

**DİBLOK KOPOLİMER İÇERİSİNDE Ag
NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ
PRODUCTION OF SILVER NANOPARTICLES
USING DIBLOCK COPOLYMER**

Numan HODA, Burçin ACAR, Leyla BUDAMA, Önder TOPEL

*Akdeniz Üniveristesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü –
Antalya-TÜRKİYE*

nhoda@akdeniz.edu.tr

Nanoparticles have attracted considerable and increasing attention in the academic research area and industry last few decades. Because of the novel physical and chemical properties different from bulk systems, nanoparticles are used in a variety of material science and engineering such as optics, electronics, magnetic media and catalysis. These novel properties of nanoparticles are depend on their shape, size and composition. So, production of nanoparticles with controlled size, shape and composition, has fundamental scientific and technological importance. There are various methods that have been demonstrated for synthesizing nanoparticles such as solution phase chemical reduction laser ablation, chemical vapour deposition, photon or ultrasound induced reduction in solution or reversed micelles, etc. Recent studies have shown that there is an increase in using block copolymer templates in production of nanoparticles due to providing good stabilization and control over their size, shape and composition. In this technique block copolymer forms micelle in selective solvent to produce one block as core and the second block corona. When a nanoparticle precursor (salts) is able to coordinate with the micelle core, it is possible to produce nanoparticle by oxidation or reduction in a confined environment.

Many strategies have been developed for the preparation of silver nanoparticles, In this present research, silver nanoparticles were synthesized in PAA cores of PS-b-PAA reverse micelles in toluene. When this copolymer in dissolved in toluene micellization occurs as PAA core and PS block corona. Micelles of PS-b-PAA copolymer in toluene are shown in Figure 1 pictured by transmission electron microscope (TEM). Micelle morphology is spherical. Micelle core can be used as a nanoparticle template. When Ag salt is added to this solution salt-PAA complexation

occurs in the core of micelle. Reduction of silver ions to Ag^0 gives Ag nanoparticles in the core. To investigate the effect of dose of adding precursor on the nanoparticles produced, different molar ratio of precursor:metal were examined. Formation of nanoparticles was confirmed by UV-vis spectrophotometer and TEM. After adding reducing reagent colour of the solution turned to yellowish brown confirming Ag nanoparticle formation. UV-vis spectra of solution has shown characteristic absorption peak between 400-450 nm seen in Figure 2. After a drop of solution was cast on carbon coated copper grid and solvent was evaporated, the grid was used for TEM analysis. In Figure 3, TEM image of Ag nanoparticles produced are given.

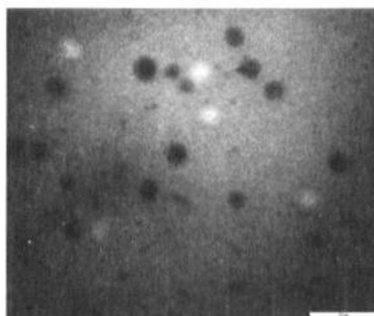


Figure 1. Micelles of PS-b-PAA diblock copolymer in toluene

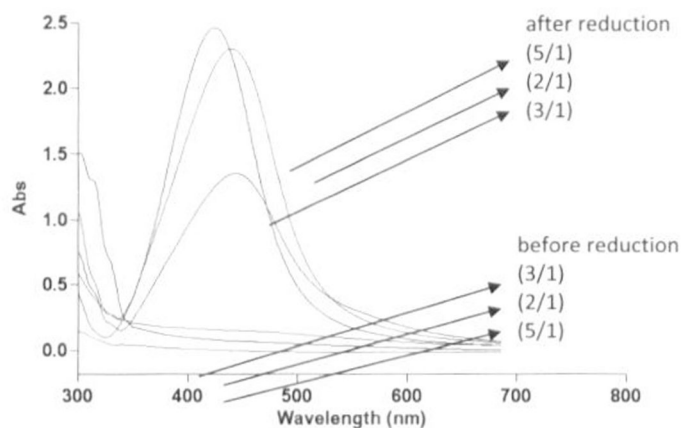


Figure 2. UV-vis spectrum of Ag nanoparticles reduced by N_2H_4 .

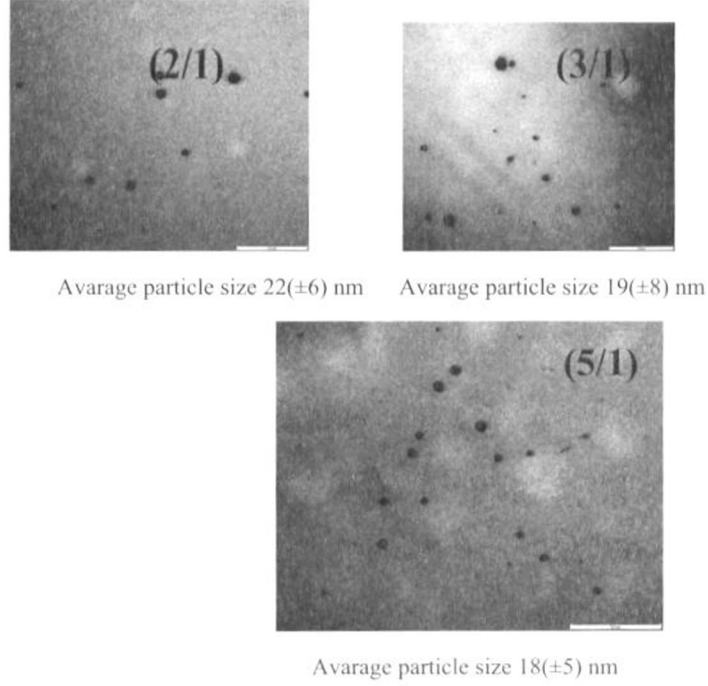


Figure 3. TEM images of Ag nanoparticles synthesised in PS-b-PAA diblock copolymer (scale bar is 0,2 μ m).

This work was supported by TUBITAK under the Grant No. TBAG-108T806.

Giriş

Malzeme biliminde son yıllarda nanopartiküller ve nanoyapılı malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar çok hızlı bir şekilde artmaktadır. Metaller ve yarı iletkenler belirli sayıda atom içeren nanometre büyüklüğündeki partiküllere (nanopartiküller) indirgenğinde manyetik, optik, kimyasal, elektronik, katalitik ve biyolojik özellikleri gibi büyüklüğe bağlı olan özellikleri tamamen değişebilmektedir. Bu yeni özellikleriyle de katalizör sentezi, fotoelektron teknolojisi, yarıiletken teknolojisi, plastik, kozmetik, iletişim, bilgi depolama ve kaplama gibi birçok alanda yeniliklere yol açmışlardır. İstenilen özelliklere sahip nanopartiküller elde etmek için, nanopartikülün büyüklüğünün, büyüklük dağılımının ve partiküller arası mesafenin üzerinde dikkatli bir kontrol gereklidir. Nanopartikül büyüklüğü önemlidir çünkü nanopartikülün özellikleri belli bir boyutta birdenbire değişebilmektedir. Dar bir partikül büyüklüğü dağılımı da önemlidir çünkü küçük bir büyüklük değişimi,

özellikleri aykırı bir şekilde etkileyebilmektedir. Ama genellikle bu inanılmaz küçüklükteki (<100 nm) nesneleri kullanmak ve kontrol altına almak çok zordur. Üstelik nanopartiküller, kendilerini kolayca toplanabilir hale getiren yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Ayrıca yüzeylerinde kolayca oksitlenmesine ve kirlenmesine yol açan çok reaktif merkezlere sahiptirler. Bu nedenlerle, özelliklerini bozmadan nanopartiküllerin yayılması, dağıtılması ve dizilmesi çok zordur. Nanopartiküllerin üretimi üç sınıfa ayrılır, buhar; gaz fazı sentezi [1], ıslak kimyasal sentez (ko-çökelme [2], sol-jel [3], mikro-emülsiyon [4]) ve kuru kaplama [5] sentezleridir. Kuru kaplama sentezi, metotlar içerisinde en kolay ve büyük miktarda nano-kapsüllenmiş malzeme elde etme metodudur. Ama dezavantajı içerisinde potansiyel olarak bulunan kirliliklerdir. Islak kimyasal sentezde, düzenli bir yapıya ulaşmayı zorlaştıran kimyasal reaksiyonun hızını kontrol etmek çok zordur. Genel olarak bu metotlar, elde edilen nanopartikülün morfolojisi üzerinde zor ve zayıf bir kontrol sağlamaktadır. Son yıllarda bu metotlara alternatif olarak nanopartikülün polimer kalıbı içerisinde üretimi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metot sentez kolaylığı ve büyüklük kontrol edilebilirliğini sağlaması yanında çözelti içerisinde mikrofaz ayrımı yapabilmesinden dolayı da tercih edilmektedir. Blok kopolimerler, özellikle diblok kopolimerler bu metotta kalıp olarak kullanılmaktadır. Diblok kopolimerler içerisinde bulundukları çözgenin polaritesine göre çözgen içerisinde misel oluşturabilirler. Miselin çekirdeği nanopartikül üretimi için nanoreaktör olarak kullanılır [6]. Metal ya da yarımetal iyonlar nanoreaktörün kapalı kompartmanında kimyasal reaksiyonla nanopartiküllerine dönüştürülür. Nanopartikül ile doldurulmuş blok kopolimer misellerin uygulamaları birçok alanlarda (katalitik, biyolojik, ilaç, optik, vb.) denenmektedir [7].

Gümüş nanopartikülleri yukarıda bahsi geçen nanopartikül özelliklerinden dolayı bilimsel ve endüstride en çok araştırılan ve kullanılan nanopartiküllerdendir. Örneğin, gümüş nanopartiküllerinin güçlü antibakteriyel özelliğinin olduğu bilinmekte ve medikal ürünlerde (ortopedik implantlar, yara bandları vb.), kozmetikte, plastikte, boya üretiminde ve tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır [8-11]. Diğer bir önemli kullanım alanı floresans ve yüzey plazmon özelliğinden dolayı sensör alanındadır. Örneğin DNA sekansını belirlemede [12], histidin klorometrik tayininde [13] ve insan plazmasında fibrinojenlerin tayininde [14] olduğu gibi. Ayrıca optoelektronik, nanoelektronik optik araçlar, bilgi depolama araçları gibi alanlarda da kullanılmaktadır [9,15,16]. Üstelik, gümüş nanopartikülün yüksek yüzey alanı yüksek yüzey enerjisi sağlar dolayısıyla yüzey reaktivitesini artırarak kataliz olma özelliğini ortaya çıkartır. Bu da kataliz alanında da kullanılmasına yol açar.

Bu çalışmada gümüş nanopartiküllerin organik fazda ters misel oluşturan bir diblok kopolimer içerisinde üretimi yapılmıştır.

MATERYAL ve METOD

Toluen, gümüş nitrat (AgNO_3), hidrazin (N_2H_4), Stren, tert-butilakrilat(TBA), bakır(I)bromür, bakır(II)bromür, Etil-2-bromopropionat, metanol, aseton, dietil eter, 1,4-dioksan, hidroklorik asit (HCl), glasiyal asetik asit, mutlak etanol, kalsiyum hidrür (CaH_2) ve kalsiyum klorür, pentametildietilentriamin (PMDETA), DOWEX-MSC iyon değiştirici reçine, bazik ve nötral alümina gibi kimyasallar Merck ve Aldrich firmasından temin edildiği gibi kullanılmıştır.

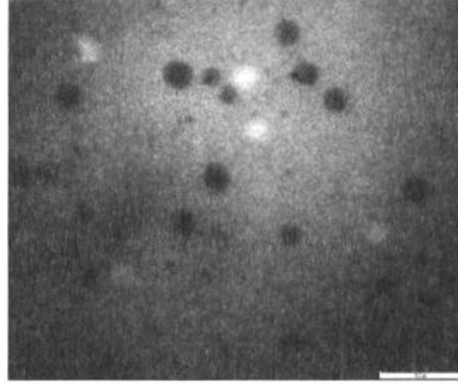
Elde edilen kopolimerin GPC ve NMR ölçümleri, TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvar'ında (ATAL) yaptırılmıştır. Nanopartikül çözeltilerinin UV/vis spektrumları Carry 5000 marka UV/vis spektrofotometresiyle gerçekleştirilmiştir. Polimer misellerinin ve nanopartiküllerin TEM incelemeleri ise Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde bulunan Zeiss Leo 906E marka cihaz ile yapılmıştır.

PS-b-PAA (polistren-blok-poliakrilik asit) kopolimerinin PS bloğu atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş elde edilen PS-Br polimerine yine aynı yöntemle tBA eklenerek PS-b-P(tBA) kopolimeri elde edilmiştir. Bu kopolimer hidrolizlenerek PS-b-PAA diblok kopolimerine dönüştürülmüştür. PS-b-PAA kopolimeri toluen içerisinde çözülerek oluşan misellerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (TEM) ile yapılmıştır. PS-b-PAA kopolimerinin toluen içerisinde miselleri oluşturulduktan sonra çözeltiye Ag tuzu/ polimer mol oranları 2:1, 3:1, 5:1 olacak şekilde AgNO_3 tuzu eklenmiştir. Böylece gümüş iyonları ters misellerin içine yerleştirilmiş ve 48 saat karışmadan sonra çözeltiye NaBH_4 eklenerek gümüş iyonlarının miseller çekirdeklerinin içinde indirgenmesi sağlanmıştır. Gümüş nanopartikülleri 400-500 nm arasındaki görünür bölgede karakteristik bir absorpsiyon gerçekleştirir. Bu nedenle, çözeltideki nanopartikül oluşumunu belirlemek için UV/vis Spektrofotometresi kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin varlığını doğrulamak için nanopartikül çözeltisinden kaplanan bir TEM gridi yardımıyla TEM ölçümü gerçekleştirilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

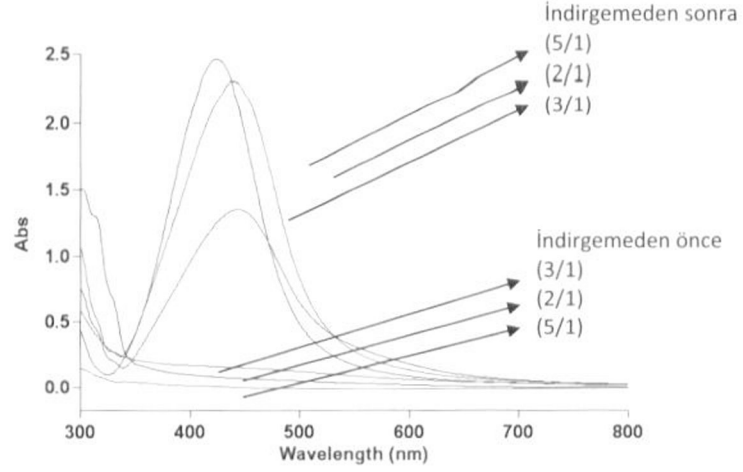
Bu çalışmada kullanılan PS-b-PAA diblok kopolimeri ATRP yöntemi ile sentezlenmiş ve NMR ve GPC ölçümleriyle karakterize edilmiştir. GPC analiz sonucuna göre PDI (M_w/M_n) 1,31 olup molekül ağırlığı 14550 g/mol' dür ve PS-b-PAA diblok kopolimeri $\text{PS}_{(10912)}\text{-b-PAA}_{(3638)}$ fraksiyonuna sahiptir.

Gümüş nanopartikülleri bir çok değişik kimyasal metotla üretilmektedir. Bu çalışmada kullanılan yöntem diblok kopolimer miselleri içerisinde Ag nanopartiküllerini indirgeyici ajanla indirgeyerek üretmektir. Bu yöntemde kullanılan diblok kopolimer poliakrilik asit-blok-polistren kopolimeri organik çözgen içerisinde konulduğunda PAA bloğu çekirdek PS bloğu saçak olacak şekilde misel oluşturur. Oluşan misellerin TEM görüntüsü Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1'de de görüldüğü gibi oluşan miseller küreseldir.



