
3. Tjong S.C., Xu Y., Meng Y.Z., 1999, Compatibility and Degradation of Blends of Poly(caprolactone)-Poly(ethylene glycol) Block Copolymer and Polypropylene, *Polymer*, 40, 3703-3710
4. Immirzi B., Laurienzo P., Malinconico M., Martuscelli E., 1989, New Elastomeric Networks Based on Functionalized Ethylene-Propylene Rubbers and Hydroxyl Terminated Polybutadiene. I. A Kinetic Study on the Monoesterification, *J Polym Sci, Polym Chem Edn*, 27, 829.
5. Gilan I., Hadar Y., Sivan A., 2004, Colonization, Biofilm Formation and Biodegradation of Polyethylene by a Strain of *Rhodococcus Ruber*, *Appl Microbiol Biotechnol*, 65, 97-104.
6. Alp F. B., Demir Ş., Mayda, Cesur S., Polikaprolakton Temelli Biyobozunur Ambalaj Üretimi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2010.
7. Rosa D.S., Guedes C.G.F., Casarin F., 2005, Mechanical Behavior and Biodegradation of Poly(ε-caprolactone)/Starch Blends with and without Expansor, *Polymer Bulletin*, 54, 321-333.
8. Salleh E., Muhamad I.I., 2007, Mechanical Properties and Antimicrobial Analysis of AM starch-based film, *Proceedings of Polymer Advanced Technologies (PAT2007)*, Shanghai, China.
9. MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), 2007, *Gıda Teknolojisi-Koloni Sayımı*, Ankara.
10. Antunes M., Realinho V., Velasco J.I., 2010, Foaming Behaviour, Structure, and Properties of Polypropylene Nanocomposites Foams, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2010, 11 pages.

THE EFFECTS OF THE TYPE OF COMPATIBILIZERS ON THE POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES

Mustafa Zorluca^a, Nurseli Uyanık^b

^aITU, Institute of Sci.and Technol.,Polymer Sci.& Tech. Program,
Maslak/ISTANBUL-TURKEY

^b ITU, Chemistry Dept., Maslak/ISTANBUL -TURKEY

uyanik@itu.edu.tr

Özet

Polipropilen (PP) düşük yoğunluklu ve tipik karakteristik özellikleri yanında ucuz oluşundan dolayı çok yaygın kullanılan bir plastiktir. PP'nin bazı mekanik ve ısı özellikler inorganik dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan kompozitlerle iyileştirilebilmektedir. Genel olarak, kompozit malzeme iki veya daha fazla bileşenin bir araya gelmesi ile oluşan ve özellikleri başlangıçtaki bileşenlerin özelliklerinden daha iyi olan malzemedir. Kompozitlerin yapı ve özellikleri bileşenlerin faz morfolojisi ve yüzeyler arası etkileşimleriyle ilişkilidir. Nanokompozitler aynı ilkeye dayanır ve polimere nano boyutta bir katkının eklenmesi ile oluşur. Polipropilen nanokompozitlerinin (PPNK) hazırlanması, ana zincirinde polar grup taşıyan herhangi bir polimere göre daha zordur. PP non-polar bir yapıya sahip olduğu için, kil ile karışmamaktadır. Organik olarak modifiye edilmiş kilin (organokil) PP ile karışılabilirliği sağlandığı takdirde, polar kilin poliolefinde (PO) homojen dağılımı sonucunda, kil parçacıklarının boyutsal oranının artmasıyla kilin güçlendirici etkisi mümkün olur. Polar olmayan PO ve polar organokil arasındaki kuvvetli etkileşim bir uyumlaştırıcının katılmasıyla gerçekleştirilebilir. Homojen dağılımlı polimer/kil nanokompozitlerin sentezi, kil parçacıklarının polimer matris içinde düzgün dağılmasını kapsar.

Bu çalışmada, PPNK'ler eriyik akış indeksi (MFR) farklı olan üç çeşit PP kullanılmıştır: Capilene SB 56 (MFR= 0.35 g/10 dak), Buplen 6531 (MFR=3.0 to 5.0 g/10 dak), ve MH 418 (MFR= 4-6 g/10 dak). İki farklı oranda (3 and 5 %) organokil (Nanofil 8) kullanıldı. Karışımı artırabilmek için iki çeşit uyumlaştırıcı kullanıldı: 1)laboratuarda hazırlanmış, itakonik asit aşılınmış PP (PP-g-IA) ve 2)ticari olarak kullanılan maleik anhidrit aşılınmış PP (PP-g-MAH). Polimer işleme yardımcılarının (PPA) polipropilen (PP) nanokompozitler (NK) üzerine etkisi de araştırılmış, Floropolimerik PPA (Dyneon FX 5911), PP nanokompozit matris içinde 500 ppm seviyesinde kullanılmıştır. Polimer nanokompozit içindeki

uyumlaştırıcı miktarı organokilin üç katı olacak şekilde alınmıştır. PPNK örnekleri Haake Mini Lab ekstrüderde 216 °C proses sıcaklığında, 100 rpm vida hızı ve 2 dakika bekleme süresi olan çalışma koşullarında hazırlanmıştır. Kilin tabakalar arasındaki uzaklıkları X-ışınları kırınımı analizi (XRD) ile belirlendi. Young modülü, çekme mukavemeti, kopma mukavemeti ve kopmada uzama değerleri universal test cihazları kullanarak ölçülmüştür. PPNK örneklerin işlenebilirliği eriyik akış ölçümleri (MFR) ile irdelenmiş ve normalize edilmiş değerler ile karşılaştırma yapılmıştır. Gözlemlenmiştir ki uyumlaştırıcının verimliliği PP matrikse, uyumlaştırıcının çeşidi ve oranında bağlıdır.

Summary

Polypropylene (PP) is one of the most widely used plastic because of its low cost, low density and the high specific properties. Some mechanical and thermal properties of polymers can be improved by using reinforcing inorganic fillers for preparing composites. In general, composite materials are formed by combining two or more materials that have quite different properties. The structures and properties of the composite materials are greatly influenced by the component phase morphologies and interfacial properties. Nanocomposites are based on the same principle and are formed when phase mixing occurs at a nanometer dimensional scale. Preparation of PP-based polymer nanocomposites (PPNC) is more difficult than that of any polymer, which contains polar groups in its backbone. Since PP is a non polar polymer, homogeneous dispersion of clay cannot be realized due to lack of PP miscibility with it. The organicallymodified clay (organoclay) with the enhancement of the clay dispersion, the aspect ratio of the particle increases and the reinforcement effect improve. Strong interaction between a non-polar polymer and polar organoclay might be achieved with addition of a compatibilizer. The synthesis of polymer/clay nanocomposites involves the uniform dispersion of clay particles within a polymeric matrix.

In this work, PPNCs were prepared by using three kinds of PP which have different melt flow rates (MFR): Capilene SB 56 (MFR= 0.35 g/10 min), Buplen 6531 (MFR=3.0 to 5.0 g/10 min), and MH 418 (MFR= 4-6 g/10 min). Two different levels (3 and 5 %) of organoclay additive (Nanofil 8) were used. Two kinds of compatibilizers were used to increase the miscibility: 1)PP grafted itaconic acid (PP-g-IA) which was prepared in the laboratory and 2)PP grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) that was commercial. For investigation the effects of polymer processing aids (PPA) on PPNC properties, the fluoropolymer PPA was Dyneon FX 5911 used as 500 ppm in PPNC matrix.

The percentage of compatibilizer was taken three times of the percentage of organoclay in PPNC. PPNC samples were prepared at 216 °C, at 100 rpm screw speeds for 2 min. cycling time in Haake Minilab extruder. The interlayer spacing of silicate layers in the PPNC were determined by X-ray diffraction (XRD) measurements. Young modulus, tensile strength at maximum, tensile strength at

break, and tensile strain at break were determined by a universal testing machine. Melt flow rate (MFR) measurements were normalized to compare the processability of PPNCs. It was observed that the efficiency of compatibilizer depends on the type and ratio of the compatibilizer and the type of PP matrix.

Introduction

Polyolefins (PO) are the most widely used polymers and processed usually by extrusion. Polypropylene (PP) has gained an important position among other PO due to its versatile and broad range of applications. However, its applications are limited because of its poor barrier properties to oxygen, as well as it has the disadvantage of being quite brittle at room temperature and exhibiting poor resistance to crack propagation. To compete with engineering plastics, the incorporation of fillers or reinforcements to PP is often required. In particular, reinforcing this polymer with nanoclays in the adequate conditions can lead to nanomaterials with improvement mechanical, thermal, and barrier properties as well as higher dimensional stability.

Nanocomposites (NCs) are a combination of two or more phases containing different compositions or structures, where at least one of the phases is in the nanoscale regime. Preparation of PO-based polymer / (organo) clay nanocomposites (PNC) is more difficult than that of any polymer, which contains polar groups in its backbone. Homogeneous dispersion of polar clay cannot be realized due to lack of PO miscibility with organically-modified clay (organoclay). Strong interaction between a non-polar polymer (e.g. PO) and polar organoclay might be achieved with addition of a compatibilizer. The convenient way of preparing a compatibilizer is functionalization of the original PO.

In this study, the effects of the types of compatibilizers on the PNC were investigated by using three kinds of PP matrix.

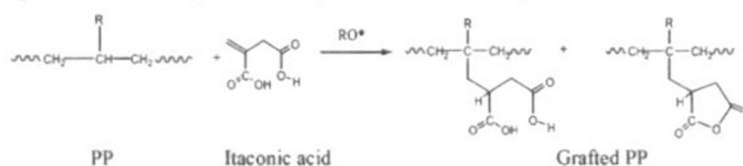
In the case of PO processing by extrusion, the instabilities on the surface can show periodic distortions due to high shear rates. Polymer processing aids (PPA) are used to overcome these surface irregularities. In this study, the effects of polymer processing aids (PPA) on polypropylene (PP) nanocomposites (NC) were also examined.

Experimental

Materials: PPNCs were prepared by using three kinds of PP which have different melt flow rates (MFR): Capilene SB 56 (MFR= 0.35 g/10 min) Buplen 6531 (MFR=3.0 to 5.0 g/10 min), and MH 418 (MFR= 4-6 g/10 min). Organically modified layered silicate was Nanofil 8. The surface treatment was alkyl ammonium salt of dimethyl di (hydrogenated tallow). Two different levels of filler (3 and 5 %) and compatibilizers (10 and 15%) were also used. The used compatibilizers are 1) Polypropylene grafted itaconic acid (PP-g-IA) and 2)

Polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) (commercial). The compatibilizer ratio to the organoclay were taken as approximately 3.

Preparation of PP-g-IA: IA grafted copolymers were prepared as compatibilizers. All grafting reactions of IA to PPs were carried out at 180 W at 8 minute microwave input power. Polypropylene was dissolved in xylene then was mixed together with DBPO initiator. Monomer was added in a certain proportion. In all experiments, the weight ratio of xylene to PP was always 10/1.



Scheme 1: Functionalization Reaction of PP with IA

Preparation of PPNC: Single step melt mixing method was used to prepare PPNCs for all samples. For this purpose, optimization conditions were determined at different temperatures, cycling time and rotational speed for single melt mixing in Haake MiniLab counter rotating twin screw extruder. During the optimization, the important criteria were to prevent the degradation and shark skin effect, and to provide the homogeneity of PPNC. Several extruder temperatures were tried between 200-235 °C to determine an optimum temperature. It was shown that at high set temperatures, polymer nanocomposites underwent to degradation, while at low temperatures homogeneous polymer nanocomposites could not be achieved. The suitable extruder temperature is 216 °C kept constant for all samples. The suitable screw speed for the processing of PPNC was determined as 100 rpm for all samples.

