

POLY (ETİLEN – BÜTİL AKRİLİK ESTER – MALEİK ANHİDRİT) TERPOLİMER VE POLY (KAPROLAKTAM) KARIŞIMININ POLY(KAPROLAKTAM) NANOKOMPOZİTİNDE DARBE DAYANIM İYİLEŞTİRİCİ NANO ELYAF OLARAK ELEKTRO EĞİRME İLE ELDE EDİLMESİ

Erkan BİBER¹, Güngör GÜNDÜZ², Üner ÇOLAK³, Bora MAVİŞ⁴

- 1 ODTÜ, Polimer Bilmi ve Teknolojisi, e146799@metu.edu.tr Tel: +90 312 210 2612
2 ODTÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü, ggunduz@metu.edu.tr Tel: +90 312 210 2616
3 Hacettepe Üniversitesi, Nuc. En. Dept., ucolak@hacettepe.edu.tr Tel: +90 312 297 7186
4 Hacettepe Üniversitesi, Ind. Eng. Dept., bamavis@hacettepe.edu.tr Tel: +90 312 297 6885

1. Giriş

1934’de, elektrostatik kuvveti kullanarak polimer elyaf üretimi için düzenlenmiş deneysel bir çalışmanın patenti alınmıştır [1]. Elyafların bu şekilde eğirilmesi için kullanıldığından bu süreç elektro statik eğirme (electrospinning) olarak isimlendirilmiştir.

Elektro eğirme sürecinde, yüksek gerilim ile elektriksel olarak yüklenmiş ve polimer elyaf bırakmak üzere kuruyan yada katılaştıran polimer çözelti yada erik jeti kullanılır. Bir elektrot eğirme çözeltisi veya eriği içine yerleştirilir ve diğeri toplayıcıya tutturulur. Elektrik alan, yüzey gerilimi ile tutulan polimer akışkanını taşıyan kapiler tüpün sonuna uygulanır. Bu sıvının yüzeyine bir yük yükler. Karşılıklı çekim yüzey gerilimine tam ters bir kuvvete neden olur. Elektriksel alanın şiddeti arttıkça, Taylor konisi olarak bilinen [4] konik şekil oluşturmak üzere kapiler tüpün ucundaki yarı küresel akışkan yüzeyi uzar. Alan daha da artırılınca, çekici elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini yener ve Taylor konisinin ucundan yüklü sıvı jetini çeker.[3] Boşalan polimer çözeltisi, metal yüzeye rasgele toplanan yüklü polimer jeti bırakarak, solvetin uçtuğu salınım sürecine girer. [5]

Toplanan fiberlerin görüntüsü bir çok faktöre bağlıdır:[2]

2. Çözelti Özellikleri

- 1) Çözelti derişimine bağı olduğu bulunan viskoelastik kuvvet
- 2) Polimerin ortalama moleküler ağırlığı
- 3) Çözeltinin viskozitesi
- 4) Solventin yüzey gerilimine, polimerin ortalama moleküler ağırlığına ve çözelti derişimine bağı olduğu bulunan çözelti yüzey gerilimi
- 5) Çözelti yoğunluğuna bağı olan yerçekimi kuvveti
- 6) Çözelti iletkenliği

Süreç özellikleri yada, elektostatik alana bağı olduğu bulunan elektostatik kuvvet. Bu kuvvetin değişkenleri: 1) Uygulanan elektostatik potansiyel 2) U_c – toplayıcı uzaklığı

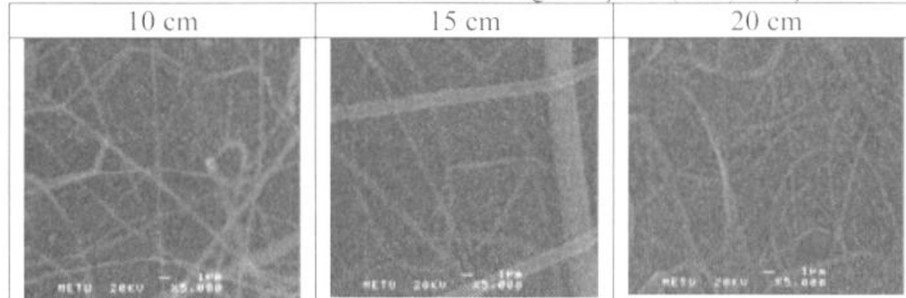
Bu çalışmada, poly(ϵ -kaprolaktam) ve poly(Ethilen – bütıl akrilat- maleik anhidrit) terpolimer karışımı, epoxy ve poly(ϵ -kaprolaktam) matrisli kompozit malzemede kanaştırıcı ajan kullanmada darbe dayanımı geliştirici elyaf ve takviye olmak üzere elyaflar üretilmiştir. Terpolimerin anhidrit gurubu ile naylon 6'nın amid gurubu arasında çapraz bağı bekliyoruz. Böylece naylon 6 zincirleri arasındaki güçlü H- bağı ve çapraz bağı kompozitte kaynaştırıcı ajan olarak davranacaktır.

3. Deneyisel

Karışımlar bir gece bekletilmiş %40 nylon 6/formik asit çözeltisi ile %5 ve %10 luk terpolimer/sıcak ksilen çözeltileri, uygun oranlarda ve uygun viskozitede 2-propanol yardımı ile karıştırılmıştır. 3 set karışım (5 % (w/w), 10%(w/w) and 15 (w/w)) 10kV, 15kV,20kV voltajlarda ve U_c – toplayıcı uzaklıkları (dTC) 10 cm, 15 cm ve 20 cm. olacak şekilde eğrilmiştir. Elyaflar 1 gün 70 °C'de fırında bekletilmiştir. Kompozit oluşturmak üzere epoxy matris içine yerleştirilen elyaflar 1 gün oda sıcaklığında ve 40 °C'de 20 saat olmak üzere pişirilmiştir. Daha sonra çekme ve darbe testlerine tabi tutulacaktır.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Tablo .15 kV'da farklı uzaklıklarda eğrilmiş %5 (w/w) karışımı



Elektrostatik alan arttıkça daha ince fiberler görülmüş ve fiber çapları, çıkış çapları eşit olmasına rağmen, çap dağılımı çok geniş aralıkta gözlenmiştir. FTIR ölçümlerinde anhidrit guruplarının kaybolduğu gözlenmiştir. Nanokompozitte darbe iyileştirici olarak katılan terpolimer, darbe dayanımını geliştirici özellik katmasını bekliyoruz.

5. Kaynaklar

1. Polymer nanofibers assembled by electrospinning, Audrey Frenot, IoannisS. Chronakis, Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003) 64 – 75
2. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers, Teeradech Jarusuwannapoom et all, European Polymer Journal 41 (2005) 409 – 421
3. Fang, X. & Reneker, D. H., J. Macromol. Sci – Phys., B36 (2), 169 (1997).
4. Taylor, G. I., Proc. Roy. Soc. London, A313, 453 (1969).
5. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P. & Rutledge, G. C., Polymer, 42, 9955 (2001)

KARBON ELYAFI

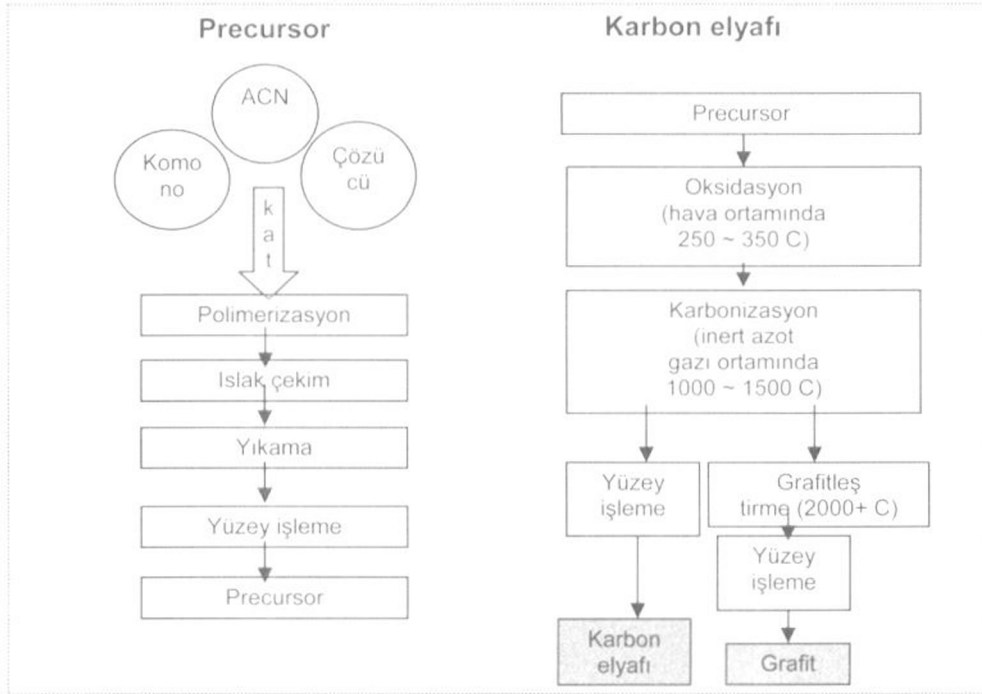
Dr. İlhan KOŞAN
Aksa Akrilik Kimya San. A.Ş.

1. Karbon Elyafı Üretimi

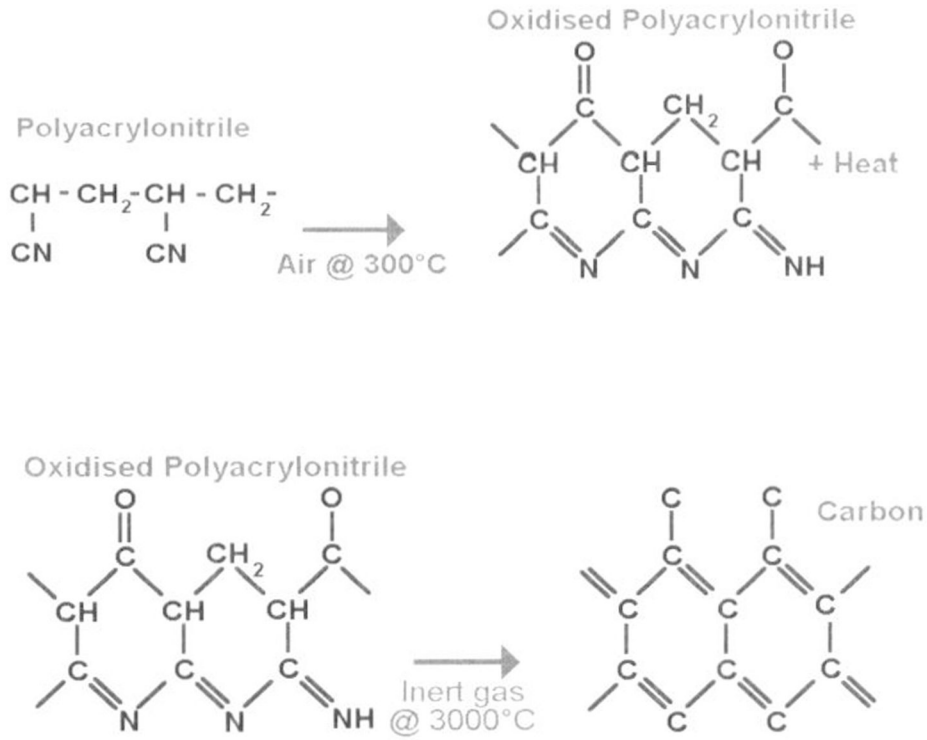
Karbon elyafı iki maddeden elde edilir;

Zift (Pitch): Zift bazlı karbon elyafları göreceli olarak daha düşük mekanik özelliklere sahiptir. Buna bağlı olarak yapısal uygulamalarda nadiren kullanılırlar.

PAN (Poliakrilonitril): PAN bazlı karbon elyafların kompozit malzemeleri daha sağlam ve daha hafif olmaları bakımından tercih edilmektedir.



1.1. Oksidasyon Ve Karbonizasyon



1.2. Akrilonitril Kalitesinin Önemi

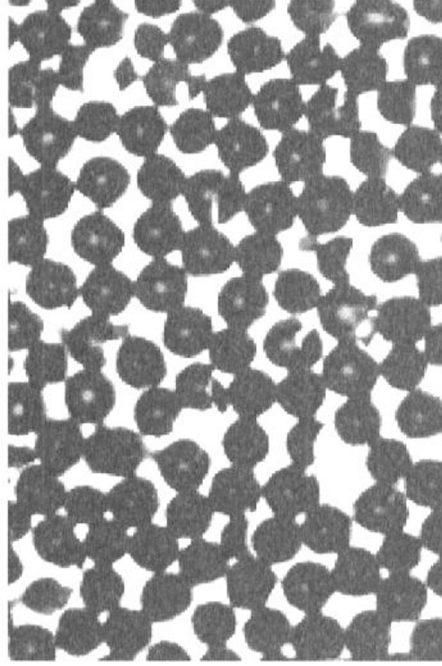
Türkiye’de Akrilonitril Sohio prosesi ile Petkim’de üretilmektedir.

Karbon elyafının kalitesini precursor belirlediği için, akrilonitrilin karbon elyafı üretiminde stratejik önemi vardır.

Aynı özelliklerdeki karbon elyafı ancak devamlı aynı özellikteki akrilonitril kullanımı ile mümkün olmaktadır.

Bu nedenle, PETKİM VE AKRİLONİTRİL ÜRETİMİ stratejik öneme sahiptir.

1.3. Precursor Kalitesinin Önemi



Üstteki resimde oksitlenmiş elyaf (PANOX) kesit resmi görülmektedir. Şişman olan elyaflar tamamiyle oksidize olamamıştır. Bu da düşük kaliteli hollow karbon elyafının oluşmasına neden olmaktadır. Homojen ve deliksiz kesit, yüksek kaliteli precursor üretmede çok önemlidir.

2. Karbon Elyafı Kullanım Alanları

- Havacılık
 - Uçak:
 - Uçak gövdesi, kanat ve kuyruklarında
 - Tavan, giriş ve koltuklarda
 - Roketler:
 - Enjektör konisi, motor kutusu
 - Uydular:
 - Antenler, batarya panelleri
- Askeri maksatlı kullanım malzemeleri.
 - Hava Platformları (Uçaklarda, uzay ve uydu araçlarında) Örnek malzemeler; gövde ve fren diski ve burun kısmı (Nose cone), v.b.
 - Deniz Platformlarında
 - Kara Platformlarında (zırh uygulamaları) (Tanklar, Silahlar, silah taşıma kapları),

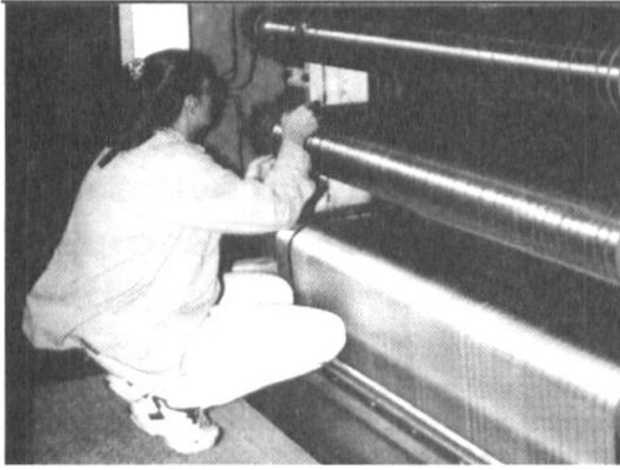
- Kişisel koruyucu ekipmanlar: zırh, gözlük, miğfer.
- Füze/Roket Sistemlerinde: Motor ve Harp Başlığı Gövdeleri, Kanatçık, Motor iç Yalıtımı, bağlantı yalıtımı,v.b.
- Endüstriyel Malzemeler
 - Otomobiller: şaftlar, yarış arabaları, sıkıştırılmış doğal gaz tankları
 - Motosikletler: kasklar, susturucular
 - Bisikletler: Tekerlekler, dümen
 - Makine parçaları: elyaf kısımlar, pervaneler, robot kolları, dişliler
 - Yüksek hızlı rotorlar: uranyum zenginleştirilmiş silindirler, şaftlar, santrifüj ile ayıran rotorlar,
 - Elektrik/Elektronik malzemelerde: antenler, hoparlörler, CD kısımlarında,
 - Basınçlı kaplarda: hidrolik/gaz silindirlerinde
 - Kimyasal ekipmanlarda: borular, tanklar, karıştırma ekipmanlarında,
 - Medikal ekipmanlarda: x-ray levhaları, ameliyat malzemeleri
 - Yapı malzemeleri: kablolar, güçlendirici malzemeler
 - Ofis ekipmanları: yazıcılar, kameralar,
 - Korozyona dayanıklı malzeme: pompalar,
 - Diğer: resin boyaları, şemsiyeler, ısıtma elemanları....
- Spor Malzemeleri
 - Balıkçılık: Oltalar, makaraları
 - Golf: golf sopası, ayakkabıları
 - Raketler: tenis, badminton
 - Denizcilik: yelkenliler, yarış botları, gemi direği
 - Diğer: Beyzbol sopaları, kayaklar, Kendo kılıçları, billardo malzemeleri...