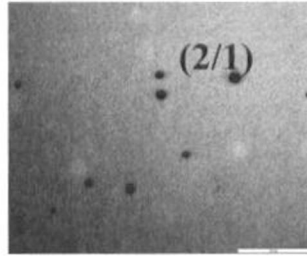
Şekil 1. PS-b-PAA diblok kopolimerinin toluen içerisinde oluşturduğu misellerin TEM görüntüsü

Çekirdek nanopartikül için kalıp olarak görev yapar. Organik çözügen içerisindeki kopolimer çözeltisine gümüş tuzu eklendiğinde tuz misel çekirdeğine giderek karboksil grubuyla kompleks oluşturur. Gümüş iyonları Ag^0 ye indirgendiğinde çekirdekte bulunan Ag iyonları birleşerek Ag partikülleri oluştururlar. Bu polimerin toluen içerisindeki çözeltisinde PAA birimlerine yerleşen gümüş iyonlarını indirgemek için N_2H_4 indirgeyici ajanı kullanılmıştır. Nanopartiküllerin oluşumu UV-vis spektrofotometresi ve TEM ölçümleriyle kanıtlanmıştır. Aşağıda bahsedilen yöntemle sentezlenmiş Ag nanopartiküllerinin UV-vis spektrumları ve TEM görüntüleri verilmiştir. Sonuç olarak kullanılan kopolimer miselleri içerisinde ortalama 20 nm büyüklüğünde Ag nanopartikülleri sentezlenmiştir. Eklenen gümüş oranını arttırmak oluşturulan Ag nanopartikül büyüklüğünde herhangi bir etkiye sahip değildir. Bu konuda detaylı çalışmalara devam edilmektedir.

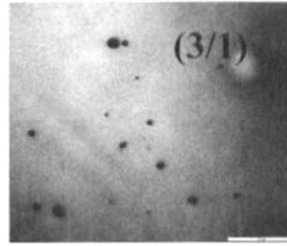


Şekil 2. N_2H_4 indirgeyici ajanı ile %1'lik (w/v) C diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerin UV-vis spektrumu

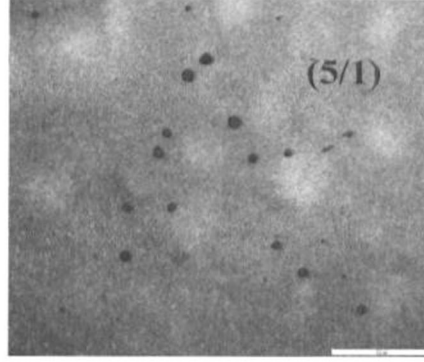
UV-vis spektrumunda 400-450 nm aralığındaki şiddetli pik oluşumu gümüş nanopartiküllerin varlığını göstermektedir.



Ortalama partikül boyutu $22(\pm 6)$ nm



Ortalama partikül boyutu $19(\pm 8)$ nm



Ortalama partikül boyutu 18($\pm$ 5) nm

Şekil 3. Farklı Ag/Polimer oranlarında N_2H_4 ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu 0,2 μm 'dir) ve ortalama partikül çapları

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından TBAG-108T806 proje numarasıyla desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Ollinger, M., Craciun, V., Singh, R.K., (2002) *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1927.
- [2] Kopolnek, D., De Jonghe, C. (1991) *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 345.
- [3] Igarashi, T., Kusunoki, T., Ohno, K., Isobe, T., Senna, M., (2001) *Mat. Res. Bull.*, **36**, 1317.
- [4] Fu, X., Qutubuddin, S. (2001) *Colloids Surf. A*, **179**, 65.
- [5] Pfeffer, R., Dave, R.N., Wei, D., Ramlakhan, M. (2001) *Powder Technol.*, **117**, 40.
- [6] Spatz, J.P., Mossmer, S., Hartmann, C., Moller, M. (2000) *Langmuir* **16**, 407.
- [7] Loginova, T.P., Kabachii, Y.A., Sidorov, S.N., Zhironov, D.N., Valetsky, P.M., Ezernitskaya, M.G., Dybrovina, L.V., Bragina, T.P., Lependina, O.L., Stein, B., Bronstein, L.M. (2004) *Chem. Mater.* **16**, 2369.
- [8] Amendola, V., Polizzi, S., Meneghetti, M., (2007) *Langmuir* **23**, 6766.

- [9] Navaladian, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T.K., Viswanath, R.P. (2008) *Nanotechnology* **19**, 045603
- [10] Fernandez, E.J., Garcia-Barrasa, J., Laguna, A., Lopez-de-Luzuriaga, J., Monge, M., Torres, C., (2008) *Nanotechnology* **19**, 185602.
- [11] Thomas, V., Yallabu, M.M., Sreedhar, B., Bajpai, S.K., (2007) *J Colloid Interface Sci* **315**, 389.
- [12] Jacob, J.A., Mahal, H.S., Biswas, N., Mukherjee, T., Kapoor, S., *Langmuir* (2008) **24**, 528.
- [13] Xiong, D., Chen, M., Li, H.(2008) *Chem Commun* 2008:880.
- [14] ZhiLiang, J., Yuan, C.Y., AiHui, L., HuiLin, T., NingLi, T., FuXin, Z. (2007) *Sci China Ser B* **50**, 345.
- [15] Kim, S.H., Choi, B.S., Kang, K., Choi, Y., Yang, S.I.,(2007) *J Alloys Compd* **433**, 261.
- [16] Deshmukh, R.D., Composto, R.J., (2007) *Chem Mater* **19**, 745

TEK TABAKADAN OLUŞAN BASİT DOKUMALI

E-CAM/EPOKSİ MALZEMENİN KESİT ÖZELLİKLERİNİN VABS İLE İNCELENMESİ

INVESTIGATION ON STIFFNESS PROPERTIES OF SINGLE-PLY WOVEN E-GLASS/EPOXY COMPOSITE USING VABS

Ömer SOYKASAP¹ ve Şükrü KARAKAYA²

¹AKÜ, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Afyon, Türkiye

²AKÜ, Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü, Afyon, Türkiye

skarakaya@aku.edu.tr

Özet

Yapılan çalışmada tek tabakadan oluşan basit dokumalı E-cam/epoksi kompozitin elastik modül ve eğilme rijitlik değerleri varyasyonel asimptotik method (VABS) ile incelenmiştir. Basit dokumalı E-Glass/epoksi kompozitin enine ve boyuna fiberlerden oluşan iki boyutlu kesitler Abaqus sonlu elemanlar programı yardımıyla modellenmiş ve mesh yapısı oluşturulmuştur. VABS yöntemi yardımıyla farklı kesit düzlemlerinden elde edilen elastik modül ve eğilme rijitliklerinin aritmetik ortalaması alınmış ve tek tabakalı E-Cam/Epoksi için elastik modül ve eğilme rijitliği değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak VABS yöntemi ile elde edilen sonuçlar önceden elde edilen Abaqus sonlu elemanlar sonuçlarına yakındır.

Anahtar Kelimeler: Varyasyonel Asimptotik Method, Kesit Analizi, Mikromekanik Model

Abstract

In this study, elastic modulus and bending stiffness of a plain weave single-layer composite are studied with Variational Asymptotical Beam Sectional Analysis (VABS). 3D strain energy is reduced to 1D strain energy by using variational asymptotical method by assuming some small parameters. Hence sectional properties such as stiffness matrix, flexibility matrix, mass matrix, mass centroid, tension center, elastic axis, mass moment of inertia, second moment of area are obtained using 2D finite elements. Transverse and longitudinal fibers of two-dimensional woven composite are first modeled by Abaqus finite element program and then meshed. Several cross-section planes of single layer composite are considered for the calculation of average stiffnesses. The sectional stiffnesses are obtained using VABS method, and averaged to obtain elastic modulus and bending stiffness of single layer composite. The results obtained are in agreement with the published results which are obtained a 3D model using Abaqus finite element program.

Keywords: Variasyonel Asymptotic Method, Section Analysis, Micromechanical Model

1. Giriş

Dengeli malzeme özelliğine sahip olan basit dokumalı kompozitler çeşitli uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yapıların malzeme özelliklerinin belirlenmesi güvenli ve işlevsel tasarımlar için oldukça önemlidir. Polimer matrisli basit dokumalı kompozitler geleneksel malzemelere göre çok daha hafif, üstün mukavemet, yorulma ve termal özellikleri sayesinde kullanılabilirlikleri gün geçtikçe artmaktadır.

Birkaç tabakaya sahip dokumalı bir kompozitte elyaflar ardışık olarak birbiri üzerinden geçerek dokumayı oluşturmaktadır. Bundan dolayı herhangi bir kesitte kalınlık boyunca malzeme homojen bir yapıda değildir. Dokumalı kompozitlerin düzlem içi malzeme özelliklerinin analitik olarak belirlenmesi için çok sayıda mikromekanik homojenleştirilmiş model geliştirilmiştir. Karbon elyaflı ve polimer matrisli dokumalı kompozitlerle yapılan deneylere göre [1], klasik laminasyon teorisi ile hesaplanmış eğilme rijitlikleri ve birim uzama değerleri çok büyük farklar göstermektedir. Eğilme gerilmesi ve birim uzamalarında %200, eğilme rijitliğinde %400 hatalar oluşmaktadır. Bunun sebebi, klasik laminasyon teorisinde elyafların ve matrisin tabaka içerisinde üniform olarak dağıldığını kabul etmektedir

ve makromekanik özelliklerin hesaplanmasında bu özellikleri kullanmaktadır. Ancak ince dokumalı bir kompozitte elyaflar ardışık olarak birbiri üzerinden geçerek dokumayı oluşturmaktadır. Naik [2] dokumalı kompozitlerin genel üç boyutlu, sıcaklığa bağlı mekanik özelliklerini belirlemek için birim hücre modeli önermektedir. Johnson ve diğ. [3] dokumalı kompozitlerin ortalama elastik modüllerine matris özellikleri elyaf eğrilme açısı ve elyaf büyüklüğünün etkisini incelemiştir.

Kesit analizi ile ilgili yapılan çalışmalarda, kesitte geometrik olarak lineerliğin olmadığı, kesit çarpılmalarının gerçekleşebileceği kompozit rotor palası, rüzgar türbini pervaneleri gibi parçaların kesit özelliklerin belirlenmesinin önemli olduğu görülmektedir. Bunun için ilk kez Cesnik ve Hodges [4] tarafından Variasyonel Asimptotik Kiriş Kesit Analizi (VABS) adı ile bir bilgisayar programı geliştirmişlerdir. Chen ve arkadaşları [5] rüzgar türbin kanadının eylemsizlik ve yapısal özelliklerini bulmak için farklı yaklaşımlar kullanmışlar ve bu yaklaşımlardan hangisinin rüzgar kanat tasarımcıları için en uygun olduğu belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada Yu ve arkadaşları [6] tarafından yapılmıştır. Farklı kesit geometrisine sahip modellerin VABS ile kesit özellikleri elde edilmiştir. Elde edilen kesit özellikleri, farklı yaklaşımlardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve analitik yaklaşımın yetersiz sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Wenbin ve Hodges, varyasyonel asoptotik method içerisine Timoshenko kompozit kiriş teorisini hesaplama kodlarını yerleştirmiştir [7]. Çalışmada elde edilen sonuçlar ile klasik kiriş modeli ile elde edilen sonuçlar arasında farklar olduğu belirlenmiştir. VABS ile elde edilen sonuçların hesaplama zamanı ve modelleme açısından üç boyutlu sonlu elemanlar metodundan daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada tek tabakalı basit dokumalı cam epoksi malzemenin mikromekanik olarak kesit analizi varyasyonel asimptotik kiriş metodu yardımıyla yapılmıştır. Analiz de tek tabakalı kiriş için beş farklı kesit düzlemi belirlenmiş bu kesitlerin her biri için kesit özellikleri elde edilmiştir. Elde edilen kesit özelliklerinden elastisite modülü ve eğilme rijitliği (D_{11}) elde edilmiş ve önceki çalışma ile karşılaştırılmıştır.

2. Kesit analizinde varyasyonel asimptotik yöntem

Varyasyonel asimptotik kiriş kesit analizi, Hodges ve arkadaşları tarafından geliştirilen sonlu elemanlar temelli bir yöntemdir. Genel olarak yapıda meydana gelen deformasyonlar sonrası yapının biriktirdiği enerjiyi hesaplamayı yöneliktir.

Üç boyutlu şekil değiştirme enerjisi bir boyutlu şekil değiştirme enerjisine indirgenir. Bu indirgemedeki yapının karakteristiği ile ilgili olan belirli küçük parametreler asimptotik seriler yardımıyla genişletilir. Bu parametreler yapıdaki maksimum şekil değiştirme ile ilgili parametrelerdir. Bunlar h/L ve h/R 'dir. Burada h kesit büyüklüğü (genişlik veya yükseklik), L aksenal deformasyondaki dalga boyu, R ise kirişteki başlangıçtaki eğilme yarıçapıdır [5].

Variasyonel asimptotik yöntem differansiyel denklemler yerine enerji fonksiyonlarını asimptotik olarak genişletir. Bu da yöntemi daha az karmaşık ve işlevsel yapar. Bu metotta kesit, sonlu elemanlara bölünecek şekilde oluşturulur ve çözüm gerçekleştirilir. Programda kullanıcının isteğine göre üçgen elemanlar veya dikdörtgen elemanlar kullanılır. Düğüm nokta sayısı saat yönünün tersine göre dizilir. VABS programında ağ oluşturmak için arayüz olmadığı için piyasadaki analiz yapabilen Ansys, Abaqus, Patran gibi sonlu elemanlar programları ile oluşturulan modellerin ağ özelliklerini ve düğüm nokta koordinatlarını uygun formata çevirerek kullanabilmektedir.

Şekil 1'de VABS'ın kiriş kesit koordinat sistemi görülmektedir. VABS programında koordinatlar sağ el kuralına göre belirlenir. x_1 kiriş boyunu göstermekte, diğer iki doğrultu x_2 ve x_3 ise kiriş kesitini ifade etmektedir.



Şekil 1. VABS kiriş koordinat sistemi,[8] / Figure 1. VABS beam coordinate system.[8]

Çözümü gerçekleştirilecek olan modelin VABS programı çalıştırılması ile genel olarak 4×4 veya 6×6 büyüklüğünde rijitlik matrisi, kütle merkezi, çekme merkezi, kayma merkezi, geometrik merkez bilgileri belirlenen kesitin özellikleri için elde edilmektedir. Elde edilen 4×4 rijitlik matrisi denklem 1'de verilmiştir.

$$\begin{Bmatrix} T \\ M_x \\ M_y \\ M_z \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u'_1 \\ \phi_1 \\ u''_3 \\ u''_2 \end{Bmatrix} \quad (1)$$

burada T , M_x , M_y , M_z sırasıyla eksenel kuvvet, burulma momenti ve y ve z yönündeki eğilme momentleridir. S_{ij} ise rijitlik matrisi, u_1 , u_2 , u_3 yerdeğiştirmeler m_j ise burulma oranıdır [9]. Rijitlik matrisi S_{ij} yapının geometrik kesitine ve malzemesine, kiriş koordinat sistemine, kirişin başlangıç eğrilik veya bükülme durumuna göre değişir. Burada x_2 ve x_3 eksenleri çekme eksenleri ve temel eğilme eksenleri ile aynı konuma gelirse rijitlik matrisi izotrop bir malzeme için indirgenerek aşağıdaki şekli alır.

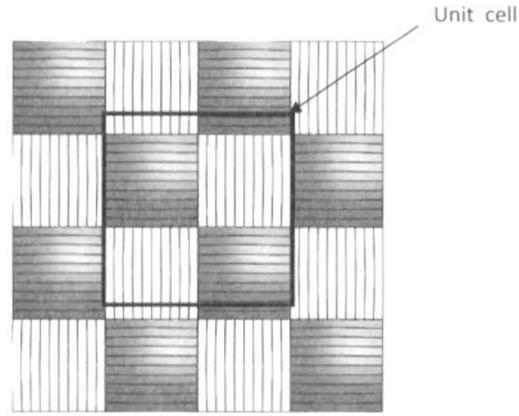
$$\begin{bmatrix} EA & 0 & 0 & 0 \\ 0 & GJ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & EI_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & EI_3 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Denklem 2'deki indirgenmiş diagonal terimler mühendislik kiriş sabitleri olarak adlandırılır. EA , GJ , EI_2 , EI_3 sırasıyla çekme rijitliği, burulma rijitliği, eğilme rijitlikleridir. EA 'nın birimi N, GJ , EI_2 , EI_3 birimleri ise Nm^2 'dir.