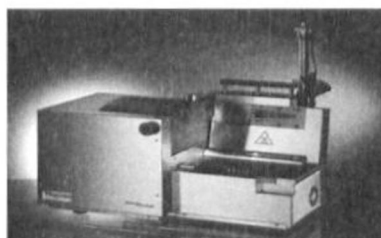


Figure1: HAAKE MiniLab micro compounder

Polymer processing aids containing experiments were prepared with Dyneon FX5911 PPA materbatch. It was used as 1% in PNC matrix. The interlayer spacing of silicate layers in the PPNC were evaluated by X-ray diffraction (XRD)

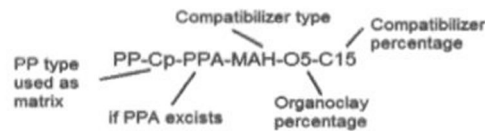
measurements. Young modulus (E_{mod}); strength at maximum (σ_M), strength at break (σ_B), and strain at break (ϵ_B) were determined by a universal testing machine (50 mm/min. test speed). Normalized melt flow rate (n-MFR) measurements were determined to compare the processability of PPNCs. The corresponding control units contained matrix polyolefin and the different percentages of compatibilizers.

$$\text{Normalized MFR} = \frac{\text{MFR of PPNC}}{\text{MFR of corresponding control unit}}$$

Results and Discussion

The 24 samples were prepared by using 3 types of PPs, 1 type of organoclay with two levels, 1 type and a single percentage PPA, and two type of compatibilizer. The percentage of compatibilizer was taken three times of the percentage of organoclay in PPNC.

Each sample description refers to a specific composition involving the component used in the preparation of the samples.



Initiator concentration (DBPO) were arranged to keep nearly same grafting degree (GD) for different PP types.

Table 1: Grafting degree of PP samples with IA

Monomer	Polypropylene	DBPO % (g/100 g PP)	GD, % (g/100 g PP)
IA	CAPILENE SB56	1.1	0.30
IA	BUPLIN 6531	1.0	0.31
IA	MH-418	1.0	0.32

XRD Analysis Results: Distance between clay layers (d_{001}) of original clay Nanofil-8 was calculated as 12.9 Å.

In Cp containing PPNC samples, 5% organoclay addition is really effective to increase the interlayer spacing than that of 3% organoclay for both type of compatibilizer. On, the other hand, PPA addition is more effective in PP-g-MAH containing samples than that of PP-g-IA. However, the PP-Cp-PPA-IA-O5-C15 sample exhibits the highest interlayer spacing in this series.

In Bp containing PPNC samples, the nanoadditive percentage and PPA addition were no distinct effect on the increasing of the interlayer spacing.

In MH-418 containing PPNC samples, although, generally, the effects of the nanoadditive percentage were not clear, the addition of PPA to the 5% organoclay with PP-g-MAH containing PPNC samples showed a big layer distance

Table2: XRD results of PP samples

Sample Description	d_{001} (Å) (Cp)	d_{001} (Å) (Bp)	d_{001} (Å) (MH-418)
PP-MAH-O3-C10	27.8	28.0	27.3
PP-MAH-O5-C15	25.7	27.0	27.9
PP-PPA-MAH-O3-C10	30.4	28.9	28.0
PP-PPA-MAH-O5-C15	32.1	28.0	39.8
PP-IA-O3-C10	22.9	26.4	26.0
PP-IA-O5-C15	38.7	26.7	29.6
PP-PPA-IA-O3-C10	27.8	27.3	27.5
PP-PPA-IA-O5-C15	39.9	28.1	29.8

Mechanical Properties Results: Mechanical Properties of the samples with and without PPA containing PPNCs showed different tendencies depending on the PP type.

In Cp containing PPNC samples, the measured E modulus values of samples containing 5% organoclay is more effective than that of 3% organoclay. PPA addition is more effective in PP-g-MAH containing samples than that of PP-g-IA.

Table 3: Mechanical measurement results of Capilene SB56 PP

Sample Description	E_{mod} (N/mm ²)	σ_M (N/mm ²)	σ_B (N/mm ²)	ϵ_B (%)
PP-Cp-O0-C0	1080	42.7	42.7	926
PP-Cp-MAH-O3-C10	1130	34.5	15.0	350
PP-Cp-MAH-O5-C15	1100	30.0	18.0	443
PP-Cp-PPA-MAH-O3-C10	1230	32.0	31.0	910
PP-Cp-PPA-MAH-O5-C15	1260	33.1	28.0	158
PP-Cp-IA-O3-C10	980	39.5	38.0	890
PP-Cp-IA-O5-C15	1300	38.4	38.2	850
PP-Cp-PPA-IA-O3-C10	1080	30.5	29.6	785
PP-Cp-PPA-IA-O5-C15	1380	29.0	29.0	755

Table 4: Mechanical measurement results of Buplen 6531 PP

Sample Description	E_{mod} (N/mm ²)	σ_M (N/mm ²)	σ_B (N/mm ²)	ϵ_B (%)
PP-Bp-O0-C0	925	33.5	22.0	750
PP-Bp-MAH-O3-C10	1085	34.5	31.2	385
PP-Bp-MAH-O5-C15	1180	34.7	20.0	310
PP-Bp-PPA-MAH-O3-C10	1115	36.5	22.0	300
PP-Bp-PPA-MAH-O5-C15	1220	33.7	22.0	345
PP-Bp-IA-O3-C10	1120	31.5	12.0	130
PP-Bp-IA-O5-C15	1210	34.3	20.0	310
PP-Bp-PPA-IA-O3-C10	1340	35.0	15.0	210
PP-Bp-PPA-IA-O5-C15	1300	35.8	21.0	325

Table 5: Mechanical measurement results of MH-418 PP

Sample Description	E_{mod} (N/mm ²)	σ_M (N/mm ²)	σ_B (N/mm ²)	ϵ_B (%)
PP-MH-418-O0-C0	1120	33.0	19.0	345
PP-MH-418-MAH-O3-C10	1320	33.0	29.0	290
PP-MH-418-MAH-O5-C15	1300	33.5	24.5	115
PP-MH-418-PPA-MAH-O3-C10	1390	34.0	16.0	315
PP-MH-418-PPA-MAH-O5-C15	1450	34.5	31.6	175
PP-MH-418-IA-O3-C10	1130	28.5	11.0	140
PP-MH-418-IA-O5-C15	1280	32.2	16.0	155
PP-MH-418-PPA-IA-O3-C10	1240	33.0	13.5	210
PP-MH-418-PPA-IA-O5-C15	1300	35.2	18.5	280

However, the PP-Cp-PPA-IA-O5-C15 sample exhibits the highest Young modulus value in this series. (Table 3)

In Bp containing PPNC samples, the nanoadditive percentage and PPA addition were no distinct effect on the mechanical properties. The best results were taken from the PP-Bp-PPA-IA-O5-C15 sample. (Table 4)

In MH-418 containing PPNC samples, although, the effects of the nanoadditive percentage were not prominent, generally. PP-g-MAH containing PPNC samples showed the best mechanical properties in this series. This result coincides with the XRD results. (Table 5). Generally, Young modulus of samples increases with increasing of their maximum strength and strength of break, but lowering the percent elongation

Processabilities of PPNC samples were measured by MFR measurement technique and n-MFR values were calculated. n- MFR values of PPNC samples close to 1.0 means that there is no appreciable effects of nanoadditive on processing, generally.

Conclusions

Polymer nanocomposite (PNC) samples containing polypropylenes (PP) were prepared. The PPNC samples were prepared by using different types of PP and the compatibilizer with a commercial organoclay. The polymer processing aid (PPA) was added to investigate its effects to the properties of PPNC samples.

The PNC samples were prepared in MiniLab twin screw extruder at 216 °C mixing temperature, 100 rpm screw speed with 2 min. cycling time. Two different levels (3 and 5%) of organoclay nanoadditive were used. PP-g-MAH and PP-g-IA compatibilizers were used at amounts of three times of organoclay content. The fluoropolymer PPA was used as 500 ppm in PPNC matrix.

The prepared 24 samples were investigated structural by XRD, mechanical by universal testing machine and processability by using MFR measurements points of view.

The distances between clay layers (d_{001}) of the samples show the better results for 5 % organoclay loaded samples. In between the samples, PP-Cp-PPA-IA-O5-C15 sample and PP-MH-418-PPA-MAH-O5-C15 sample showed the better results. In Bp containing samples, there is no sample like these ones.

Mechanical properties of the PPNC samples were also investigated and the same tendencies were found in E_{mod} values. E_{mod} values of samples PP-Cp-PPA-IA-O5-C15 and PP-MH-418-PPA-MAH-O5-C15 showed the best results.

Processabilities of PPNC samples were measured by MFR measurement technique and n-MFR values were calculated. n- MFR values of PPNC samples close to 1.0 means that there is no appreciable effects of nanoadditive on processing, generally.

It was found that the resulted samples were intercalated to exfoliated depending on its composition.

The acknowledgement.

The authors wish to thank to Arçelik A.Ş. Research & Development Center, Kutlu Mümessillik Ltd. Şti., Aksoy Plastik San. Tic. A.Ş., and R&D Department of PETKIM Petrochemical Holding A.Ş.

References

- [1] H.S. Katz., J.W.Milewski., 1987: *Handbbok of Fillers for Plastics*, Van Nostand Reinhold, New York.
- [2] Ep.Giannelis., 1996: Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Adv. Mater*, **8**, 29-35.
- [3] M. Biswas., SS Ray., 2001: Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.*, **155**, 167-221.
- [4] Utracki L.A., 2004: *Clay Containing Polymeric Nanocomposites (vol 2)*, Repra Tecchnology Ltd, Shropshire, UK.
- [5] Kim Y.C., Lee S.J., Kim J.C., Cho H., 2005: *Polym. J.*, **37**, 1.
- [6] Kato M., Usiki A., Okada A., 1997: Synthesis of Polypropylene Oligomer-Clay Intercalation Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**(9), 1781-1785.
- [7] Ishida H.,Campell S., Blackwell J., 2000: General Approach to Nanocomposite Preparation, *Chem. Mater*, **12**, 1260.
- [8] Baser G., 2005: Grafting Copolymerization of Polyolefins With Itaconic Acid and Its Derivates, *Ms. Sc. Thesis*, ITU.
- [9] Moncada E., Quijada Ra., Leiberwirth I., Yazdani-Pedram M., 2006: *Macromolecular Chemical and Phys.*, 1521-3935, Vol.207, Iss.15, p. 1376-1386.
- [10] Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., 1995: *Macromolecules*, **28**, 8080.
- [11] Vaia R.A., Giannelis E.P., 1997: *Macromolecules*, **30**, 800

**KOMPOZİT MALZEMELERİN TASARIMI,
ANALİZİ VE KARAKTERİZASYONU IV /**

**COMPOSITE MATERIALS DESIGN,
ANALYSIS AND CHARACTERIZATION IV**

**EFFECTS OF THERMAL CYCLING ON
INTERLAMINAR SHEAR STRENGTH (ILSS) OF SILANE
TREATED NATURAL FIBER REINFORCED POLYMER
COMPOSITES**

**TERMAL ÇEVİRİMİN SİLAN YÜZEY İŞLEMİ
UYGULANMIŞ DOĞAL FİBER TAKVİYELİ POLİMER
KOMPOZİTLERİN TABAKALARARASI KAYMA
DAYANIMINA ETKİLERİ**

Kutlay Sever¹, Mehmet Sarıkanat², Yoldaş Seki³,

İsmail Hakkı Tavman¹, Kader SEVER²

¹Dokuz Eylül University, Mechanical Engineering Department, İzmir

²Ege University, Mechanical Engineering Department, Bornova, İzmir

³Dokuz Eylül University, Chemistry Department, Buca, İzmir

mehmet.sarikanat@hotmail.com

Abstract

Natural fiber/polymer composites are applied more and more frequently as high performance engineering materials in industrial fields such as civil engineering, car industry, and many others. The performance of fiber-reinforced composite is often controlled by the adhesion chemistry at the fiber/matrix interface. Fiber-matrix adhesion is promoted by fiber surface modifications. Thus, the fiber/matrix adhesion is most likely to control the overall mechanical behavior of fiber-reinforced composites. In this study, silane coupling agent was used to promote a chemical interaction. This treatment improved the degree of fiber-matrix adhesion. The interactions between fiber and polymer matrix during thermal cycling are important phenomena. The aim of this paper is to evaluate effects of

thermal cycling on interlaminar shear strength (ILSS) of silane treated natural fiber reinforced polymer composites. One cycle of thermal cycling was designated as the sequence from room temperature to -25 °C, up to 90 °C, and back to room temperature. Thermal-cycling tests were conducted up to 50 cycles on silane treated natural fiber/polymer composite materials. The short-beam shear tests were performed at room temperature on the samples to evaluate the value of interlaminar shear strength of the composites.