3. Karbon Elyafı Teknik Özellikleri

Karbon Elyafının Sınıflandırılması (Grade)

Karbonizasyon sıcaklığı (C)	<1000	1000 – 1500	1500 – 2000	2000 +
Karbon Elyafı Sınıfı	Düşük Modulus	Standard Modulus	Orta Modulus	Yüksek Modulus
Elastik Modülüs (GPa)	<200	200 – 250	250 – 325	>325

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
17-19 Kasım 2006 - İZMİR



→ Oksidasyon II

→ Oksidasyon I

→ Precursor

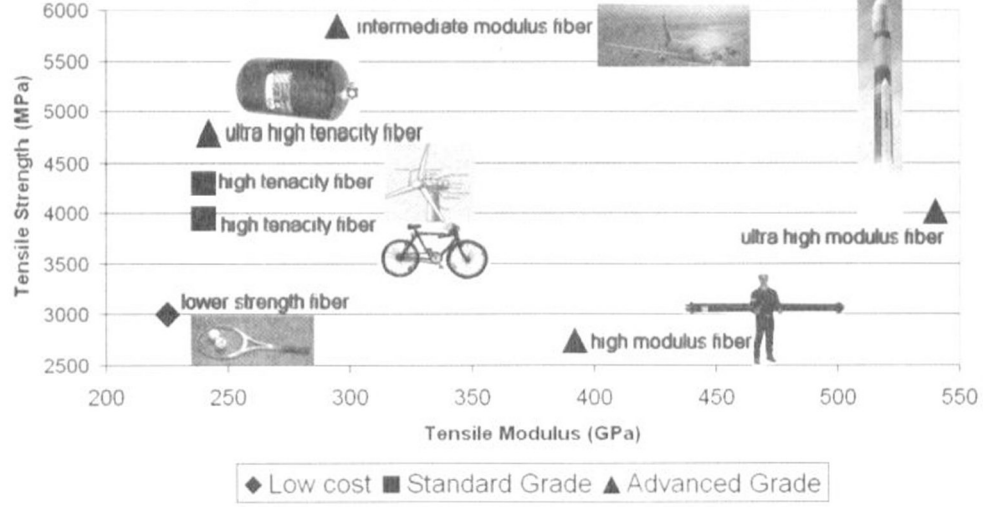
Karbon Elyafı İle Çeliğin Karşılaştırılması

Malzeme	Gerilme Mukavemeti (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Yoğunluk (g/ccm)	Spesifik Mukavemet (GPa)
Standard Grade Karbon Elyafı	3.5	230.0	1.75	2.00
Yüksek Çekimli Çelik	1.3	210.0	7.87	0.17

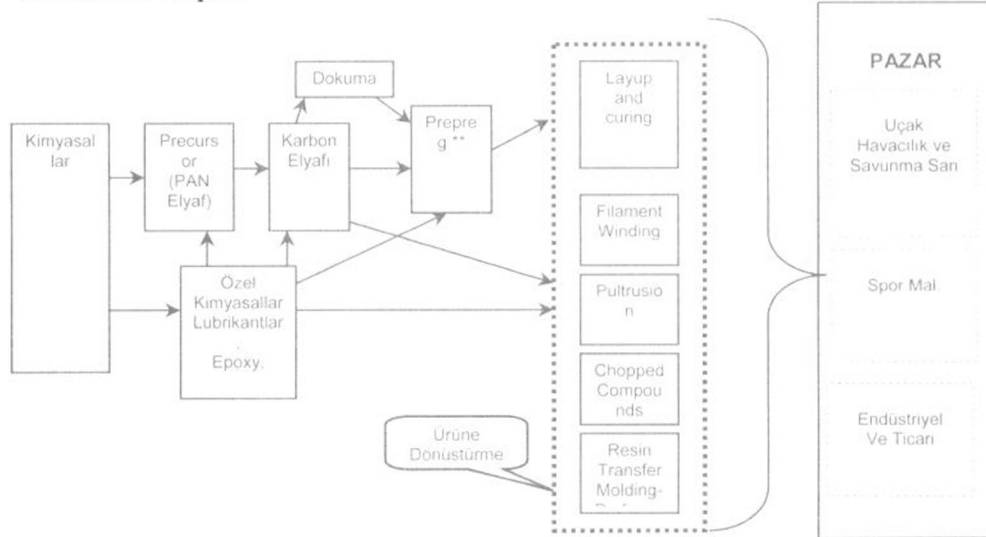
Takviye Elyafı Karşılaştırması

Malzeme	Gerilme Mukavemeti (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Yoğunluk (g/ccm)	Spesifik Mukavemet (GPa)
Karbon Elyafı	3.5	230.0	1.75	2.00
Aramid	3.6	60.0	1.44	2.50
E Glass	3.4	22.0	2.60	1.31

Pan Bazlı Karbon Elyafı Mekanik Özellikleri Ve Tipik Kullanım Alanları



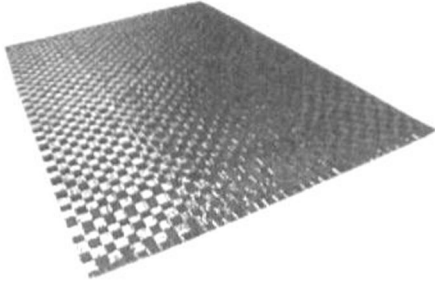
4. Pazarın Yapısı



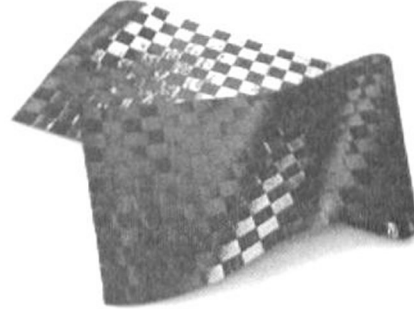
Pre – Preg



- Karbon elyafının resin (PP, poliamid, polyester, epoxy) ile proses edilmesinden oluşur.
- Resimde görüldüğü gibi film hattı prepreg yapımında kullanılır.



Termoset reçine ile
Dokunmuş karbon elyafı

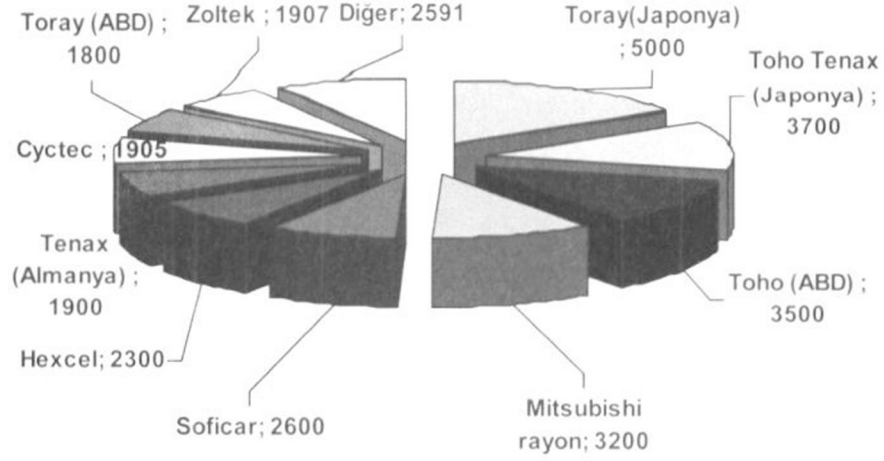


Termoplastik reçine ile
Dokunmuş karbon elyafı

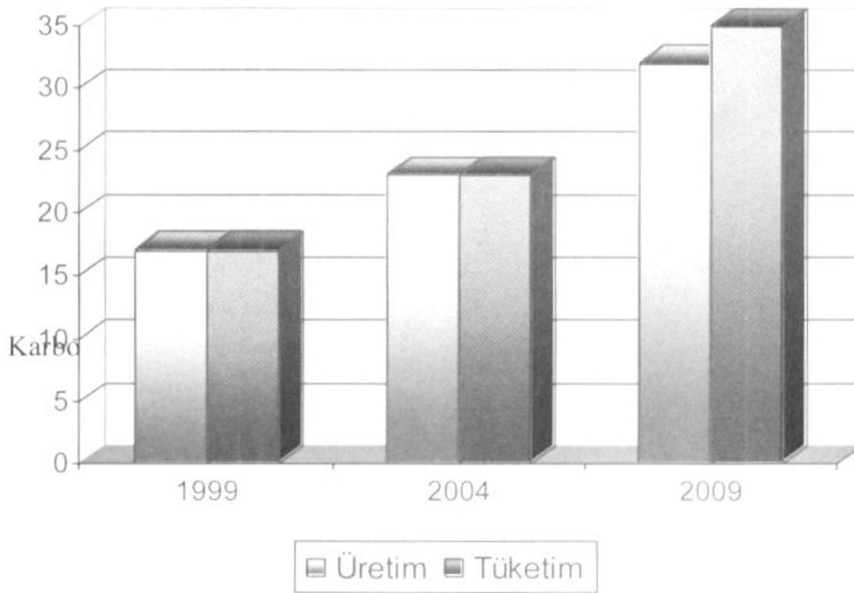
I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Dünya'daki Üreticiler ve Kapasiteleri (2005)



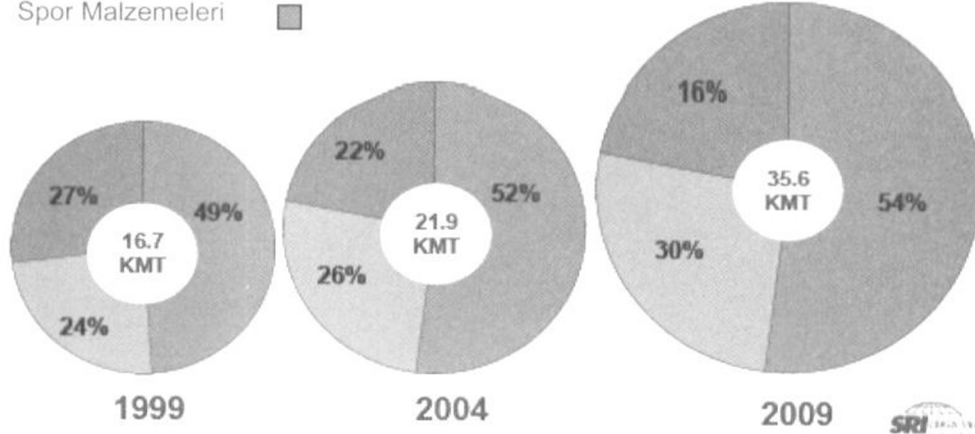
Dünya Üretim Ve Tüketim Değerleri ('000 Ton)



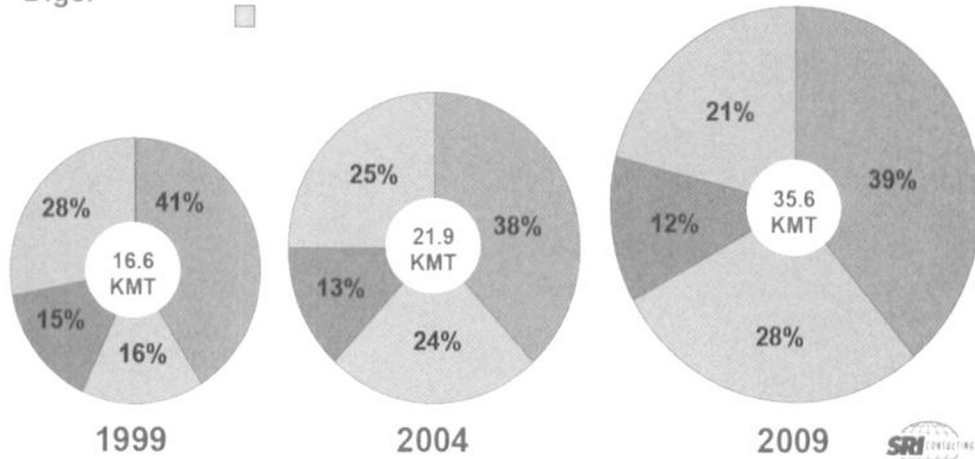
I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Endüstriyel
Havacılık
Spor Malzemeleri



ABD
Avrupa
Japonya
Diğer



I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALAR İÇİN ÇOK FONKSİYONLU SWNT/POLİMER NANOKOMPOZİTLERİ

MULTIFUNCTIONAL SWNT/POLYMER NANOCOMPOSITES FOR NANOTECHNOLOGIC APPLICATIONS

Saadet BEYAZ , Nalan TEKİN

Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 41300,
KOCAELİ

Özet

Karbon nanotüplerin (CNTs), polimer ve karbon matrisine yeni fonksiyonel gruplar eklenmesiyle sahip oldukları kuvvet, termal ve elektriksel kondüktivitelerini artırır. Tek katmanlı nanotüplerin (SWNTs) büyük gerilme dayanıklılığına sahip oldukları bilinmektedir ve aynı zamanda mükemmel birer termal ve elektriksel iletkenlerdir [1,2].

Karbon nanotüpler, mükemmel elektronik ve yüksek mekaniksel dayanıklılık gibi dikkate değer fiziksel özellikler gösterdikleri için CNT uygulamalarının temelini oluşturan temel araştırmalar, CNT'lerin polimer nanokompozitlerinin yeni türlerinde umut verici kuvvetlendiriciler olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Yüksek maliyetleri ve sınırlı elde edilebilirlikleri sebebiyle endüstriyel alanda yalnızca birkaç pratik çalışmada kullanılmaları zaman almıştır. Böylece, CNT-kuvvetlendirilmiş polimer nanokompozitleri ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalar yapılmış fakat onların potansiyelleri tam olarak anlaşılamamıştır. Yüksek performans polimer nanokompozit çalışmaları için pek çok uğraştırıcı şeyden biri düşük maliyetli CNT-kuvvetlendirilmiş polimer nanokompozitlerinin üretim işlemlerinin optimize edilmesidir. CNT- kuvvetlendirilmiş polimer nanokompozitlerin üretimi için yaygın olarak kullanılan üç yöntem vardır: çözelti karışımı, in situ polimerizasyon ve erimeyle birleşme [3].

Bu çalışmanın amacı, bir tek katmanlı nanotüp ile Polivinilimidazol (PVI) ve Poliviniltriazol (PTAZ) polimerlerinin in situ polimerizasyonu ile kompozitlerin oluşturulmasıdır. Karbon nanotüp ark boşalım metoduyla elde edilmiştir [4]. Elde edilen karbon nanotüp örneği metal katalizör parçacıkları, amorf ve tek katmanlı

nanotüp ipleri içermektedir. TEM görüntüleri iplerin 10-20 nm çapında ve 100 µm uzunluğun üzerinde olduğunu göstermiştir. Her bir ipin tekli yönelme boyunca sıralanmış tek katmanlı karbon nanotüp demetlerinden oluştuğu bulunmuştur. Kullanılabilir bir nanokompozitin elde edilebilmesi için, tek katmanlı nanotüpün polimer matrisinde iyi dağılması gerekir. Karbon nanotüp örnekleri birkaç saat ultrasonik banyoda asit çözeltisinde tutularak saflaştırılmıştır. Daha sonra saflaştırılan örnekler süzölmüş ve vakumda kurutulmuştur. X-ray sonuçları bu süre sonunda metal katalizör piklerinin azaldığını göstermiştir. Ayrıca TEM görüntüleri nanotüp demetlerinin iyi bir şekilde dağıldığını da göstermiştir. In situ polimerizasyonu ile elde edilen nanokompozitlerin morfolojileri TEM (transmission electron microscope) ve FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) kullanılarak belirlenmiştir. Nanokompozitlerin termogravimetrik analizleri bir TGA kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) can lend new functionality to polymer and carbon matrices enhancing their strength and also their thermal conductivity and electrical conductivity. Single Walled Nanotubes (SWNTs) are known for their huge tensile strengths. They are also excellent thermal and electrical conductors [1,2].

As CNTs exhibit excellent electronic and remarkable physical properties, such as high aspect ratio and high mechanical strength, the fundamental research underlying the applications of CNTs suggests that they can be utilized as a promising reinforcement in new kinds of polymer nanocomposites. However, because of their high cost and limited availability, only a few practical applications in industrial fields have been realized to date. Furthermore, several studies on CNT-reinforced polymer nanocomposites have been conducted; however, their potential as nanoscaled reinforcements has not been fully realized. One of the major challenges for high performance polymer nanocomposites is to optimize the processing operations of CNT-reinforced polymer nanocomposites with low costs. Three processing techniques have been commonly used to fabricate CNT-reinforced polymer nanocomposites: solution mixing, in situ polymerization, and melt compounding [3]

The aim of this work is the formation of composites by the in situ polymerization of Polyvinylimidazol (PVI) and Polyvinyltriazol (PTAZ) in a SWNT sample. The carbon nanotube is obtained by arc discharge method [4]. The so obtained nanotube sample contain metal catalyst particles and amorphous and SWNT ropes. The TEM images show that the ropes are between 10 and 20 nm across and up to 100 µm long. Each rope is found to consist of a bundle of single wall carbon nanotubes aligned along a single direction. For obtain a usable nanocomposite the SWNT should be good dispersed in the polymer matrices. For that the carbon nanotubes sample are purified in an acid solution in an ultrasonic bath for several hours. Then the purified sample is filtered and vacuum dried. The

X-ray diffractogram show that the metal catalyst peak is decreased and the TEM image show a well dispersed nanotube bundles. The morphology of the nanocomposites was observed using a transmission electron microscope (TEM) and a field emission scanning electron microscopy (FE- SEM). Thermogravimetric analysis of the nanocomposites was performed with a TGA.

KAYNAKLAR

- [1] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. Science, 277 (1997) 1971.
- [2] Yao, Z.; Zhu, C. C.; Cheng, M.; Liu, J. Comput Mater Sci, 22 (2001) 180.
- [3] Jun Young Kim, Seong Hun Kim, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44 (2006) 1062.
- [4] Kayiran S. B., Lamari F. D., Weinberger B., Izouyar T., Farhat S., Bai J., Gadelle P., Pinheiro P., Kenar Ö. "Reactivity of nano materials produced by CVD and arc discharge process enhanced by pre and post treatments" Proceedings of 1st IHEC (International Hydrogen Energy Congress and Exhibition) 13-15/07/ 2005, Istanbul, TURKIYE.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

POLİMER HİBRİT CaCO_3 NANO MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Sema VURAL, Turgay SEÇKİN

İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280
MALATYA

semavural@gmail.com

Özet

Dolgulu polimer hibrit malzemeler, kullanım alanının genişliği açısından son yıllarda önem kazanan konulardandır. Genelde, partikül dolgulu polimer hibritlerin fiziksel özellikleri boyut, şekil ve polimer ağ yapıya, dolgu partiküllerinin dağılımına ve yüzey etkileşimlerine güçlü bir şekilde bağlıdır. PVC ve PMMA mekanik özelliklerinden dolayı otomotiv, elektrik, elektronik, tekstil ve diğer uygulamalarda en yaygın kullanılan termoplastiklerdir. Ancak, düşük ısı dağılımı, yüksek su absorpsiyonu ve boyut dengesizliği gibi mekanik özelliklerde karşılaşılan problemler uygulamalarını kısıtlamıştır. Bundan dolayı, bentonit kili, sepiyolit, mika, silika, kaolin gibi inorganik dolgu maddelerinin ilavesiyle hibrit malzemelerle polimerlerin kullanımı için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, sıvı emülsiyon membran işlemi kullanılarak nanometrik boyutta CaCO_3 sentezlenmiş ve PMMA'a CaCO_3 katılarak malzemenin çeşitli özelliklerine bu dolguların katılmasının etkisi araştırılmıştır. [1 – 4]

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, CaCO_3 , Hibrit malzeme

Abstract

Filled polymeric hybrid materials have gained lots of attention lately. In general, physical appearance of filler is more likely depend on the size, structure, polymeric network distribution and surface interaction. PVC and PMMA among the most popular thermoplastic material and have been used in automotive, electric, electronic, textile and other advanced applications. However, the high water uptake, and dimensional imbalance etc. are the most unwanted properties of such materials, so bentonite, sepiolite, mica, silica, kaolinite minerals have been used as filler for these polymeric system in order to improve physical properties. In this

work, nanometric CaCO_3 have been prepared, and used as filler in PMMA system. The effect of CaCO_3 on the structural properties of PMMA was also studied.

Keywords: Nanoparticle, CaCO_3 , Hybride materials

1. Giriş

1.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji terimi devasa bir uygulama alanını kapsar. Bilim dünyasında 'nano', milyarda bir anlamına gelir. Örneğin bir nanometre, metrenin milyarda biridir (10^{-9} m) veya yan yana 10 atom boyutu eder!

Nanoteknoloji için net tanımlama Royal Society tarafından şöyle yapılmaktadır: "Nanoteknoloji, nano boyutta şekil ve boyutun kontrolü ile yapı, alet ve sistemlerin dizaynı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasıdır." [5]

Nano boyutta bilinen kimya ve fizik kuralları uygulanamaz. Dahası malzemenin renk, iletkenlik, sertlik, reaktivlik gibi karakteristik özellikleri makro boyutundan çok farklıdır. Örneğin karbon nanotüp çelikten 100 kat daha serttir.

Nanoteknolojinin uygulaması genellikle malzeme, yapı ve sistem olmak üzere üç grupta ele alınır:

- Malzeme, çok küçük boyutta sentezlenen ilaç, metal gibi parçacıkları kapsar (nanoparticles)
- Yapı, solar sistemler gibi, pek çok kullanışlı özelliğin birleştirilmesiyle oluşturulan çeşitli materyalleri içeren bileşimlerdir (nano structures)
- Sistem, bilgisayar hafızası gibi, bir işlevi yerine getirmek üzere oluşturulmuş kompleks yapılardır (nano systems)

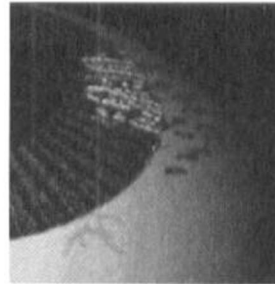
1.2. Nanoparçacıklar (Nanoparticles) ve Uygulamaları

Nano parçacıklar nanometre (nm) boyutundaki parçacıklardır. Literatürde genellikle 100nm boyutunun altındaki parçacıklar için kullanılır. Nano parçacıkların pek çok kullanım alanlarından bazıları şunlardır:

1.2.1. Tüketim malzemeleri

UV yansıtıcı malzemelerin nano boyutları güneş losyonlarında kullanılır. Böylece daha az ürün kullanılarak daha fazla UV ışını bloke edilebilir. Tenis toplarında optimum sıçramayı sağlamak amacıyla nano partiküller kullanılır. Uçak gövdelerinde dayanım sağlamaları nedeniyle yine nano parçacıklar kullanılır.