3. Mikromekanik modelleme

Basit dokumalı kompozitlerde reçine emdirilmiş enine ve boyuna fiberler birbirlerinin üzerinden ve altından geçerek dokunmaktadırlar. Bu dokumanın sürekli olması ile basit dokumalı kompozitin makro yapısı oluşturulur (Bkz. Şekil - 2). Enine ve boyuna fiberlerin eşit ve simetrik görünümü yapıya dengeli yapı özelliği katmaktadır. Mikromekanik model için birim hücredeki elyafların mikroskopik fotoğrafları çekilerek elyafların kesit şekli ve büyüklükleri belirlenerek sinüzoidal bir dalga formu elde edilir. Bu birim hücrenin belirlenebilmesi için tek tabakalı kompozit numune kalıplanarak kesit görüntüsü mikroskop altında incelenmiştir. Daha sonra elde edilen kesit görüntüsü Şekil 3'te

görüldüğü gibi çeşitli çizim programları kullanılarak kesitin ana hatları belirlenmiştir. Elde edilen birim hücre boyutları Tablo 1’de verilmiştir

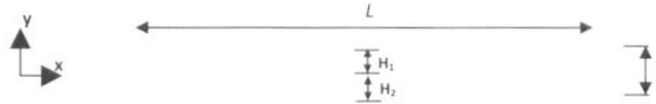


Şekil 2. Basit dokumalı kompozitte birim hücre.

Figure 2. Unit cell of plain weave composite

Tek tabakalı basit dokumalı kompozitin mikroskop altında elde edilmiş kesit durumu Şekil 3’te görülmektedir. VABS yöntemi ile çözüm için Şekil 4’teki gibi düzlemlerden kesitler elde edilmiştir. x, y ve z yönleri sırasıyla 1, 2 ve 3 yönlerini göstermektedir.

Şekil 5’te görüldüğü gibi kesit düzlemleri göz önüne alınarak beş farklı kesit düzlemi ele alınmıştır. A-A kesit düzlemi enine ve boyuna fiberlerin oluşturduğu en yüksek tabaka kalınlığının olduğu (0.2 mm) kesittir. E-E kesit düzlemi ise boyuna fiber kalınlığının olmadığı sadece enine fiber kalınlığının (0.1 mm) olduğu kesit kalınlığıdır. Bu iki kesit arasında kalan bölümden üç adet daha kesit düzlemi oluşturularak toplam beş kesit düzlemi için elastik modül ve eğilme rijitliği değerleri elde edilmiştir.





Şekil 3. E-Cam/epoksi malzemenin kesit görüntüsü.

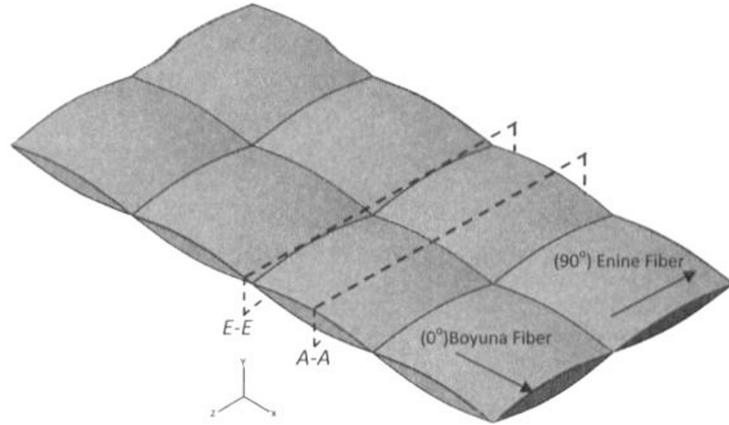
Figure 3. E-glass/epoxy cross section

Tablo 1. Basit dokumalı E-Cam/epoksi malzemenin mikromekanik ölçüleri

Table 1. E-glass/epoxy of plain weave composite micromechanic size

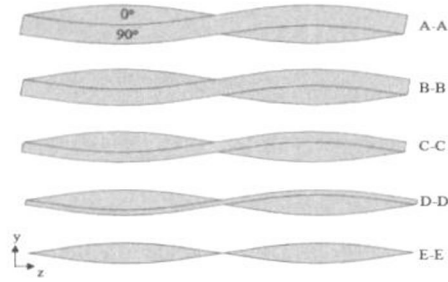
Malzeme	Dalga boyu L (mm)	Toplam kalınlık t (mm)	Fiber kalınlığı $s=t/2$ (mm)
E-Cam/epoksi	1.70	0.20	0.1

Elde edilmiş olan kesitler Abaqus sonlu elemanlar programı yardımıyla 2 boyutlu olarak modellenmiştir [10]. Reçine emdirilmiş boyuna ve enine elyaflar sinüs eğrisinden faydalanılarak elde edilmiştir. Sinüs eğrisi denklemi $y @ s \sin 2\pi x / L$ şeklindedir. Model oluşturulduktan sonra mesh yapısı oluşturulmuş ve mesh yapısı için 8 düğümlü dikdörtgen elemanlar kullanılmıştır. Belirlenen kesit düzlemi için elde edilen mesh yapısının düğüm noktalarının ve koordinatlarının bulunduğu giriş dosyası elde edilmiştir. VABS dosyası formatında yerleştirilen bu bilgilere malzeme özellikleri, tabaka özellikleri varsa ön burulma veya eğilme değerleride eklenerek VABS programı çalıştırılır. VABS programı ile elde edilen çözümün algoritması Şekil 6'te görülmektedir.

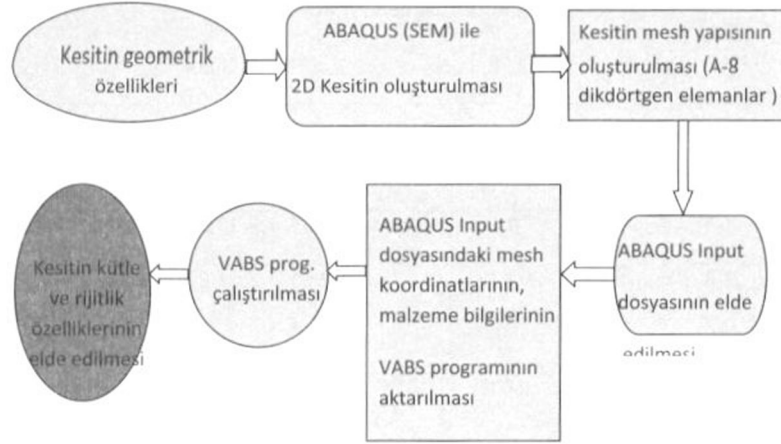


Şekil 4. Tek tabakalı dokumalı kompozitin kesit düzlemleri

Figure 4. Cross section planes of plain weave composite



Şekil 5. İki boyutlu kesit düzlemleri./ Figure 5. Two-dimensional cross section planes.



Şekil 6. VABS ile kesit analizi çözüm algoritması./ Figure 6. Cross section analysis algorithm using VABS.

Her bir kesit için elde edilen elastisite modülü ve eğilme rijitliği (D_{11}) değerleri Tablo 2’de verilmektedir. Bu tabloda E değeri EA değerinin A kesit alanına bölünmesi ile, D_{11} değeri EI_2 ’nin genişliğe yani dalga boyu olan L’ye bölünmesi ile elde edilmektedir. VABS programı ile her bir kesit için elde edilen E ve D_{11} değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak ortalama değerler elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlerin önceki çalışmalardan elde ettiğimiz 3D Sonlu elemanlar modeli ile karşılaştırılması ise Tablo 3’de verilmektedir. Tablo 3’ten görüleceği gibi elastisite modülü açısından her iki yöntem birbirine çok yakın iken, eğilme rijitliği açısından ise 3D Sonlu elemanlar modeli ile elde edilen değer yaklaşık olarak % 24 kadar daha büyüktür.

Tablo 2. Kesitlerin rijitlik değerleri.

Table 2. Cross sections stiffness values.

<i>Kesit düzlemi</i>	<i>H₁(mm)</i>	<i>H₂(mm)</i>	<i>t (mm)</i>	<i>EA</i>	<i>EI₂</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>D₁₁ (Nmm)</i>
<i>A-A</i>	0.1	0.1	0.2	6537	17.20	23.3	10.11
<i>B-B</i>	0.1	0.075	0.175	5965	11.02	21.3	6.48
<i>C-C</i>	0.1	0.05	0.15	5393	6.58	19.2	3.87
<i>D-D</i>	0.1	0.025	0.125	4811	3.75	17.2	2.20
<i>E-E</i>	0.1	0	0.1	4185	2.29	14.9	1.35

Tablo 3. Sonuçların karşılaştırılması

Table3. Comparison of results

	Elastisite modülü, E (GPa)	Eğilme rijitliği, D₁₁ (Nmm)
3D model (ABAQUS)	19.1	5.93
Kesit analizi (VABS)	19.2	4.80

3. Sonuçlar

Yapılan çalışmada varyasyonel asimptotik kiriş kesit analizi kullanılarak basit dokumalı cam/epoksi malzemenin elastik modül ve eğilme rijitlik değeri (D_{11}) bulunmuştur. Enine ve boyuna fiberler birer kiriş gibi düşünülmüştür. Enine ve boyuna kirişlerin birbiri üstünden veya altından geçerek oluşturduğu basit dokumalı tek tabakalı kompozitin çekme veya eğilme durumunda hasarın gerçekleşebileceği beş farklı kesit ele alınmıştır. Sonuçta VABS ile elde edilen elastik modül ve eğilme rijitliği değeri Abaqus sonlu elemanlar yöntemiyle elde ettiğimiz 3D sonuçlara yakındır.

4. Referanslar

1. Yee J.C.H. and Pellegrino S., Folding of Woven Composite Structures. *Composites: Part A*, 36(2), 273 -278. (2005a).
2. Naik. R. A., "Analysis of Woven and Braided Fabric Reinforced Composites." NASA CR 194930. 1994.
3. Johnson. E. R., Chretien. N., and Rastogi. N., "Homogenization of a Plain Weave Textile Composite." AIAA Paper 2002-1615. April 2002.
4. Cesnik C, Hodges D.H, "Variational Asymptotik Analysis of Initially Curved and Twisted Composite Beams"
5. Chen H., Yu W., Capellaro M. "A Critical Assessment of Computer Tools For Calculating Composite Wind Turbine Blade Properties" Wind Energy, publish online: doi:10.100/we372, 200
6. Yu W., Volovoi V., Hodges D.H, Hong X., "Validation of the variational asymptotic beam sectional analysis" AIAA journal, Vol. 40, No:10 october 2002
7. Yu W. Hodges D.H., "Genelized Timoshenko Theory of The Variational Asymptotic Beam Sectional Analysis", 44. Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, Norfolk, Virginia, April 7, 2003
8. Yu W., "VABS Manula for Users" june 25, 2010. last access <http://hifi-comp.com/Documents/VABSManual.pdf>
9. Soykasap, Ö., "Cross Section Analysis of a Composite Box Beam," Fen Bilimleri Dergisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2(1), 109-120 (2000).
10. ABAQUS/Standard User's Manual. Version 6.7. ABAQUS. Inc.. Rising Sun Mills. 166 Valley Street Providence. RI 02909. USA. 2007

ELYAF SARGI KOMPOZİT TERS OSMOZ BASINÇLI KALIPLARI

FILAMENT WOUND COMPOSITE RO PRESSURE VESSELS

Rahmi AKIN

İZOREEL :Kompozit İzole Malzemeleri Sanayi ve Ticaret LTD. ŞTİ.

Kemalpaşa Organize Sanayi Bölgesi 21.Cadde No: 6 Ulucak –Kemalpaşa /
İZMİR

info@izoreel.com.tr

Özet

Ters osmoz membran kılıfları,su arıtma,deniz suyu arıtımı,elektrik santralleri,metalurji,kimya sanayi,ilaç,gıda ve meşrubat sanayi gibi birçok alanda çok yaygın olarak kullanılmaktadır.Elyaf sargı kompozit membran kılıfları,paslanmaz çeliklere göre yüksek özgül rijitlik ve mukavemet,yüksek korozyon direnci ve ısı izolasyonu gibi birçok avantaja sahiptir.

Elyaf sargı üretim prosesi kompozit basınçlı kap üretiminde en etkin yöntemlerden birisidir. Bu yöntem hem askeri,hem de sivil uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu proste kompozit tabakalar dönen bir mandrel üzerine sürekli bir şekilde sarılır. Bu teknik kompozit tabakaların yerleştirilmesinde yüksek bir hız ve hassasiyet sağlar. İki farklı sargı yöntemi vardır:

(i) Elyafların bir reçine banyosundan geçirildikten sonra dönöl bir mandrel üzerine sarıldığı YAŞ SARGI

(ii) Önceden reçine emdirilmiş elyaf bantlarının dönöl mandrel üzerine sarıldığı PREPREG SARGI yöntemi.

Ters osmoz yöntemi kullanılarak deniz suyunun arıtılmasındaki küresel talep membran basınçlı kap üreticilerinin kapasitelerini zorlamaktadır. Elyaf sargı basınçlı kaplar talebindeki artış mevcut üreticilerin üretiminde hızlı bir yükselişe ve pazara deneyimsiz yeni üreticilerin girmesine sebep olmuştur.

Bu hız,basınçlı kap tasarımı ve üretiminde kullanıcıları gereksiz risklere maruz bırakacak hataları atlamaları ve yanlışları da körüklemiştir.

Aslında elyaf sargı membran gövdelerinin üretimi,uzun emniyetli bir kullanım periyodunun sağlanabilmesi için birçok kritik değişkenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesini gerektirmektedir. Yazar bu çalışmada elyaf sargı kompozit ters osmoz basınçlı kapların tasarımı,üretimi,test edilmesi ve muayene prosesleri konusunda bir gözden geçirme sunmaktadır. Kritik proses değişkenleri ve bunların basınçlı kap emniyeti ve ömrü üzerindeki potansiyel etkileri değerlendirilmektedir.

Abstract

The reverse osmosis (RO) membrane shells are widely employed in many fields such as water purification,seawater desalination,electric power,metalurgy,chemical industry,pharmaceutical,and food and beverage. Filament wound composite membrane shells have many potential advantages over those made of stainless steel,such as high spesific stiffnes and strength,good corrosion resisistance and thermal insulation.

The filament winding fabrication process is an effective method for manufacturing composite pressure vessels. This method has been used extensively for both military and civilian applications.

In this process composite layers are contiruously wound on a rotating mandrel. This tecnique offers a high speed and precise method for placing many composite layers. There are two different winding methods:

- (i) Wet winding,in which the fibers are passed through a resin bath and wound onto a rotating mandrel
- (ii) Prepreg winding,in which the preimpregnated fiber tows are placed on the rotating mandrel

The global demand for seawater desalination using reverse osmosis is pushing the membrane pressure vessel industry to its limits of capacity. Current peaks in demand for filament wound fiber reinforced plastic vessels has resulted in rapid increase in production among existing suppliers and has drawn new and inexperienced suppliers into market.

The rush has lead to short-cuts,oversights and mistakes in vessel design and fabrication,subjecting users to unnecessary risk. In fact,the fabrication of FW membrane housing involves careful control of many critical variables in order to assure along,safe period of usefulness. The auther in this work present an overview FW composite RO pressure vessel design,fabrication,testing and inspection processes. Critical variables and their potential affect on vessel safety and longevity are considered.