Keywords: thermal cycling, natural fiber/polymer composite, silane treatment, interlaminar shear strength

Doğal fiber / epoksi kompozitler inşaat mühendisliği, otomobil sanayi, elektronik sanayi, uzay teknolojisi ve diğerleri gibi endüstriyel alanlarda yüksek performanslı mühendislik malzemesi olarak sıklıkla kullanılır. Fiber takviyeli kompozitin performansı genellikle fiber / matris ara yüzeydeki yapışma kimyası tarafından kontrol edilir. Böylece, fiber / matris yapışması ile fiber takviyeli kompozitlerin genel mekanik davranışını kontrol etmek olasıdır. Fiber-matris yapışması fiber yüzey modifikasyonları ile geliştirilebilir. Bu çalışmada, kimyasal etkileşimi arttırmak için silan ajanı kullanılmıştır. Bu yüzey işlemi fiber-matris yapışma derecesini geliştirmiştir. Termal çevrim esnasında fiber ve polimer matris arasında meydana gelen etkileşim önemlidir. Bu makalenin amacı termal çevrimin silan yüzey işlemi uygulanmış doğal fiber takviyeli kompozitlerin tabakalararası kayma dayanımı üzerindeki etkilerini incelemektir. Termal çevrimin bir tekrarı -25°C den oda sıcaklığına çıkması ve bu sıcaklıktan 90°C ye çıkıp oda sıcaklığına düşmesi bir dizi olarak belirlenmiştir. Termal çevrim silan yüzey işlemi uygulanmış doğal fiber-polimerik kompozitler üzerinde 50 tekrar olarak uygulanmıştır. Kompozitlerin tabakalararası kayma dayanım değerini tespit edebilmek için oda sıcaklığında kısa giriş kesme deneyleri yapılmıştır. Ayrıca, kompozit kırık yüzeyleri elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Keywords: Termal çevrim, doğal fiber/polimer kompozit, silan yüzey işlemi, tabakalararası kayma dayanımı

1. Giriş

Polimerik kompozit malzemelerin takviyelendirilmesinde, cam fiber veya karbon fiber gibi sentetik fiberlerin yerine bitkisel fiberlerin kullanımı artmaktadır. Doğal fiberlerin cam fiberlere göre avantajları; çevreye zarar vermeyen (çevre dostu) karaktere, düşük maliyete, düşük yoğunluğa, yüksek dayanıklılığa, iyi çekme

mukavemet özelliklerine sahip olması, biyobozulabilir ve yenilenebilir kaynaklar olması, doğada bol miktarda bulunabilmeleri, azalan takım aşınması (işleme ekipmanına aşındırıcı değildir) ve yandıklarında CO₂ gazının nötr olmasıdır[1-5]. Sonuç olarak, farklı endüstri sektörlerinde (otomotiv gibi), cam fiberlerin yerine bu fiberlerin kullanımında artış olmuştur[4,5]. Bununla birlikte, zayıf yanları ise; doğal fiber takviyeli termoplastik polimerik malzemelerde polar hidrofilik doğal fiber yüzeyleri ve polar olmayan hidrofobik termoplastik polimer arasındaki uyumluluk çok zayıftır, bu uyumsuzluk doğal fiber ve termoplastik polimer arasındaki arayüzeyel yapışmanın yetersiz olmasına neden olacaktır. Dolayısı ile, böyle kompozitlerin mekanik özellikleri de zayıf olacaktır[5]. Bilindiği gibi, polimer kompozitlerin mekanik performansı yalnızca polimer matris tipine, fiber tipine, fiber hacimsel oranına ve fiber oryantasyonuna bağlı olmayıp, ayrıca fiber-matris arayüzey yapışmasına da bağlıdır[6-9].

Doğal fiber yüzeyleri ve polimer matris arasındaki uyumluluğu geliştirmek için fiber yüzeyine değişik yüzey modifikasyonları uygulanmaktadır. Kullanılan yüzey işlemleri genel olarak alkali işlemi, silan uyumlaştırıcı ajanı ile kimyasal yüzey işlemi, asetik anhidrid ile kimyasal modifikasyon, poly(methylene) poly(phenyl) izosiyanat ile kimyasal modifikasyon ve plazma modifikasyon işlemleridir[10]. Bu yüzey işlemleri ile, genel olarak fonksiyonel gruplar içeren kimyasalların kullanımı ile bitkisel fiberlerin hidroksil grupları ile kimyasal bağlar oluşturulabilir ve polimer matris ile iyi bir uyumluluk elde edilebilir. Arayüzeyel uyumluluğun artması fiber ve polimer matris arasındaki gerilme transferini geliştirecektir[11].

Buna karşın, polimerik kompozit kullanıldığı ortamda termal çevrimlere maruz kalabilir. Termal çevrimler esnasında fiber ve polimer matris arasındaki etkileşimler önemli bir hadisedir. Termal çevrimler kompozitlerde termal gerilimler oluşturabilir. Fiber ve matris arasındaki farklı termal genleşmeler, kompozit malzemelerin arayüzey bölgesinde artık termal gerilimlerin oluşmasına katkı sağlar[12]. Polimerlerin termal genleşme katsayıları oldukça yüksektir. Fiberlerin termal genleşmesi de polimer matrisinkinden ise daha düşüktür. Oluşan artık termal gerilimler, fiberlerin bası doğası ve matrisin çeki doğası nedeniyledir[12]. Çok büyük termal genleşme uyumsuzluğu fiber/matris arayüzeyinde ayrılmalar ile sonuçlanabilir[13].

Bu makalenin amacı, termal çevrimin silan yüzey işlemi uygulanmış doğal fiber takviyeli kompozitlerin tabakalararası kayma dayanımı üzerindeki etkilerini incelemektir.

2. Malzeme ve Methodlar

2.1. Malzeme

Bu çalışmada, lif takviyesi olarak örgü tipi (300 g/m²) jut kumaş, matris malzemesi olarakda, Petkim Petrokimya Holding A.Ş. tarafından üretilen S 0452 ürün kodlu yüksek yoğunluklu polietilen (0.950-0.956 g/cm³) kullanılmıştır. Matris malzemeler granül halde olup, erime akış hızı (2160 g, 190 °C) 0.30-0.50 g/10d'dır. Çalışmada kullanılan siloksan oligomerik bir siloksan olup Dow Corning firmasından temin edilmiştir. Siloksanın ticari adı Z-6173'tür. Z-6173 alkoks ve alkil (alkoxy and alkyl) fonksiyonel gruplar içeren bir siloksandır.

2.2. Yüzey işlemleri

Alkali yüzey işlemi

Jut kumaşlar %2 sodyum hidroksit çözeltisi içinde 4 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra kumaşlar bir kaç damla asidik asit içeren distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra 60 °C de 24 saat sonra fırın içinde tutulmuştur.

Oligomerik siloksan yüzey işlemi

Alkali jut kumaşların ağırlığının %1 i kadar oligomerik siloksan katılarak alkol çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözelti içinde kumaşlar 1 saat tutulmuşlardır. En son olarak, bu kumaşlar 60 °C de 24 saat sonra fırın içinde tutularak yüzeyde oligomerik siloksan yüzey işlemi uygulanması sağlanmıştır.

2.3. Plastik tabakaların hazırlanması

Plastik tabakalar, sıcak preste üretilmiştir. Granül haldeki malzeme 180x180x1 mm boyutlarındaki kalıp içinde eritilip (maksimum 195 °C), presin tablaları arasında basınç (10000 kPa) altında tutulmuştur (Şekil 1). Pres tablaları oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra, tabakalar kalıptan çıkarılmıştır.



Şekil 1. Sıcak Pres

2.4. Kompozit levhaların hazırlanması

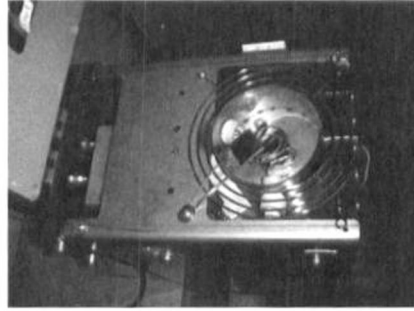
Farklı yüzey işlemine tabi tutulmuş fiber malzeme (180x180 mm), plastik tabakaların arasına konulduktan sonra, sandviç halinde, kalıp (180x180x3 mm) içersine yerleştirilmiştir. Sıcak preste 210 °C'ye kadar ısıtılan kalıba, bu sıcaklıkta 10000 kPa'lık basınç uygulanmıştır. Matris malzemenin fiber malzemeye daha iyi nüfuz etmesini sağlamak için sıcaklık yüksek tutulmuş ve bu sıcaklıkta bir süre beklenmiştir. Daha sonra kalıbın oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmıştır.

2.5. Termal yorulma deneyi

Termal yorulma cihazında (Şekil 2), -25°C den 90°C çıkması, bu sıcaklıkta 5 dk bekledikten sonra -25°C sıcaklığına düşmesi ve 5 dk beklemesi şeklinde kompozit numunelere 50 tekrar uygulanmıştır.



Önden görünüm



Üstten görünüm

Şekil 2. Termal yorulma cihazı

2.6. Çekme deneyi

Yüksek yoğunluklu polietilen numuneler ASTM D638-08 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Kompozit numunelerin çekme deneyleri ASTM D-3039 standardı esas alınarak, Shimadzu marka AUTOGRAPH AG-IS serisi universal çekme makinasında yapılmıştır. Çekme hızı 1 mm/dak olarak alınmıştır. Test

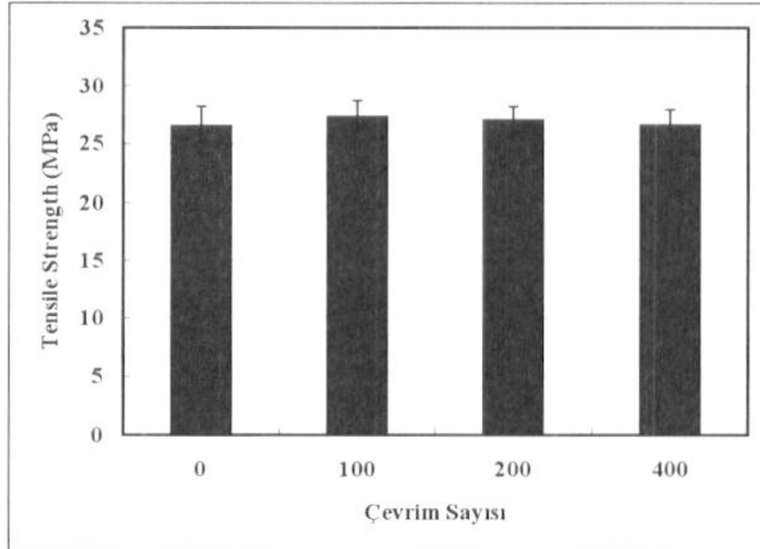
anında numunelerdeki birim şekil değiştirme video ekstansometre (SHIMADZU Non-contact Video Extensometer DVE-101/201) ile ölçülmüştür.

2.7. Kısa kiriş testi

Tabakalarası kayma dayanımı, fiber-matris arasındaki arayüzeyel yapışmanın bir ölçüsüdür ve ASTM D2344 standardına göre kısa kiriş testi ile ölçülür. Destek açıklığı 26.3 mm, bası hızı ise 1.3 mm/dak olarak seçilmiştir. Numune genişliği 6.4 mm olarak alınmıştır.