1.2.2. İlaçlar



Nanoteknoloji yardımıyla gözün hasarlı bölgesinin kaplanması

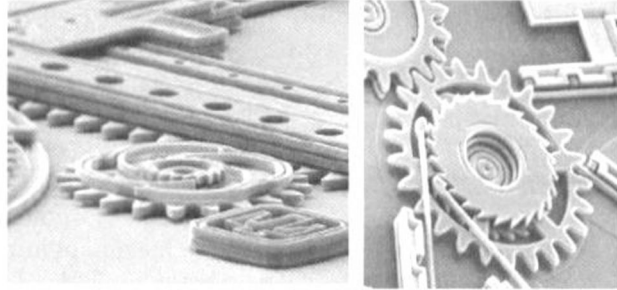
Nano parçacıklar özel hücrelere ve organlara odaklanarak daha etkili birer ilaç şeklinde kullanılabilirler. Örneğin nanoparçacıklar hücreli bir yapıda protein absorpsiyonunu bloke edebilir. Bir kanser hücresi için düşünüldüğünde bu protein girişi engellemesi, hücrenin ölümü anlamına gelir. Yani kanserli hücre ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca yapılan deneyler nanoparçacıkların, gözdeki harslı bölgelerin onarımını sağladığını göstermektedir.

1.2.3. Patlayıcılar

Güneş kremlerinde olduğu gibi patlayıcılarda da, taneciğin küçülmesiyle yüzey alanının büyümesi dikkate alınmıştır. Nano patlayıcılar çok yeni bir uygulama alanıdır. Örneğin nano alüminyum çok etkili bir patlayıcıdır. Binlerce alüminyum parçacığının kimyasal reaksiyonunda çok büyük miktarda enerji açığa çıkar. Aslında nükleer silahlardaki temel mantık da aynıdır. Her bir parçacık kendi başına bir patlayıcıdır. Dolayısıyla denilebilir ki geleceğin güçlü silahlarından biri nanoalüminyumdan yapılan "superthermite" olacaktır.

1.2.4. Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler (MEMS)

Bu sistemlere tam olarak nanomalzeme veya nano makine denilemez çünkü nano kabul edilen en büyük boyutun (100nm) bile yaklaşık bin katı büyüklükte dirler. Ancak bu sistemler günümüzde ulaşılabilen en küçük makinelerdir. MEMS, bilgisayar ciplerinin oluşturulmasında kullanılan



Sandia's Micro-Electro-Mechanical Systems
Sandia National Laboratories <http://www.fantasyart.net/nanotechnology-gallery.htm>

kimyasal depolama ve litografi yöntemleriyle benzerdir. Başarılı bir dizayn ile cip boyutunda dişliler, kaldıraçlar ve enerji transfer aletleri yapılabilir. MEMS'lerin ilk uygulaması otomobil hava yastıklarında kullanılmalarıdır.

1.2.5. Hibrit Malzemeler

Bilim dünyasının yeni ilgi odaklarından biri de nano teknoloji uygulamaları içerisinde yer alan "metal- rubber" hibrit malzemelerdir. Bu hibrit malzemeler hem metalin hem de katıldığı malzemenin özelliklerini taşırlar. Böylece polimerin veya kauçuğun esneklik, dayanım gibi özellikleri değişir. Bu değişim kullanılan katkı nanometrik katkı malzemesine göre değişmektedir. Ayrıca yeni hibrit malzeme metal gibi elektriği iletebilir.

1.3. NanoCaCO₃ Kullanım Alanları

1.3.1. Kağıt Sanayi

Nano CaCO_3 birinci kalite kağıt üretimde dolgu ve kaplama pigmenti olarak kullanılır. Kağıt ürünlerinin yazım özelliklerini ve optik özelliklerini iyileştirir. Kağıda katılan parlaklık ayarlayıcılar ve habur oluşturuvcu fiberlerin yerine kullanılarak maliyetin düşürülmesi de sağlanmış olur.

1.3.2. Sağlık Alanındaki Uygulamaları

Etkili bir asit nötralleştirici olarak kalsiyum içerikli antacid tabletlerde ve sıvılarda kullanılır. Multi-vitamin/mineral tabletlerde kalsiyum katkısı olarak kullanılır.[6]

1.3.3. Polimer -Hibrit Uygulamaları

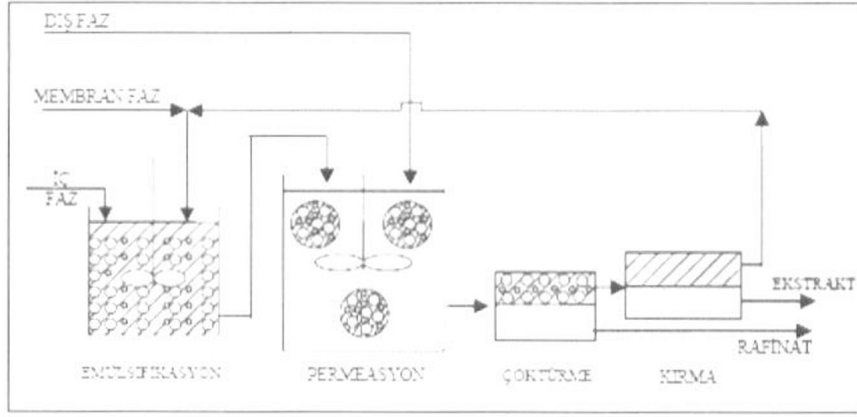
Nano CaCO_3 in endüstriyel pek çok uygulaması vardır. PVC içerisine katıldığı zaman polimerin mukavemetini, çarpma dayanımını artırır. Otomotiv ve inşaat sektörlerinde bükülme direnci ve viskozite kontrolü amacıyla kullanılır. Boyacılıkta, homojen boyut dağılımı sağlanırsa, boyanın kapatma özelliğini iyileştirir ve boyadaki TiO_2 oranının azalmasını sağlar.

1.4. LEM (Liquid Emulsion Membrane) Teoremi ve Nano CaCO_3 Sentezi

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (LEM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır [7]. Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir [8]. LEM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su – yağ – su (w/o/w) ve yağ – su – yağ (o/w/o) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. w/o/w sisteminde iki sucul fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken o/w/o sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. w/o/w çoklu emülsiyonunda , yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. o/w/o çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında disperse olmaktadır [9 – 11]. Uygulamada çoğunlukla su – yağ – su (w/o/w) sistemi kullanım alanı bulmaktadır.

Bir LEM sistemi birbirine karışmayan iki faz arasında su – yağ (w/o) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [12 – 14]. Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas esnasında, çözünmüş madde taşınımı membran fazdan, konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözünmüş maddenin geri kazanımı için

emülsiyonun kırılması (demülsifikasyon) işlemi yürütülür [15]. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geri kazanılabilmektedir. Sistemin işleyişi şekilde gösterilmektedir.



LEM Prosesinin Şematik Gösterimi

Atık su arıtımı için kullanılan bu proses nano partikül sentezi için de rahatlıkla kullanılabilir. Böylelikle parçacık boyutunun kontrolü kolaylıkla sağlanabilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen CaCO_3 nano partikülleri w/o/w sistemi kullanılarak hazırlanmıştır.

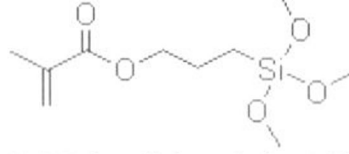
2. Deneysel Kısım

2.1. Malzeme

CaCO_3 sentezinde kullanılmak üzere Ca ve CO_3 kaynağı olarak CaCl_2 ve K_2CO_3 (Sigma – Aldrich) kullanıldı. Yağ fazını oluşturmak üzere PEG – 600 (Sigma – Aldrich) kullanıldı. Elde edilen CaCO_3 nano partiküllerinin karakterizasyonu SEM (Jeol), FTIR (Bruker) teknikleriyle yapıldı. Ayrıca boyut analizi BET (Micromeritics) ile yapıldı.

Polimer oluşturmak üzere metilmetakrilat (MMA) monomeri (Sigma – Aldrich) kullanıldı. Ayrıca CaCO_3 'ün agglomerasyonunu engellemek amacıyla partiküllerin modifikasyonunda

γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTMS) kullanıldı. Polimer sentezi Emülsiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirildi ve başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanıldı.

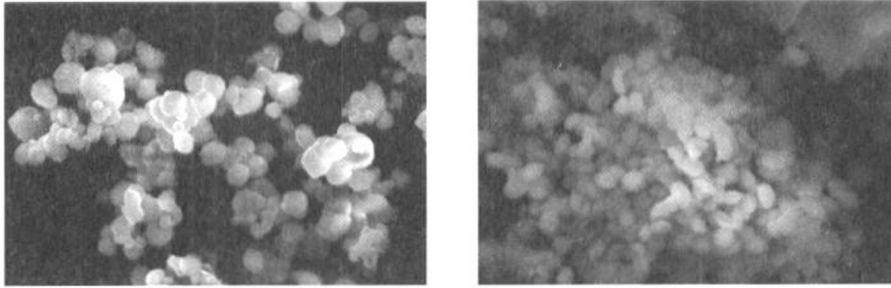


γ -metakriloksipropiltrimetoksilan (MPTMS)

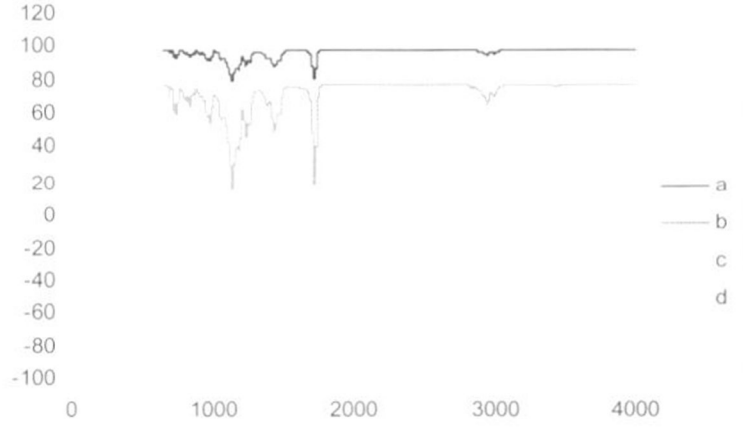
2.2. CaCO₃ Nanopartiküllerinin Sentezi

110g CaCl₂, 248g PEG ve 106g K₂CO₃ 100'er ml saf suda çözüldü. CaCl₂ ve PEG çözeltileri değişik oranlarda karıştırılarak w/o sistemi oluşturuldu. Daha sonra K₂CO₃ çözeltisi eklenerek son su fazı da oluşturulmuş oldu (w/o/w). Oluşan miseller ve K₂CO₃ ile reaksiyon sistemde net bir şekilde gözlenmiştir. Deemülsifikasyon işlemi için ortama alkol edilerek, çökmesi için bir gece bekletildi. Parçacıklar süzülerek kurutuldu. CaCO₃ partiküllerine ait SEM görüntüsü şekil 1'de verilmektedir.

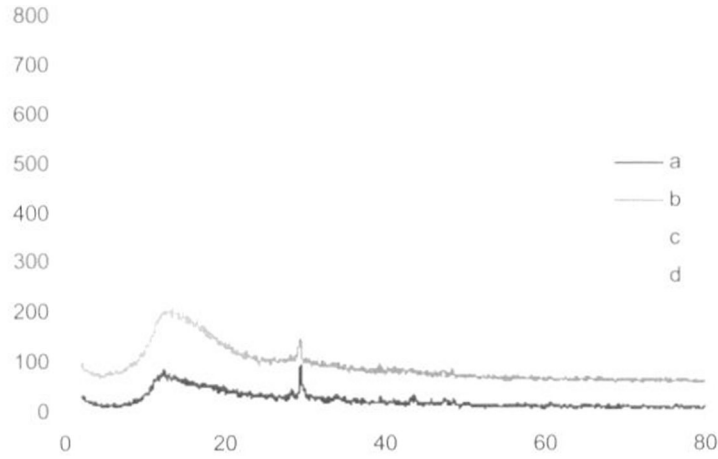
Sentezlenen parçacıkların polimere katılması sırasında agglomer olmalarını engellemek için parçacıklar MPTMS ile kaplandı. Karakterizasyon FTIR ve XRD ile yapıldı. Sonuçlar şekil 2 ve 3'te verilmektedir.



Şekil 1: Nano CaCO₃ örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 2: FTIR sonuçları a) CaCO_3 b) Kaplanmış CaCO_3 c) Kaplanmış CaCO_3 katkılı PMMA d) CaCO_3 katkılı PMMA

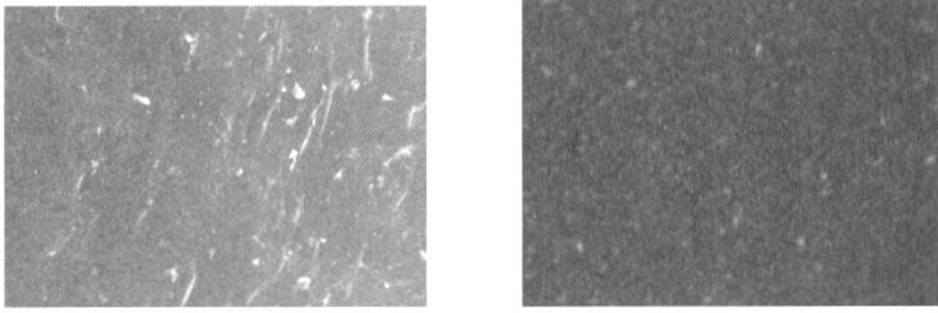


Şekil 3: XRD Sonuçları a) CaCO_3 b) Kaplanmış CaCO_3 c) Kaplanmış CaCO_3 katkılı PMMA d) CaCO_3 katkılı PMMA

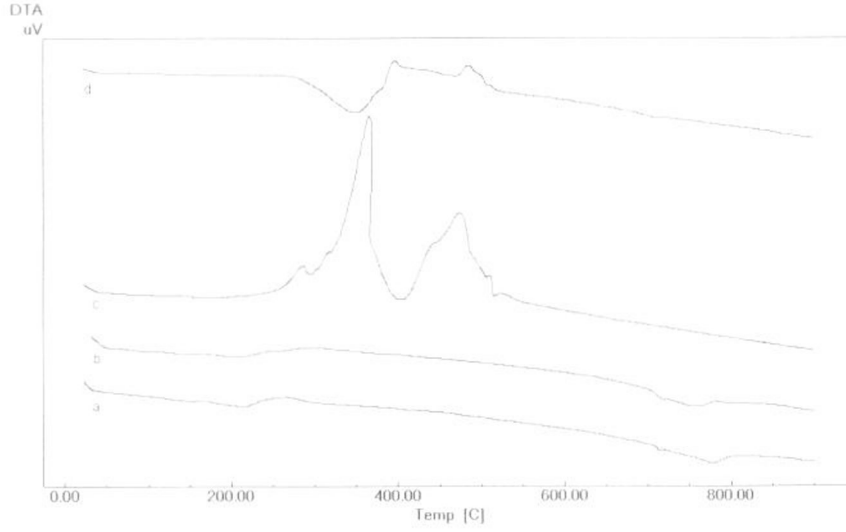
2.3. Polimer-Nano CaCO_3 Hibritinin Hazırlanması

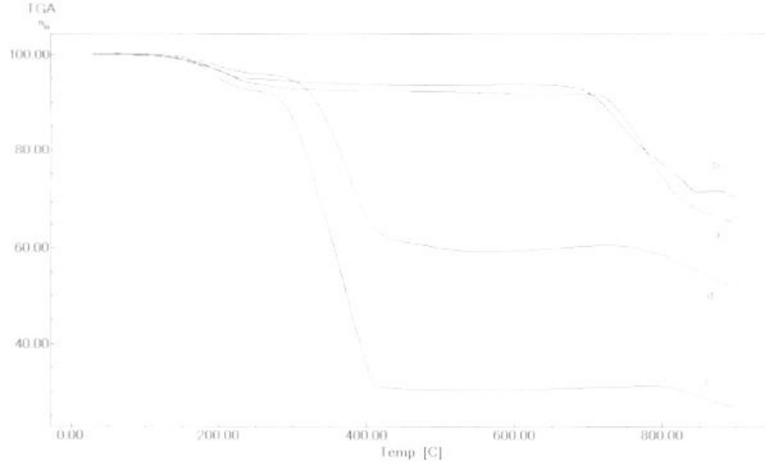
Polimetil metakrilat (PMMA) toluen içerisinde, %1 CaCO_3 ve MPTMS katkısıyla sentezlendi. CaCO_3 monomer aşamasında katılarak polimer zincirleri arasında kalması sağlandı. Burada kullanılan hem sentezlenen ilk CaCO_3 'ün hem de

MPTMS ile kaplanan CaCO_3 'ün katkı maddesi olarak kullanılmasıyla elde edilen polimerler karşılaştırılmıştır. Polimerlerlere ait FTIR (şekil 2), XRD (şekil 3) ve SEM ve EDX (şekil 4) sonuçları şekillerdeki gibidir. Elde edilen polimerlerin hazırlanan kalsiyum karbonate örneklerinin termal analiz sonuçları şekil 6'da verilmiştir. EDX sonuçlarından görüldüğü gibi nano CaCO_3 partikülleri polimer içerisinde homojen olarak dağılmıştır.



Şekil 4: PMMA'a ait SEM ve EDX Sonuçları





Şekil 6: DTA ve TGA sonuçları, a) CaCO₃ b) Kaplanmış CaCO₃ c) Kaplanmış CaCO₃ katkılı PMMA d) CaCO₃ katkılı PMMA

PCC nano partikülleri çiftli w/o emülsiyon tekniği ile hazırlanmıştır. Sistem içerisindeki kalsiyum iyonlarının derişimleri değıştirilerek PCC parçacık boyutlarının değışebileceği sonucunda varılmıştır. Ca²⁺ iyonu yağ membranından emülsiyon damlacıklarının içerisine derişim farklılığından ötürü kompleks iyonlar şeklinde difüze olmaktadır. Bu difüzyon kinetiği sıcaklık ve derişim bağımlı olmasının yanı sıra emülsiyon oluşum şekli ve kararlılığı ile de doğrudan ilişkilidir. PCC nano parçacıkları incelendiğinde elde edilen ürünlerdeki kristalin yapının dominant kalsit olduğu anlaşılmıştır.

Emülsiyon membran metodu, organik katmanın tekrar kullanılabilir olmasından, sistemin pahalı cihazlar gerektirmemesinden ve minimal enerji gereksiniminden dolayı ekonomik ve kullanışlıdır. Günümüzde kullanılan metotların bir çoğu yüksek enerji gerektirmekte ve endüstriyel kullanım bu nedenle kısıtlanmaktadır. Emülsiyon dropletlerinin parçacık büyüklüğünde önemli rol oynamaktadır, bu nedenle emülsiyon damlacıklarının kararlı olabilmesi ve faz transferi yapabilmek için ortam koşullarının optimize edilmesine dikkat edilmelidir.

PCC nano parçacıkları incelendiğinde parçacık dağılımının homojen ve parçacık morfolojisinin küresel olduğu görölmektedir. Bazı bölgelerde görölen aggregasyon ileri deneysel tekniklerle önlenebilecek niteliktedir. Kalsit kristallerinin dominant olduğu PCC nano parçacıkları polimer matriks içerisine iki farklı yaklaşım ile dağıtılmışlardır. İlkinde, yüzey etkileşiminin sağlanabilmesi için nemlendirilebilirlik (wettability) kriterleri düşünülerek, silan modifikasyonu ile yüzey hidrofobik yapılmış ve yüzeyde polimerleşebilir gruplar yardımıyla polimer hazırlanmıştır. İkinci yöntemde ise, PCC – silan modifiye öncül malzemesi kullanılarak metil metakrilat polimerizasyonu çözelti ortamında

gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, silan modifikasyon işleminin hibrit malzeme hazırlamada gerekliliği ortaya çıkmıştır. Kompozit malzeme tasarımlarında PCC doğrudan kullanılabilir olmasına rağmen, hibridize yapılarda agregasyon çokluğu ve homojenizasyon güçlüğü bunu engellemektedir.