**THE COMPARISION OF CARBON NANOTUBE
COMPOSITE ELECTRODES WITH OTHER CARBON
BASED ELECTRODES IN ELECTROCHEMICAL
SENSORS**

**THE COMPARISION OF CARBON NANOTUBE
COMPOSITE ELECTRODES WITH OTHER CARBON
BASED ELECTRODES IN ELECTROCHEMICAL
SENSORS**

¹
Yusuf Dilgin , ²
Gürel Nişli

¹
Çanakkale Onsekiz Mart University, Science and Art Faculty, Department
of Chemistry, 17100-ÇANAKKALE

²
Ege University Science faculty, Department of Chemistry, 35100,
Bornova-İZMİR

ydilgin@hotmail.com

Özet

Karbon iyi bir elektriksel iletkenlik, kimyasal olarak tepkimeye girmeme ve geniş bir potansiyel aralık gibi bazı önemli avantajlar sergilediği için elektrot materyali olarak artan bir ilgiye sahiptir. Grafit, karbon fiber, camımsı karbon elektrot, karbon nanotüpler, düzenli orta gözenekli karbon, karbon pasta gibi karbon bazlı materyaller, elektrot materyali olarak elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesinde oldukça sık kullanılmaktadır (1-3). Elektrokimyasal sensörlerde daha duyar, seçici ve doğru sonuçlar elde etmek için, birçok bilim adamı karbon bazlı modifiye

elektrotların hazırlanmasına ve bu elektrotların birçok bileşiğin elektrokimyasal analizindeki uygulamalarına yoğunlaşmaktadırlar. Elektrotların modifikasyonunda özellikle iletken fazlı kompozitler sensör aletlerinin geliştirilmesinde oldukça sık kullanılmaktadırlar. Kompozit elektrotlar en az bir iletken faz (Ag, Au, Pt, C vb.) ve bir yalıtkan fazdan (polisitiren, nujol, nafyon, epoksi, teflon, silikon) oluşmaktadır ki bu iki faz, son konumda, katı halde karışmış olarak bulunurlar. Kompozit elektrotlar son yirmi yıldır yoğun bir şekilde kullanılmış ve geliştirilmiş ve bazı durumlarda bu elektrotlar sadece bir iletken faz içeren geleneksel elektrotlarla başarılı bir şekilde yarışmaktadır. Bu elektrotlar; düşük maliyet, düşük ağırlık, yüksek gürültü/sinyal oranı, geniş potansiyel penceresi, pasivizasyona gösterdiği direnç, kolay mekaniksel ve elektrokimyasal temizleme, iletken yada yalıtkan fazın veya bunların yüzeylerinin kimyasal modifikasyonuna olanak sağlama gibi üstünlükler sunmaktadır (4). Bu nedenle, karbon bazlı kompozit elektrotlar büyük ilgi görmüştür.

Karbon bazlı elektrotlar arasında, karbon nanotüp elektrotlar yüksek elektronik iletkenlik, mekaniksel direnç, kimyasal kararlılık, yüksek yüzey alanı gibi üstün özellikleri nedeniyle genişçe kullanılmaktadır. Özellikle sensör ve biyosensör yapımında koşullandırılmış nanotüpler bileşen olarak büyük bir potansiyel sunar. Boyalar gibi organik ve inorganik moleküller karbon nanotüp duvarlarına kolaylıkla adsorbe olabilir. Böylece kimyasal modifiye elektrotlar, adsorplanmış materyaller içeren veya içermeyen karbon nanotüplerin, bir elektrot yüzeyine nanotüp duvarlarının yüzeyden fiziksel veya kimyasal bağlanmasıyla kolaylıkla hazırlanabilir. Genellikle modifikasyon sürecinde, öncelikle karbon nanotüpler camımsı karbon elektrot yüzeyine tutturulur, daha sonra azin türü boyar maddeler, kinolik bileşikler, ferrisiyanürler, metal kompleksleri vb. gibi organik ve inorganik redoks mediyatörler, karbon nanotüp yüzeyine direk adsorpsiyon, kovalent bağlanma ya da elektropolimerizasyon yoluyla modifiye edilir. Son olarak, bu elektrotlar döngüsel voltammetrik, diferansiyel puls voltammetrik ya da amperometrik yöntemler kullanılarak kimyasal sensör ve biyosensör yapımında kullanılmıştır. Özellikle dopamin, askorbik asit, ürik asit, NADH, cytochrome c, katekolamin, serotonin, enzim gibi biyolojik öneme sahip moleküller bu modifiye elektrotlarla tayin edilmiştir (5-9). Gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda, azin türü boyar maddelerle modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ve camımsı karbon elektrot NADH ve askorbik asitin elektrokatalitik ve fotoelektrokatalitik tayini için kullanılmıştır (10-14). Bu çalışmada elektrokimyasal sensörler ve biyosensörlerde karbon nanotüp modifiye elektrotların diğer karbon bazlı elektrotlarla karşılaştırılması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar karbon nanotüp kompozit

elektrotların elektrokimyasal sensörde camımsı karbon, karbon pasta gibi diğer karbon bazlı elektrotlardan daha duyar, seçici sonuçlar sunduğunu göstermiştir.

Abstract

Carbon has presented the grown interest as electrode material because it exhibits some important advantages such as good electrical conductivity, chemical inertness and wide potential range. Carbon based materials such as graphite, carbon fibers, glassy carbon electrode, carbon nanotubes, ordered mesoporous carbon, carbon paste have largely been used as electrode material for the development of electrochemical sensors (1-3). In order to obtain more sensitive, selective, accurate results in the electrochemical sensors, many scientists have focused on the preparation of modified carbon based electrode and their applications in the electrochemical analysis of a lot of compounds. Especially, composites based on conductive phase in the modification of electrodes have often been used in developing sensor devices. The composite electrodes are composed from at least one conducting phase (Ag, Au, Pt, C etc.) and one insulating phase (polystyrene, nujol, nafion, epoxy, teflon, silicone etc.) which are mixed keeping their final solid state. They have been intensively developed and used for the last twenty years and, in some cases, they can successfully compete with traditional electrodes consisting of only one conducting phase. They offer certain advantages, e.g., low cost, low weight, high signal-to-noise ratio, broad potential window, resistance toward passivation and/or easy mechanical and electrochemical cleaning, the possibility of chemical modification of the conductor or of the insulator phase or of their surface(4). Therefore the carbon based composite electrodes have found great attention because composites with carbon exhibit good electrode materials.

Among the carbon based electrodes, carbon nanotubes electrodes have been extensively used due to their unique properties such as high electronic conductivity, mechanical resistance, chemical stability, surface area. Especially, functionalized carbon nanotubes offer enormous potential as components for sensors and biosensor construction. Organic and inorganic molecules such as dyes can be easily adsorbed on the carbon nanotubes walls. Thus chemically modified electrode can be easily prepared from carbon nanotubes with or without adsorbed materials on an electrode surface via physical or chemical bonds from the surface of nanotube walls. Generally, in the modification process, first carbon nanotubes were immobilized on the glassy carbon electrode then organic or inorganic redox mediators such as azine type dyes, quinolic compounds, ferricyanides, metal complexes etc. were modified onto carbon nanotube electrode surface via their

direct adsorption, covalent bonding or electropolymerization. Finally these electrodes have been used for the construction of chemical sensors and biosensors using cyclic voltammetric, differential pulse voltammetric, amperometric techniques. Especially the biological important molecules such as dopamine, ascorbic acid, uric acid, NADH, cytochrome c, catecholeamine, serotonin, enzymes, have been determined with these modified electrodes(5-9). The previous studies, carbon paste electrode and glassy carbon electrode modified with azine type dyes for the electrocatalytic and photoelectrocatalytic oxidation of ascorbic acid and NADH which are biologically important molecules were used(10-12). In this study, the comparison of carbon nanotubes modified electrodes with other carbon based modified electrodes in electrochemical sensors and biosensor are investigated. The obtained results showed that carbon nanotube composite electrodes exhibit more sensitive, selective results in electrochemical sensor than other carbon based modified electrodes such as glassy carbon, carbon paste electrodes.

Kaynaklar

- 1- A.J.S. Ahammad, J.-J. Lee, Md.A. Rahman, *Sensors*, 9, (2009) 2289-2319.
- 2- I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors*, 7, (2007) 2626-2635.
- 3- I. Svancara, K. Vytras, J. Barek, J. Zima, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4) (2001) 311-345.
- 4- Agui, L., Seden, P.Y., Pingarron, J.M., *Anal. Chim. Acta* 622 (2008) 11-47.
- 5- A.S. Kumar, S.F. Wang, T.C.K. Yang, C.T. Yeh, *Biosens. Bioelectron.* 25(12) (2010) 2592-2597.
- 6- C.B. Jacobs, M.J. Peairs, B.J. Venton, *Review: Anal. Chim. Acta* 662 (2010) 105-127.
- 7- D.W. Yang, H.H. Liu, *Biosensor. Bioelectron.* 25(4) (2009) 733-738.
- 8- A. Qureshi, W.P. Kang, J.L. Davidson, Y. Gurbuz, *Diamond and Related Materials*, 18(12) (2009) 1401-1420.
- 9- M. Trojanowicz, *A TRAC-Trends in Anal. Chem.* 25(5) (2006) 480-489.
- 10- Dilgin, Y., Dursun, Z., Nişli, G., Gorton, L., *Anal. Chim. Acta*, 542(2), (2005) 162-168
- 11- Dilgin, Y., Gorton, L., Nişli, G., *Electroanalysis*, 19 (2-3) (2007) 286-293.
- 12- Gligor D., Dilgin Y., Popescu I.C., Gorton L., *Electroanalysis*, 21(3-5) (2009) 360-367.
- 13- Dilgin, Y., Dursun, Z., Nişli, G., *Turk. J. Chem.*, 27 (3), (2003) 167-181.
- 14- Dilgin, Y., Nişli, G., *Anal. Lett.* 39 (3) (2006) 451-465.

FUNCTIONALISED CARBON BASED NANOMATERIALS AS ADDITIVES IN POLYMER COMPOSITE FABRICATION

Y. K. Gun'ko, R. Blake, M. T. Byrne, A. Satti, H. Hayden, C. Hanley, I.
O'Connor

School of Chemistry, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland. Centre for
Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices (CRANN), Trinity
College Dublin, Dublin 2, Ireland.

igounko@tcd.ie

Abstract

One of the most promising areas of nanotube research involves the reinforcement of polymer composites using carbon nanotubes as additives. We have developed new approaches in carbon nanotube functionalisation and preparation of carbon nanotube-polymer composite materials. In our work the multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) have been functionalised using n-butyllithium and reacted with bromo-alkyl species of various chain lengths resulting in new functionalised carbon nanotubes, which are potential additives for polymer reinforcement. The following addition of the alkyl-grafted nanotubes to polyvinyl chloride (PVC) matrix resulted in a significant increase of mechanical properties. Our studies have shown that the optimum chain length for increasing the mechanical properties was sixteen carbons. Longer chain length docosanyl functionalised nanotubes appear to aggregate and alkyl chains likely to be entangled and therefore do not allow for efficient interfacial stress transfer from the nanotubes to the polymer.

Introduction and objective

Due to their unique mechanical, electrical and thermal properties, carbon nanotubes have generated enormous interest in materials science. One of the most promising

areas of nanotube research involves the reinforcement of polymer composites using carbon nanotubes as additives [1-3]. Previously we have developed new approaches in carbon nanotube functionalization and preparation of carbon nanotube-polymer composite materials. In our work organometallic approach the MWCNTs have been functionalised using n-butyllithium and then covalently bonded to the chlorinated polypropylene. The following addition of the polymer grafted nanotubes to a chlorinated polypropylene polymer matrix resulted in significant increase of mechanical properties. For instance, at the nanotube content of 0.6 vol % the Young's modulus increased by a factor of 3 while both the tensile strength and the toughness increased by factors 3.8 and 4 respectively [4]. This new approach in covalent functionalisation of nanotubes makes it possible to get an efficient dispersion and excellent interfacial stress transfer potentially leading to new ultra-strong polymer composite materials. This technology has been further developed and utilized for the reinforcement of polyvinylchloride and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes [5]. Kevlar coated nanotubes have been utilised as additives for various commercial polymers reinforcement [6,7]. Then we have introduced a new swelling under ultrasound technique using dispersions of chemically modified carbon nanotubes to prepare new polymer composites with a multitude of applications [8, 9]. This technology has several advantages over all currently existing approaches to the fabrication of nanotube-polymer composites, which involve complicated, expensive and time-demanding processing techniques such as solution casting, melting, moulding, extrusion, and *in situ* polymerisation. All these technologies also need large amounts of expensive carbon nanotubes to be used to reach the required high electrical and thermal conductivity. Our new approach enables the incorporation of nanotubes into already formed polymer products by swelling them in carbon nanotube suspensions. The nanotubes are incorporated only in a thin top (several hundreds nm) polymer layer, therefore, only a very small percentage (~1%) of nanotubes is needed to produce reinforced polymer composites with potentially high electrical and thermal surface conductivity. As result these composite materials are cheaper (require minimal amount of carbon nanotubes), light, mechanically strong (having an increased tensile strength and Young modulus), robust, easy to process, have high conductivity and are easy to integrate. This technique can be potentially utilized in the production of flexible transparent electrodes in displays e-paper and photovoltaic cells. We have also developed approaches for covalent functionalisation and cross-linking of carbon nanotubes and graphene oxide sheets [10, 11]. The poly(allylamine) hydrochloride cross-linked graphene oxide composites showed tensile strengths up to 146 MPa [11].

We believe that the utilisation of this method should result in the production of new reinforced composites with potentially high electrical and thermal conductivity that is very important for various applications

The main objective of the present work was to further develop our approaches for covalent functionalisation of carbon nanotubes and utilise these nanomaterials as additives for polymer nanocomposite fabrication.

Experimental

General procedures

All reagents were purchased from Aldrich. The curly Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were purchased from Nanocyl company. Solvents were purified by heating them under reflux over potassium-sodium alloy followed by distillation under argon. Fourier transform infrared (FT-IR) measurements were performed in transmission mode using a Digilab FTS-6000 spectrometer with the sample placed in the main chamber, using Perkin-Elmer micro-sampling attachment, and in the positional stage of UMA 500 IR microscope. For measurements in the main chamber a wide band Mercury Cadmium Telluride (MCT) detector in the wave number range of 450-6000 cm^{-1} and a resolution of 2 cm^{-1} and 8 cm^{-1} was used. A narrow band MCT detector with spectral range of 4500-750 cm^{-1} was used in the UMA 500 IR microscope. Thermo-gravimetric analysis (TGA) was carried out on a Perkin Elmer Pyris 1 TGA machine the temperature range was from 30 ° to 900 °C under flowing air and the temperature was increased by 10 ° every minute.

Lithiation of nanotubes

Before the reaction, MWCNTs were placed in a porcelain boat which was put into a CVD machine that was used to anneal at 500 °C under flowing argon at 0.7 s/m for 1 hr. Then the nanotubes were allowed to cool under flowing argon for a further two hours.

A small sample of purified annealed MWCNTs (50 mg) was placed in a clean dry Schlenk vessel under argon. This was then evacuated to remove any residual air and then heated using a heat gun up to 250 °C to remove any residual water or other volatile contaminants from the reaction vessel. Dry and degassed THF, 20 ml, were added to the sample and the mixture was then sonicated for 30 min under argon in an ultrasonic bath. Then the suspension was cooled to -10 °C using an acetone ice bath. n-BuLi, 30 ml of 1.6 M-solution, was added to the suspension at –

10 °C and the mixture was allowed slowly to warm to room temperature and this was stirred for 12 hours. The suspension was then allowed to settle and the THF solution was removed by cannula filtration and the precipitate was washed with dry THF, 2x25 ml, and then dry hexane, 2x25 ml. The product was dried under vacuum for 24 hr. Lithiated nanotubes were stored in THF under Ar for further use.

Reaction with 1-bromooctane 1-bromohexadecane or 1-bromodocosane

Lithiated MWCNTs (50 mg) in dry THF (20 ml) were placed under ultrasound for 30 min to form a suspension. Then the mixture was cooled to -10 °C using an acetone ice-bath. 1-bromoalkyl (0.004 mol) was added to the suspension of MWNTs. The mixture was stirred for 24 hours. The precipitate was then washed several times with dry THF and then with deionised water until the water was clear. The residue was then dried in a vacuum for 12 hr.

Polymer film preparation for the mechanical testing using Zwick Z100 tensile tester

A solution of PVC, 300 mg, in THF 10 ml was added to octyl functionalised nanotubes (3 mg). This mixture was sonicated under a sonic tip for 5 minutes and subsequently in a sonic bath for two hours. Two more solutions were made up using of butyl functionalised MWCNTs 1.5 mg and 0.75 mg in PVC 300 mg in THF. These solutions were then allowed to settle for twelve hours and the supernatant was separated from the residue by decantation. 1 ml of the supernatant was then placed on a Teflon disk 30 mm in diameter and spread evenly, the solvent was then allowed to evaporate. This was repeated until a total of 4 ml of the supernatant was placed on the disk. The film was allowed to dry on the disk for 12 hr and was then removed using a blade. This thin film was then cut into strips of 4 mm in width and 17 mm in length and stored in a sample holder. These strips were then placed in the Zwick Z100 and a holding load of 0.5 N was applied and then the sample was extruded by the machine which measured the response of the material to loads applied. This data was then plotted on a stress strain curve.