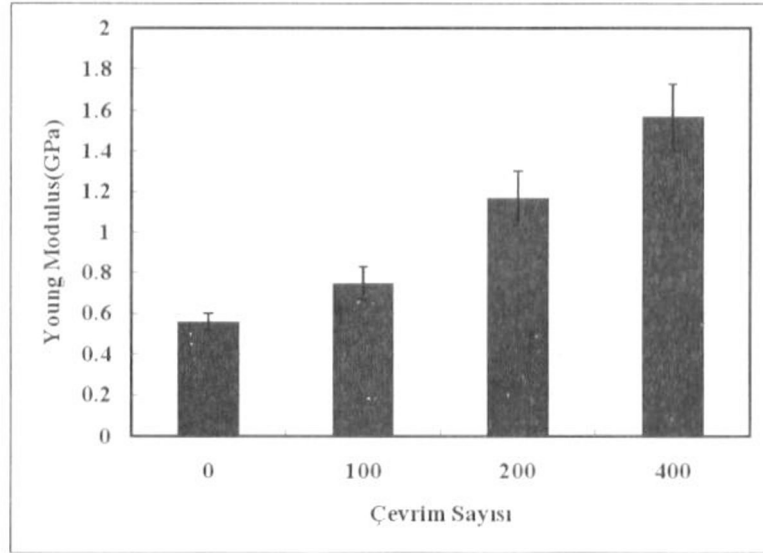
3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 3' de saf yüksek yoğunluklu polietilen filmlerin farklı termal çevrim sonucunda elde edilen çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere termal çevrim sayısının çekme dayanımına etkisi yok denecek kadar azdır.



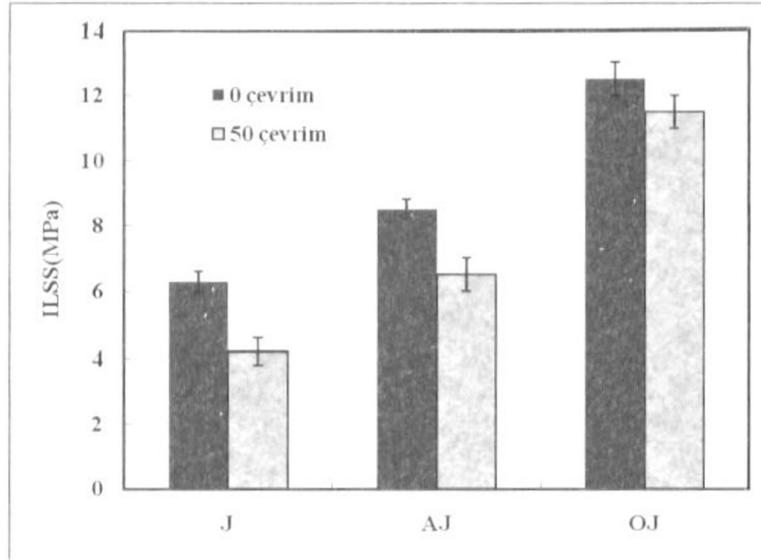
Şekil 3. Yüksek yoğunluklu polietilen numunelerin çekme dayanım değerleri

Şekil 4’de ise çevrim sayısına bağlı olarak Young modülündeki değişimler gösterilmiştir. Çekme dayanımının aksine Young modülü çevrim sayısına bağlı olarak artmaktadır. Bunun nedeni ise yüksek yoğunluklu polietilen malzemenin camsı geçiş sıcaklığındaki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Yüksek yoğunluklu polietilen numunelerin çekme dayanım değerleri

Şekil 5’te ise yüzey işlemsiz, alkali ve oligomerik siloksan yüzey işlemi uygulanmış lif kullanılarak üretilen kompozitlerin ve bu kompozitlerin 50 termal çevrim sayısındaki tabakalararası kayma dayanım değerleri verilmiştir. Yüzey işlemi bakımından karşılaştırıldığında, yüzey işlemsiz jut kompozitlerde ILSS değeri 6.3MPa iken, alkali jut’ da 8.5 olarak bulunmuştur. Doğal fiberlerin alkali işlemi sonucu fiber yüzeyi temizlenir, yüzeyi kimyasal olarak modifiye edebilir ve yüzey pürüzlülüğünü arttırabilir. Bu sebeplerden dolayı tabakalararası yapışma sağlanmıştır. oligomerik siloksan yüzey işlemi uygulanmış lif kullanılarak üretilen kompozitlerin tabakalararası kayma dayanım değeri ise yüzey işlemsiz fiber ile üretilen kompozite göre yaklaşık %98 artış göstermiştir. Termal çevrim sayısına göre karşılaştıracak olursak, termal çevrime mahruz kalmış kompozitlerin tabakalararası kayma dayanım değerleri düşmektedir. Ancak fiber/matris yapışma derecesi artıkça termal çevrimin etkisi azalmaktadır.



4. Sonuçlar

Bu çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

- ... Saf yüksek yoğunluklu polietilen numunelerde çekme dayanımı açısından termal çevrimin etkisi yoktur.
- ... Saf yüksek yoğunluklu polietilen numunelerde termal çevrim sayısı ile birlikte Young modülü artmaktadır.
- ... Oligomerik siloksan yüzey işlemi en iyi yapışmayı sağlamaktadır.
- ... Alkali yüzey işlemi yapışmayı artırmaktadır.
- ... Tabakalararası yapışma derecesi arttıkça termal çevrimin etkisi azalmaktadır.

5. Referanslar

1. J. George, M.S. Sreekala, S. Thomas, A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites, *Polymer Engineering and Science*, 41(9), 1471-1485, 2001.
2. G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M. Malinconico, A. Buzarovska, A. Grozdanov, G. Gentile, M.E. Errico, Natural Fiber Eco-Composites, *Polymer Composites*, 18(1), 98-107, 2007.
3. D. Nabi Saheb, J. P. Jog, Natural Fiber Polymer Composites: A Review, *Advances in Polymer Technology*, 18(4), 351-363, 1999.
4. F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Gironès, J.A. Méndez, P. Mutjé, Chemical Modification of Jute Fibers for The Production Green-Composites, *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 730-735, 2007.
5. R. Karnani, M. Krishnan, R. Narayan, Biofiber-Reinforced Polypropylene Composites, *Polymer Engineering And Science*, 37(2), 476-483, 1997.
6. M. Tanoglu, S.H. McKnight, G.R. Palmese and J.W. Gillespie, Dynamic Stress/Strain Response of the Interphase in Polymer Matrix Composites, *Polymer Composites*, 22(5), 621-635, 2001.
7. M. Tanoglu, S.H. McKnight, G.R. Palmese and J.W. Gillespie., The Effects of Glass-Fiber Sizings on the Strength and Energy Absorption of the Fiber/Matrix Interphase Under High Loading Rates, *Composites Science and Technology*, 61, 205-220, 2001.
8. A.K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-247, 1999.
9. D. Klemm, B. Heublein, H-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393, 2005.
10. K. Sever, V. Cecen, M. Sarikanat, H. Yildiz, İ. Tavman, Fiber Surface Treatments For Improving Fiber-Matrix Interface Bond Strength In Natural Fiber Reinforced Polymer Composites, III. International Technical Textiles Congress, 2007.

11. V. Tserki, N.E. Zafeiropoulos, F. Simon, C. Panayiotou, A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres, Composites: Part A, 36, 1110–1118, 2005.
12. B. C. Ray, Effect of Thermal Shock on Interlaminar Strength of Thermally Aged Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites, Journal of Applied Polymer Science, 100, 2062–2066, 2006.
13. B. C. Ray, Thermal shock on interfacial adhesion of thermally conditioned glass fiber/epoxy composites, Materials Letters, 58(16), 2175-2177, 2004.

ELYAF BOYUNUN KISA KARBON ELYAF TAKVİYELİ POLİPROPİLEN KARMALARIN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

EFFECTS OF FIBER LENGTH ON THE PROPERTIES OF SHORT CARBON FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES

N.Gamze KARSLI¹, Ayşe AYTAÇ¹, Ruhi. ÇİÇEK², Veli.DENİZ¹

¹Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
41380, Umuttepe- KOCAELİ,

²AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş., Karamürsel Yolu 13 Km, P.K.115
YALOVA

¹gamze.karsli@kocaeli.edu.tr, ¹aaytac@kocaeli.edu.tr,
¹vdeniz@kocaeli.edu.tr, ²rcicek@aksa.com

Özet

Bu çalışmada, ilk aşamada farklı uzunluklarda kesilmiş kısa karbon elyaf takviyeli polipropilen karmaların mekanik, ısı ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise 1.0 cm uzunluğundaki yüzeyi işlenmiş karbon elyaf (surface treated fiber) ve yüzeyi ön-kaplama yapılmış karbon elyaf (sized fiber) ile hazırlanmış polipropilen karmaların özellikleri incelenmiştir. Karbon elyaf takviyeli polipropilen karmaların özelliklerini belirlemek için çekme testleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır. Deneyler sonucunda üretilen karmalarda elyaf boyu dağılımı, Image J analiz programı kullanılarak hesaplanmıştır. Karmalarda ortalama elyaf boyunun yaklaşık 230 ile 280 mikron aralığında değiştiği görülmüştür. Sonuç olarak çalışılan elyaf boyu aralığının, karmaların özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüzey işlenmiş karbon elyafın kullanıldığı ve ön kaplanmış karbon elyafın kullanıldığı karmaların özellikleri arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Abstract

In this study, in the first part, in three sizes (0.5, 1.0 and 1.5 cm) chopped carbon fiber reinforced polypropylene composites were prepared. In the second part, 1 cm length, surface treated and sized carbon fiber reinforced polypropylene composites

were prepared. The physical and morphological properties of prepared carbon fiber reinforced composites were characterized by using tensile tests, differential scanning calorimeter (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). Fiber length distribution investigated by image analyze program named Image J[®]. It is found that fiber length distribution vary between 230 and 280 micron. It has been concluded that fiber length hadn't any significant effect on the properties of composites. Since the surface treated (unsized) and sized carbon fibers have approximately the same effect on the properties of composites, the authors suggest that unsized carbon fiber can be used for carbon fiber reinforced PP composites.

Giriş

Karbon elyaf takviyeli karmalar(kompozitler), dolgu maddelerinden en az biri kısa, ya da sürekli, tek yönlü veya çok yönlü, dokunmuş, ya da dokunmamış karbon elyaf olan malzemelerdir. Kırılgan olmalarına rağmen karbon elyafın yüksek kopma dayanımları ve özdayanımları(modülleri) onları polimer, metal, karbon ve seramik malzemeler(matris) için kullanışlı bir destek malzemesi yapar[1]. Bu nedenle, son yıllarda özellikle otomobil ve uzay endüstrisinde karbon elyaf takviyeli polimerik karma uygulamalarının kullanımı artmaktadır[2].

Karbon elyaf için uygulanan yüzey işleme teknikleri, polimer ortam ve elyaf arasındaki yapışmayı geliştirmek açısından önemlidir. Bu işlemlerden biri ön-kaplama (sizing) işlemidir. Ön-kaplama malzemesinin seçimi polimer malzemenin cinsine göre değişmektedir. Ön-kaplama malzemeleri, polimer, karbon, SiC ve metaller olabilir. Diğer malzemelere göre uygulamanın kolay olması nedeniyle polimerler daha çok tercih edilmektedir. Özellikle epoksi esash karmalarda kullanılacak karbon elyaf için, epoksi başlıca ön kaplama malzemesidir[1].

Karbon elyaf ile desteklenmiş polimerik karmalarda, ortam termoset, ya da termoplastik olabilir. Termoplastikler, termosetlerle karşılaştırıldıklarında işleme hızının yüksekliği, yüksek sıcaklıklara dayanabilme özellikleri ve malzemeye sağladıkları esneklikten dolayı son yıllarda daha çok önem kazanmışlardır. Termoplastikler camısı geçiş sıcaklıklarının üzerinde yüksek hızlarda şekillendirilebilmektedir[1].

Polipropilen, farklı alanlarda çok amaçlı uygulamalarda kullanılmasından dolayı büyük miktarlarda üretilen bir polimerdir[3].