3. Referanslar

- [1] Maiti, S. N., Lopez, B. H., J. Apply Polym Sci., 44, 353 (1992)
- [2] Lee J. and T. Tsakalakos, Nanostructure Mater., 8, 381 (1997).
- [3] Yoffee A. D., Adv. Phys., 42,173(1993)
- [4] Chakraborty I. & S. P. Moulik, J. Disp. Sci. Technol. 25, 849 – 859 (2004)
- [5] <http://www.nano.org.uk/>
- [6 – 7] Wan Y., Zhang X., “Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes”, Journal of Membrane Science, 196, 185 – 201, 2002
- [8] Devulapalli R., Jones F., “Separation of Aniline from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes”, Journal of Haz. Materials, B70, 157 – 170, 1999.
- [9] Bandyopadhyaya R., Bhowal A., Datta S. et.al., “A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule – Globule Interaction And Leakage”, Chem. Eng. Sci., 53, 15, 2799 – 2807, 1998.
- [10] Pal R., “Rheology of Liquid Membranes”, Ind. and Eng. Chem. Res., 37, 2052 – 2058, 1998.
- [11] Lizon T. G., Ortiz E. S. P., “Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 5020 – 5028, 2000.
- [12] Lin C. C., Long R. L., “Removal of Nitric Acid by Emulsion Liquid Membrane: Experimental Results and Model Prediction”, Journal of Membrane Science, 134, 33 – 45, 1997.
- [13] Okamoto Y., Nomura Y., Nakamura H. et.al., “High Preconcentration of Ultra Trace “Metal Ions by Liquid – Liquid Extraction Using Water/Oil/Water Emulsions as Liquid Surfactant Membranes”, Microchemical Journal, 65, 341 – 346, 2000.
- [14] Bhowal A., Datta S., “Studies on Transport Mechanism of Cr (VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes”, Journal of Membrane Science,
- [15] Correia P. F. M. M., Carvalho J.M.R., “Recovery of 2-Chlorophenol from Aqueous “Solutions by Emulsion Liquid Membranes: Batch Experimental Studies and Modeling”, Journal of Membrane Science, 179, 175 – 183, 2000.]

POLİMER/KİL VE METAL NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASINDA YENİ YÖNTEMLER

M. Atilla Taşdelen^a, Alper Neşe^b, Nihan Nugay^b, Osman Eksik^c, A. Tuncer Erciyes^c, Yusuf Yağcı^a

^aİstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, 34469 Maslak, İstanbul

^bBoğaziçi Üniversitesi, Kimya Bölümü ve Polimer Araştırma Merkezi
34342 Bebek, İstanbul

^cİstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak
İstanbul

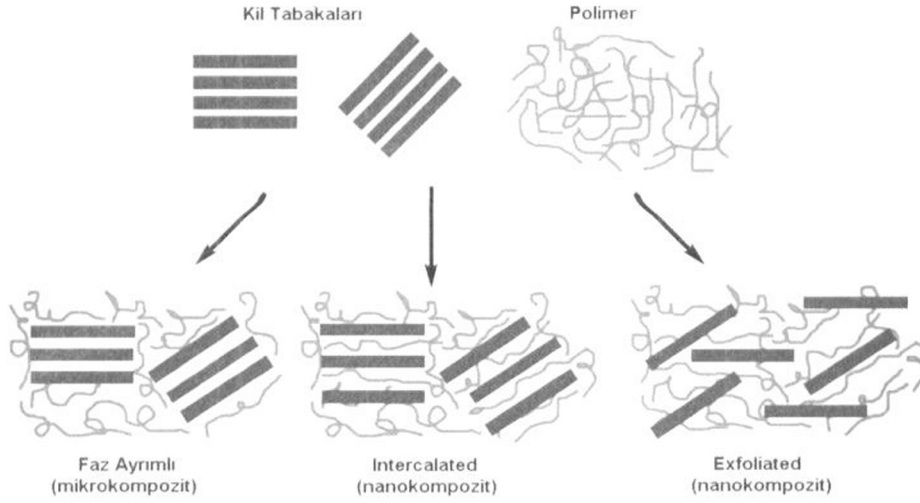
Özet

Son yıllarda, nanoteknoloji yoluyla moleküler boyutta ve moleküler yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde edilmektedir. Bu yapılardan dolgu maddesi ve matris arasında çok büyük miktarda yüzey alanına sahip ve nanometre boyutunda parçacıklar oluşan nanokompozitler [1] endüstriyel ve akademik anlamda büyük ilgi çekmektedir.

Polimerlerin içerisine mikro ya da makro yapıda takviye edici malzemelerin (metal, kil gibi) ilavesine dayanan polimerik nanokompozitler son yirmi yıldır araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Bu sunumda polimerlerin kil ve metallerle oluşturduğu kompozitler hakkında gene bir bilgi verilecek ve laboratuvarlarımızda üretilen bazı kompozitlerin sentez ve yapı aydınlatılması ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Polimer/Kil Nanokompozitleri

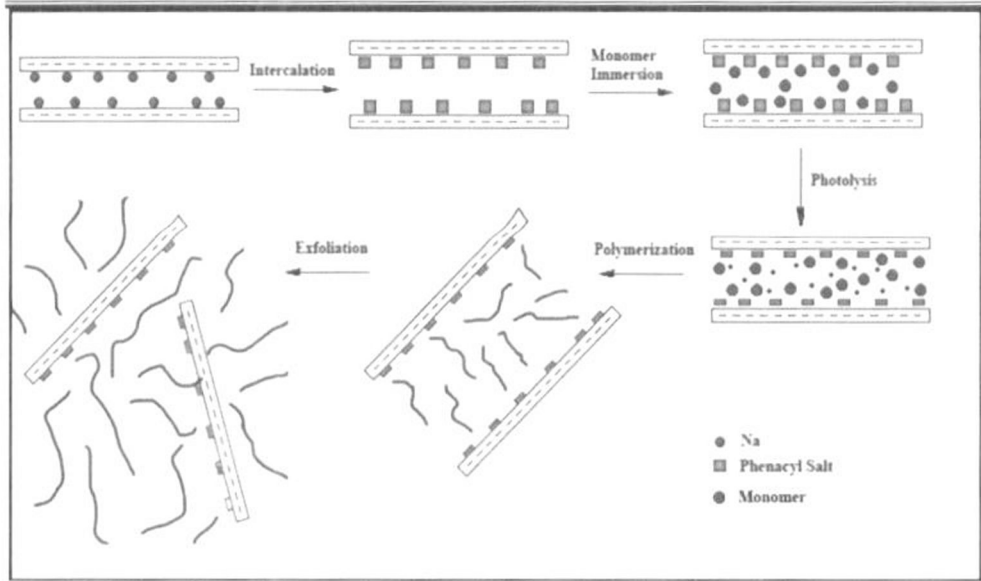
Polimer/kil nanokompozitleri iki gruba ayrılırlar; (1) galeriler arası veya araya sokulan (intercalated) kompozitler ve (2) dağılmış (exfoliated) kompozitler. Galeriler arası nano kompozitlerde bir veya birden fazla polimer tabakası kil galerileri arasına girmiş şekildedir. Dağılmış yapıda ise polimer ve tabakalı silikatlar arasında yeni bir faz tanımlanmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Polimer/Kil Mikro – ve Nanokompompozitleri

Doğadan elde edilen; montmorilonit, hektorit, ve saponit ve sentetik yolla elde edilen; florohektorit, laponit, ve magadit en çok kullanılan tabakalı killerdir. Polimerik kil nanokompozitlerin hazırlanmasında birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları tabakalı killerin varlığında emülsiyon polimerizasyonu, erime ile arayı açma (melt intercalation) ve çözelti ortamında arayı açma (intercalation in solution) şeklinde sıralanabilir [2].

Çalışmamızın ilk bölümünde kil tabakaları arasına fotobaşlatıcı yerleştirilerek tabaka aralarını açıp, daha sonra monomer varlığında ışıkla polimerizasyon gerçekleştirilerek dağılmış nanokompozit elde edildi. Bu kompozitler daha sonra X – ışını difraksiyonu ve ısısal analiz yöntemleriyle karakterize edildi [3] (Şekil 2).



Şekil 2. Polimer/kil Nanokompozitlerinin Fotokimyasal Polimerizasyon ile Hazırlanması

Polimer/Metal Nanokompozitler

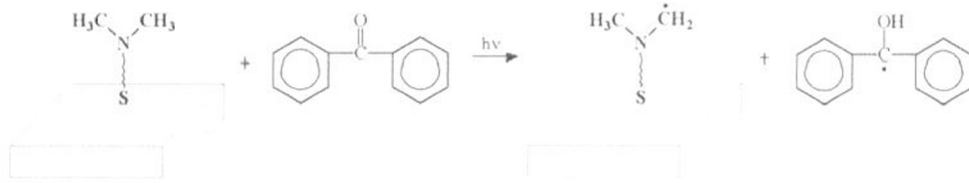
Polimer/metal nanokompozitler in-situ ve ex-situ olmak üzere iki farklı yöntem ile elde edilmektedir. In-situ yöntemde ise kompozitler, metal parçacıkların polimer matrisleri içinde termal, fotokimyasal, radyoliz veya kimyasal indirgenme reaksiyonlar gibi etkilerle yerleştirilmesi sonucu elde edilmektedir. Ex-situ yaklaşımında ise metal nanopartiküller basit kimya yöntemi ile polimer matrislerin içerisine dağıtılmasıyla oluşur [4].

Bu sunumda polimer/metal nanokompozitler laboratuvarlarımızda gerçekleştirdiğimiz iki sentetik yaklaşımla açıklanacaktır. İlk olarak, kendi kendine düzenlenmiş tek yüzey (Self assembled mono layer) altın (Au) üzerine başlatıcı fonksiyonu tiol ve disulfid kimyasına bağlı olarak yerleştirilebilmektedir (Şekil 3).



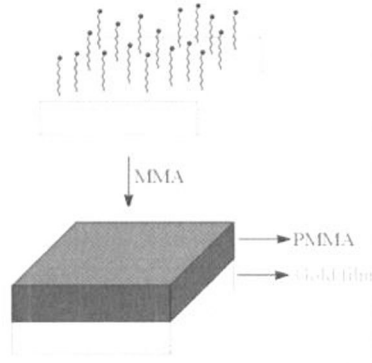
Şekil 3. Altın Yüzey Üzerine Başlatıcı Fonksiyonunun Bağlanması

Daha sonra bu yüzeyler bir benzofenon gibi bir fotouyarıcı ile metil metakrilat gibi bir monomer varlığında aydınlatıldığında altın yüzey üzerinde radikaller oluşur (Şekil 4).



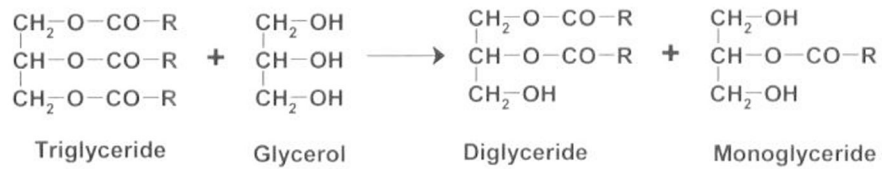
Şekil 4. Altın Yüzey Üzerinde Fotokimyasal Olarak Radikal Oluşturulması

Bu radikaller daha sonra ortamda bulunan monomerin polimerleşmesini başlatır ve nano boyutlu Au/polimer nanokompozit oluşmasına neden olur [5, 6] (Şekil 5).

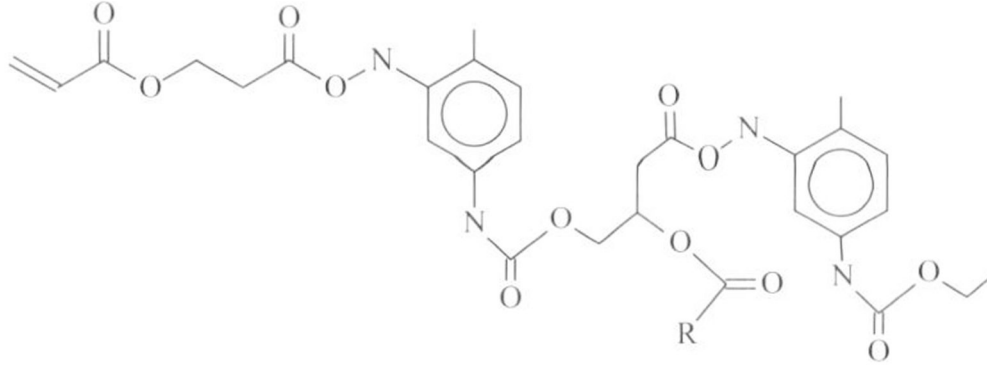


Şekil 5. Altın Yüzeyinin Polimer Film ile Kaplanması

İkinci bir örnek olarak, yağ temelli üretan vinil makromerlerinin gümüş ile nanokompozitlerinin hazırlanması ele alınmıştır. Burada önce, ayçiçek yağı gibi yarı kuruyan yağların kısmi gliseridleri kullanılmıştır. Bu amaçla yağların belli oranda gliserin ile reaksiyona sokulmasından elde edilen kısmi gliserid karışımı (Şekil 6) vinil monomeri ile reaksiyona sokularak makromonomerler üretilmiştir.

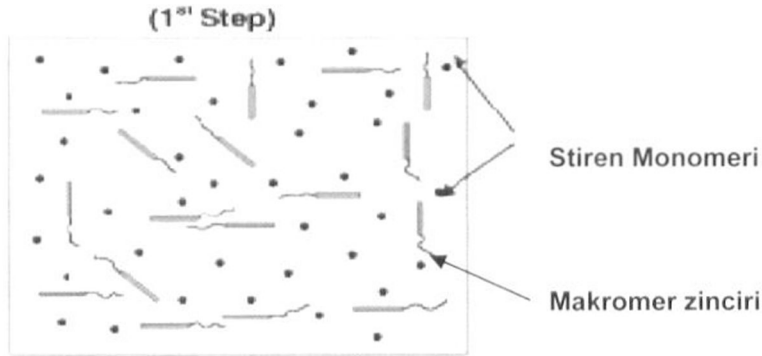


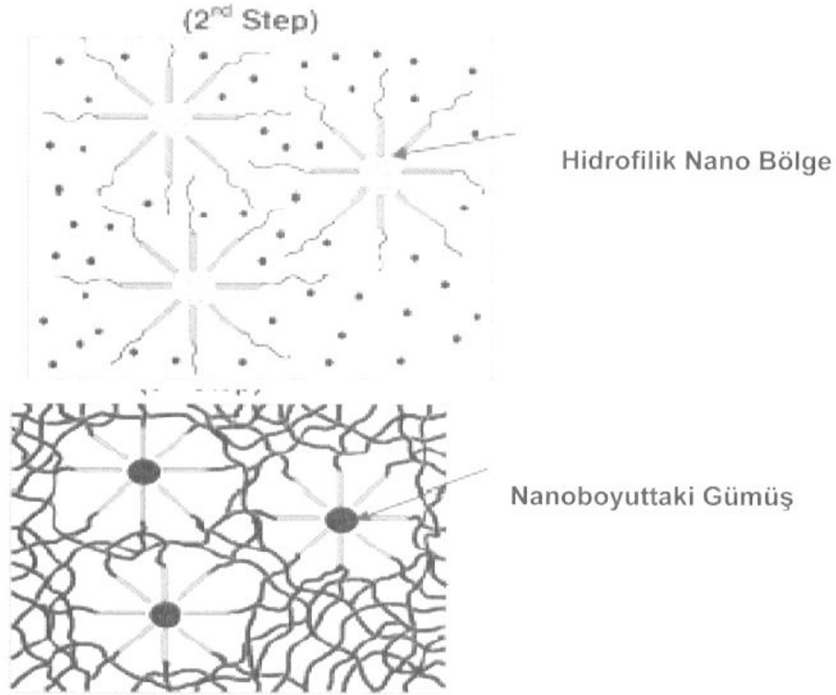
Şekil 6. Kısmi Gliserid Karışımı Eldesi



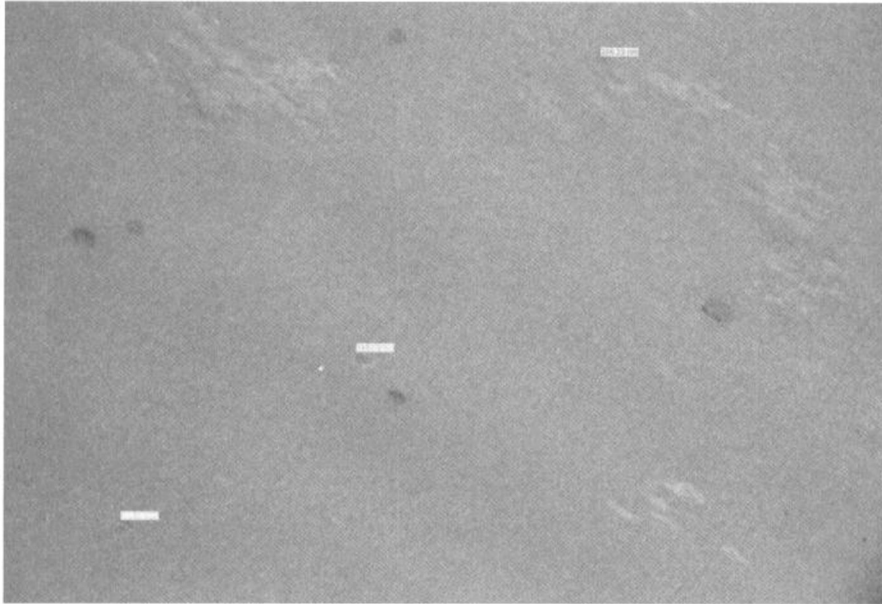
Şekil 7. Yağ Temelli Makromonomer Yapısı

Üretan vinil makromonomeri (Şekil 7) ve sitiren kopolimerizasyona uğratıldığında gümüş nitrat electron transfer reaksiyonu sonucu nano boutlu metalik gümüşe indirgenir. Böylelikle Polimer/Gümüş nanokompoziti ele geçer [7]. Yağ/polistiren bazlı Polimer/Gümüş Nanokompozit eldesi Şekil 8 de gösterilmiştir.





Şekil 8. Üç Aşamalı Polimer/gümüş Nanokompozit Sentezi



Şekil 9. Polimer/Gümüş Nanokompozitlerin TEM Resmi

Kaynaklar

- [1] L. A. Utracki, Clay – containing polymeric nanocomposites, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, UK, 2004
- [2] G. Carotenuto, L. Nicolais, B. Martorana, P. Perlo, Nanocomposites, Polymer – Clay, in “Encyclopedia of Polymer Science and Technology” John Wiley & Sons, Inc. 2002
- [3] A. Nese, S. Sen, M. A. Tasdelen, N. Nugay, Y. Yagci, Macromol.Chem. Phys., 207, 820 (2006)
- [4] G. Carotenuto, L. Nicolais, B. Martorana, P. Perlo, Metal – polymer nanocomposite synthesis, in “Metal – Polymer Nanocomposites”, Ed. L. Nicolais and G. Carotenuto, John Wiley & Sons, Inc. 2005
- [5] J. Feng, R. Schmidt, V. N.Wong, T. Zhao, Y. Yagci, D. J. Dyer, Macromolecules, 37, 7072 (2004)
- [6] J. Feng, R. Schmidt, V. N. Wong, T. Zhao, Y. Yagci, D. J.Dyer, US Patent (File # 5237 – 000008), Patent Application Filed August 13, (2004)
- [7] O. Eksik, A. T. Erciyes, Y. Yagci, yayına hazırlanmakta

YÜKSEK PERFORMANSLI KOMPOZİTLER

Nihan Çetinbaş, M.Sc.
Armaplast Kompozit & Plastik, Kocaeli, Türkiye

nihan@armaplast.com.tr

Özet

Bugün başta uçak/uzay ve savunma sanayileri olmak üzere birçok sektör kompozit malzemelerin mevcut ve gelecekteki muhtemel gelişimi ile yakından ilgilenmektedir. Kompozit malzemelerin karakteristikleri ve avantajları ile ilgili veriler arttıkça, kompozit malzemelerin nasıl ve nerede kullanılacağı tekrar değerlendirilmektedir. Kompozit malzemelerin en dikkat çeken özellikleri, elyaf yönlerinin değişimi ile mekanik performansın istenilen seviyeye getirilmesidir. Bu özellik kompleks şekilli olsa dahi, yüksek performanslı kompozit ürünlerin yapılması avantajını getirir. Geçmişte performans hakkındaki belirsizlik ve limitli üretim teknikleri nedeniyle, kompozit bileşenleri büyük emniyet katsayıları ile tasarlanıyordu. Günümüzde ise yeni çağın üretim teknolojileri ile, kompozit malzemeler daha iyi anlaşıldı ve mekanik performanslarına olan güven arttı. Bu bildiri yüksek performanslı kompozit malzemelerin üretimlerinde kullanılan iki teknikten bahsetmektedir; pre – preg ve pultrüzyon.