Tensile testing

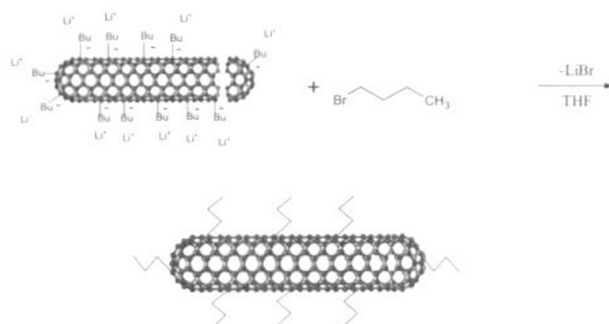
Tensile testing was carried out using a Zwick Z100 tensile tester in the Biomechanical Engineering Department of the National University of Ireland Galway University. A 100 N load cell and a cross head speed of 0.5 mm/min were

used to obtain stress strain curves. The diameter and thickness of each strip was measured before the strip was placed into the Zwick machine for mechanical testing. The measurements for diameter and thickness were inputted into the machine. The machine then stretched the sample until the sample broke. The process was repeated approximately three times for each film so an average strength could be measured. Each of the polymer-nanotube composites had their tensile strengths measured against that of the tensile strength of the initial pure polymer.

Results and discussion

Reactions of lithiated carbon nanotubes with mono-halogenated alkyl species

Lithiated MWCNTs were reacted with alkyl halides (1-bromooctane, bromohexadecane and 1-bromodocosane) in a 1:15, weight ratio or 1:1 molar ratio of carbon to 1-bromooctane according to scheme 1. The reaction results in the formation of pseudo 'flagella-like' structures as shown in Scheme 1.



Scheme 1. Schematic representation of the reaction between lithiated nanotubes and mono substituted alkylhalide.

Due to the limited number of suitable characterisation techniques (FTIR, elemental analysis, TGA, TEM) investigation of these products is quite challenging. Figure 1 shows examples of the TGA curves of the octyl-, hexadecyl- and dodecyl-functionalised MWCNTs. There is a peak at 232 °C which can be attributed to the

octyl-groups. According to TGA results the content of octyl-groups was 3.5% by mass.

FTIR has shown the band at 879 cm^{-1} which is typical of the MWCNTs, as well as the signal at 1589 cm^{-1} . There are then some characteristic peaks of the alkyl chains which are observed at 1342, 1421 and 962 cm^{-1} . There should also be a band or shoulder attributed to CH stretches at $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$ which is obscured by the large broad peak. MWCNT adducts with 1-bromohexadecane and 1-bromodocosane have shown similar FTIR spectra.

Elemental analysis of the octyl-functionalised MWNT sample showed the presence of 2.8% of hydrogen. This shows a double in value when compared to 1.4% of hydrogen of the butyl groups in the initial sample of, hydrolysed, lithiated nanotubes.

The TGA of the bromohexadecane adduct displayed the peak for the hexadecyl substituents at $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ which is 2.1% of the mass and for the functionalised nanotubes that has shifted from the higher temperature of $597\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $437\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elemental analysis of this sample gave 4.46% of hydrogen. Once again this shows an anticipated increase in the hydrogen content. When compared to the previous alkylated MWNTs it is close to a double hydrogen percentage to compare with the octyl sample. This is in agreement with an expected double increase due to the double chain length and hydrogen content in hexadecyl. The TGA of docosanyl derivative showed the presence of the functionalised nanotubes at a lower than usual temperature of $438\text{ }^{\circ}\text{C}$. The peak at $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ with 11% of the total mass of the sample corresponds to the alkyl chain of docosanyl. Elemental analysis was carried out on the docosanyl functionalised nanotubes and the total amount of hydrogen as a percentage of carbon was 9.59% which again was approximately double that of the decyl functionalised nanotube sample.

Alkylated MWNTs as additives in PVC based polymer composites

Alkylated nanotubes were mixed with PVC in THF solution and films of PVC nanotube composites have been prepared by solution casting for mechanical testing. The mechanical characteristics of pristine and various alkyl functionalized nanotube composites are summarized in Table 1.

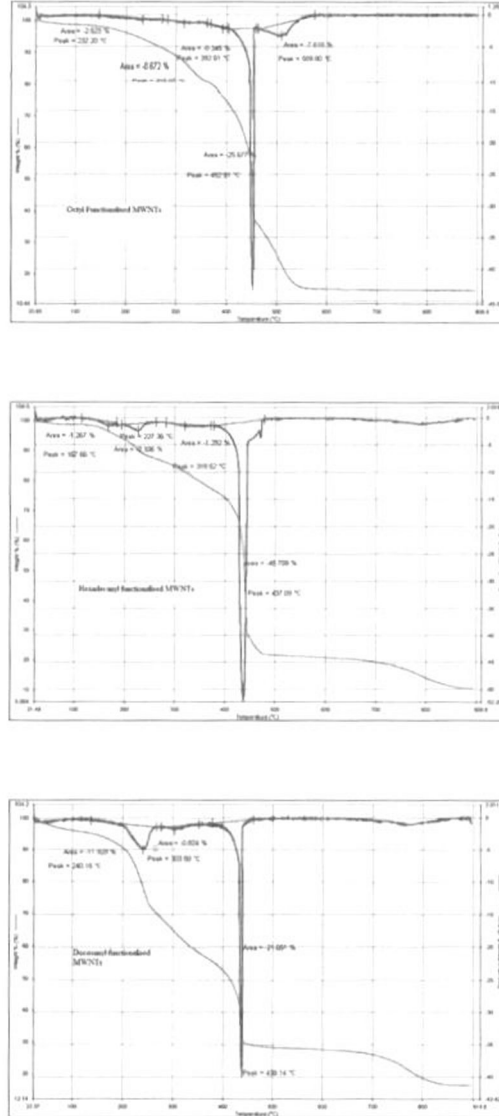


Figure 1. TGA and DTGA curves of octyl- (top) hexadecyl- (middle) and docosanyl (bottom) functionalised MWCNTs.

It is evident that all alkyl functionalized nanotubes –PVC composites demonstrated much better mechanical parameters than those with pristine carbon nanotubes. For example, for octyl-functionalised nanotube –PVC composites with a low volume percent (0.16%) there is a significant increase in Young's modulus up to a 1.6 fold increase. Increases in ultimate tensile strength are more modest (around 15 %). Meanwhile hexadecyl-functionalised nanotube – PVC composites showed the most significant increase in modulus with an increase of 75% at lower content of nanotubes. The ultimate tensile strength also increased by approximately 50% and the toughness shows the highest increase of 400% increase at 0.65 vol.% of functionalized nanotube content. This is a very significant result especially as this dramatic increase is brought about with a relatively small amount of nanotubes present.

Table 1. Mechanical properties of pristine, octyl-, hexadecyl- and docosanyl-functionalized MWNT - PVC composites.

Vol % Of MWNT	Young's modulus [GPa]	Ultimate Tensile Strength [MPa]	Toughness [KJ/m ³]
Pristine MWCNT –PVC composites			
0	0.56 +/-0.07	15.6 +/-0.5	5.5 +/-2.11
0.16	0.44 +/-0.17	13.8 +/-2.26	3.9 +/-1.5
0.32	0.19 +/-0.04	14.3 +/-1.92	3.1 +/-0.4
0.65	0.39 +/-0.07	12.5 +/-1.68	5.9 +/-3.65
Octyl-functionalised MWCNT –PVC composites			
0.16	0.91 +/-0.15	17.8 +/-2.84	3.9 +/-0.82
0.32	0.61 +/-0.07	16.7 +/-0.18	9.2 +/-3.08
0.65	0.72 +/-0.13	17.9 +/-1.84	6.2 +/-1.5
Hexadecyl-functionalised MWNT- PVC composites			

0.16	0.98 +/-0.048	23.9 +/-1.53	18.5 +/-1.77
0.32	0.53 +/-0.1	19.4 +/-2.4	15.9 +/-1.71
0.65	0.77 +/-0.075	20.2 +/-1.5	22 +/-1.3
Docosanyl -functionalised MWNT- PVC composites			
0.16	0.53 +/-0.22	13.7 +/-3.3	3.32 +/-0.6
0.32	0.53 +/-0.004	15 +/-0.99	9.5 +/-0.372
0.65	0.69 +/-0.12	17.2 +/-3.12	8.7 +/-0.371

However, when we increase the chain length of the functional groups on nanotubes further to 22 carbon atoms, the mechanical properties are going down. PVC reinforced with docosanyl- functionalised nanotubes at 0.65 vol.% demonstrated modulus close to the original polymer without nanotubes. This trend is followed for the strength , both of the lower volume percents decrease or remain close to the polymer with the highest volume percent increasing slightly. The toughness levels for the two highest volume percents show a reasonable increase. However, none of the increases in the docosanyl nanotube composite material represent as large a jump as was exhibited in the lower chain lengths. This suggests that the mechanical properties are going back to the same level as the original polymer and that this is the longest chain length, which was used for reinforcement.

Thus our studies have shown that the optimum chain length for increasing the mechanical properties are hexadecyl with sixteen carbons. Longer chain length docosanyl functionalised nanotubes appear to aggregate and thus do not allow for efficient interfacial stress transfer from the nanotubes to the polymer.

Conclusions

Lithiated carbon nanotubes have been shown to be very good precursors for further covalent functionalisation of the carbon nanotube surfaces. Functionalisation of nanotubes with different alkyl chains yielded new interesting nano-composites. TGA results have shown that the decomposition temperature of alkyl functionalised nanotubes is substantially lower than one for initial non-functionalised nanotubes. This demonstrates that functionalisation of nanotubes results in the partial damaging and weakening of the nanotubes structure and reduces its thermal stability. As expected the hydrogen and carbon content in the alkylated nanotubes rose proportionally with increasing alkyl chain length. We

have found the mechanical properties of alkylated carbon nanotube polymer composites strongly depend on the length of the alkyl chain and vol.% of nanotubes. In general, it was found that hexadecanyl (16 carbon chain) functionalised nanotubes additives provide the optimum alkyl chain length for overall polymer reinforcement. We believe that alkyl functionalized carbon nanotubes have a great potential as additives for fabrication of new ultra-strong polymer materials.

References

1. J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gun'ko, Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, 2006, 18, 689–706.
2. J. N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube – polymer composites, *Carbon*, 2006, 44, 1624–1652.
3. M. T. Byrne and Y.K. Gun'ko, Recent Advances in Research on Carbon Nanotube–Polymer Composites, *Advanced Materials*, 2010, 22 (15), 1672–1688.
4. R. Blake, Y.K. Gun'ko, J. Coleman, M. Cadek, A. Fonseca, J.B. Nagy and W. Blau, A generic organometallic approach toward ultra-strong carbon nanotube-polymer composites, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, **126** (33), 10226 - 10227.
5. R. Blake, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. N. Coleman, W. Blau, A. Fonseca, J. B. Nagy, Reinforcement of polyvinylchloride and polystyrene films using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4206 – 4213.
6. I. O'Connor, H. Hayden, S. O'Connor, J. N. Coleman and Y.K. Gun'ko, Kevlar coated carbon nanotubes for reinforcement of polyvinylchloride, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5585–5588.
7. I. O'Connor, H. Hayden, S. O'Connor, J. N. Coleman and Y. K. Gun'ko, Polymer Reinforcement with Kevlar-Coated Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20184–20192.
8. E. O' Connor, S. De , J. N. Coleman , Y. K. Gun'ko, Development of transparent, conducting composites by surface infiltration of nanotubes into commercial polymer films, *Carbon*, 2009, 47, 1983–1988.
9. Ian O'Connor, Hugh Hayden, Jonathan N. Coleman, Yurii K. Gun'ko, High-Strength, High-Toughness Composite Fibers by Swelling Kevlar in Nanotube Suspensions, *Small*, 2009, **5**(4) 466–469.
10. A. Satti, A. Perret, J. E. McCarthy and Y. K. Gun'ko, Covalent Crosslinking of Single-Walled Carbon Nanotubes with Poly(allylamine) to Produce Mechanically

Robust Composites Polymer-CBNT composites, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 7941-7943.

11. A. Satti, P. Larpent, Y. Gun'ko, Improvement of mechanical properties of graphene

oxide/poly(allylamine) composites by chemical crosslinking, *Carbon*, 2010, **48**, 3376-3381.

KOMPOZİT SEKTÖRÜNDE ROBOTİK SİSTEMLER

Serhat Tanrıverdi, Gökhan Vargın Gök

Teknodrom Robotik Ve Otomasyon San. Ve Tic. A.Ş. Kemal Nehrozoğlu
Caddesi GOSB (Gebze Organize Sanayi Bölgesi) Teknopark A.Ş Üretim 3
41480 Gebze - Kocaeli / TÜRKİYE

serhat.tanriverdi@teknodrom.com, gokhan@teknodrom.com

20.Yüzyılın başlarında sadece havacılık sektöründe kullanılan kompozitler günümüzde birçok farklı sektörde kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri otomotiv, altyapı, enerji, uzay endüstrisi... Vb. sektörleridir. Kullanım oranlarının artmasından dolayı kompozit ürünlerin üretim rakamları artmaktadır. Bu artış kompozit ürünlerin imalatında da seri üretim metotlarının geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

Günümüzde seri üretim denilince artık aklımıza robotik otomasyonlu üretim sistemleri gelmektedir. Bu doğrultuda kompozit sektöründeki üretimdeki yetersizlikler gözlemlenerek çeşitli Ar-Ge çalışmaları başlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucu Kompozit sektöründe birçok üretim metodunun robotlu üretim sistemlerine uygun olduğu görülmektedir. Şu anda dünyada kompozit ürünlerin üretimi için kullanılan Robotlu üretim sistemlerden önde gelenleri;

- Robotics Tape Lying
- Robotics Fiber Placement
- Robotics Filament Winding
- Robotics Tailored Fiber Placement
- Robotics Spray-up
- Robotics modelling

-Robotics cutting, deburing, polishing

Robotic Tape Lying

Bant Halindeki Pre-preg (önceden reçinelenmiş) elyafların kalıp üzerine serilmesine dayanan bir süreçtir. Ağırlıklı olarak thermoset bazlı kompozitlerin kullanıldığı fakat malzeme konusundaki gelişmeler ile birlikte artık thermoplastic kompozitlerin de kullanılmaya başlandığı bu üretim yönteminde, robota adapte edilen bant serme elindeki bir ekipman yardımı ile elyaflar kalıp üzerine serilir ve bu esnada ısıtıcı bir sistemde pre-preg halde olan elyafları ya da kalıbı ısıtarak, elyafa emdirilmiş reçinenin yüzeye tutunmaya yardımcı olması sağlanır. Burada robotun bir diğer avantajı ise serme yüzeyini her zaman belirli bir açıda takip ederek tüm yüzeye aynı açıda serme işlemini tamamlamasıdır.

Robotic Fiber Placement

Tape laying yönteminden farklı olarak burada bant halindeki elyaflar yerine 3k'dan 24k'ya kadar boyuttaki elyaflar kalıp ya da malzeme üzerine serilmektedir. Bu yöntem ile daha karmaşık yüzeylere serme işlemi yapılabilinmektedir. Bunun yanında devamlı bir yapıya sahip, elyafların düzenli olarak birbiri üzerine bindirildiği daha kuvvetli bir yapı elde edilmektedir.

Robotic Filament Winding

Elyaf sarma işlemi olarak bilinen genellikle iki veya üç eksenli makinelerle gerçekleştirilen devamlı bir elyafın silindirik bir yapı üzerinde sürekli olarak düz veya çapraz şekilde serilme işlemidir. Burada elyaflar ip halinde kullanılır ve sarma işlemi öncesinde reçine havuzundan geçirilerek kalıp ya da cisim etrafına sarılır. Robotların kullanımı ile sarma işleminde katların yönünü ve kalınlığını kontrol etmek daha kolaydır. Asıl önemli nokta ise farklı yapılardaki 3 boyutlu cisimlere de sarma işleminin yapılabilinmesidir ki bu bir ya da iki eksenli elyaf sarma makinelerinde mümkün değildir.