Kısa elyaf takviyeli polimer karmalar, üretimlerinin kolay ve mekanik özelliklerinin iyi oluşu gibi nedenlerden dolayı tercih edilirler. Çekme(ekstrüzyon) il harmanlama ve enjeksiyonla kalıplama gibi yöntemler kısa elyaf takviyeli polimerik karmaları üretmek için çok kullanılan yöntemlerdir[4-5].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, karbon elyaf takviyeli polimerik karmalarda, elyaf boyunun ve elyaf yükleme oranının karma malzemelerin ısı ve mekanik

özelliklerine etkileri incelenmektedir. Bunlar arasında, yüzey işlemi görmüş karbon elyaf ve polimer ortam arasındaki yapışmanın durumunun incelendiği araştırmalar da bulunmaktadır[2-6].

Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada karbon elyaf takviyeli PP karmaları hazırlanmıştır. Kullanılan PP ve karbon elyafın özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Karışımların hazırlanması sırasında “DSM Xplore 15 ml micro compounder” marka aynı yönde dönen çift vidalı konik ve dikey yönlü mini ekstruder kullanılmıştır.

Tablo 1: PP ve karbon elyaf özellikleri

Malzeme	Üretici Firma/Ticari Adı	Ürün Özellikleri
PP	PETKİM /PETOPLN MH 418	Pelet, erime akış hızı 4.0-6.0 g/10 dk, yoğunluk 0.90 g/cm ³ , erime sıcaklığı 175°C
Karbon Elyaf	AKSA	Kopma dayanımı 3600 MPa, modül 240 GPa, uzama 1,6 % , yoğunluk 1,76 gr/cm ³

Ardından kalıplama işlemi için “DSM Xplore” marka enjeksiyonla kalıplama cihazı kullanılmıştır. Karmalar hazırlanırken 0.5, 1.0 ve 1.5 cm olmak üzere üç farklı boyda ve yüzeyi işlenmiş ve yüzeyi ön kaplanmış karbon elyaf kullanılmıştır ve bu elyaf ile ağırlıkça % 2, 4, 6, 8 ve 20 karbon elyaf içeren karışımlar hazırlanmıştır.

Harmanlama işlemi sırasında kovan sıcaklığı 230°C ve vida hızı 100 rpm olarak ayarlanmıştır. Karıştırma süresi ise, 1 dakika besleme ve 3 dakika karıştırma olmak üzere toplam 4 dakika olarak belirlenmiştir.

Ekstruderden çıkan eriyik haldeki malzeme, enjeksiyon cihazının 230°C’ye ayarlanmış haznesine aktarılmış ve 25°C sıcaklıktaki kalıba 8 bar basıncındaki azot gazı yardımıyla basılmıştır.

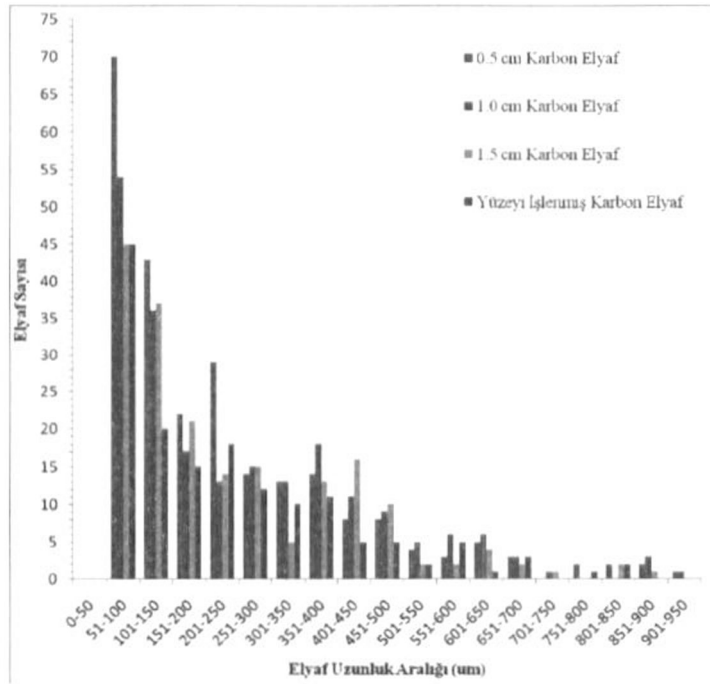
Üretilen karmalardaki elyaf boyu dağılımını hesaplayabilmek için öncelikle seçilen bileşimlerdeki karmalardan yaklaşık 0.20 g ağırlığında örnekler alınarak krozelere koyulmuştur. Ardından 550°C’deki kül fırnında 10 dakika bekletilmişlerdir. Kül fırnından çıkan numuneler su ile dağıtılarak cam lamellere aktarılmış ve optik mikroskopla incelenmişlerdir. Optik mikroskoptan elde edilen görüntüler daha sonra bir görüntü analizi programı olan Image J® programına yüklenmiş ve bu

program yardımıyla elyaf boyu dağılımına karar verilmiştir. Bu işlem sırasında her karışımından yaklaşık 10 görüntü alınmasına dikkat edilmiştir.

Üretilen numunelerin özelliklerini belirlemek için çekme testleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

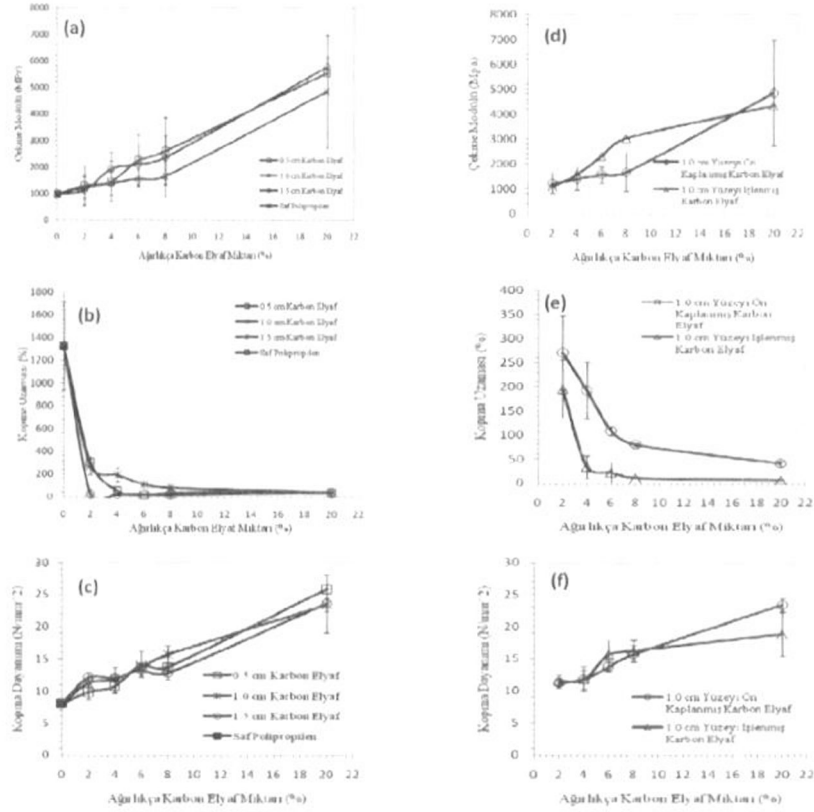
Üretilen örnekler görüntü analizi yöntemiyle incelendiğinde ortalama elyaf boyunun yaklaşık 230 ile 280 mikron aralığında değiştiği görülmüştür. Ayrıca her örnek için hesaplanan elyaf boyu dağılımı grafiği Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Elyaf Boyu Dağılımı

Şekil 1’de verilen grafik incelendiğinde en fazla sayıda elyafın 51 ile 100 mikron aralığında olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak çalışılan elyaf boyunun son elyaf boyu üzerinde önemli bir etkisi olmadığı yorumu yapılabilir.

Yapılan mekanik testler sonucunda çekme modülü, kopma uzaması ve kopma dayanımı değerleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların grafikleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Mekanik test sonuçları: (a-b-c) Elyaf boyuna karşı mekanik özelliklerdeki değişim, (d-e-f) Yüzeyi ön kaplanmış ve yüzeyi işlenmiş karbon elyaflara karşı mekanik özelliklerdeki değişim

Mekanik test sonuçları incelendiğinde çekme modülü ve kopma dayanımı değerlerinin artan elyaf yükleme oranıyla arttığı, ancak elyaf boyundaki değişimin ve elyafların yüzey ön kaplanmasının bu özellikler üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Ayrıca bir diğer sonuç ise artan karbon elyaf

miktariyle kopma uzaması değerlerinin azaldığı ancak elyaf boyunun ve elyafların yüzey ön kaplanmasının bu değerler üzerinde bir etkisi olmadığıdır.

Farklı uzunluklarda, yüzeyi işlenmiş ve yüzeyi ön kaplanmış polipropilen – karbon elyaf karmaların DSC sonuçları Tablo 2 ve 3’de görülmektedir.

Tablo 2 : PP – yüzeyi ön kaplanmış karbon elyaf karmalarının DSC sonuçları

Yüzeyi ön kaplanmış karbon elyaf (SIZED CF)													
Elyaf Uzunluğu (cm)													
0.5					1.0				1.5				
	T_g	T_m	ΔH_f	$\Delta \chi$	T_g	T_m	ΔH_f	$\Delta \chi$	T_g	T_m	ΔH_f	$\Delta \chi$	
Ağırlıkça % Karbon Elyaf Miktarı	2	59,7	168	61,6	0,09	55,6	167	77,1	25,3	58,6	167,4	71,6	16,2
	4	59,3	165,8	61,4	-0,29	52,2	165,7	67,8	10,13	54,7	167	63,9	3,8
	6	59,7	166,2	58,9	-4,25	54,0	166,6	62,8	1,98	59,2	165,9	60,2	-2,1
	8	55,6	164,9	58,6	-4,77	54,0	166	58	-5,71	53,0	167,4	58,0	-5,7
	20	57,1	166,5	57,9	-5,94	59,2	166,5	56,2	-8,65	58,0	167	49,6	-19,3

Tablo 3 : PP – yüzeyi işlenmiş karbon elyaf karmalarının DSC sonuçları

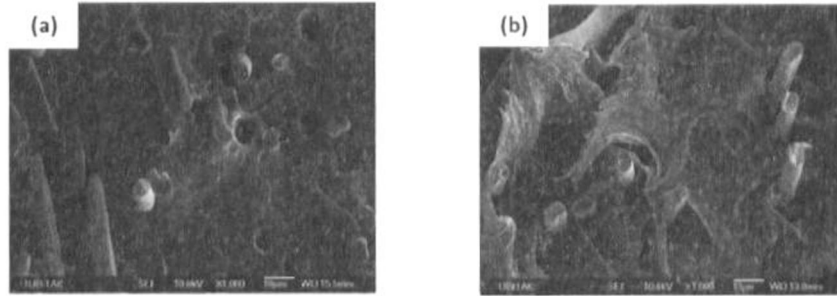
Yüzeyi işlenmiş karbon elyaf (UNSIZE CF)					
Elyaf Uzunluğu (cm)					
1.0					
	T_g	T_m	ΔH_f	$\Delta \chi$	
Ağırlıkça % Karbon Elyaf Miktarı	2	55,7	167	67,8	10,1
	4	59,5	166,2	60,1	-2,3
	6	58,9	167,5	52,5	-16,6
	8	52,9	166,5	50,8	-17,4
	20	59,6	166,5	46,6	-24,3

Tablo 2 ve 3’de verilen DSC sonuçları incelendiğinde, artan karbon elyaf miktarıyla ve değişen elyaf uzunluğuyla T_g ve T_m değerlerinde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Farklı uzunluklarda, yüzeyi ön kaplanmış ve yüzeyi işlenmiş karbon elyafla hazırlanan polipropilen karmalarının hesaplanan bağıl kristalinite değerleri incelendiğinde düşük elyaf yüklemesinde kristallenme yüzdesinin arttığı ancak karmadaki elyaf miktarı arttıkça kristallenme yüzdesinin azaldığı görülmüştür.