Anahtar kelimeler: yüksek performans, kompozit, pultrüzyon, pre-preg, camelyaf takviyeli plastik (CTP)

Abstract

Today many sectors in addition to aerospace and defence, are interested in current and possible future development of composite materials. The increase in evidences of composite material characteristics and their advantages results with reassessment of how and where composites are used. One of the overwhelming attractions of composite materials is the ability to tailor their mechanical performance by orientating the fibres into optimal directions. This brings an advantage of building high performance composite structures even if they are in complexed shapes. In the past due to uncertainty over performance and limited production technique, composite components were often designed with large factors of safety. Since those early days a greater understanding of and confidence in the mechanical performance of composite materials has been developed and coupled with new generation of production techniques. This paper will focus on

two techniques which are used to produce high performance composites: pre – preg and pultrusion.

Keywords: high performance, composite, pultrusion, pre – preg, glass reinforced plastics (GRP)

1. Giriş

Kompozit malzemelerin mukavemet gerektiren alanlarda kullanılmasının başlıca sebebi bileşenlerinin en iyi özelliklerini bir araya getirmesidir. İstenilen performansa göre bileşenler seçilir ve ürüne korozyona karşı, yorulmaya karşı, güneş ışınlarına karşı dayanım, yüksek sıcaklık özellikleri, ısı, elektrik ve akustik iletkenlik gibi karakteristikler verilmiş olur. Kompozit malzemelerin özellikleri bileşenler ve dağılımlarından etkilendikleri gibi, bileşenler arasındaki reaksiyonlardan da büyük ölçüde etkilenmektedirler. Bu özellikleri en çok etkileyen üretim değişkeni konsantrasyondur. [4] Konstrasyon malzemenin her noktada aynı özelliklere sahip olmasını sağlayan homojenliği getirir. Eğer bir malzeme aynı özellikleri her noktada taşımazsa, bu malzemenin genel mukavemet davranışını ve performansını etkiler. [6]

Kompozit malzemelerin performansını etkileyen önemli bir unsur takviyenin kompozit içerisinde nasıl uzandığıdır. Takviyeler sürekli elyaflarla, kesikli elyaflarla ve dokumalarla olabilir. Malzemeye katılık ve dayanım gibi özellikleri sağlayan elyafın formu, uygulama alanına ve üretim metoduna göre seçilir. [5] Kompozitlerin takviye dışında diğer bileşeni matris malzemeleri olan reçinelerdir. Reçineler termoset ve termoplastik reçineler olarak ikiye ayrılır. Matris, lifleri bağlar ve yükleri liflere iletir. Dolayısıyla takviye ile birlikte performansı etkileyen önemli bir unsurdur.

Kompozit malzeme hafif, korozyona dayanıklı ve yüksek mukavemet değerlerine sahip olması nedeniyle birçok endüstrinin ilgi kaynağı olmuştur. Özellikle iki yeni üretim yöntemi olan prepreg ve pultrüzyon yüksek performanslı kompozit ürünlerin yeni kullanım alanları bulmasını sağlamıştır.

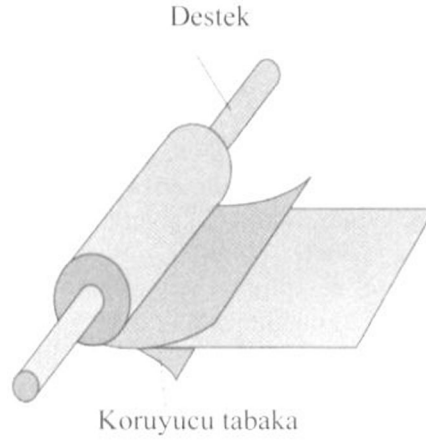
2. Pre – preg

Yüksek performanslı kompozitlerde kalitede sürekliliği sağlamak çok zordur. Bunun nedenleri; reçinenin seçimi ve miktarı, yapısı, elyaf miktarı, katalizör ve hızlandırıcı, ıslanma derecesi, hava kabarcıklarının oluşmasının engellenmesi, kür işlemi, ısı, basınç, ekzoterm ve kalıba yerleşim gibi birçok değişkendir.

Bu kadar çok değişkeni kontrol etmek zor olduğundan yeni bir hammadde olan ‘pre – preg’ geliştirilmiştir. Bu yeni teknik adını ‘pre – impregnation’ yani

önceden emdirilme yönteminden almaktadır. Bu metodun sabit takviye ve reçine oranı gibi birçok avantajı bulunmaktadır.

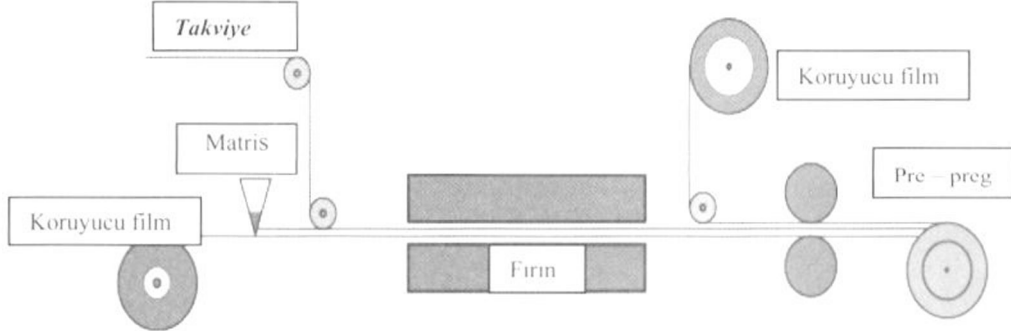
Bu sistemde üretim esnasında ıslatma veya sıvı reçine ile bir temasa ihtiyaç duyulmaz. Elyafı önceden katalizlenmiş beta haldeki reçine emdirilir ve sonrasında reçine uçurularak pre-preg diye adlandırılan hammadde oluşur. Pre – preg yapışmaz kağıda sarılarak rulo haline getirildikten sonra çapraz bağlama polimerizasyonunu önlemek için -18°C 'de saklanmalıdır. Bu koşullar sağlanınca pre – preg ruloları yıllarca saklanabilir. (Şekil 1)



Şekil 1 – Pre – pregler genellikle tabaka halinde bulunur ve koruyucu tabakalar arasında muhafaza edilir. [3]

Adeta kumaşa benzeyen bu hammadde istenilen şekilde kesilir ve koruyucu kağıt çıkarılarak kalıba yatırılır. Kalıptaki malzeme aktivasyon ısısına getirilerek kürleşir.

Uçucu gazların çevreye olumsuz etkileri nedeniyle reçinenin uçurulması haricinde erime ile emdirme anlamında olan 'hot – melt impregnation' yöntemi de mevcuttur. Bu metodda silikonlu yapışmaz kağıdın yüzü reçine ile film halinde kaplanmıştır. Kuru elyafın etrafına bu film getirilir. Bu işlemten sonra ısıtıcılardan geçerek elyafı akışkan reçine ile ıslatılır. (Şekil 2) Son işlem olarak lamine pre – preg soğutulur ve rulolar halinde paketlenerek saklanır. Bu yöntem çevreye duyarlı olduğu gibi üretim hızı daha yüksek ve daha düşük maliyetlidir.



Şekil 2. Pre – preg üretimi [3]

Pre – preg’de elyafların seçimi mekanik özellikler için, reçinenin seçimi ise sertlik, camı geçiş sıcaklığı (T_g) ve polimerizasyon sıcaklığı için kritiktir. Takviye elyafları tek yönlü, çok yönlü, örgülü, 2 boyutlu ya da 3 boyutlu polietilen, cam, aramid, karbon olurken reçineler poliester (orto, izofitalik), vinil, siyanat ester, epoksi, fenolik, bismalemid ve poliimid termoset ya da termoplastik polietim (PEI), polietim sülfon (PES) olabilmektedir. [2]

Prepregler farklı uygulama alanları için farklı üretim yöntemleri ile işlenebilir. Otoklav yöntemi ile yüksek kaliteli kompozitler, tüp sarma yöntemi ile olta, tüp, golf sopaları, kayak batonları, basınç torbası yöntemi ile direk, boru, dengeli kafa kalıplaması ile düz panel, spor ve kayak gereçleri, vakum torbası yöntemi ile ise deniz ve demiryolları için ürünler üretilmektedir. Vakum torbalama için pre – preglerin üst kısmına, delikli yüzey tabakası konur. Bu delikli ince tabaka sıkışan hava, reçine fazlalıklarına ve uçucu sıvıların geçişine izin verir. Sızan reçineyi toplayan bir kumaş yüzey, delikli yüzey tabakasının üzerine konur. [2]

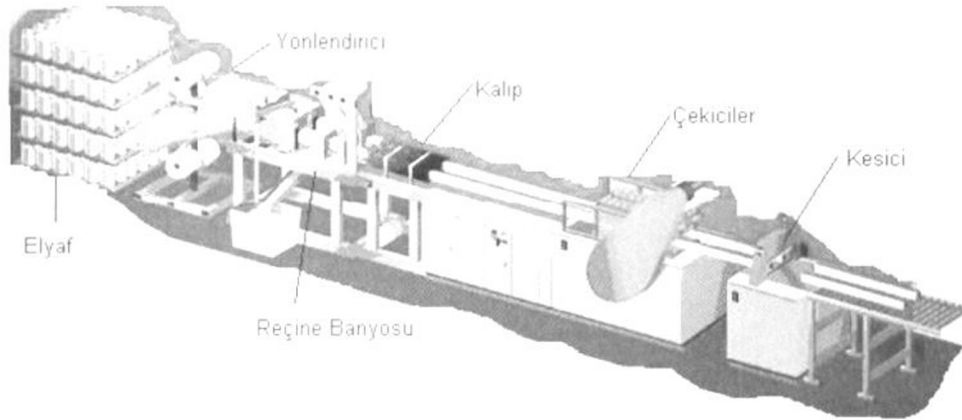
Bu yüzeyin görevi nem ve reçine fazlalığını emmektir. Bu yüzeyin üzerine bariyer bir tabaka uygulanır. Daha sonra parça üzerine basınç uygulayacak ve uçucu sıvıların geçişine izin verecek gözenekli bir yüzey konur. Son tabaka vakum torbasıdır. Torba içerisinde vakum oluşturmak için bir vakum hortumuyla birleştirilir. Laminasyon ve kalıplamadan sonra kür etme ve birleştirme için basınç ve sıcaklık değerlerinin korunduğu otoklav içerisine konur. Pre – preg yatırma yöntemi, yaygın olarak; yüksek üretim oranları istemeyen havacılık endüstrisinde, prototip parçaların yapımında kullanılır. [6]

3. Pultruzyon

Pultruzyon sabit kesit alanlı yüksek performanslı kompozit malzemelerin seri üretim yöntemidir. Bu metod ile malzeme sürekli üretim esnasında kurluşarak yüksek kaliteli şekiller üretilir. Malzemeler üretilecek şekle uygun tasarlanmış ve

ısıtılmış bir kalıptan çekilirler. Profil çekme prosesiyle sabit kesit ve sürekli uzunlukta parçalar üretilir.

Pultruzyonda anahtar elementler takviye malzemelerinin bulunduğu bir platform, reçine banyosu, önceden şekillendirilmiş ve üretim esnasında ısı verilen kalıplar, çekme sistemi ve kesim bölümüdür. (Şekil 3) Takviye elemanı olarak örgü elyaflar, sürekli keçeler ve çift yönlü takviyeler bu proseste kullanılabilir. Takviye elemanları bir reçine banyosundan geçirilerek, liflere reçine emdirilir. Kuru liflerin aşındırıcı yapısı nedeniyle, genellikle seramik rehberler kullanılır. Emdirilmiş takviye elemanları ısıtılmış bir kalıp içerisinden geçirilir ve reçine ısıtılmış kalıptan geçirilirken kür edilir. [1]



Şekil 3. Pultruzyon (profil çekme) hattı

Düz ve yuvarlak hatlı birçok profil bu yöntemle üretilebilir. Pultruzyon; sürekli ve otomatik bir prosestir. Bu yöntemin başlıca avantajı az malzeme sarfıyatı ve düşük işçilik girdisi ile kompozit parçaların üretilmesidir.

Yüksek performanslı kompozit parçaların üretiminde kullanılan en düşük maliyetli proses olarak bilinen pultruzyon yöntemi ile yapı, elektrik ve korozyondan etkilenen marketlere yüksek hacimlerde hizmet verilmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Pre – preglerin üretimi, saklanması ve işlenmesi kolaylaştırıldığında birçok endüstriye uyarlanabilir ve daha büyük pazarlara hizmet verilebilir. Ayrıca kür ısını düşürebilmek otoklav ihtiyacını ortadan kaldıracak ve alet maliyetini de düşürecektir. Pre – preglerin yüksek performans ve kalite sürekliliği gibi avantajları olsa da seri üretime çok da adapte edilememektedirler. Pre – preglere bu açılarından bakarak geliştirmek, bu ileri

teknoloji ürününü daha geniş sektörlerle taşıyacak, kullanımını yaygınlaştıracaktır.

Pultrüzyon yönteminin ise avantajları olduğu gibi, gelecekte kullanımını arttırmak için üzerinde durulması birkaç nokta bulunmaktadır. Bunlar, üretim hızını arttırmak, parça kalitesini yükseltmek ve emisyon sebebinden dolayı çevre ile ilgili unsurlardır. Bu odak noktalarının geliştirilmesiyle, pultrüzyon prosesi daha geniş bir pazarda rekabet edecektir.

5. Referanslar

- [1] Bannister M., Elsevier Composites, Part A 32, 2001; 901 – 910.
- [2] Marsh G., Reinforced Plastics, October 2002; 24 – 28.
- [3] Technology update, Prepregs, Reinforced Plastics, June 2003; 20 – 21.
- [4] Agarwall B. D., Analysis and Performance of Fiber Composites, John Wiley & Sons, NY, 1980; 355s
- [5] Mazumdar S.K., Composites Manufacturing: Material, Product and Process Engineering, CRC Pres, 2002.
- [6] Mallick P. K., Fiber Reinforced Composites, Marcel Dekker Inc., 1988; 469s

DARBE DİRENCİ ARTTIRILMIŞ POLİAMİD 66 – ORGANİKKİL NANOKOMPOZİTLERİ

IMPACT MODIFIED POLYAMIDE 66 – ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

Miray Mert, Prof. Dr. Ülkü Yılmaz
Kimya Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, Türkiye
el28966@metu.edu.tr, yilmazer@metu.edu.tr

Özet

Poliamid 66 nanokompozitleri kütlece % 2 oranında Cloisite® 15A, Cloisite® 25A ve Cloisite® 30B organikkilleri ile kütlece % 5 oranında Lotader® 2210, Lotader® AX8840 ve Lotader® AX8900 darbe iyileştiricileriyle çift vidalı ekstruderde eriyik halde karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Polimerin gerilme kuvvetinin ve darbeye karşı direncinin organikkil ve elastomerik malzeme eklenmesi sonucu iyileştiği gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerin mekanik ve morfolojik özellikleri incelenerek en iyi kil dağılımının ve mekanik özelliklerin görüldüğü bileşimler belirlenmiştir. Polimer matriksteki en iyi dağılımı Cloisite® 15A göstermiştir. Nanokompozitlerin darbe direncinin artması kilin delaminasyonu ile olduğu kadar elastomerik malzemenin dağılımı, partikül büyüklüğü ve partiküller arası uzaklıkla da ilişkilendirilmiştir. Darbe iyileştiricilerin polimer ile olan reaksiyonu ara yüzeyi sabit hale getirerek, elastomer partiküllerinin aglomerasyonunu engellemiştir. Delamine olmuş kil tabakaları da aglomerasyonu engelleyerek partikül boyutlarında azalmaya neden olmuştur. Partikül boyutlarının darbe direncinin artması için belli bir boyutta, dağılımın ise homojen olması gerekmektedir. Kilin dağılımı ve polimerin darbe iyileştiricilerle ve organik modifikatörlerle olan etkileşimindeki değişikliklerin hepsi mekanik özelliklerin belirlenmesinde etkili olmuştur.

Abstract

Polyamide 66 nanocomposites were prepared by melt compounding method in a twin – screw extruder using 2 wt% Cloisite® 15A, Cloisite® 25A and Cloisite 30B as organoclays and 5 wt% Lotader® 2210, Lotader® AX8840 and Lotader® AX8900 as impact modifiers. Tensile and impact strength of the polymer were improved upon addition of the organoclays and the impact modifiers. The combinations that exhibit enhanced mechanical properties and uniform distribution

of the organoclays were determined by evaluating the morphological and mechanical properties of the nanocomposites. The best organoclay dispersion in the polymer matrix was observed in the presence of Cloisite® 15A. The increase in the viscosity that arises from incorporation of the impact modifiers into the matrix helped disperse the clay platelets by the help of the applied shear stress and broke the clay agglomerates down into tactoids in nearly all the combinations. Additionally, the interaction between the functional groups of the impact modifiers, the polymer and the polar organic modifiers are expected to aid the separation of the clay platelets. However, the worst organoclay delamination was displayed by Cloisite® 30B whose organic modifier was more polar than the others. This can be ascribed to the limited interaction between the clay surface and the polymer because of the hydrogen bonding within the structure of the surfactant and the ones taking place between the hydroxyl groups of the surfactant and the oxygens on the clay surface. Although organic modifiers are drastically effective in increasing the binding forces between the organoclay and the polymer at the first step, their influence on the clay delamination were found to be inferior to the interactions between the clay surface and the polymer. On the other hand, extrusion of the polymer matrix twice helped separation of the clay platelets whose organic modifier is less polar. The small differences between the mechanical properties of the nanocomposites can be attributed to the good dispersion of the organoclay and the presence of an intercalated region in almost all the nanocomposites.

The increase in the impact strength of the nanocomposites is related with the distribution of the elastomeric phase in the polymer matrix, particle sizes, interparticle distances in addition to the delamination of the organoclay. The reactions between the impact modifiers and the organoclay prevent coalescence of the elastomer particles by immobilizing the interface. Delaminated clay platelets also inhibit particle agglomeration and result in a decrease in the particle sizes.

1. Giriş

Nanokompozitler polimer içinde dağılmış olan fazın en az bir boyutunun nanometre düzeyinde olduğu yeni bir malzeme sınıfıdır. Birçok polimer nanokompoziti organikkil dağılımının iyi olması sonucu iyi mekanik ve yanmazlık özellikleri sergilerler [1]. Nanokompozitler diğer kompozitlerin aksine daha düşük yoğunluk, yüzey pürüzsüzlüğü ve saydamlık sağlayan optimum özelliklerine düşük oranlarda dolgu maddesi kullanımı ile ulaşabilirler. Silika tabakalarının kalınlığı 1 nm civarındadır ve bir hayli yüksek en-boy oranına sahiptirler. (10 – 10000) [2] Delamine olduğu taktirde yüksek en-boy oranı organikkilin nanokompozitlerde az konsantrasyonda kullanılmasına rağmen mekanik özelliklerde iyileşmeye sebep olmasında önemli bir rol teşkil etmektedir.

Nanokompozitler kil tabaka aralıklarının 80 – 100 Å kadar açılması sonucu delamine, 20 – 30 Å açılması sonucu interkale ve interkale olmuş kil tabakalarının

hidroksile olan uçlarındaki etkileşimden dolayı bir arada bulunduğu durumlarda flokküle olmuş olarak adlandırılırlar [3]. Nanokompozitlerin hazırlanmasında amaç en iyi özelliklerin gözlemlendiği ve dağılımın en iyi olduğu delamine olan nanokompozitleri elde etmektir.