Robotic Tailored Fiber Placement

Formlama mantığına dayanan bu üretim tekniğinde ise bildiğimiz nakış yöntemi ile elyaf ipleri işlenerek şekillendirilir. Çok yaygın olmayan bu üretim metodu sadece

belirli alanlarda kullanılmaktadır. Bu konuda Almanya birçok geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

Robotic Spray-up

Diğer sistemlerden farklı olarak burada yüksek mukavemetli değil de daha düşük mukavemetli kompozit ürünlerin imalatında kullanılır. Burada spray-up tabancası ile polyester ve kırılan elyaflar kalıp ya da cisim üzerine aynı anda püskürtülür. Normalde manüel olarak gerçekleştirilen bu yöntem robota adapte edilerek birçok avantaj sağlanmıştır. Bunun yanında jelkot atma işlemi de robotlar ile yapılabilinmektedir.

Kompozit sektöründe, robotların kullanıldığı bu sistemlerin yanında üretim sonrası kullanılan robotik sistemlerde vardır. Bunların önde gelenleri; üretimden çıkan ürünlerde; çapak alma, kenar kesme ve delme işlemleri için robot kullanılması ve de üretilcek ürün kalıbının ya da ilk prototipinin yapılması için kullanılan robotik işleme hücresidir.

Yürütmekte Olduğumuz Ar-Ge Projeleri

Şu anda firmamızın 3 tane TÜBİTAK destekli projesi bulunmaktadır; Robotik cnc hücresi projesi, robotik cam elyaf püskürtme projesi ve Robotik elyaf serme projesi.

Robotik cnc hücresi ile esnek bir yapı elde edilmiştir. Bilindiği üzere cnc'lerde boyut kısıtlaması bir sorundur ve boyutlar arttıkça da fiyat çok yüksek düzeylere çıkmaktadır. Fakat robotik cnc hücresinde böyle bir sınırlandırma yoktur ayrıca sahip olduğu 6, 7 veya 8 eksen ile (yardımcı ekipmanlar ile eksen sayısı daha da arttırılabilir) cnc'lere (5 eksen) göre daha avantajlıdır. Maliyet olarak daha erişilebilir bir seviyede olan robotik cnc uygulaması ile 3 boyutlu tasarımını yaptığınız ürünleri direk gerçeğe dönüştürebilirsiniz ve de sahip olduğu tersine mühendislik kabiliyeti ile elinizde örnek olarak bulunan bir parçayı taratıp robota aktararak aynı ürünün modelini ya da kalıbını çıkarabilirsiniz.

Robotik cam elyaf püskürtme projesi, normalde manüel olarak spray-up tabancası ile gerçekleştirilen uygulamanın robot ile yapılmasıdır. Burada uygulamanın robot ile yapılarak öncelikle spray-up uygulamalarında karşılaşılan ciddi sağlık sorunlarının önüne geçmeyi amaçlıyoruz. Bunun yanında robotun sahip olduğu yüksek tekrarlanabilirlik özelliği sayesinde püskürtme sırasında gerçekleşen çöp ürün miktarı azaltılmakta (%4-%6 arası çöp ürün miktarı). Ham madde bedellerinin

yüksek olduğu düşünülürse burada ciddi bir maliyet avantajı sağlamaktadır. Sistem sahip olduğu, patent başvurusu yapılmış fiber boyutu ayarlanabilir elyaf kırma mekanizması ile üretim sırasında üreticiye büyük esneklik sağlamaktadır. Bunun yanında sadece cam elyaf püskürtme için değil aynı zamanda jelkot uygulaması içinde kullanılmaktadır.

Robotik elyaf serme projesinde ise hem robotik tape laying hem de robotik fiber placement uygulaması gerçekleştirilmektedir. Sistem için 2 adet patent başvurusu yapılmıştır. Sistem emsallerinden daha avantajlı bir yapıya sahiptir. Sistem hem termoset hem de termoplastik kompozit malzemelerle çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Sistemde karmaşık yüzeye sahip cisimlere dahi serme işlemi yapılabilmekte ve hibrid yapılar elde edilebilmektedir. Türkiye pazarında da kullanıcı olan bu proje için öncelikli olarak uluslararası pazar hedeflenmiştir.

Tüm sistemleri bir bütün olarak düşündüğünüzde 3 boyutlu cad datası olan herhangi bir ürünü kompozit malzemeden hiçbir ek ekipman gereksinimi duymadan üretebilirsiniz.

Türkiye'de ve dünyada bu yapısı sayesinde bir ilk olan sistem "Hayalden Gerçeğe" başlığı altında, TÜBİTAK-TTGV-TÜSİAD tarafından düzenlenen 9.Teknoloji ödüllerine aday olmuş ve ön elemeyi geçmiştir.

Türkiye'de Robotik Ve Kompozit Sektörü

Türkiye'nin hem robotik açıdan hem de kompozit açısından daha yeni yeni gelişmekte olduğu düşünülürse robotik ve kompozit sektörleri bir arada pek bulunmayan iki sektör diyebiliriz. Yaptığımız AR-GE çalışmaları ile bu iki sektörü bir araya getirip kompozit sektöründe üretimi daha verimli ve kaliteli hale getirmeye çalışmaktadır.

Özellikle maliyet açısından erişimi güç olan ve sadece ileri düzey ürünlerde kullanılan karbon elyafı gibi yüksek mukavemetli elyafların kullanımı Türkiye'de diğer ülkelere göre çok düşüktür. İleriki dönemlerde bu kategorideki kompozitlerin, otomotivde sektöründeki artan enerji tüketimi kaygıları ile kullanımının daha da artacağını söyleyebiliriz. Kompozit sektörü teknolojik düzeyde üzerine ısrarla durulması gereken bir sektör.

**KOMPOZİT MALZEMELERİN TASARIMI,
ANALİZİ VE KARAKTERİZASYONU III /
COMPOSITE MATERIALS DESIGN,
ANALYSIS AND CHARACTERIZATION III**

FUNCTIONALIZATION OF POLYSTYRENE BY VINYL CYCLOPROPANE AND COMPOSITIONS ON THE BASIS OF THE PREPARED POLYMERS

A.M.Guliyev, R.Z.Shahnazarli, G.A.Ramazanov

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences,

abasgulu@yandex.ru; ipoma@science.az

Abstract

By polymerization of styrene in the presence of functionally substituted PPs (PP) and functionalization of polystyrene (PS) by vinylcyclopropenes (VCP) in the presence of radical initiators the PSs with the improved impact resistance and other physical-mechanical indices have been prepared. On the basis of the prepared functionalized PS and polyethylene the polymer-polymer compositions have been developed.

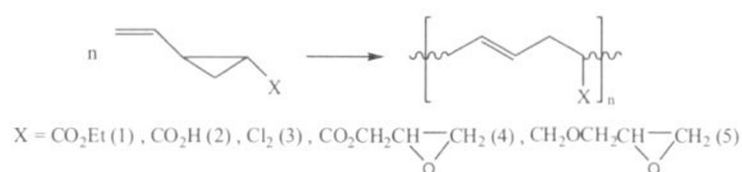
Introduction

High-impact PS is the valuable construction material and finds a wide application in various areas of technique [1.2]. It is a multicomponent heterogeneous system. The components entering into its composition are such that between them there is no unequivocal bond. The important characteristic of such composition is its melting flow index stipulating a regime of reprocessing of material to product. It was known that the size of particles of elastomer, availability of occluded PS, degree of cross-linking of elastomer phase, etc influence on value of melting flow index.

The existing marks of high-impact PS are the copolymer of PS and butadiene or other special rubbers which have a value of impact elasticity to 60-70 kJ/m². However the rubber presence does a material too plastic and "fluid" at heating, and in the process of the sheet forming from high-impact PS "does not hold" a form.

Results Of Experiments And Their Discussions

The structural closeness of functionally substituted PP synthesized by us with diene rubbers allowed us to use them as elastomer phase in making of impact material on the basis of styrene monomer. The control of change of properties was realized by measurement of melting flow index of the prepared compositions. We have synthesized the functionally substituted PP by free radical polymerization of substituted VCP in the presence of initiators of the radical polymerization at 70°C in benzene solution.



The polymers prepared thereby are well dissolved in acetone, chloroform, in aromatic hydrocarbons and other polar solvents.

Some reological and physical-mechanical indices for the prepared compositions on above-described method are presented in Table 1.

Table 1. Conditions of making and some properties of compositions.

Elastomer phase, %	Conversion, %	MFI, g/10 min	ν , MPa	g , kgf cm/cm ²	l , %
2	92-94	13.0	26.0	6.5	16
5	92-95	8.2	28.5	7.5	17
7	90-93	3.2	27.2	7.2	19
10	93-95	1.5	28.0	7.0	15

ν – breaking stress at stretching; g – impact elasticity; l – specific elongation; plasticizer – 2 mass %; temperature 145-150°C.

The results of turbidimetric titration showed that at complete precipitation an optical density of reaction products is lower than optical density of PS itself. These results show that MW of the prepared polymers is larger than MW of PS. A measurement of viscosity of solutions of these polymers confirms this conclusion.

According to the data of DTA the polymers, prepared at polymerization of styrene in the presence of PP, have a larger thermal stability than PS.

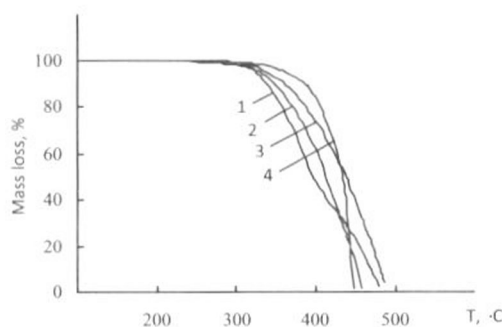


Fig.1. TGA of PS prepared in the presence of various quantities of PP (% mol): 0 (1), 5,0 (2), 8,0 (3), 10 (4)

It means that in the process of styrene polymerization in the presence of PP, probably, the grafting of PS macromolecules to PP takes place.

The data of turbidimetric titration show that the prepared products generally consist of three components having definite precipitation points. A content of components and also their relative quantity depend on conditions and duration of polymerization. In Table 2 the data relevant to precipitation points of high-impact PS, block PS ($MW \sim 10^5$) and PP ($MW=6000$) are presented. It follows from the data of Table 2 that the first and third components on values of volume fractions of precipitator in precipitation points correspond to PP and PS. The second component having an intermediate precipitation point is, most likely, the grafted copolymer.

Table 2. Volume fraction of precipitator in precipitation points of polymers from solutions (concentration $3 \cdot 10^{-5}$ g/ml).

Components entering into composition of reaction products			Polystyrene	PP
1	2	3		
0.42-0.43	0.73-0.74	0.71-0.78	0.71	0.43

In Fig.2 the dependence of optical density of solutions (D) on volume fraction of precipitator is presented.

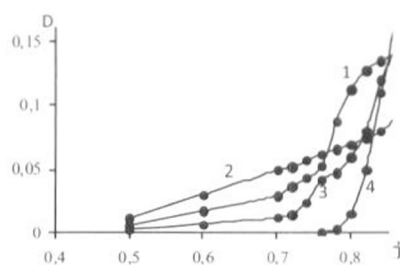


Fig. 2. Curves of turbidmetric titration of solutions: 1 – PP, 2, 3 – grafted polystyrene, 4 – polystyrene

It follows from fig.2 that the curve knees correspond: $\gamma=0.74$ and $\gamma=0.78$, and as indicated above, at low conversions only the grafted copolymer is formed but at higher conversions besides the grafted copolymer a PS is also formed.

According to the data of IR-spectroscopy the total quantity of PP free and undergone the reaction has been determined.

It follows from Table data that at low values of conversion the found quantity of PP on data of IR-spectroscopy is close to calculated one which indicates to the proceeding of polymerization process almost without participation of the double bonds.

At higher degrees of conversion an appearance of cross-linked, insoluble products being grafted copolymer of PP with styrene is observed. The IR-spectra of this

product show an availability of absorption bands characteristic for PS and PP. At maximal conversion (about 100%) practically all PP enters into composition of gel.

Table 3. Total fraction of PP in composition of high-impact PS prepared in various stages of polymerization

№ of samples	Conversion, %	Weight fraction of PP	
		calculated, %	on IR-spectrum, %
1	5,0	58,0	57.3
3	9.8	41.6	43.5
3	11.10	40.2	41.0
4	11.8	37.2	38.0
5	100	4.6	4.7

Thus, a totality of methods of turbidimetric titration and IR-spectroscopy allowed estimating the composition of products of polymerization reaction of styrene in the presence of PP both in the initial and in the final stages of the process.

At the same time it was known that one of the efficient methods of preparation of new polymer composition materials possessing necessary properties, including impact resistance is the mixing of industrial (base) polymers [3, 4]. However, this process is complicated owing to their incompatibility with each other. For improvement of compatibility of the polymer mixtures and reinforcement of interphase interaction between components of the system one of the most accessible methods – functionalization of polymers by monomers containing functional groups is used [5].

Some polymer additions possess specific advantages. They can be surface modifiers, modifiers of impact resistance and low-migrating additions. Such polymer additions have the following advantages: simplicity in circulation, low indices of migrating ability, volatility and toxicity.

An introduction of unmodified polymer modifiers into polymer does not yield larger modifying effect, as they have no thermodynamic affinity and besides are the non-polar compounds. Therefore at their combination with polymer at the border of division of phases the lasting bonds are not formed. A formation of the lasting bonds of functional polymer with the basic polymer, as it is presented in Fig.3, prevents their layering as a result of which an impact resistance of a composition essentially increase

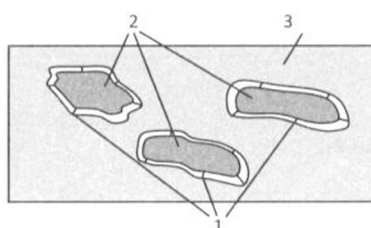


Fig.3. Scheme of formation of bonds (1) between particles (2) of functional polymer modifier with matrix (3)

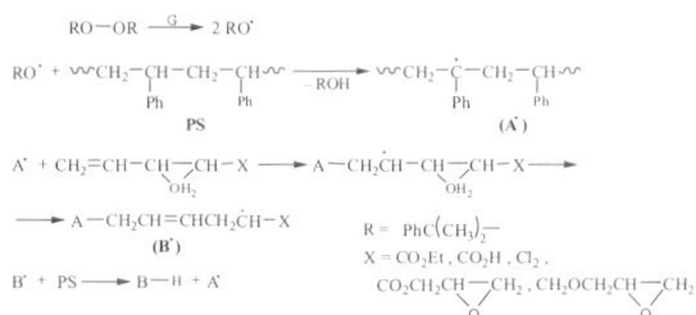
The polymer modifiers are used for increase of impact resistance of the composition materials. An effect of such modifiers is considerably reinforced due to modification of modifiers by grafting of functional groups which form the lasting bonds with active groups of polar polymer (for ex. polyamide) to polymer chain.

It has been established by the experiments that an introduction of 10-15% functional polymer gives a possibility to prepare an impact composition with good combination of stability to impact, frost resistance, elasticity and also sufficient strength and heat stability. The products prepared from them have higher stability of sizes at change of moisture of the environment.

Continuing investigations we have carried out the functionalization of PS by monomers from series of VCP in extruder-reactor in the presence of dicumyl peroxide. Such modification first of all was carried out with the aim of elimination of defects inherent to PS, appearing in low adhesion and its incompatibility with other polymers due to absence of any functional groups in macromolecules. Generally an introduction of functional groups of various nature into composition

of polymers is widely used for giving a number of specific properties to polymers and products; higher adhesion, heat and frost stability, biological activity, incombustibility, antistatic properties and also ability to form the three-dimensional structures as a result of intermolecular reactions [6]. Each functional group in this case multiply influences on properties of the polymers.

First of all it should be expected as a result of reaction carried out by us that the high activity forming in the process of free radicals (and consequently, low selectivity of reaction) will not allow *a priori* to except a possibility of oligomerization of VCP. However, the functionalization reaction carried out by us didn't show that in the course of free radical reactions it is provided the selective entry of group of $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-X}$ into macrochain (side cross-linking reactions and irreversible destruction of PS are completely suppressed in the presence of VCP.



In the IR-spectra of the isolated polymers the absorption bands at 1740 cm^{-1} , 975 cm^{-1} and 1170 cm^{-1} , indicating to a presence of PS -C=O , -CH=CH- and -C-O-C- groups in macromolecule are observed. By comparison of the spectra of the functionalized PS and the spectra of model compounds the structure and degree of functionalization which was 2,5-3,0 mol.% have been established. At analysis by the method of IR-spectroscopy the ratio of optical densities of carbonyl band and band of phenyl groups was compared with the same ratios for mixtures of PS with polyvinylcyclopropane of the known composition. A similarity of the spectra confirms the assumption of formation of individual links of $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-X}$ along polymer chain as a result of functionalization.