Düşük elyaf yüklemesinde kristallenme yüzdesinde artış görülmesi, PP’nin makromoleküler zincir hareketliliğinin artmasıyla ve bu sayede polimerin kristal kafeslerinin daha iyi yönlenmesiyle açıklanabilir. Ancak elyaf yükleme miktarının artmasıyla elyaf PP matrisi içinde sınırlayıcı alan gibi davranır, böylece matrisin kristallenmesini engellemiş olur. Bu durum kristalinite değerlerinde azalmaya neden olur.

Şekil 3’de yüzeyi ön kaplanmış ve yüzeyi işlenmiş 1,0 cm uzunluğundaki karbon elyafla, %20 yükleme oranında hazırlanmış karmaların SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3: PP-yüzeyi ön kaplanmış ve yüzeyi işlenmiş karbon elyaf karmalarının aynı elyaf uzunluğundaki ve yükleme oranındaki SEM fotoğrafları: (a) 1.0 cm-%20-yüzeyi işlenmiş (x1000), (b) 1.0 cm-%20-yüzeyi ön kaplanmış (x1000)

SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyi ön kaplanmış karbon elyafla hazırlanmış karmalarda(Şekil 3-a) elyaf ile polimer matris arasındaki boşluğun arttığı görülmektedir. Boşluktaki bu artış yüzeyi ön kaplanmış karbon elyaf ile polipropilen matris arasında iyi bir yapışma olmadığının göstergesidir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, karbon elyaf boyunun ve çeşidinin polipropilen esaslı karmaların mekanik, ısı ve morfolojik özellikleri etkisi incelenmiştir. Yapılan görüntü analizi sonucunda ortalama elyaf boyunun 230 ile 280 mikron arasında değiştiği görülmüştür. Mekanik test sonuçları incelendiğinde çalışılan elyaf boyu aralığının ve yüzey ön kaplamanın karmaların çekme modülü, kopma uzaması ve kopma dayanımı özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca çalışılan elyaf boyu aralığının ve yüzey ön kaplamanın karmaların T_g ve T_m değerlerini önemli derecede etkilemediği gözlenmiştir. Düşük elyaf yüklemesinde kristallenme yüzdesinin arttığı, ancak karmadaki elyaf miktarı arttıkça kristallenme yüzdesinin azaldığı bulunmuştur. SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyi ön kaplanmış karbon elyaf kullanılarak hazırlanan karmalarda karbon elyaf matris arasındaki boşluğun daha fazla olduğu, bu sebeple elyaf matris arasındaki yapışmanın çok iyi olmadığı görülmüştür.

Bütün sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde çalışılan elyaf boyu aralığında, karma içindeki elyaf boyunun yaklaşık olarak aynı olduğu, bu nedenle de mekanik, ısı ve morfolojik özellikler arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Ayrıca yüzey işlenmiş veya ön kaplanmış karbon elyaf kullanılarak hazırlanan karmaların özellikleri arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle, karbon elyaf takviyeli polipropilen karmalarda yüzeyi işlenmiş karbon elyaf çeşidinin kullanması önerilmektedir.

Kaynaklar

- [1]. Chung D. D. L., "Carbon Fiber Composites", Butterworth-Heinemann, (1994).
- [2]. Li, J., "Interfacial studies on the O_3 modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites", *Applied Surface Science*, 255, 2822-2824, (2008).
- [3]. Li, J., "The research on the interfacial compatibility of polypropylene composite filled with surface treated carbon fiber", *Applied Surface Science*, 255, 8682-8684, (2009).
- [4]. Rezaei, F., Yunus, R., Ibrahim N. A., "Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites", *Materials and Design*, 30, 260-263, (2009).
- [5]. Fu, S. -Y., Lauke, B., Mäder, E., Yue, C.-Y., Hu, X., "Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites", *Composites, Part A* 31, 1117-1125, (2000).

- [6]. Rezaei, F., Yunus, R., Ibrahim N. A., Mahdi, E.S., “Development of Short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composite for car bonnet”, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 47, 351-357, (2008).

KİL İLAVESİNİN POLİ (3-HİDROKSİBÜTİRAT) VE POLİ(3-HİDROKSİBÜTİRAT-KO-HİDROKSİVALERAT) NANOKOMPOZİT FİMLERİN MEKANİK, MORFOLOJİK VE BARIYER ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

EFFECT OF CLAY LOADING ON BARRIER, MECHANICAL, AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF POLY (3-HYDROXYBUTYRATE) AND POLY (3-HYDROXYBUTYRATE-CO-HYDROXYVALERATE) NANOCOMPOSITE FILMS

Okan Akin, Funda Tihminhoğlu

Department of Chemical Engineering, İzmir Institute of Technology,
Urla, 35430, Turkey
okanakin@iyte.edu.tr, fundatihminlioglu@iyte.edu.tr

There has been a significant increase in the study of biodegradable thermoplastic polymers in the last decades due to ongoing concerns about the disposal of conventional synthetic plastics. Poly (hydroxyalkanoates), PHAs, comprise a family of biopolymers that has attracted much attention recently due to similar properties to conventional materials such as polypropylene, polyethylene, polystyrene. Bacterial biopolymers such as Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and its copolymers with valerate (PHBV) present good mechanical, thermal and barrier properties. PHB is a partially crystalline thermoplastic and has a high melting temperature. However, PHB suffers from low melting stability, brittleness and lack of transparency [1]. Thus, recent studies are objected to improve the properties of PHB and its copolymers by addition of nanoclays. Surface modified clays have been studied as advanced additives to improve or balance thermal, mechanical, fire resistance, surface, or conductivity properties of nanocomposite due to their high surface to volume ratios and the subsequent intimate contact that they promote with the matrix at low filler additions [2].

In this study, PHB and PHBV nanocomposite films were prepared by solution intercalation method. As filler organically modified Montmorillinite called Cloisite 10A (Southern Clay) was used. Clay polymer solutions at different weight percentages of 1 wt % to 7 wt % were prepared. The dispersion of clays in polymer solutions was achieved by sonication for 1 hour. Films were cast on the glass plates and then kept at 60 °C in the vacuum oven for 2 days to ensure complete solvent removal.

Effect of filler concentration on the water vapour, O₂ and CO₂ permeability, mechanical and thermal properties of the composite films were evaluated. Water

vapour measurements were done by using Mocon 3/33 at 37.8 °C and 90% relative humidity. O₂ and CO₂ permeability were analyzed by Lyss-100 at 23 °C and 0% relative humidity. Morphology of polymers and their nanocomposites were analyzed by XRD and SEM. As a result of morphological analyses intercalated structure were obtained. The extent of intercalation depends on the amount of silicate and the nature of organic modifier present in the layered silicate.

According to results of permeability measurements; the nanocomposite films exhibited good water vapour and oxygen barrier properties as compared to their unfilled polymer films. The water vapour and gas permeability values of the composite films decreased significantly up to a point depending on the filler concentration. Fine delamination of clay in polymer was found to be responsible for the improvements in oxygen and water vapor barrier of the nanocomposite films due to more tortuous path formed for oxygen and water vapor molecules. Significant improvements in mechanical properties and thermal properties of the nanocomposite films were also obtained.

Petrol bazlı plastiklerin çevreye olumsuz etkileri nedeniyle, biyobozunur termoplastik polimerlere olan ilgi son yıllarda belirgin bir şekilde artmıştır. Poli (hidroksialkanlar), PHAs, biyopolimer sınıfına girmektedir. PHAs, piyasada bilinen polipropilen, polietilen, polisiteren gibi polimerler ile benzer özelliklerde olması nedeni ile PHA polimerleri oldukça yoğun dikkatleri çekmektedir. Bakteri bazlı Poli (3-hidroksibütirat) (PHB) ve kopolimeri Poli (3-hidroksibütirat-ko-hidroksivaleerat) (PHBV) mekanik, termal ve bariyer özellikleri bakımından iyi bir performans göstermektedir. PHB yüksek erime sıcaklığına sahip yarı kristal bir termoplastik malzemedir. Bununla birlikte düşük erime stabilitesi, kırılğan, ve transparan olmayan yapısı PHB 'nin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [1]. Bu nedenlerden dolayı, PHB ve PHBV kopolimerinin özelliklerinin nanokil ilavesi ile geliştirmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yüzeyi modifiye edilmiş killer, ileri katkı malzemesi olarak nanokompozit malzemelerin termal, mekanik, yüzey, iletkenlik, yangına dayanıklılığı gibi özelliklerinin düşük katkı yüzdelğinde bile arttırdığı gözlemlenmiştir [2].

Bu çalışmada, PHB ve PHBV bazlı nanokompozit filmler çözücü interkalasyon metodu ile hazırlandı. Dolgu malzemesi olarak organik bileşenler ile modifiye edilmiş Cloisite 10A ticari isimli montmorillonit (Southern Clay) kullanıldı. Kil yüklemeleri %1'den %7'e kadar farklı ağırlık yüzdelğinde hazırlandı. Polimer içerisindeki kil dağılımı, 1 saat sonikatör kullanarak gerçekleştirildi. Filmler camın üzerine dökülerek, solventin uçması için 60 °C vakumlu etüvde 2 gün bekletildi.

Kil konsantrasyonun kompozit filmin su buharı, O₂ ve CO₂ geçirgenliği, mekanik ve termal özelliklerine olan etkisi incelendi. Su buharı geçirgenlik ölçümleri, Mocon 3/33 cihazı kullanılarak 37.8 °C ve % 90 bağıl nemde, O₂ ve CO₂ geçirgenliği ise Lyss-100 cihazını kullanarak 23 °C ve % 0 bağıl nemde ölçüldü.

Polimer nanokompozit filmlerin morfolojik özellikleri XRD ve SEM analizleri ile belirlendi. Morfolojik analizler sonucunda kilin interkalasyon seviyesinde dağıldığı gözlemlendi. Interkalasyonun derecesi kullanılan dolgu malzemesinin miktarına ve silikat tabakaları arasındaki organik yapılara bağlıdır.

Geçirgenlik analizleri sonucunda nanokompozit filmler, su buharı ve gas bariyer özellikleri bakımından dolgu malzemesi içermeyen filmlere göre daha iyi özellik gösterdi. Su buharı ve gaz geçirgenlik değerleri belli bir kil konsantrasyonuna kadar azaldığı, bu kritik kil konsantrasyonundan sonra filmlerin bariyer özelliklerinin azaldığı gözlemlendi. Ayrıca, nanokompozit filmlerin mekanik ve termal özelliklerinde de belirgin bir iyileşme elde edilmiştir.

References

- [1] M. D. Sanchez-Garcia; E. Gimenez ; J. M. Lagaron , Morphology and Barrier Properties of Nanobiocomposites of Poly(3-hydroxybutyrate) and Layered Silicates Wiley InterScience 2008 , DOI 10.1002/app.27622
- [2] Reguera, J.; Lagaron, J. M.; Alonso, M.; Reboto, V.; Calvo, B.; Rodriguez-Cabello, J. C. Macromolecules 2003, 36, 8470.

**DOLGU TÜRÜ ve GEOMETRİSİNİN POLİBÜTİLEN
TEREFTALAT (PBT) ESASLI KOMPOZİTLERİN
KRİSTALLENME KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION of FILLER TYPE and GEOMETRY on
THE CRYSTALLIZATION KINETICS of
POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) (PBT)
BASED COMPOSITES**

Nur Oburoğlu, Nevra Ercan, Ali Durmuş, Ahmet Kaşgöz

*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320, Avcılar, İstanbul, TÜRKİYE.*

durmus@istanbul.edu.tr

Özet

Polibütilen tereftalat (PBT), üstün fiziksel ve mekanik özellikleri ve mükemmel boyutsal kararlılığı nedeniyle mühendislik plastikleri alanında birçok uygulaması olan ve en fazla kullanılan yarı-kristalin termoplastik polimerlerden biridir. Yarı-kristal yapılı bir polimerin fiziksel özelliklerinin, kristallenme sürecine bağlı olarak gelişen katı-hal yapısına bağlı olduğu bilinmektedir. Yapılan kaynak araştırması sonucu, PBT' nin kristallenme davranışı ve kinetiğine dolgu yapısı ve geometrisinin etkilerinin incelendiği karşılaştırmalı bir çalışmanın yayınlanmadığı görülmüştür.