Nanokompozitler solüsyon, in-situ, emülsiyon polimerizasyonları ve eriyik halde karıştırma yoluyla hazırlanırlar. Solüsyon polimerizasyonunda uygun bir çözücüde kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin yerleşip, çözücünün dışarı çıkması sonucu nanokompozit elde edilirken, in-situ polimerizasyonda polimer oluşumu da uygun bir çözücüde gerçekleştirilerek kilin dağılımı sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonu ile ise nanokompozit üretimi su ortamında gerçekleştirilerek termal kararlılık göstermeyen modifikatörlerin kullanılmaması amaçlanmaktadır [4]. Solüsyon polimerizasyonu özellikle polaritesi az polimerlerin delaminasyonunda daha etkilidir. Bu çalışmada eriyik halde karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Eriyik halde karıştırma yöntemi hem organik çözücü kullanımı içermez hem de sanayide kullanılan proses teknikleri ile uyumludur [2]. Poliamid 66'nın polar yapısı da bu metodun kullanımı için uygundur.

Çalışmanın amacı darbe dayanımı artırılmış nanokompozitlerin vidalarının dönme yönü aynı olan, çift vidalı ekstruderde hazırlanması ile morfolojik ve mekanik özelliklerinin incelenerek en iyi kombinasyonların bulunmasıdır. Farklı kil ve elastomerik malzeme kullanılarak poliamid 66 üçlü nanokompozitleri üretilmiştir. Malzemelerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde XRD ve SEM analizleri kullanılmıştır. Elastomerik malzemenin partikül boyutları SEM mikrogafiklerinden Image J programı kullanılarak ölçülmüştür. Mekanik özelliklerin incelenmesinde ise gerilme ve darbe testleri kullanılmıştır.

2. DeneySEL

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan poliamid 66 Polyone şirketinden temin edilmiştir. Darbe iyileştirici olarak kullanılan Lotader® 2210 (etilen – butil akrilat – maleik anhidrit terpolimeri), Lotader® AX8840 (etilen – glisidil metakrilat kopolimeri) ve Lotader® AX8900 (etilen – metil akrilat – glisidil metakrilat terpolimeri) Arkema Kimyasalları'ndan alınmıştır. Southern Kil ürünleri'nden alınan dimetil dihidrojene talov, dördü amonyum ile modifiye edilmiş Cloisite® 15A, dimetil, dihidrojene talov, 2 etil-hekzil, dördü amonyum ile modifiye edilmiş Cloisite® 25A ve metil, talov, bis-2-hidroksietil, dördü amonyum ile modifiye edilmiş Cloisite® 30B organikkil olarak kullanılmıştır.

2.2. Malzeme Hazırlanması

Poliamid 66 – Organikkil – Darbe İyileştirici üçlü nanokompozitleri eriyik halde karıştırma yöntemiyle vidalarının dönme yönü aynı, çift vidalı Thermoprism TSE 16 TC ekstruderde (L/D = 24 L = 384 mm) hazırlanmıştır. Malzemeler 200

rpm vida hızında iki kere ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur. İkinci ekstrüzyon işleminden hemen sonra malzemeler 60°C kalıp sıcaklığında DSM xplora mikroenjeksiyon makinesiyle kalıplanmıştır. Ekstrüzyon sırasında kullanılan sıcaklık profili 260 – 275 – 275 – 275 – 280°C'dir. Her işlemden önce poliamid 66 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kil ve darbe iyileştiricilerin kurutulma sıcaklıkları ise sırasıyla 12 saat süreyle 80 °C ve 40 °C'dir.

2.3. Mekanik Testler

Charpy darbe kuvvet dayanımı testleri (kJ/m²) 45°V çentikli 80x10x4 mm boyutlarındaki dikdörtgen kalıplar üzerinde ISO 179 standardına göre Ceast Resil Impactor test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Gerilme kuvveti testleri ise Lloyd LR 5K test cihazı ile 2 mm/dak çekme hızında ISO 527 standardına göre yapılmıştır. Her malzemenin test sonucu olarak beş testin ortalaması alınmıştır. Testlerin yapıldığı ortam sıcaklığı 23±2°C'dir.

2.4. Karakterizasyon

X ışını kırınımı (XRD) analizleri oda sıcaklığında 40 kV ve 40 mA'de monokromatik Cu K α radyasyon kaynağı kullanılarak yapılmıştır ($\lambda=1.5418$). Her numune 20 =1 ile 8° aralığında ve 1°/dak tarama hızında işleme sokulmuştur. Basamak aralığı 0.01°'dir. X ışını kırınımı sonuçlarının değerlendirilmesi için Bragg denklemi kullanılarak kil tabakaları arasındaki mesafe artışı hesaplanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi için darbe testi yapılmış numuneler 6 saat kaynayan ksilende elastomerik fazın çözülmesi için bekletilmiştir. Yüzeyin altınla kaplanmasından sonra SEM (JEOL JSM – 6400) ile yüzey incelemesi yapılmış ve x3500 magnifikasyonda fotoğrafları çekilmiştir. Daha sonra Image J programı kullanılarak partikül büyüklükleri hesaplanmış ve malzemenin darbe dayanımı ile ilişkilendirilmiştir.

3. Sonuç – Tartışma

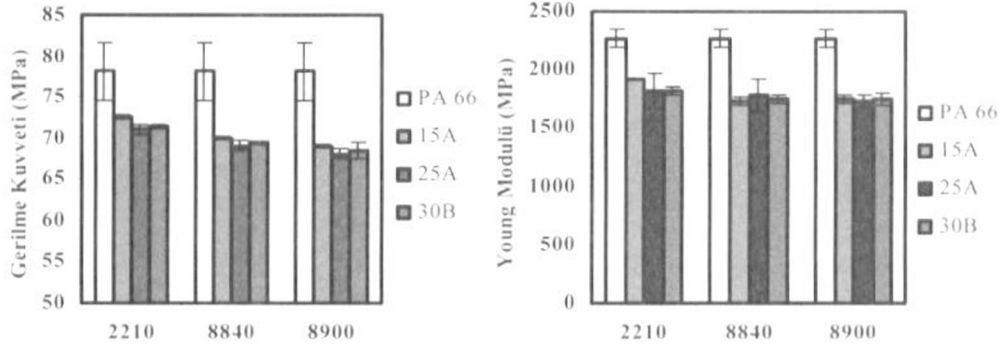
Mekanik Özellikler

Malzemelerin gerilme kuvvetinin yüksek olmasının yanı sıra darbeye karşı direncinin de kullanım alanının yaygınlaşması için yüksek olması gerekmektedir. Bu yüzden, kil aglomerelerinin oluşumuna sebebiyet vermemek ve elastomer partiküllerinin boyutlarının belirli bir aralıkta olmasını sağlamak amacıyla bütün kompozisyonlardaki kil oranı kütlece % 2 darbe iyileştirici oranı da % 5 olarak belirlenmiştir. Gerilme testi sonuçları standart sapmalarla birlikte Şekil 1 – 4 aralığında verilmiştir.

Organikkil matrikste sertleşmeye sebep olmaktadır. Kilin yüksek en-boy oranı matriks ve dolgu maddesi arasında bir temas alanı oluşturur ve gerilme kuvvetinde artış olmasına yardımcı olur [5]. Fakat inorganik silika parçalarının dış

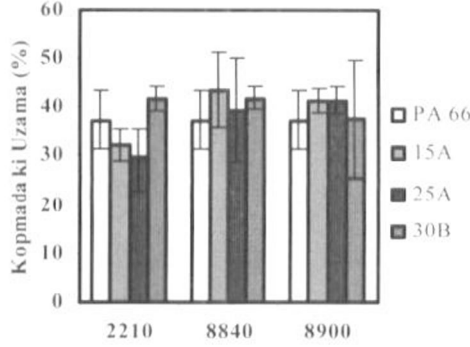
kuvvetler tarafından uzaması sağlanamadığından kopmadaki uzamalarda azalma olmaktadır [6].

Elastomerik malzemenin eklenilmesi hem polimerle organikkiller arasındaki bağ oluşumuna yardımcı olur, hem de malzemenin kırılkan yapısını tok hale getirir çünkü düşük modüllü darbe iyileştiriciler herhangi bir darbe sonucu açığa çıkan enerjiyi absorbe ederler.

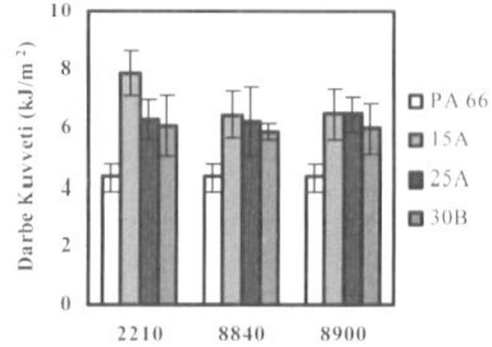


Şekil 1. PA 66 üçlü nanokompozitlerinin gerilme kuvveti değerleri. **Şekil 2.** PA 66 üçlü nanokompozitlerinin Young modülü değerleri.

En yüksek sonuçlar Cloisite® 15A üçlü nanokompozitleri tarafından verilmiştir. Onu Cloisite® 25A ve son olarak da Cloisite® 30B takip etmektedir. Darbe iyileştiricilerin etkisinin organiklerden mekanik özelliklerde daha baskın olduğu görülmüştür. Bunun sebebi bütün bileşimlerde elastomer konsantrasyonunun organikkil konsantrasyonundan daha fazla olmasıdır. Darbe iyileştiricinin değiştirilmesinin mekanik özelliklerde yarattığı fark fazla değildir. Lotader® AX8840 ve Lotader® AX8900'ın yapısında bulunan glisidil metakrilat grubu hem asit hem amin gruplarıyla reaksiyona girebilirken, Lotader® 2210'un yapısındaki maleik anhidrit amin gruplarıyla reaksiyona girebilir. Bunun yanı sıra darbe iyileştiricilerin yapısındaki akrilatların ester grupları ve polimerin terminal amino grupları arasında da reaksiyon gözlemlenebilir. Gruplar arasında oluşabilecek reaksiyon sayısı mekanik özellikler üzerinde fazla bir iyileşmeye ya da gerilemeye sebep olmamıştır. Mekanik özelliklerin birbirine yakın olma sebebi kilin dağılımının çoğu bileşimde iyi olması, interkale bölgelerin az da olsa hemen hepsinde bulunması ve elastomer partikül boyutlarının benzerlik göstermesidir. Gerilme ve darbe testinde en iyi sonuçları sergileyen bileşim Poliamid 66-Cloisite® 15A – Lotader® 2210 olarak belirlenmiştir.



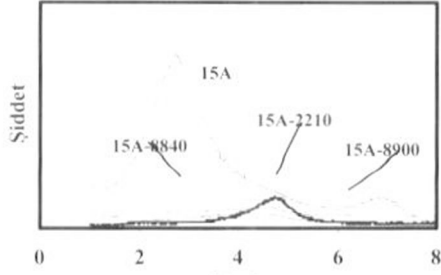
Şekil 3. PA 66 üçlü nanokompozitlerinin kopmadaki uzama değerleri.



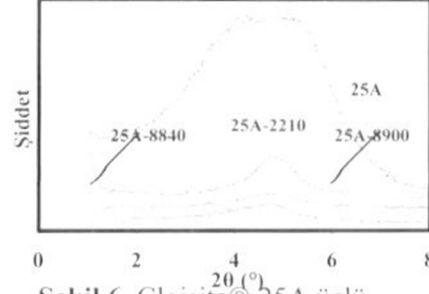
Şekil 4. PA 66 üçlü nanokompozitlerinin darbe kuvveti değerleri.

X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

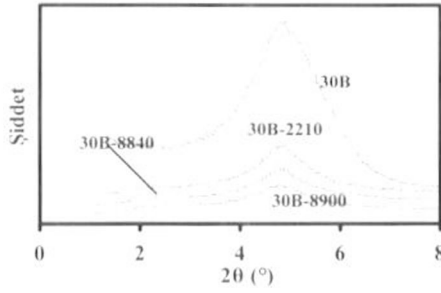
X Işını Kırınımı analizleriyle organik kilin polimer matriks içindeki dağılımının incelenmesi amaçlanmıştır. Organik kile ait pikin kaybolması delamine olmuş yapının, pikin sola kayması ise interkale olmuş yapının göstergesidir [7]. Darbe iyileştiricilerinin fonksiyonel gruplarının polimer ve organik kille etkileşimi sonucu vizkozitede oluşan artış, vida konfigürasyonu, ekstruder içinde kalma süresi ve proses koşullarının hepsi organik kilin dağılımını etkilemektedir. En iyi dağılım modifikatörünün polar gruba sahip olmamasına rağmen Cloisite® 15A tarafından gösterilmiştir. Organik kil kısmen delamine olmuştur. Öte yandan en polar modifikatöre sahip olan Cloisite® 30B'nin üçlü nanokompozitlerinde kilin karakteristik pikinde bir kaybolma gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi Cloisite® 30B'nin yapısında bulunan hidroksil gruplarının hem organik modifikatör içinde hem de kilin oksijen gruplarıyla hidrojen bağı oluşturarak kil yüzeyini kaplaması ve polimer-kil etkileşimini engellemesi olarak yorumlanmıştır [8]. Öte yandan, ekstrüzyon aşamasının iki kere tekrarlanması Cloisite® 15A ve Cloisite® 25A'nın dağılımını, hidrojene talov gruplarla polimer arasında oluşabilecek ve kil yüzeyinden polimere itici güç uygulayabilecek apolar etkileşimlere rağmen, kolaylaştırdığı görülmüştür. Cloisite® 15A'nın ikinci pikinin 2θ açısının kilin karakteristik pikinin 2θ açısının iki katı olması halinde ikinci bir silika tabakasından olan yansımayla ya da 2θ açısının modifiye edilmemiş kile ait pikin 2θ açısıyla aynı olması halinde organik iyonlarla inorganik katyonları değiştirilmemiş olabilecek bir bölgeden olan yansımayla ilgili olduğu literatürde yer almaktadır [9]. Tabaka aralıklarındaki artışlar ilk pik dikkate alınarak Bragg denklemi ile hesaplanır. Şekil 5 – 7 arasında XRD analizleri Tablo 1'de ise tabaka aralıklarındaki değişiklikler verilmiştir.



Şekil 5. Cloisite® 15A üçlü nanokompozitlerinin XRD analizleri.



Şekil 6. Cloisite® 25A üçlü nanokompozitlerinin XRD analizleri.



Şekil 7. Cloisite® 30B üçlü nanokompozitlerinin XRD analizleri.

Tablo 1. XRD verileri.

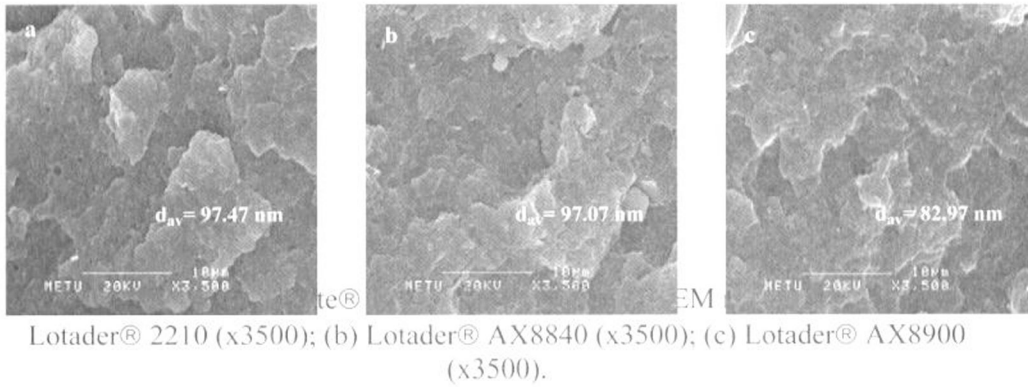
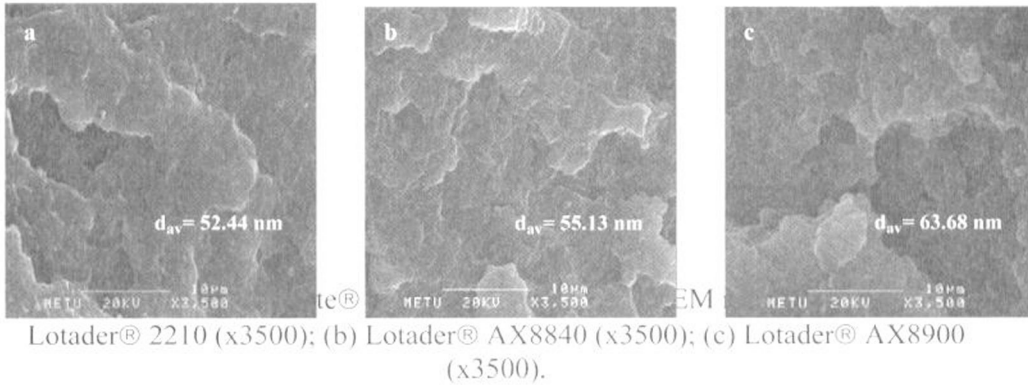
Bileşenler	Tabaka Aralığı (Å)
15A	32.00
25A	18.03
30B	17.96
15A-2210	44.84
15A-8840	44.17
15A-8900	33.21
25A-2210	18.72
25A-8840	45.30
25A-8900	44.39
30B-2210	44.39
30B-8840	40.52
30B-8900	45.77

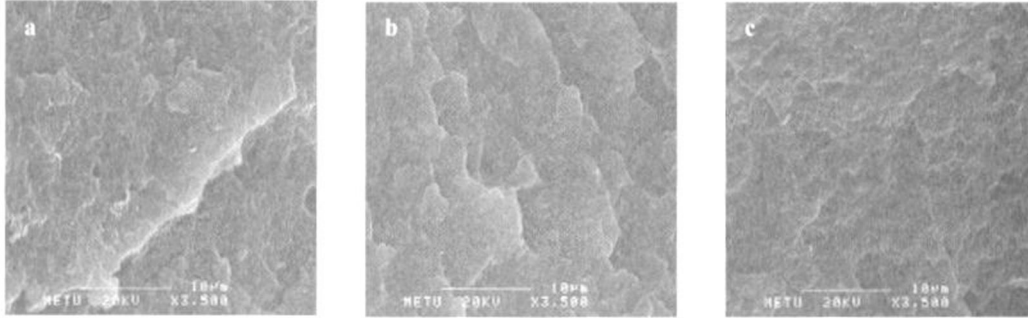
Kilin karakteristik piki haricindeki sola kaymış olan küçük pikler birkaç polimer zincirinin kil tabakaları arasına girdiğinin fakat tabakaların tamamen ayrılmadığının göstergesidir. Bütün bileşimlerde interkale olmuş bölgelerin bulunması ve pik şiddetlerinin organik ile oranla düşmesi kil aglomerelerinin öncelikle taktoidlere ayrıldığının ve yapıda interkalasyon harici az da olsa delaminasyon olduğuna işaret eder [6].

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

SEM analizi ile üçlü nanokompozitlerin x3500 magnifikasyonda morfolojisi araştırılmıştır. Kayma kuvveti, vizkozite, matriks moleküler ağırlığı ve ara yüzeyin hareketliliğinden partikül boyutları etkilenmektedir. Fazlar arasındaki etkileşim olmazsa, ara yüzeyde gerilim kuvveti transfer edilemez. Bu da aradaki fiziksel bağların kopmasıyla malzemenin çabuk deformasyonuna sebep olur [6]. Partikül boyutları ve aralarındaki mesafe belirli bir aralıktadır. Organikillerin yüksek en – boy oranları da partiküllerin aglomerasyonuna, özellikle dağılım iyi olduğunda engel teşkil etmektedir [5]. Partiküller arası mesafe polimer matriksin modülündeki artışla birlikte azalırken, elastomer fazın modülündeki azalmayla birlikte artar. Ayrıca darbe hızı, test sıcaklığı,

deformasyon şekli, matriks ve elastomerin modülleri partikül büyüklüğünü ve dağılımını büyük ölçüde etkiler [10]. Şekil 8 – 10 arasında SEM analiz sonuçları ve elastomer partikül boyutları verilmiştir. Cloisite® 30B içeren nanokompozitlerin darbe dayanımı diğerlerinden daha düşük bulunmuştur. Cloisite® 15A'lı nanokompozitlerde partikül boyutlarında olan azalma darbe dayanımında artışa neden olmuştur. Organikkilin Cloisite® 15A'lı nanokompozitlerde polimer matrikste dağılımının daha homojen olması da partikül boyutlarındaki küçülmede etkilidir.