In accordance with the proposed mechanism at first the free radical, arising at thermodecay of the initiator, removes hydrogen atom from macromolecule of PS,

then the forming macroradical attacks at once a molecule of the unsaturated functional monomer – VCP, providing its addition to a polymer chain with simultaneous opening of double bond and three-membered cycle in position-1,5. The further hydrogen transfer between macroradicals and macromolecules of PS leads to the end of this reaction with formation of new macroradicals.

The results of turbidimetric titration show that for beginning of precipitation of the functionalized PS it is required a large volume fraction of precipitator. It has been seen from results of turbidimetric titration that in full precipitation an optical density in a case of the functionalized PS is lower than for PS itself.

According to the data of DTA a functionalization leads to a noticeable change of T_{crys} and T_{g} . A value of integral decomposition temperature (IDT) of the functionalized PS, calculated from primary thermograms by the Doyle method [7], is higher than integral decomposition temperature of the initial PS (Table 4).

Table 4. Results of thermogravimetric analysis of PS and its functionalized derivatives on air

No of sample	Material	Degree of functionalization, %	IDT, °C
1	PS	—	360
2	functionalized PS	3,4	364
3	“-	5,2	375
4	“-	6,3	381
5	“-	7,1	385
6	“-	8,2	386
7	“-	9,3	380

An increase of thermal stability can be explained by the fact that the functionalized PS contains branches. At functionalization below 5% a noticeable influence on IDT is not observed. With increase of degree of functionalization and number of branches a polarity of PS grows.

With the aim of optimization of conditions of the functionalization process the influence of nature and concentration of monomer, quantity of initiator on degree of functionalization were investigated (Fig.4).

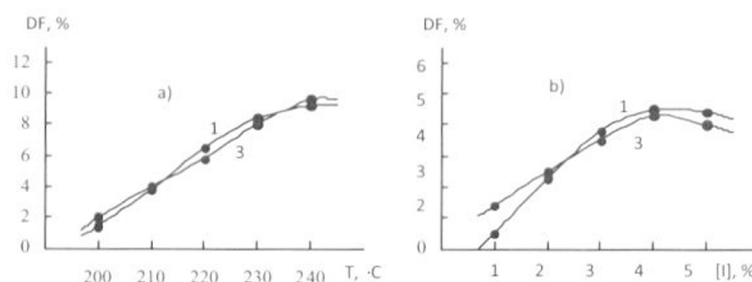


Fig.4. Dependence of degree of functionalization (DF) on temperature (a) and concentration of the initiator for monomers 1 and 3

It appeared that a dependence of degree of functionalization on quantity of monomer and initiator has a maximum, when the functionalization is carried out in the twin-screw extruder (200°C, $\tau_p=3$ min, revolution rate of screw 75 rev/min), but extrudate is subjected to the destruction. For prevention of the destruction the process should be carried out in mixer of periodical action at the same temperature for 15 min, revolution rate of screw 60 rev/min.

It should be noted that with increase of temperature from 210 to 260°C a degree of functionalization passes through a maximum. The further increase of temperature leads to the decrease of a degree of functionalization owing to the destruction of the side groups.

It has been established that a degree of functionalization is also increased with rising of concentration of the initiator. However, MWD of the functionalized PS in this case is not practically changed in comparison with MWD of the initial sample. $\overline{M}_w$ of the functionalized PS is decreased and MWD is narrowed (Fig.5).

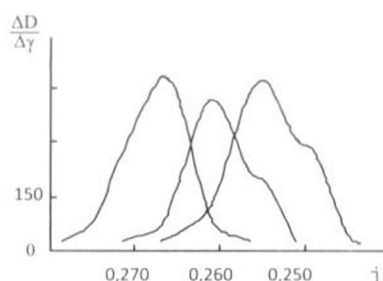


Fig.5. Curves of MWD of the functionalized PS of the prepared in the presence of 5,10,12,15% mass. Quantity of VCP.

MWD curves for samples with various contents of functional groups don't coincide and their mass fractions are differed. MWD curves for PS with functional groups have been displaced to high-molecular field and have a more narrow distribution. $\overline{M}_w$ and polydispersity calculated on the basis of GPC are presented in Fig.5. It is seen that the polymers are high-molecular and have sufficiently higher polydispersity. It should be noted that the conditions of carrying out of the functionalization essentially influence on molecular-weight characteristics of the functionalized PS.

Consequently, a degree of functionalization is determined by holding time in the extruder. The curves of dependence of a degree of functionalization on concentration of initiator pass through a maximum. An increase in this part of the curve is explained by a growth of concentration of radicals forming in decay of the initiator. The further increase of concentration of the initiator leads to decrease of MW of the side chains owing to increase of break probability. In increase of duration a degree of functionalization firstly rises, after that is remained constant (initiator is confined).

A degree of functionalization depends also on relation of PS/VCP. With the increase of this relation a degree of functionalization at first is increased and then is decreased. This is typical for the functionalization reaction which occurs as a result of the chain transfer. A rise of concentration of PS increases a probability of chain transfer reaction between radicals of the initiator and basic chain of PS. In increase of concentration a viscosity of system is increased, which complicates the radicals diffusion attacking macrochain. This leads to the acceleration of the break reaction.

With the increase of concentration of PS an efficiency of the functionalization linearly grows too, which has been apparently connected with the increase of probability of the break reactions of hydrogen by radicals of the initiator from polymer chains and by increase of concentration of radical centers on the basic chain of PS.

Some physical-mechanical properties of the prepared functionalized PSs are presented in Figs. 6 and 7.

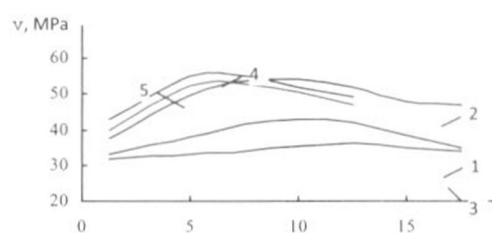


Fig. 6. Dependence of σ – breaking stress at stretching on a degree of functionalization

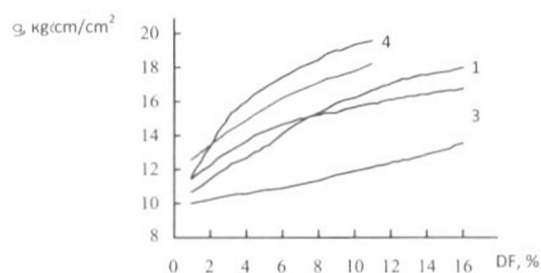


Fig.7. Dependence of g – impact elasticity on a degree of functionalization

In most cases the polymers do not mixed with each other, i.e. are incompatible, which impedes a formation of truly homogeneous product. In a case of low adhesion between phases the mechanical working characteristics of mixtures of the polymers will be low. A low adhesion is observed between polymers where there is no specific interaction. The additions, favoring compatibility and acting on surface of division of phases, decrease a surface energy between phases and favor more thin dispersion of components in mixing process, lead to the improvement of adhesion between phases. A combination or cohesion can occur as a result of specific interaction between polar groups in polymers.

There are almost no data about industrial use of compositions of PS and polyethylene; with reliability it is known only about application of LDPE with any share of PS for production of the synthetic paper [9]. However, potentially such polymer-polymer compositions are of great interest. As truly heterophase ("non-molecular") systems, they should possess the interesting combination of properties due to conservation and (or) synergetic reinforcement of specific properties of components under condition of their successful combination and stabilization of system. Moreover, they can be prepared from such cheap raw materials as the wastes of production and consumption, solving simultaneously ecologically important problem.

At ratio of PS and PE 50:50, i.e. in a variant the worst from the point of view of optimal combination of properties, the compositions with preliminarily treatment have the low indices of specific elongation and tensile strength. An introduction of compatibilizer into system it is succeeded to rise a specific elongation and tensile strength. In this case the compositions are prepared by mixing in Brabender plastomixer at 20 min.⁻¹ and 170°C.

An essential value for improvement of physical-mechanical properties has a size of particles. It has been shown that at ratio of PE and PS 25:75, 50:50 and 75:25 a considerable increase of elongation at break and impact resistance in insignificant decrease of tensile strength is reached, if an average size of particles of PPC is succeeded to stabilize within the limits of 4-6 μm (Fig.8).

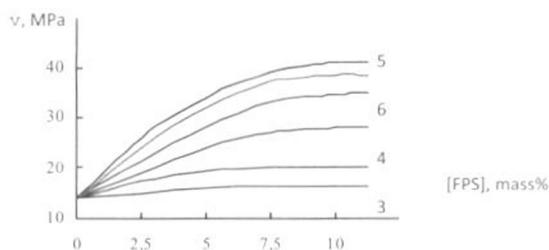


Fig.8. Dependence of breaking stress at stretching of compositions on the basis of LDPE containing FPS with DF (mass %): 2,0 (1); 3,4 (2); 5,2 (3); 7,1 (4); 8,2 (5) and 9,3 (6)

It has been established in these conditions that at dispersion of PE to PS a size of particles is less than at dispersion of PS to PE (melting viscosity of PS approximately twice more than at PE), and grows in increasing of concentration of PE. For stabilization of composition we have used the functionalized PS prepared by the grafting of VCP to PS as compatibilizer as well as cocomponent (compositions with structure of 75% PE and 25% functionalized PS in the range of 95:5–75:25 we have prepared on Brabender mixer at 30 min⁻¹ and 150°C).

Our investigations showed that the stipulating properties, in particular impact resistance, of the systems of PS-PE depend on three factors: incorporation of chains of copolymer-compatibilizer to combined phases of PS and PE, degrees of cross-linking and degree of crystallinity of more elastic phase [10].

Thus, one can assume that the functionalized PS as modifier of impact resistance can be also used at increase of impact resistance of PC, PBT, PET, PA, PVC, PU and copolymers of ABS, CAN, etc.

REFERENCES

- [1]. Raval H., Singl Y.P. et al. Polym. International, 1991, 24, N 2, p. 99-104.
- [2]. Chung T.C., Rhubright D. Macromolecules, 1991, 24, N 2, p. 970-972.
- [3]. Agliette M., Bertani R. et al. Macromolecules, 1990, 23, p. 1928-1938.
- [4]. Chung T.C., Rhubright D. Macromolecules, 1991, 24, N 2, p. 970-972.
- [5]. Agliette M., Bertani R. et al. Macromolecules, 1990, 23, p. 1928-1938.
- [6]. V.D.Gerber, V.I.Yelisyeva. Vysokomolek.Soyed. 1974, 16 A, № 9, p. 1961.
- [7]. C.D.Doyle. Anal. Chem., 1961, 35, p. 77

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCAPROLACTONE (PCL)/WHEAT STRAW FLOUR COMPOSITES

POLİKAPROLAKTON (PCL)/BUĞDAY SAPI UNU KOMPOZİTLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Fatih MENGELOĞLU¹ and Kadir KARAKUŞ¹

¹Kahramanmaraş Sutcuimam University, Faculty of Forestry, Department of Forest
Industry Engineering, 46060 Kahramanmaraş, TURKEY

fmengelo@ksu.edu.tr, kadirkarakus82@hotmail.com

Abstract

The use of biodegradable polymers in the manufacture of composite materials has gained tremendous attention recently. Several studies were conducted to analyze the effect of filler type and content on the mechanical properties of the polylactide acid (PLA) based composites. These studies should be continued with the other biodegradable polymers such as polycaprolactone (PCL), polyhydroxybutyrate (PHB), etc. In this study, polycaprolactone (PCL) based composite materials were manufactured through compression moulding using wheat straw flour as a filler. The effects of wheat straw flour loading on the mechanical properties of the manufactured composites were investigated.

The Universal testing machine was used to determine the tensile, flexural, and impact properties of the manufactured composites. According to test results the

addition of wheat straw flour into PCL matrix reduced tensile strength, elongation at break and impact strength. On the other hand, with the addition of wheat straw flour loading, tensile modulus, flexural strength and flexural modulus has increased significantly. TGA, DSC and SEM analysis were also conducted. In conclusion, wheat straw flour can be utilized as a filler to produce PCL-based composites.

Özet

Biyolojik olarak bozunabilen polimerler kullanılarak kompozit malzeme üretimi her geçen gün artmaktadır. Biyolojik olarak bozunabilen polimerlerden polilaktik asit (PLA) kullanılarak kompozitler üretilmiş ve bunların mekanik özellikleri üzerine kullanılan dolgu maddelerinin türü ve miktarının etkileri araştırılmıştır. Polikaprolakton (PCL) ve polihidroksi butirat (PHB) vb. gibi diğer biyolojik olarak bozunabilen polimerler ile bu yöndeki çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada dolgu maddesi olarak buğday sapı unları kullanılarak pres kalıplama yöntemi ile polikaprolakton (PCL) esaslı kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine buğday sapı unu miktarının etkisi incelenmiştir.

Üretilen kompozitlerin çekme, eğilme ve darbe direnci testleri Universal Test makinesi yardımıyla tespit edilmiştir. Test sonuçlarına göre PCL içerisine buğday sapı unlarının eklenmesiyle çekme direnci, kopmada uzama değeri ve darbe direnci değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Diğer yandan buğday sapı unlarının eklenmesiyle çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Üretilen örneklerin Termogravimetrik analizleri (TGA), diferansiyel kalorimetre analizleri (DSC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak polikaprolakton esaslı kompozitlerin üretilmesinde dolgu maddesi olarak buğday sapı unlarının değerlendirilebileceği görülmüştür.

1. Giriş

Nüfus artışına paralel olarak doğal ya da sentetik materyallerin kullanılması ile büyük miktarlarda atıklar meydana gelmektedir. Bu atıklar çevre problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Çevre problemlerine neden olan plastikler yok etmenin bir yolu plastiklerin toplanarak toprağa gömülmesi ya da bu plastiklerin yakılmasıdır. Bu işlemlerin pahalı olması ve zehirli gazların açığa çıkmasına neden olmasından dolayı tercih edilmemektedir. Bu atıkların etkili bir şekilde geri dönüşümü, yeniden kullanılması ve yeni kaynaklar oluşturulması ile çevre kirliliğini azaltmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer yöntemlerden bir tanesi ise plastikler ve lignoselülozik

liflerin kullanılarak elde edilen biyolojik olarak bozunabilen kompozitlerin üretilmesidir [1.2.3.4]. Bu amaçla sentetik plastikler kullanılabildiği gibi biyolojik olarak bozunabilen plastiklerde kullanılabilmektedir. Biyolojik olarak bozunabilen polimerler polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), polihidroksi butirate (PHB) vb. olarak sıralanabilmektedir [5.6.7.8]. Bunların arasında bulunan polikaprolakton en önemlilerden bir tanesidir. Biyolojik olarak bozunabilen kompozitlerin üretilmesinde kullanılan polikaprolakton (PCL) düşük yoğunluğu, bozunabilirliği, atık plastikler ile farklı formlardaki uyumluluğundan dolayı ticari olarak kullanılabilmektedir [9]. Ancak PCL maliyetinin yüksek olması ve buna bağlı olarak uygulama alanlarını sınırlandırmasından dolayı içerisine lignoselülozik dolgu maddeleri katılmaktadır. Bu dolgu maddelerinin avantajları; bol miktarda bulunması, düşük maliyetli olması, yüksek elastikiyet modülüne sahip olmasıdır.

Ülkemizde bol miktarda bulunan buğday sapı unlarının dolgu maddesi olarak kullanılması önemli bir potansiyele sahip olabilecektir. Bu amaçla bu çalışmada buğday sapı unlarının PCL içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılması ve mekanik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada polikaprolakton (PCL) ve buğday sapı unları kullanılmıştır. PCL satın alma yoluyla temin edilirken buğday sapı unları Kahramanmaraş ve çevresindeki çiftçilerden temin edilmiştir. Buğday sapları Wiley değirmeni yardımıyla un haline getirilmiştir. Elde edilen unlar sarsak elek yardımıyla 20–200 mesh arasında eleme işlemine tabi tutulmuş olup bu çalışmada 80 mesh boyutundaki unlar değerlendirilmiştir. Üretimde kullanılacak olan buğday sapı unlarının içerisinde mevcut olan rutubetin uzaklaştırılması için kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

TGA analizleri için Shimadzu TGA-50 kullanılmıştır. Örnek miktarlarının 5–10 mg olarak alındığı bu testlerde TGA analizi için 20 mL/min akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Bu test esnasındaki sıcaklık oda sıcaklığından 800 °C' ye kadar 10 °C/dak.'lık ısıtma oranında artırılmıştır. Sonucun elde edilmesi için, termal

bozunma sıcaklıkları, bozunmaya başlama sıcaklıkları ve farklı sıcaklıklardaki artık madde miktarı göz önüne alınmıştır.