Bu çalışmada, farklı yapıda inorganik dolgular içeren polibütilen tereftalat (PBT) kompozitlerin non-izotermal kristallenme davranışları incelenmiştir. Ticari kalsit (CA), hallosit (HL) ve organo-montmorillonit (OM) kullanımıyla, ağırlıkça %5 oranında dolgu içeren kompozit örnekler laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır. Dolgu türü ve geometrisine bağlı olarak hazırlanan örneklerin kristallenme kinetikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazıyla incelenmiştir. Dolgu türünün PBT' nin non-izotermal kristallenme kinetiğine etkisi Avrami, Ozawa ve Liu-Mo gibi çeşitli kinetik modellerle hesaplanmıştır. Örneklerin kristallenme aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett modelleri ile belirlenmiştir. Kinetik çalışma sonucu, kalsit ve hallosit içeren kompozitlerin kristallenme hızlarının PBT' ye oranla daha yüksek olduğu tespit

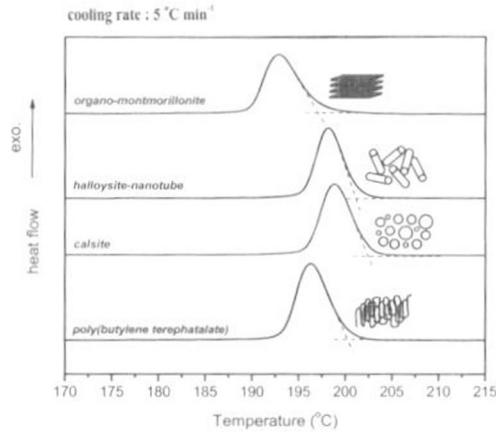
edilmiştir. Diğer yandan, organo-montmorillonitin PBT'in kristallenme hızını düşürdüğü de bulunmuştur.

Extended Abstract

Poly(butylene terephthalate) (PBT), one of the most widely used semi-crystalline thermoplastics polyesters, has many applications in the areas of engineering materials due to its superior thermal and mechanical properties and excellent dimensional stability. It is well known that physical properties of a semi-crystalline polymer are governed by the supramolecular structure, which in turn is controlled by the crystallization. A comprehensive study has not been published yet to understand effects of filler type and geometry on the crystallization behavior and kinetics of PBT.

In this study, non-isothermal melt crystallization behaviors of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites including different types of inorganic fillers were investigated. Composite samples having 5 wt% of fillers were prepared by melt processing in a lab-scale twin screw extruder using commercial grades of calcite (CA), halloysite (HL) and organo-montmorillonite (OM) as filler. Depending on the filler type and geometry, crystallization kinetics of the samples was studied by differential scanning calorimetry (DSC) methods. Effect of filler type on the non-isothermal melt crystallization kinetics of the PBT was analyzed with various kinetic models, namely, the Ozawa, Avrami modified by Jeziorny and Liu-Mo. Crystallization activation energies of the samples were also determined by the Kissinger, Takhor and Augis-Bennett models.

In the figure given below, crystallization onset temperatures of the PBT and composite samples are compared for a cooling rate of 5 °C min⁻¹. Crystallization onset and peak temperatures of the PBT-OM are lower than those of all samples.



The melt crystallization behavior of PBT and PBT based composites prepared by melt processing and including 5 wt% of different types of filler, halloysite (tubular alumina-silicate as 1D filler), organo-montmorillonite (organically modified layered alumina-silicate as 2D filler) and calsite (spherical CaCO_3 particles as 3D filler), were studied. By comparing effect of filler type on the melt-crystallization kinetics of PBT, it was found that the halloysite and calsite enhanced the crystallization rate of polymer matrix. DSC studies revealed that organic modifier between the clay layers inhibited the crystallization because of physically hindering the packaging of PBT chains and slowing the chain transfer toward the developing crystal face. Based on the kinetic study, it can be concluded that surface character of a filler and depending polymer-filler interactions are important on the crystallization behavior of polymer composites as well as the particle size, geometry and dispersion.

Giriş ve Amaç

Polibütilen tereftalat (PBT), üstün ısı ve mekanik özellikleri ve mükemmel boyutsal kararlılığı nedeniyle mühendislik plastikleri alanında birçok uygulaması olan ve en fazla kullanılan yarı-kristalin termoplastik poliestерlerden biridir. Yarı-kristal yapıtlı bir polimerin fiziksel özelliklerinin, kristallenme sürecine bağlı olarak gelişen katı-hal yapısına bağlı olduğu bilinmektedir. Kaynaklarda, farklı mikron ve nano boyutlu dolgularla PBT'nin ısı ve mekanik özelliklerindeki değişimlerin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır [1-3]. Ayrıca son yıllarda, PBT esaslı nanokompozitlerin izotermal ve non-izotermal koşullardaki kristallenme davranışlarının incelendiği çalışmalar da yayınlanmıştır [4-6]. Fakat yapılan kaynak araştırması sonucu, PBT'nin kristallenme davranışı ve kinetiğine dolgu yapısı ve geometrisinin etkilerinin incelendiği karşılaştırmalı bir çalışmanın yayınlanmadığı görülmüştür.

Bu çalışmada, farklı yapı ve geometrideki inorganik dolgular içeren polibütilen tereftalat (PBT) esaslı kompozitlerin non-izotermal kristallenme davranışları incelenmiş ve dolgu türünün PBT'nin kristallenme kinetiğine etkisi çeşitli kinetik modellerle hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Materyal ve Metot

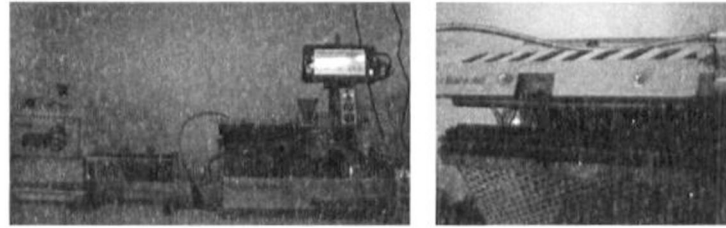
Çalışmada, *Advansa* (TR) ürünü film grade amorf PBT homopolimer (SD85*, 23 °C'de IV: 0.83 dl/g) kullanılmıştır. Kullanılan inorganik dolguların ticari kodları ve bazı fiziksel özellikleri de Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1
Kullanılan dolguların bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel özellik	dolgular		
	kalsit (CaCO ₃)	hallosit	organo montmorillonit
tanecik geometrisi	küresel (3D)	nanotüp (1D)	tabakalı (2D)
ticari kodu	Turkcarb* 100C	Aldrich685 445	Cloisite* 15A
ortalama tanecik büyüklüğü	< 7.8 µm (%97)	D: 30 nm and L: 0.25-4 µm	< 13 µm (%90)
*KDK (meq g ⁻¹)		0.8	1.25
yoğunluk (g cm ⁻³)	2.70	2.53	1.66
yüzey alanı (m ² g ⁻¹)		64	
kızdırma kaybı (%)			43
yüzey modifikasyonu	+	-	+
*katyon değiştirme kapasitesi			

Kompozitler, *Rondol* marka (UK) Microlab (D:10 mm, L/D: 20) laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder hattında hazırlanmıştır. Ekstruder sistemine

ait fotoğraflar Şekil 1'de görülmektedir. PBT ve dolgular, eriyik harmanlama işleminden önce vakum etüvünde bir gece boyunca 80 °C'de kurutulmuştur. Ekstruderde 75 devir/dak. vida hızında çalışılmış ve besleme bölgesinden kafa çıkışına doğru 180-240 °C'ler arası sıcaklık profili uygulanmıştır. Kontrol numunesi olan PBT' de aynı koşullarda ekstrude edilmiştir. Örneklerin bileşimi Tablo 2'de görülmektedir.



Şekil 1. Lab. ölçekli çift vidalı ekstruder sistemi

Tablo 2
Örneklerin bileşimi

Örnek	ağırlıkça %			
	PBT	kalsit	hallosit	organo montmorillonit
PBT	100			
PBT-CA	95	5		
PBT-HL	95		5	
PBT-OM	95			5

Hazırlanan örneklerin X-Işını kırınım desenleri **Rigaku** marka, D/Max-2200/PC model (Japonya) cihazda, 2° - 35° ler arasında 2° dak⁻¹ tarama hızıyla çekilmiştir.

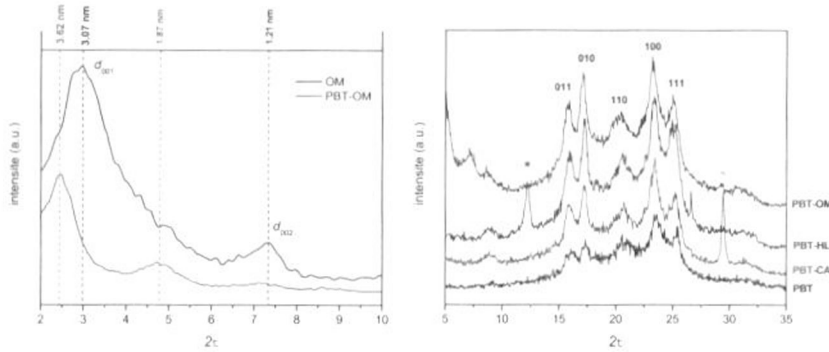
Örneklerin erime ve kristalizasyon davranışları **Perkin-Elmer** marka, Pyris model ısı akışlı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazındaki ısı testlerle analiz edilmiştir. Kapaklı alüminyum krözelere 6-7 mg ağırlığında tartılan parçalar, öncelikle 10 °C dak.⁻¹lık ısıtma hızıyla 30 °C'den 250 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklemenin ardından sıvı azot soğutma sistemi yardımıyla farklı soğutma hızlarında (2, 5, 10 ve 15 °C dak.⁻¹) tekrar 30 °C'ye soğutulmuştur. 30 °C'de de 2 dakika bekletilen örnekler ikinci kez 10 °C dak.⁻¹lık ısıtma hızıyla 250 °C'ye ısıtılmıştır. Örneklerin kristallenme oranları (%X_c), ikinci erime entalpileri ve bileşimleri dikkate alınarak, aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$X_c = \frac{GK_m}{40dGK_m^0} \times 100$$

Formülde, ΔH_m örneklerin erime entalpisini ($J g^{-1}$), GK_m^0 , PBT'nin %100 kristal halinin erime entalpi değerini ($145.5 J g^{-1}$) [7], ve d ise dolgunun bileşimdeki ağırlık oranını (0.05) göstermektedir.

Bulgular

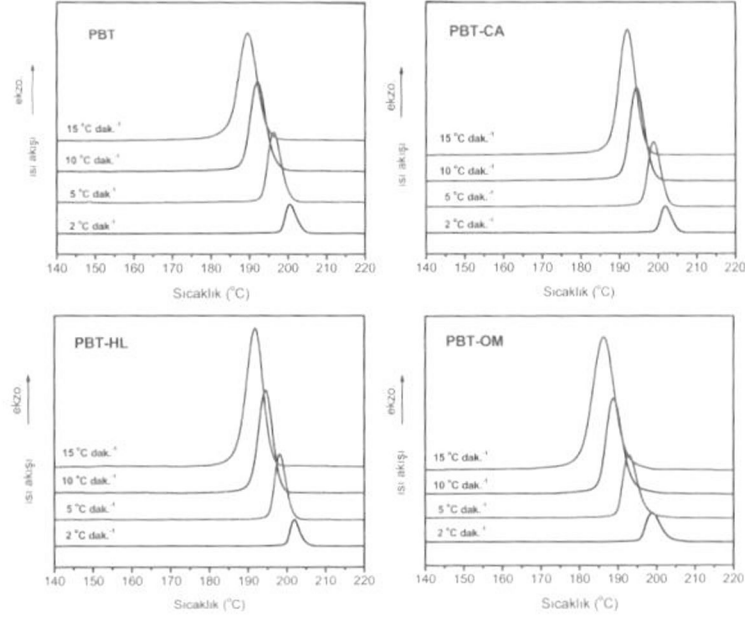
Şekil 2'de kullanılan organo-montmorillonitin ve PBT-OM örneğinin montmorillonit tabakalarının karakteristik kırınım bölgesindeki (2θ : 2° - 10°) ve polimer kristallerinin karakteristik kırınım bölgesindeki (2θ : 5° - 15°) X-Işını desenleri verilmiştir.