Şekil 10. PA 66 – Cloisite® 30B – Darbe İyileştirici SEM mikrografikleri: (a) Lotader® 2210 (x3500); (b) Lotader® AX8840 (x3500); (c) Lotader® AX8900 (x3500).

Öte yandan, Lotader® AX8840 bulunduran Cloisite® 30B'li üçlü nanokompozitlerde partikül aralıklarındaki mesafenin fazla olması ve partikül boyutunun çok küçük olması da darbe dayanımını azaltmıştır. Darbe iyileştiricilerdeki değişik fonksiyonel gruplar arasındaki fark partikül boyutlarında azalma ya da büyüme olarak kendini göstermemiştir.

4. Referanslar

1. Alexandre M., Dubois P., Materials Science and Engineering, 28, 1 – 63, 2000.
2. Ray S. S., Okamoto M., Progress in Polymer Science, 28, 1539 – 1641, 2003.
3. Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J.W., Paul D. R., Polymer, 42, 9513 – 9522, 2001.
4. Vlasveld D. P. N., Parlevliet P. P., Bersee HEN., Picken S. J., Composites, Part A, Applied Science and Manufacturing, 36, 1 – 11, 2005.
5. Hassan A., Othman N., Wahit M. U., Wei L. J., Rahmat A. R., Ishak Z. A. M., Macromolecular Symposia, 239, 182 – 191, 2006.
6. Contreras V., Cañero M., Da Silva S., Rosales C., Perera R., Matos M., Polymer Engineering and Science, Society of Plastics Engineers.
7. Xu W., Liang G., Wang W., Tang S., He P., Pan W. P., Journal of Applied Polymer Science, 88, 3225 – 3231, 2003.
8. Paul D. R., Zeng Q. H., Yu A. B., Lu G. Q., Journal of Colloid and Interface Science, 292, 462 – 468, 2005.
9. Mehrabzadeh M., Kamal M., Polymer Engineering and Science, 44, 1151 – 1161, 2004.
10. Gonzáles I., Eguiazabal J. I., Nazabal J., Composites Science and Technology, 66, 1833 – 1843, 2006.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

TABAKALI KİL/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLER

Elcin Kaya, Emrah Bozkurt, Metin Tanoğlu*
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Makine Mühendisliği Bölümü
Gülbahçe Kampüsü, 35437 Urla, İzmir, Türkiye

* metintanoglu@iyte.edu.tr

Özet

Tabakalı silika/epoksi nanokompozitler, geleneksel partikül içeren polimerlerle kıyaslandığında en düşük konsantrasyonlarda bile eşsiz özelliklere sahiptirler. Gelişmiş mekanik, ısı, optik ve yanmazlık özellikleri üretim esnasında elde edilen mikroyapılarına bağlıdır. Silikalar, yüzey aktif maddeki onium katyonlarının tabakalar arasındaki sodyum katyonlarıyla yer değiştirmesi ile modifiye edilirler. Bu yolla, silika tabakaları nano plakaların polimer içinde homojen dağılımını (exfoliated) sağlayacak organofilik karakteristiği kazanırlar. Bu homojen dağılmış yapı ısı, mekanik, bariyer ve optik özelliklerde istenen artışı sağlamaktadır.

Bu çalışmada, tabakalı silika/polimer nanokompozitleri Na^+ katyonları içeren silika (montmorillonite) ve epoksi reçine kullanılarak hazırlanmıştır. Silika partikülleri hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC) kullanılarak modifiye edilmiş ve polimer içerisinde homojen dağılmaya elverişli silika partikülleri (exfoliated) elde edilmiştir. X-ışını kırınımına göre modifiye edilmiş silikanın tabakalar arası boşluğu $14 \text{ \AA}$ dan (saf silikanın değeri) $18 \text{ \AA}$ a genişlemektedir. Tabakalı kil/epoksi nanokompozit malzemeler, epoksi matriks içerisine ağırlıkça 0–10 % oranında kil partikülleri ultrasonik banyo kullanılarak karıştırılmış ve in-situ polimerizasyon yöntemi uygulanmıştır. Taramalı elektron mikroskop sonuçları, organik olarak modifiye edilmiş silika (OMMT) içeren nanokompozitlerin MMT içerenlere göre daha iyi dağılım oluşturduğunu göstermektedir. Reçineye silika partiküllerinin eklenmesi epoksinin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Silika miktarının artmasıyla, çekme ve eğme modülleri artmaktadır. Camı geçiş sıcaklığı, dolgunsuz epoksi reçinede 63.6°C iken organik olarak modifiye edilmiş, kütlece %3 silika içeren kompozitlerde 68.9°C ye yükselmektedir. Silika partiküllerinin epoksi reçineye eklenmesi ile yanmazlık direncinin arttığı gözlenmektedir.

Kıvrımsız cam fiberlerle güçlendirilmiş polimer kompozitlerin matriks kısmı modifiye edilmiş ve edilmemiş silika nanopartiküller ile hazırlanmış ve bu nanopartiküllerin cam takviyeli kompozitlerin mekanik, ısı ve yanma özelliklerine

etkisi araştırılmıştır. Kompozitler el yatırması yöntemi ile üretilmiş ve basınç altında kürlenmiştir. Çekme testi sonuçları, silika takviyesinin kompozitlerin çekme mukavemeti ve modülüne çok az bir etkisi olduğunu göstermektedir. Kompozitlerin eğme özellikleri, silika eklenmesiyle iyileşen cam fiber-epoxy matriks ara yüzüne bağlı olarak gelişmiştir. Mekanik özelliklerdeki en fazla gelişme ağırlıkça %6 oranında silika partikülleri eklenmesi ile sağlanmıştır ve daha fazla silika eklenmesi mekanik özelliklerde düşüşe neden olmuştur. Taramalı elektron mikroskobu ile kırılma yüzeyleri incelenmiş ve sonuçlar matriksin içindeki silika partiküllerinin varlığının kırılma mekanizmalarını değiştirdiğini göstermiştir. Kompozitlerin yanmazlık özelliğinin epoksi matrikse silika partikülleri eklenmesi ile geliştiği ve bu gelişmenin OMMT silika partikülleri ile daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Abstract

Layered clay/epoxy nanocomposites are materials that display rather unique properties, even at low clay content, by comparison with more conventional particulate-filled polymers. Their improved mechanical and thermal properties, gas permeability resistance and fire retardancy is related to the microstructure achieved in processing these materials. Smectite clays may be treated with onium type surfactants to exchange the sodium interlayer cations of the clay with onium cation of the surfactant. In this way, the clay layers obtain organophilic characteristics that may lead to the complete homogenous dispersion of the nano plaques within the polymer matrix and obtain exfoliated microstructure. The exfoliated structure provides the desired enhancement of the thermal, mechanical, barrier and optical properties.

In this study, layered clay/polymer nanocomposites were prepared using Na⁺ cation containing montmorillonite clay and epoxy resins. Clay particles were treated with hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC) to obtain exfoliated microstructure in which homogenous dispersion of the nano plaques within the polymer matrix forms. The interlayer spacing of the clays with and without modification was measured by X-Ray Diffraction (XRD) techniques. The XRD results showed that d-spacing of the clay was expanded from 14.8 Å to 18.5 Å, after modification of the clays. Clay/polymer nanocomposites were processed through in-situ polymerization by blending of 0-10 wt. % of the clay particulates with the epoxy resin using ultrasonication. SEM results showed that nanocomposites with organically modified MMT exhibited better dispersion than Na⁺-MMT. Modification of the clay expands the clay galleries (from 14 Å to 18 Å) that promote the formation of exfoliated composite structure. It was found that the addition of the clay particles affects the mechanical properties significantly. The tensile and flexural modulus increased with increasing clay content. The glass transition temperature increased from 63.6 °C, in the neat epoxy resin, to 68.9 °C in the nanocomposite with 3 wt. % of organically modified MMT.

Matrix part of non-crimp fiber reinforced polymer composites was prepared with modified and unmodified clay nanoparticles and effects of these nanoparticles to the mechanical, thermal and flame retardant properties of composite were also investigated. Laminates were manufactured with hand lay-up technique and cured under compression. Based on tensile tests, it was found that clay loading has minor effect on the tensile strength and modulus of composite laminates. Flexural properties of laminates were improved with the addition of clay due to the improved interface between glass fibers and epoxy matrix. Introduction of 6 wt. % clay exhibited the highest improvement on the mechanical properties and the further additions reduced the properties. The fracture surfaces were examined with scanning electron microscopy (SEM) and the results revealed that fracture mechanisms are altered due to the presence of clays in the matrix. It was found that the flame resistance of composites is improved due to clay particle additions into the epoxy matrix and improvement is higher with OMMT clay nanoparticles.

1. Giriş

Kompozit malzeme alanında yeni bir araştırma konusu olan nanokompozitler genellikle nano boyuttaki silika [1] ve kil [2] gibi inorganik partiküllerin polimer yapı içerisinde dağılımı ile üretilen malzemelerdir. Nanokompozitler, matriks malzemesini oluşturan polimerin tek başına sahip olduğu özellikler veya geleneksel kompozitler ile kıyaslandığında daha üstün mekanik, termal, optik ve bariyer özellikler göstermişlerdir. Bu sebeple ilk sentezlendikleri tarihten bu güne kadar ilgi duyulan bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Polimer nanokompozit üretimi amaçlı kullanılan malzemelerden birisini bir boyutu nanometrik ölçekte olan tabakalı yapıda killer oluşturmaktadır. Polimerin moleküllerinin kil partiküllerinde mevcut olan tabakalı silika galerilerinin içerisine penetre edip tabaka yapısını parçalaması ve bu tabakaların polimer içinde etkin ve homojen dağılımının sağlayabilmesi oldukça önemlidir [3 – 4]. Kil tabakalarının organofobik özelliğinden dolayı bunların organik monomer içinde dağılımı, monomer tarafından yüzeylerinin ıslatımı ve arayüzeyde bağlanmaları oldukça zordur [5-6]. Bu durumu ortadan kaldırmak için killer onium iyonları içeren uygun bir yüzey aktif madde ile modifiye edilerek organofilik hale getirilebilmektedir. Bu işlem esnasında kil galerinde bulunan metal katyonlarıyla yüzey aktif maddenin içerdiği onium iyonları arasında katyon değişimi reaksiyonu gerçekleşir. Bu değişim esnasında sadece kil yüzeylerinin polaritesi monomer polaritesi ile uyumlu hale getirilmiş olmaz aynı zamanda kil tabakalarının galerilerde genişleyebilir [7 – 9]. Böylelikle monomer yada polimer moleküllerinin galerilerin içerisine daha etkin bir biçimde penetrasyon veya kil tabakalarının daha kolay biçimde birbirinden ayrılması sağlanmış olur.

Bu çalışmada kil, epoksi reçine ve cam elyaf kullanılarak kil/epoksinanokompozit malzemelerin ve aynı zamanda bu sistemlerin matriksi olarak kullanıldığı cam elyaf takviyeli kompozitleri üretilmiştir. Değişik ağırlık oranlarında modifiye edilmiş ve edilmemiş kil içeren kompozitlerin özellikleri karakterize edilmiştir.

2. Malzeme ve Method

2. 1. Malzemeler

Nanokompozit malzemeler, Bisphenol-A tip termoset epoksi reçine ve Na⁺ katyonlu montmorillonite (MMT, K10- Aldrich) kullanılarak üretilmiştir. Epoksi reçinenin polimerizasyonu için amin bazlı dondurucu kullanılmıştır. Kullanılan kil 220 m²/g yüzey alanına ve 120 meq/100 gr katyon değişim katsayısına sahiptir. Dolgu malzemesini modifiye etmek için 25%'lik sulu çözelti halindeki hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC, Aldrich) ve % 35'lik hidroklorik asit kullanılmıştır.

2. 2. Kil Modifikasyonu

20 gr Na⁺ montmorillonite (MMT) tamamen dağılıncaya kadar 400 mL deiyonize su içinde 80 °C de karıştırılmıştır. 0.05 mollük Hexadecyltrimethylammonium chloride ve 4.8 ml hidroklorik asit 100mL deiyonize su içine katıldıktan sonra, bu karışım daha önce hazırlanan kili çözeltiye eklenerek 80°C de 1.5 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Sodyum katyonları içeren montmorillonite galerilerinde Hexadecyltrimethylammonium molekülleri Na ile katyon değişimi sonucu organofilik özellikte kil elde edilmiştir. Çözelti soğumaya bırakılıp, daha sonra filtre edilmiştir. Filtre edilen malzeme içerisinde çözünmüş klor iyonlarının varlığı 0.1M AgNO₃ çözeltisi kullanılarak tespit edilmiş ve çözeltiden klor iyonları tamamen uzaklaştırılana dek deiyonize su ile yıkama gerçekleştirilmiştir [10]. Elde edilen klor iyonundan arındırılmış ve modifiye edilmiş kil (OMMT), fırında 70°C de 2 – 3 gün süreyle kurumaya bırakılmıştır. Kurumuş haldeki modifiye edilmiş kil kullanılmadan önce öğütülmüş ve elenmiştir.

3. Tabakalı kil / epoksi nanokompozitlerin üretilmesi

Bu çalışmada ağırlıkça % 1, 3, 6, 10 oranında modifiye edilmiş yani organofilik özellikler kazandırılmış kil (OMMT) ve modifiye edilmemiş kil (MMT) içeren epoksi esaslı nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Belirtilen oranlarda kil içeren epoksi, mekanik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlemi kil partiküllerinin homojen dağılımı ve galeri boşluklarına epoksi moleküllerinin penetre etmesini sağlamak amacıyla ultrasonik banyoda 20 dakika süreyle tutulması işlemi izlemiştir. Elde edilen karışımlara 35/100 oranında

dondurucu eklenmiştir. Bu işlemin sonucunda reçine, oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi için 15 dakika vakum ortamında tutulmuştur. Vakumlama işleminden sonra hazırlanan karışım silikon kalıplara dökülerek oda sıcaklığında kürleşmeye bırakılmıştır. Kürleşme işlemi tamamlandıktan sonra 1 saat 80 °C ve 2 saat 150 °C’de post kürleme işlemi yapılmıştır.

4. Cam fiberlerle mukavemetlendirilmiş tabakalı kil /epoksi nanokompozitlerinin üretilmesi

Cam fiberlerle mukavemetlendirilmiş ve epoksi nanokompozitlerin matris malzemesi olarak kullanıldığı kompozitler, ağırlıkça % 1, 3, 6, 10 oranında modifiye edilmiş kil (OMMT) ve modifiye edilmemiş kil (MMT) içeren epoksi esaslı nanokompozit malzemelerin matrisi olarak kullanılması ile üretilmiştir. Üretilmiş olan kompozit malzemelerin boyutları 25x25x4 mm’lik düz levhalar olarak önceden belirlenmiştir. Hazırlanan kil- epoksi reçine sistemleri alüminyum rulo ile cam fabrikalara uygulanmıştır. Reçine ile ıslatılmış elyaf tabakaları PTFE kalıp içerisinde oda sıcaklığında preslenerek lamine edilmiş ve kürleşmeye bırakılmıştır. Kürleşme işlemi bittikten sonra kalıptan çıkarılan kompozit laminalara 1 saat süre ile 80 °C ve 2 saat süre ile 150 °C ‘de post kürleme işlemi uygulanmıştır.

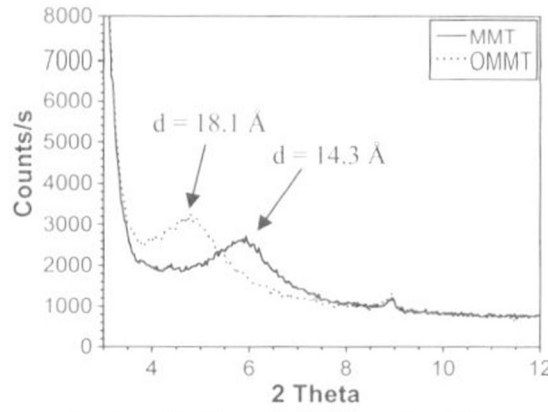
5. Nanokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Mikro yapısal karakterizasyon için X-Işını Kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. XRD analizi 2 ile 12° kırınım açısı aralığında yapılmıştır. Tarama hızı 0.05 derece/dakika olarak alınmıştır. Toz haline getirilmiş olan numuneler CuK_α ışınımı ile analiz edilmiş ve kil tabakaları arasındaki mesafe ölçülmüştür. Epoksi içinde dağılımı sağlanan MMT’in malzemenin mekanik özelliklerini inceleyebilmek için epoksiye ve MMT içeren nanokompozit malzemelere ve ayrıca cam fiberlerle mukavemetlendirilmiş tabakalı kil /epoksi nanokompozit malzemelere çekme ve eğilme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla ASTM standartlarına uygun biçimde numuneler hazırlanmıştır. Çekme stresi altında oluşan kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Camı geçirgenlik sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi ile nitrojen atmosferi altında ve 50 ml/dakika akış hızıyla analiz edilmiştir. Nanokompozit malzemelerin yanma hızları ASTM D-635 standardına göre UL-94 testi ile incelenmiştir.

6. Sonuçlar ve Tartışma

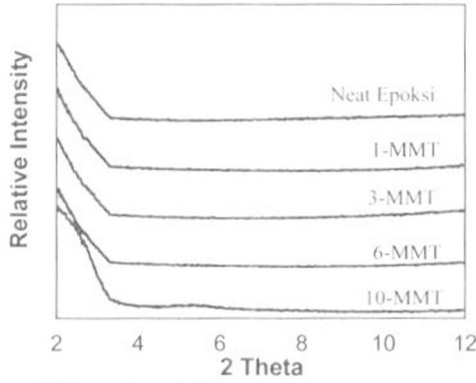
Şekil 1’de modifikasyon işlemine tabi tutulmuş (OMMT) ve modifiye edilmemiş (MMT) kil malzemesine ait XRD analizi sonuçları yer almaktadır.

Modifiye edilmiş kil tabakalarının galeri mesafelerinin, modifiye edilmemiş ile kıyaslandığında artış gösterdiği ve tabakalar arası mesafenin modifiye işlemiyle birlikte 14.8 Å dan 18.5 Å değerine çıktığı gözlenmiştir.

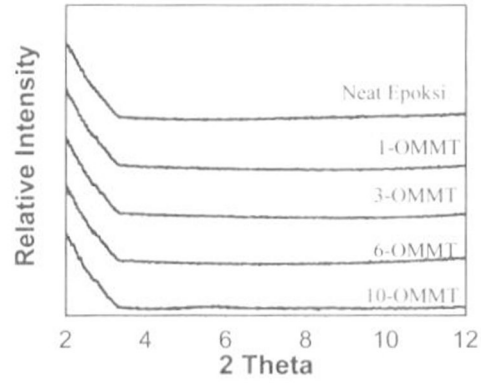


Şekil 1. MMT ve OMMT'ye ait XRD sonuçları

Şekil 2 ve 3'de MMT ve OMMT partikülleriyle üretilen kompozit malzeme ve saf epoksiye ait XRD sonuçları yer almaktadır. Nanokompozitlere ait XRD grafiklerinde, kil için $2\theta \approx 4.6^\circ$ de görülen karakteristik pik gözlemlenmemektedir. Bu sonuç genişlemiş olan kil galerilerinin içerisine monomerin penetrasyonu ile de parçalanarak, tabakaların yapı içerisinde dağılmış olabileceğini göstermektedir.