DSC analizleri için ise Shimadzu DSC-60 kullanılmıştır. DSC analizi esnasında sıcaklık oda sıcaklığından 500 °C' ye kadar 10 °C/dak ısıtma oranında artırılmıştır. Bu test esnasında kullanılan azot gazının akış hızı ise 30 mL/min olarak belirlenmiştir.

2.3. Kompozitlerin Üretimi

Kompozitler, PCL matrisi içerisine %10, 20 ve 30 oranında buğday sapı unu katılması yoluyla üretilmiştir. PCL ve buğday sapı unları önce yüksek devirli bir karıştırıcı yardımıyla homojen bir karışım haline getirilmiştir. Daha sonra oluşturulan bu karışım tek burgulu ekstruder içerisine besleme ağzından verilmiştir. Ekstruderin vida hızı 40 rpm ve sıcaklık ayarları 70–100 °C arasında ayarlanmıştır.

Ekstruderden çıkan örnekler soğuk su içerisinde soğutulduktan sonra plastik kırma makinesi yardımıyla küçük parçacıklar (boncuklar) haline getirilmiştir. Daha sonra bu boncuklar soğutma özelliği de bulunan sıcak pres içerisinde baskı kalıplama yöntemi 5 dakika pres süresi kullanılarak 4x150x160 mm boyutlarında kompozit levhalara dönüştürülmüştür.

2.4. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Üretilen kompozitler üzerinde çekme, eğilme ve darbe direnci testleri gerçekleştirilmiştir. Çekme ve eğilme direnci testleri 10 KN' lik Üniversal test makinesinde ve sırasıyla ASTM D 638 ve ASTM D 790'e göre belirlenmiştir. Darbe dayanımı testleri ise Zwick marka HIT 5.5P test makinesinde ASTM D 256'ya göre gerçekleştirilmiştir. Darbe direnci testi öncesinde örneklerin üzerinde Polytest RayRan çentik açma makinesi kullanılarak çentikleri açılmıştır.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Kompozit malzemelerle ilgili taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri Jeol marka ve JSM 6400 model makine üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, örnekler sıvı azot içerisinde bir süre bekletildikten sonra sert bir cisim yardımıyla kırılarak temiz bir kırık yüzey (fractured surface) elde edilmiştir. Örnek yüzeyinden meydana gelebilecek yansımaları ortadan kaldırmak amacıyla kırık

yüzeyler altın tozuyla 10 mA de 120 sn süreyle kaplama işlemine tabi tutulmuşlardır.

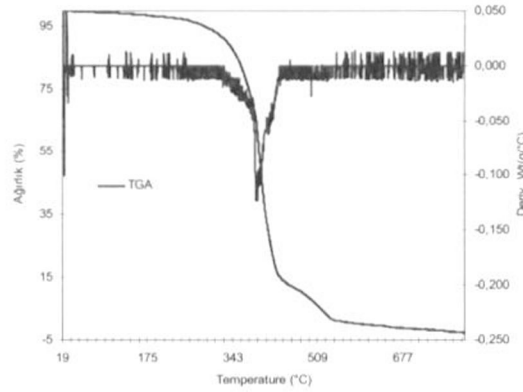
2.6. Data Analizi

Mekanik özelliklerin analzi edilmesi amacıyla Design-Expert 7 programı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışmalar

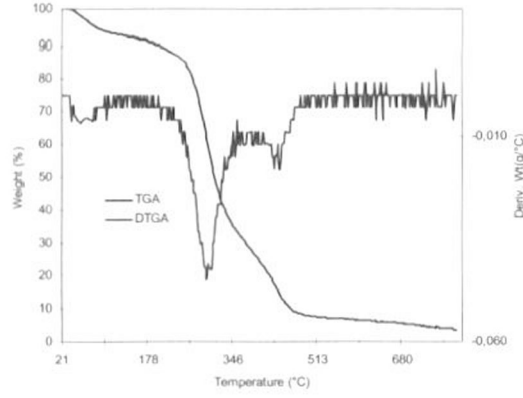
3.1. TGA ve DSC Analiz Sonuçları

Kompozitlerin üretimi öncesinde kullanılacak malzemelerin bozunma sıcaklıklarını ve plastik matrisin erime noktasını belirlemek amacıyla TGA ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. PCL'de bozunmanın 318 °C de başladığı ve en yüksek bozunmanın ise 383°C'de olduğu görülmektedir (Şekil 1). Buğday sapı unundaki



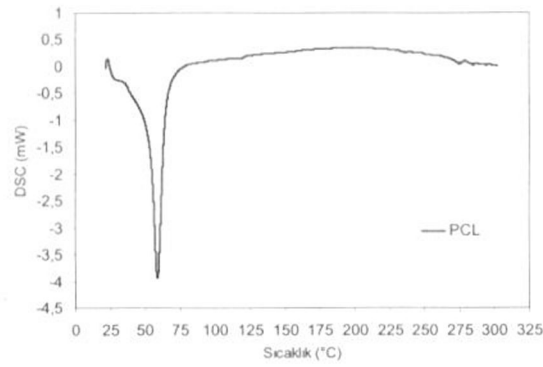
Şekil 1. Polikaprolakton (PCL)'ye ait TGA ve DTGA grafikleri

bozunma ise 222 °C'de başlamış ve en fazla kayıp 295°C'de meydana gelmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Buğday sapı ununa ait TGA ve DTGA grafikleri

PCL için erime noktaları DSC sonuçları ise 59.5 °C civarında bulunmuştur (Şekil 3). Bu sonuçlara göre PCL için üretim sıcaklıklarının 60°C ile 318 °C arasında olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu plastikler kullanılarak üretilen kompozit levhaların içerisinde buğday sapı unu kullanılacağı için kompozit üretiminde kullanılacak maksimum sıcaklığın 222 °C olarak belirlenmesinin gerekliliği gösterilmiştir.

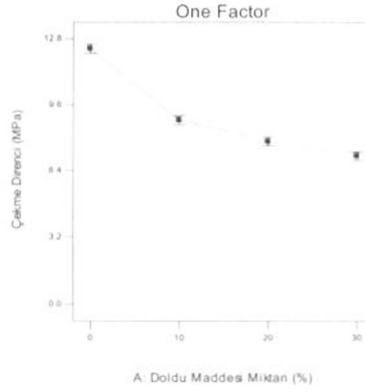


Şekil 3. Polikaprolakton (PCL)'a DSC grafiği

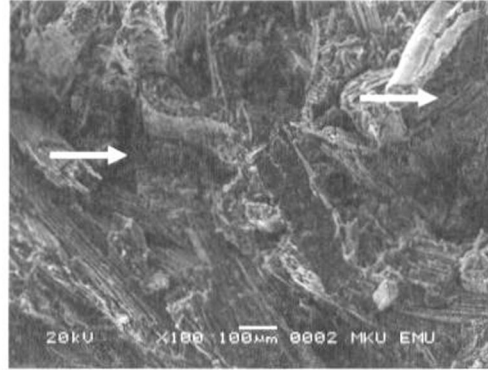
3.2. Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Üretilen kompozit malzemeler üzerinde mekanik özellikleri belirleme çalışmaları yapılmıştır. Kompozitler %10, 20 ve 30 oranlarında buğday sapı unu kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca saf plastik örneklerde (dolgu maddesi olmayan) üretilmiştir. Çekme direnci özellikleri belirlenmesi esnasında çekme direnci değerleri, çekmede elastikiyet modülü değerleri ve kopmada uzama değerleri belirlenmiştir. Yapılan istatistik analiz sonucunda dolgu maddesi miktarındaki artış malzemenin direnç özelliklerini istatistiksel olarak önemli düzeyde etkilemiştir.

Çekme direnci değerlerine ait grafik Şekil 4'de verilmiştir. Dolgu maddesi miktarındaki artışa paralel olarak çekme direncinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın plastik matrisi ile buğday sapı unu arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Plastiğin hidrofobik bir yapıda ve buğday sapı ununun hidrofilik yapıda olması buna neden olabilmektedir [10.11.12]. Şekil 5'de gösterilen SEM görüntülerinde polimer matrisi içerisinde dolgu maddelerin bağımsız olarak durdukları kolaylıkla görülebilir. Uygun uyumsuzluk giderici kimyasalların kullanılması yoluyla bu değerlerin yükseltilebileceği düşünülmektedir [12].

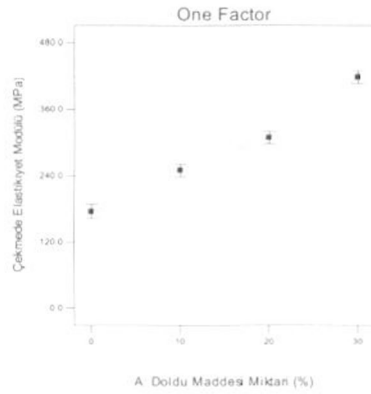


Şekil 4. PCL/Buğday Sapı Unu Kompozitlerinin Çekme Direnci Değerleri



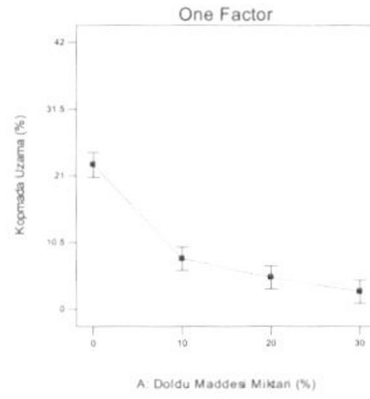
Şekil 5. %30 Lignoselülozik dolgu maddesi katkı PCL esaslı kompozite ait SEM görüntüleri

Çekmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında ise dolgu maddesi miktarının son derece etkili olduğu ve sonuçları olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir ($P<0.0001$). Bu durum dolgu maddelerinin elastikiyet modüllerinin polimerinkinden daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [10].



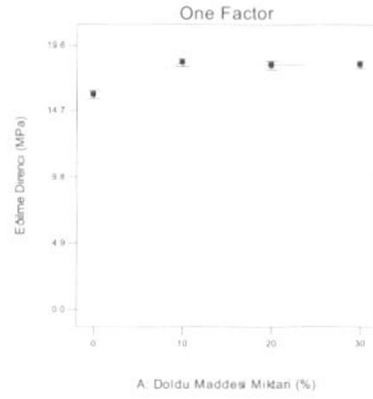
Şekil 6. PCL/Buğday Sapı Unu Kompozitlerinin Çekmede Elastikiyet Modülü Değerleri

Kompozitlerin özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan çekme testi esnasında elde edilen kopmada uzama değerlerine bakıldığında (Şekil 7) katkı maddesi miktarındaki artışa paralel olarak bu değerde ciddi azalma meydana gelmektedir ($P<0.0001$). Bu durum polimer içerisine dolgu maddesi olarak lignoselülozik malzemelerin konmasından kaynaklanmaktadır. Bu tip dolgu maddeleri üretilen kompozit malzemeyi daha kırılgan hale getirmektedir [11]



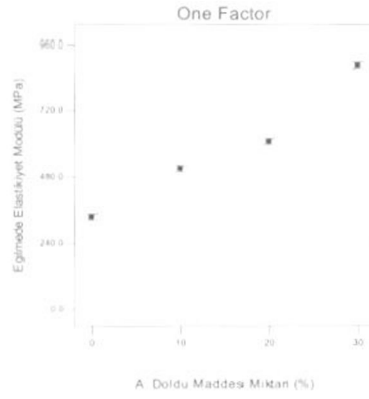
Şekil 7. PCL/Buğday Sapı Unu Kompozitlerinin Kopmada Uzama Değerleri

Üretilen kompozitler üzerinde gerçekleştirilen eğilme direnci testleri sonuçları incelendiğinde dolgu maddesi miktarının etkili olduğu görülmüştür (Şekil 8) ($P<0.0001$). Dikkat edilmesi gereken husus çekme direnci değerlerinden farklı olarak burada lignoselülozik dolgu maddesindeki artış kompozit malzemenin eğilme direncini artırmıştır.

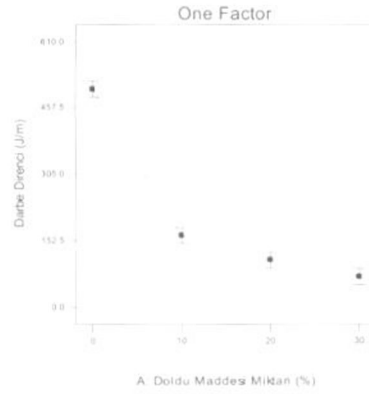


Şekil 8. PCL/Buğday Sapı Unu Kompozitlerinin Eğilme Direnci Değerleri

Eğilmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında (Şekil 9) ise çekmede elastikiyet modülüne benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Dolgu maddesi miktarındaki artışa paralel olarak eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde de artış olduğu görülmüştür ($P<0.0001$). Şekil 10' da darbe direnci değerlerine bakıldığında ise dolgu maddesi miktarının son derece etkili olduğu gözlemlenmektedir ($P<0.0001$). Polimer matrisi içerisine dolgu maddesinin girmesi kompozit malzemenin elastikiyet modülünü artırmakta, malzemeyi daha kırılgan hale getirmekte ve dolayısıyla darbe direnci değerlerini de düşürmektedir.



Şekil 9. PCL/Buğday Sapı Unu Kompozitlerinin Eğilmede Elastikiyet Modülü Değerleri



Şekil 10. PCL/Buğday Sapı Unu Kompozitlerinin darbe Direnci Değerleri

4. Sonuçlar

Bu çalışmada buğday sapı unu katkı PCL esaslı kompozitler üretilmiştir. Üretilen polimer kompozit malzemelerin çekme, eğilme ve darbe direnci gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. Test sonuçlarına göre PCL içerisine buğday sapı unlarının

eklenmesiyle çekme direnci, kopmada uzama değeri ve darbe direnci değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Diğer yandan buğday sapı unlarının eklenmesiyle çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında; buğday sapları gibi tarımsal atıkların, plastik endüstrisinde dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi önerilebilir.

5. Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 107O830 proje numarası ile desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

- [1]. Bledzki, A. K., & Gassan, J. 1999. Composites reinforced with cellulosebased fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 221–274.
- [2]. Mohanty, A. K., Khan, M. A., & Hinrichsen, G. 2000a. Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. *Composites Science and Technology*, 60(7), 1115–1124.
- [3]. Mohanty, A. K., Khan, M. A., & Hinrichsen, G. 2000b. Influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics – polyester amide composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31(2), 143–150.
- [4]. Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. 2000. Biofibres, biodegradable polymer and composites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*(276/277), 1–24.
- [5]. Lee, Y., Kang, A., Doh, G., Yoon, H.G., Park, B.D., Wu, Q., 2008. Thermal and Mechanical Properties of Wood Flour/Talc-filled Polylactic Acid Composites: Effect of Filler Content and Coupling Treatment, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21, 209–223.
- [7]. Van de Velde, K., & Kiekens, P., 2002. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 21(4), 433–442.

- [8]. Ruseckaite, C. R., & Jimenez, A., 2003. Thermal degradation of mixtures of polycaprolactone with cellulose derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 81(2), 353–358.
- [9]. Chen, X., Guo Q., Mi, Y., 1998. Bamboo Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: A Study of the Mechanical Properties. *J Appl Polym Sci.* 69, 1891–9.
- [10]. Matuana, L.M., Balatinecz, J.J. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and Wood Veneer Laminates. *Polym. Eng. Sci.*, 38: 765-773, 1998.
- [11]. Mengeloglu, F., Karakus, K., 2008a. Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic, *Sensors* Issn 1424-8220 8, S. 497-516.
- [12]. Mengeloglu, F., Karakus, K., 2008b. Polymer-Composites from Recycled High Density Polyethylene and Waste Lignocellulosic Materials. *Fresenius Environmental Bulletin*. 17,2 S. 211–217.