Şekil 2. PBT, organo-montmorillonit ve kompozit örneklerin X-Işını kırınım desenleri

Şekilde de görüldüğü gibi; organo-montmorillonit içeren kompozit örneğinin aralanmış tabakalı yapıda olduğu ve montmorillonit tabakaları arası mesafenin 3.07 nm'den 3.62 nm'ye genişlediği tespit edilmiştir. Diğer yandan dolgu ilavesinin PBT kristallerine ait piklerin belirginleşip intensitelerinin artmasına sebep olduğu yani; lamelar yapılı kristal gelişimini arttırdığı düşünülmektedir.

Şekil 3'te PBT ve kompozit örneklerinin farklı soğutma hızlarındaki kristalizasyon pikleri görülmektedir. Bu piklerden türetilmiş bağıl kristalinite (X_t)-zaman (t) ve bağıl kristalinite (X_t)-sıcaklık (T) eğrilerinden Ozawa [8], Jeziorny tarafından modifiye edilmiş Avrami [9, 10] ve Liu-Mo [11] modellerine göre örneklerin kristallenme kinetikleri hesaplanmıştır.



Şekil 3. PBT, kompozit örneklerin farklı soğutma hızlarındaki kristalizasyon ekzotermi

Ayrıca örneklerin kristallenme aktivasyon enerjileri Kissinger [12], Takhor [13] ve Augis-Bennett [14] gibi farklı modellerle hesaplanmıştır. Kinetik hesaplama sonuçları Tablo 3, Tablo 4 ve Tablo 5'te verilmiştir.

Örneklerin kristalizasyon kinetiği hesaplamalarına göre; kalsit ve hallosit dolguların PBT'nin eriyikten kristallenme hızlarını arttırdığı ve kristallenme aktivasyon enerjisini düşürdüğü fakat organo-montmorillonitin ise PBT zincirlerinin kristallenme hızını yavaşlattığı ve kristallenme aktivasyon enerjisini arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerle dolguların nükleasyon aktiviteleri ve örneklerin kristalizasyon hız parametreleri de hesaplanmış ve dolgu türü ve geometrisine göre karşılaştırma yapılmıştır.

Tablo 3
Özawa kinetik parametreleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	<i>m</i>	<i>K</i> (T) [(°C dak. ⁻¹) ^{<i>m</i>}]	<i>r</i> ²
PBT	192	3.26	7.23	0.997
	195	4.02	7.04	0.999
	197	4.34	6.30	0.999
	200	3.45	2.56	0.998
PBT-CA	192	1.86	4.85	0.974
	195	3.33	6.82	0.995
	197	4.52	8.15	0.998
	200	3.71	3.70	0.998
PBT-HL	192	3.73	9.54	0.999
	195	4.17	8.36	0.980
	197	6.24	10.92	0.982
	202	4.43	2.87	0.999
PBT-OM	192	3.38	5.82	0.999
	195	3.26	3.86	0.999
	197	3.49	3.20	0.998
	200	3.80	1.83	0.999

Tablo 4
Avrami-Jeziorny kinetik parametreleri

Örnek	<i>i</i> (°C dak. ⁻¹)	<i>n</i>	<i>Z_c</i> (dak. ⁻¹)	<i>r</i> ²
PBT	2	4.10	0.08	0.9987
	5	4.74	0.55	0.9977
	10	5.95	0.88	0.9987
	15	4.98	1.05	0.9986
PBT-CA	2	4.54	0.07	0.9999
	5	5.53	0.54	0.9997
	10	5.41	1.01	0.9999
	15	5.39	1.12	0.9985
PBT-HL	2	4.27	0.09	0.9973
	5	4.77	0.69	0.9998
	10	6.82	1.03	0.9996
	15	6.96	1.18	0.9994
PBT-OM	2	2.84	0.03	0.9952
	5	2.92	0.42	0.9995
	10	2.96	0.76	0.9981
	15	3.02	0.90	0.9977

Tablo 5
Örneklerin Liu-Mo kinetik parametreleri ve kristalizasyon aktivasyon enerjileri

Örnek	X_c (%)	a	$\ln F(T)$	ΔE_A (kJ mol ⁻¹)		
				Kissinger	Takhor	Augis-Bennett
PBT	20	1.60	2.10	-341.8	-334.0	-284.4
	40	1.55	2.32			
	60	1.54	2.49			
	80	1.53	2.65			
PBT-CA	20	1.37	1.91	-367.3	-359.0	-306.6
	40	1.35	2.12			
	60	1.34	2.26			
	80	1.34	2.41			
PBT-HL	20	1.43	1.87	-373.6	-365.5	-312.8
	40	1.38	2.06			
	60	1.37	2.19			
	80	1.37	2.33			
PBT-OM	20	1.07	2.38	-296.8	-289.3	-243.0
	40	1.09	2.55			
	60	1.09	2.64			
	80	1.11	2.76			

Tartışma

Bu çalışmada, ağırlıkça %5 oranında farklı tipte inorganik dolgular içeren PBT esaslı kompozitlerin non-izotermal koşullardaki eriyikten kristallenme davranışları ve kinetikleri incelenmiştir. Kullanılan dolgular; bir boyutlu (1D) nanotüp şeklinde (*hallosit*), iki boyutlu (2D) tabakalı yapıda (*organo-montmorillonit*) ve üç boyutlu (3D) küresel geometrideki (*kalsit*) dolgulardır. Ayrıntılı kinetik çalışma sonucu, yüzey modifikasyonu yapılmamış doğal hallositin PBT'nin kristallenme hızını en fazla arttıran dolgu olduğu, tabaka yüzeyleri organik gruplarla modifiye edilmiş organo-montmorillonitin ise -hallosit ve kalsitin aksine- PBT'nin kristallenme hızını düşürdüğü tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular ışığında; polimer esaslı kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan dolguların tanecik büyüklüğü, polimer yapı içinde dağılımları, polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri yanında dolguların geometrisi ve yüzey özelliklerinin de yarı-kristalin yapıli termoplastiklerin kristallenme davranışı ve hızı üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, PBT model sistemi üzerinde yapılan bu çalışma ile yarı-kristal yapıli termoplastiklerle üretilen kompozit malzemelerin yapı-özellik ilişkilerinin aydınlatılmasında kristallenme süreçlerindeki değişimlerin bilinmesinin ve incelenmesinin önemi ortaya konulmuştur.

Denklemler ve semboller

$$f_c = 1 - \exp\left[-\left(\frac{K(T)}{i^m}\right)^{\frac{1}{m}}\right]$$

Ozawa denklemi

$$f_c = 1 - \exp\left[-K Z_t^n\right]$$

Avrami denklemi

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{i}$$

Jeziorny denklemi

$$\ln i = \ln F(T) + a \ln t$$

Liu-Mo denklemi

$$\frac{\frac{d \ln \left[\frac{i}{T_c^2} \right]}{d \left[\frac{1}{T_c} \right]} - \frac{\Delta E_A}{R}}{\frac{d \ln \left[\frac{i}{T_c} \right]}{d \left[\frac{1}{T_c} \right]} - \frac{\Delta E_A}{R}} = 0$$

Kissinger denklemi

$$\frac{d \ln \left[\frac{i}{T_c} \right]}{d \left[\frac{1}{T_c} \right]} = \frac{\Delta E_A}{R}$$

Takhor denklemi

$$\frac{\frac{d \ln \left[\frac{i}{T_c} \right]}{d \left[\frac{1}{T_c} \right]} - \frac{\Delta E_A}{R}}{\frac{d \ln \left[\frac{i}{T_c} \right]}{d \left[\frac{1}{T_c} \right]} - \frac{\Delta E_A}{R}} = 0$$

Augis-Bennet denklemi

- X_c : bağıl kristallenme (%)
 $K(T)$: kristallenme hız parametresi
 T : sıcaklık
 m : Ozawa sabiti
 i : soğutma hızı
 Z_t : kristallenme hız parametresi
 t : zaman
 n : Avrami sabiti
 Z_c : soğutma hızından bağımsız kristallenme hız parametresi
 $F(T)$: $[K(T)/Z_t]^{1/m}$
 a : n/m
 T_c : kristalizasyon pik tepe sıcaklığı
 ΔE_A : kristalizasyon aktivasyon enerjisi
 R : gaz sabiti
 T_0 : denge erime sıcaklığı

Teşekkür

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. (*Proje No: 2386*)

Kaynaklar

1. Hernández JJ, García-Gutiérrez MC, Nogales A, Rueda DR, Ezquerro TA. *Macromolecules* 2009;42:844-851.
2. Li GJ, Fan SR, Wang K, Ren XL, Mu XW. *Iranian Polymer Journal* 2010;19:115-121.
3. Jang SH, Kim YH, Lim S, Choi GD, Kim SH, Kim WH. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;116:3005-3012.
4. Wu D, Zhou C, Fan X, Mao D, Bian Z. *Journal of Applied Polymer Science* 2006;99:3257-3267.
5. Chen X, Xu J, Lu H, Yang Y. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006;44:2112-2121.
6. Al-Mulla A, Mathew J, Yeh SK, Gupta R. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2008;39:204-217.
7. Righetti MC, Di Lorenzo ML, Angiuli M, Tombari E, La Pietra P. *European Polymer Journal* 2007;43:4726-4738.
8. Ozawa T. *Polymer* 1971;12:150-158.
9. Avrami M. *Journal of Chemical Physics* 1939;7:1103-1112.
10. Jeziorny A. *Polymer* 1978;19:1142-1144.
11. An Y, Dong L, Mo Z, Liu T, Feng Z. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics* 1998;36:1305-1312.
12. Kissinger HE. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 1956;57:217-221.
13. Takhor RL. *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*, American Ceramic Society (Columbus) 1971;166-172.
14. Augis J, Bennett JE. *Thermochimica Acta*, 1978;13:283-292.

FİLANMAN SARIM CTP KOMPOZİT BORULARIN DÜŞÜK HIZLI DARBE CEVABI

Mesut UYANER¹, Memduh KARA², Ahmet AVCI³

¹ Selçuk Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.,
42075,Konya, E-posta: muyaner@selcuk.edu.tr

² Selçuk Üniversitesi Kadınhanı Faik İçil Meslek Yüksekokulu, 42800,
Konya, E-posta: memduhkara@selcuk.edu.tr

³ Selçuk Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi Makine Müh. Böl., 42075,Konya,
E-posta: aavci@selcuk.edu.tr

Tabakalı kompozit malzemelerin düşük hızlı darbe cevabı kapsamlı olarak araştırılmaktadır. Ancak yayınlanan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda eğri yapılar yerine düzlem levhaların düşük hızlı darbe cevabı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, birçok mühendislik uygulamalarında kullanılan filaman sarım tekniğiyle üretilmiş cam takviyeli plastik, CTP boruların düşük hızlı darbe cevabı araştırılmıştır. ($\pm 55^\circ$)₆ açılı filaman sarım CTP borulara 2.0, 2.25, 2.50, 2.75 ve 3.0 m/s'lik çarpma hızlarında düşük hızlı darbe testleri yapılmıştır. 15.5 kg kütleli 24mm yarı küresel vurucu ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen kuvvet-zaman, kuvvet-yer değiştirme değişimleri incelenmiştir. Ayrıca farklı çarpma hızına bağlı olarak numune üzerinde oluşan hasar alanları incelenerek değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Filaman sarım CTP boru, düşük hızlı darbe, ağırlık düşürme