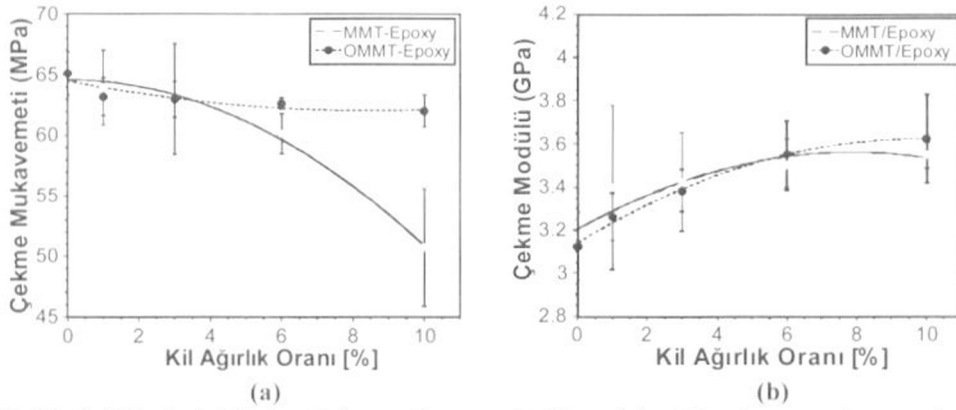
Şekil 2. Saf epoksi ve MMT kil içeren nanokompozitlere ait XRD sonuçları



Şekil 3. Saf epoksi ve OMMT kil içeren nanokompozitlere ait XRD sonuçları

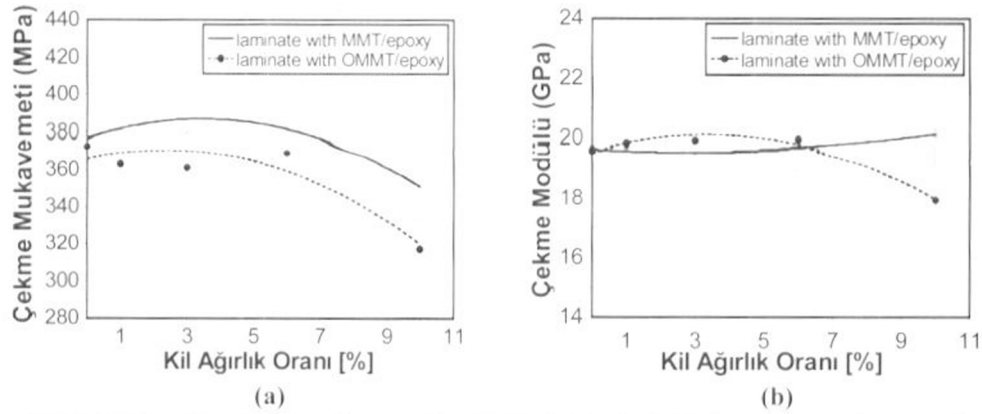
Şekil 4-a'da, çeşitli oranlarda modifiye edilmiş (OMMT) ve edilmemiş (MMT) kil içeren epoksi nanokompozitlerin çekme mukavemeti gösterilmektedir.

Şekilde de görüldüğü gibi, katkısız epoksinin çekme mukavemeti 56 MPa'dır. MMT konsantrasyonunun ağırlıkça oranının artırılması malzemenin çekme mukavemetinin azalmasına neden olmuştur. Katkısız epoksi mukavemetiyle karşılaştırıldığı zaman, OMMT içeren epoksinin çekme mukavemetinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4-b'de tabakalı kil /epoksi nanokompozit malzemelere ait elastik modülü değerlerinin kil konsantrasyonuna göre değişimi gösterilmektedir. Katkısız epoksinin elastik modülü değeri 3.1 GPa'dır. Epoksiye MMT ve OMMT ilavesiyle çekme modülü değerinin arttığı gözlenmiştir. Katkısız epoksi ile kıyaslandığında, %10 OMMT ilavesi ile elastik modül değeri için %20'lik bir artış bulunmuştur.



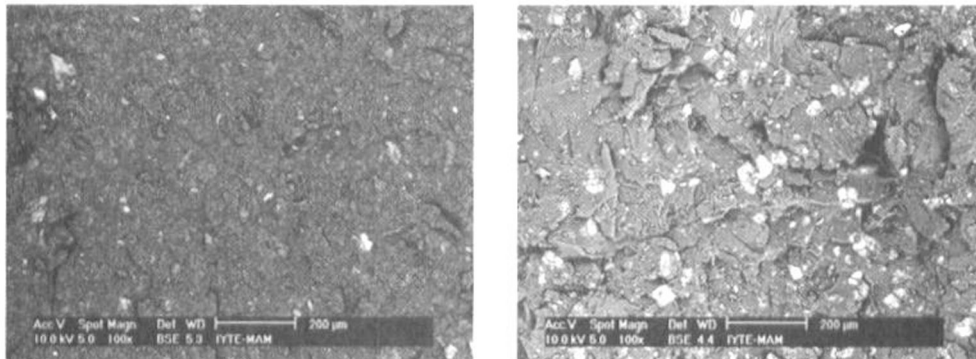
Şekil 4. Tabakalı kil /epoksi nanokompozit sisteminin (a) çekme mukavemetinin (b) çekme modülünün kil konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 5-a'da çeşitli oranlarda modifiye edilmiş (OMMT) ve edilmemiş (MMT) kil içeren, fiberlerle mukavemetlendirilmiş epoksi nanokompozitlerin çekme mukavemeti değerleri gösterilmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi, fiberlerle mukavemetlendirilmiş lamine sistemlerde matris fazı içerisinde kil partiküllerinin yer alması çekme mukavemetine belirgin bir etkisi bulunmamıştır. Kompozit yapı içerisinde yük taşıyan bileşenin fiberler olması ve kompozit kırılma mekanizmasını fiberlerin belirlenmesi nedeni ile matris fazının modifiye edilmiş olması kompozit laminelerin çekme mukavemetini belirgin olarak etkilememiştir. Ancak, yüksek konsantrasyon değerlerinde çekme mukavemetlerinden bir miktar azalma ölçülmüştür. Şekil 5-b'de, çeşitli oranlarda MMT ve OMMT kil içeren, fiberlerle mukavemetlendirilmiş epoksi nanokompozitlerin elastik modülü değerlerinin matris malzemesindeki kil konsantrasyonlarına göre değişimi gösterilmektedir. Çekme mukavemeti değerlerinde olduğu gibi elastik modülü değerlerinde de ciddi bir değişim gözlenmemektedir. Elastik modülü değerleri kil içermeyen kompozitler için yaklaşık 18 GPa iken, kil ilavesi ile bu değer 18 GPa ile 21 GPa arasında değişmektedir.

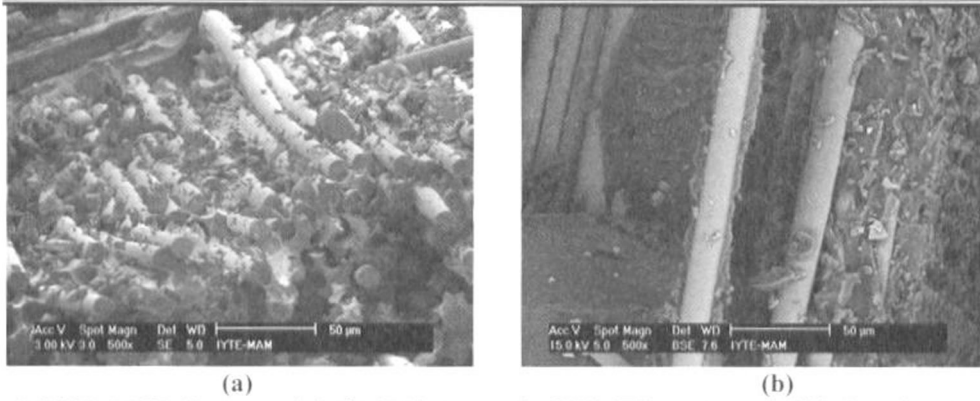


Şekil 5. Cam fiberlerle mukavemetlendirilmiş tabakalı kil /epoksi nanokompozit sisteminin (a) çekme mukavemetinin (b) çekme modülünün kil konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 6-a ve b' de %10 oranında OMMT ve MMT içeren numunelerin çekme yükü altında oluşmuş kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 6-a da görüldüğü gibi, OMMT partikülleri epoksi matrisi içerisinde daha homojen dağılım göstermektedir. Yüzey modifikasyonu OMMT partiküllerinin epoksi içerisindeki dağılımını homojen hale getirmektedir. Şekil 6-b de açıkça modifiye edilmemiş MMT partiküllerinin epoksi içerisinde büyük topraklanmalara neden olduğu açıkça gözlenmektedir. Şekil 7-a ve b'de katkısız epoksi ve %10 oranında OMMT içeren epoksi ile hazırlanmış cam fiber/epoksi kompozitlerin numunelerin çekme yükü altında kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 7 incelendiğinde kil ilavesinin fiber-matriks ara yüzündeki bağlanmayı arttırdığı gözlenmiştir.

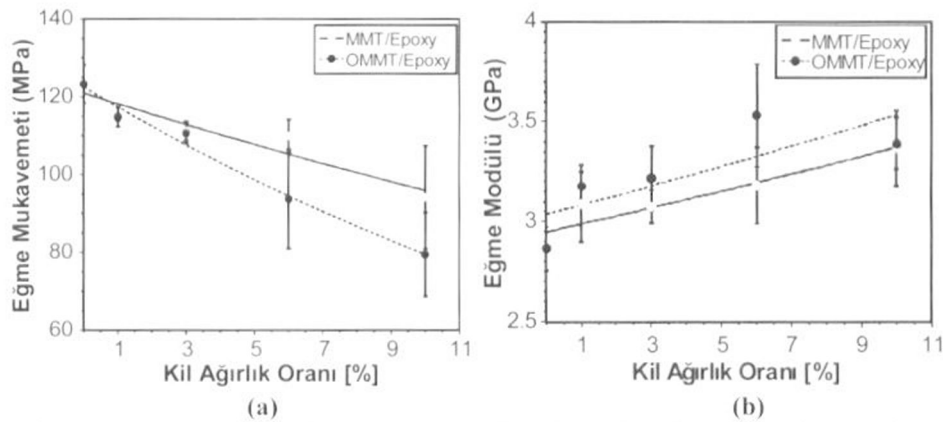


Şekil 6. Tabakalı kil /epoksi nanokompozitlerin kırılma yüzeyi (a) %10 OMMT/Epoksi nanokompozit (b) % 10 MMT/Epoksi nanokompozit



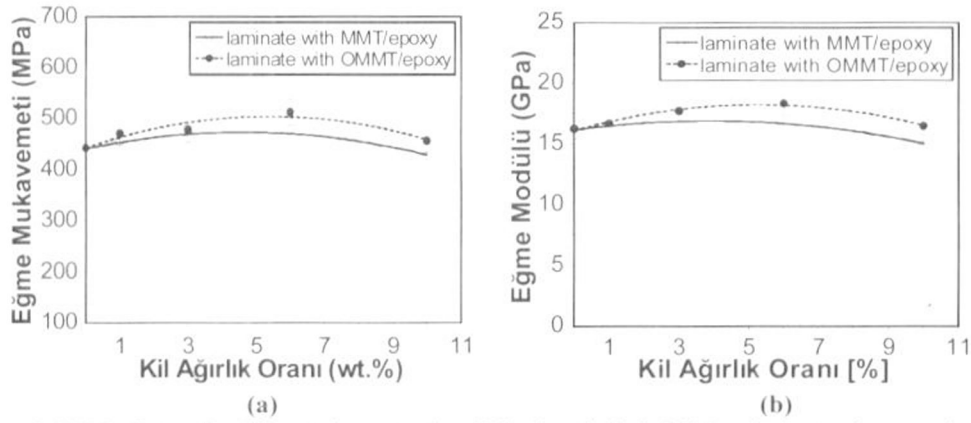
Şekil 7 (a) Katkısız epoksi (b) %10 oranında OMMT içeren epoksi ile hazırlanmış Cam elyaf ile mukavemetlendirilmiş kil/epoksi kompozitlerin numunelerin çekme yükü altında kırılma yüzeyleri

Şekil 8-a ve b'de, çeşitli oranlarda modifiye edilmiş (OMMT) ve edilmemiş (MMT) kil içeren epoksi nanokompozitlerin eğilme mukavemeti ve eğilme modülü gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, katkısız epoksinin eğilme mukavemeti 120 MPa'dır. MMT ve OMMT konsantrasyonlarının ağırlıkça oranlarının artırılması malzemenin eğilme mukavemetinin azalmasına neden olmuştur. Bu düşme davranışı matris içinde oluşan hava boşluklarına veya nanokompozit üretimi sırasında kil partiküllerinin matris içinde topaklanmasına bağlıdır. Epoksiye MMT ve OMMT ilavesiyle çekme modülü değerinin arttığı gözlenmektedir. OMMT partiküllerinin epoksi içinde daha iyi dağılımı sonucu MMT partikül içeren nanokompozit malzemelere göre OMMT partiküller epoksinin eğilme mukavemetini daha çok geliştirmektedir. Katkısız epoksi ile kıyaslandığında, %6 OMMT ilavesi ile %24'lik bir artışı bulunmuştur.



Şekil 8. Tabakalı kil /epoksi nanokompozit sisteminin (a) eğme mukavemetinin (b) eğme modülünün kil konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 9 a ve b'de, çeşitli oranlarda modifiye edilmiş (OMMT) ve edilmemiş (MMT) kil içeren, fiberlerle mukavemetlendirilmiş epoksi nanokompozitlerin eğilme mukavemeti ve modülü değerlerinin matris malzemesindeki kil konsantrasyonlarına göre değişimi gösterilmektedir. Saf epoksinin eğilme mukavemeti ve eğilme modülü değerleri 443 MPa ve 16 GPa olarak ölçülmüştür. MMT ve OMMT partiküllerinin eklenmesi ile malzemenin eğilme mukavemeti ve eğilme modülünde azda olsa bir artış gözlenmektedir. Ağırlıkça %6 OMMT kil eklenmesi ile eğilme mukavemeti ve eğilme modülü değerlerinde sırasıyla %16 ve 13 artış elde edilmiştir.

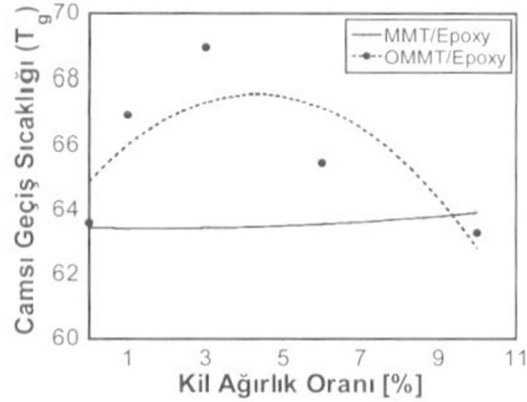


Şekil 9. Cam elyaf ile mukavemetlendirilmiş tabakalı kil /epoksi nanokompozit sisteminin (a) eğme mukavemetinin (b) eğme modülünün kil konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 10-a da MMT ve OMMT ile hazırlanmış olan tabakalı kil /epoksi nanokompozitlerin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) gösterilmiştir. Katkısız epoksinin camı geçiş sıcaklığı 63.62 °C dir. Epoksi matrikse yapılan MMT takviyesi camı geçiş sıcaklığında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. OMMT takviyesi ise düşük konsantrasyonlarda (%3 e kadar) camı geçiş sıcaklığını arttırmış, %10 luk konsantrasyonda bir değişim oluşturmamıştır. Ağırlıkça %3 kil eklenmesi epoksinin T_g değerini 68.9 °C ye yükseltmiştir. Organik olarak modifiye edilmiş kil partiküllerinin epoksi içerisinde daha iyi dağılım göstermesi polimer network'un hareketini sınırlamaktadır ve malzemenin T_g değerinin artmasını sağlamaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda modifiye edilmiş OMMT partikülleri, modifikasyon sırasında kullanılan yüksek orandaki yüzey aktif maddeden dolayı malzemenin yumuşamasına neden olmaktadır.

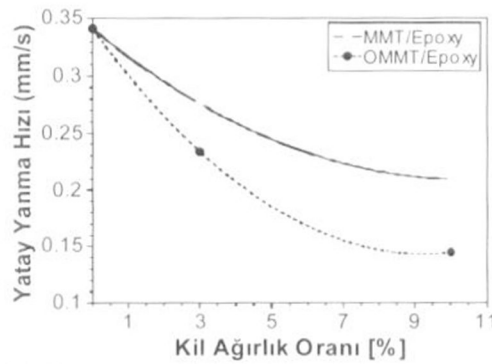
Saf epoksinin, modifiye edilmemiş (MMT) ve edilmiş (OMMT) killerle hazırlanmış olan tabakalı kil /epoksi nanokompozitlerin yanma zamanı, uzunluğu ve yanma hızını incelemek için UL-94 yatay yanma testi uygulanmıştır. Saf epoksi

atmosferik koşullarda tamamen yanarken MMT ve OMMT partikül içeren nanokompozit malzemelerin kısmen yandığı gözlemlenmektedir.



Şekil 10. Tabakalı kil /epoksi nanokompozit sisteminin camsı geçiş sıcaklığının kil konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 11 de modifiye edilmemiş (MMT) ve edilmiş (OMMT) killere hazırlanmış olan tabakalı kil /epoksi nanokompozitlerin yanma hızını göstermektedir. Saf epoksinin yanma hızı 0.34 dür. MMT ve OMMT partiküllerinin epoksi içine eklenmesi epoksinin yanma hızını azaltmaktadır. Katkısız epoksi ile kıyaslandığında, %10 MMT ve OMMT miktarları için sırasıyla %38 ve 58 lik yanma azalmaları elde edilmiştir. OMMT partiküllerinin epoksi matriks içinde daha iyi dağılmış olması nedeni ile MMT partiküllere kıyasla epoksinin yanmazlık direncini daha çok artırmaktadır. Epoksiye % 10 MMT ve OMMT eklenmesi sonucu cam fiberlerle mukavemetlendirilmiş tabakalı kil /epoksi nanokompozitlerin izafi yanma süresini 287 saniyeden sırasıyla 129 ve 92 saniyeye, yanma miktarını ise 45 mm den sırasıyla 10 ve 6 mm ye düşürmektedir.



Şekil 11. Tabakalı kil /epoksi nanokompozit sisteminin yatay yanma hızı kil konsantrasyonuna göre değişimi

7. Kaynaklar

1. E. P. Giannelis. "Review: Polymer-Layered Silicate Nanocomposites
1. Synthesis, Properties and Applications", Appl. Organometal. Chem. 12 (1998) 675–680
2. H. Fischer. "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications.", Materials Science and Engineering C 23 (2003) 763 – 772
3. D. Schmidt, D. Shah, E. P. Giannelis. "New advances in polymer/ layered silicate nanocomposites", Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 205 – 212
4. M. Zanetti, S. Lomakina, G. Camino. "Polymer layered silicate nanocomposites", Macromol. Mater. Eng. 279 (2000) 1 – 9
5. A. S. Zerda, A. J. Lesser. "Intercalated Clay Nanocomposites: Morphology, Mechanics, and Fracture Behavior", Journal of Polymer Science: Part B:, Polymer Physics 39 (2001) 1137 – 1146
6. V. Nigam, D. K. Setua, G. N. Mathur, K. K. Kar. "Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization", Journal of Applied Polymer Science 93 (2004) 2201 – 2210
7. C. Chen, M. Khobaib, D. Curliss. "Epoxy layered-silicate nanocomposites.", Progress in Organic Coatings 47 (2003) 376 – 383
8. A. Lee, J. D. Lichtenhan. "Thermal and Viscoelastic Property of Epoxy–Clay and Hybrid Inorganic–Organic Epoxy Nanocomposites ", Journal of Applied Polymer Science 73 (1999) 1993 – 2001
9. B. Wetzell, F. Hauptert, M.Q. Zhang. "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance." Composites Science and Technology 63 (2003) 2055 – 2067
10. N. A. Salahuddin. "Layered Silicate/Epoxy Nanocomposites: Synthesis,
11. Characterization and Properties". Polym. Adv. Technol. 15 (2004) 251 – 259