

FİLAMAN SARIM CTP KOMPOZİT BORULARIN DÜŞÜK HIZLI DARBE CEVABI

Mesut UYANER¹, Memduh KARA², Ahmet AVCI³

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

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

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

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

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

ÇEVRESEL ETKİ VE ATIK YÖNETİMİ /

**ENVIRONMENTAL EFFECTS AND WASTE
MANAGEMENT**

CAM TAKVİYELİ PLASTİK TEKNE ATIKLARININ GERİDÖNÜŞÜM SEÇENEKLERİNİN DENEYSEL ARAŞTIRMASI

Gökdeniz Neşer¹, Burak Şengöz², Çiçek Özses³,
Şadan Aktan⁴, Sibel Özkara³, İ. Çağrı Görkem²

¹*Dokuz Eylül Üniversitesi Tekne Üretim Teknolojileri Araştırma ve
Uygulama Merkezi, Türkiye
E-posta: gokdeniz.neser@deu.edu.tr*

²*Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği
Bölümü, Türkiye*

³*Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği
Bölümü, Türkiye*

⁴*BTM A.Ş., Türkiye*

Özet

Bilindiği gibi, ömür, üzerinde kolay çalışılabilirlik, maliyet gibi işletme unsurları dikkate alındığında denizel alanda en sık başvurulan, yaygın bir kabul görmüş olan kompozit malzeme Cam Takviyeli Plastiklerdir (CTP). CTP ile gerçekleştirilen tekne imalatının dikkate değer boyutta atık malzeme ürettiği de bir gerçektir. Buna ek olarak, teknelerin hizmet ömrü tamamlandığında bizzat kendileri birer CTP atığına dönüşmektedirler. CTP atıkları, temel olarak cam elyafı ve polimerin bir bileşimi olup bu tür atıkların bertaraf şekli olan toprağa gömme yöntemi ise günümüzde büyük çevresel yıkımların sorumlularından kabul edilmektedir. Yürürlükteki ve geliştirilmekte olan atık yönetimi konusundaki yasal düzenlemeler, tekne üretim endüstrisi üzerinde CTP atıkların giderilmesi seçeneklerine gönderme yaparak baskı oluşturmaktadır. Yeni düzenlemeler, atıkların hiyerarşik olarak giderilmeleri üzerinde durarak, CTP atık yönetiminde yeniden kullanım ve dönüşüm seçenekleri yönlü baskı kurmaktadır. CTP endüstrisi, atıklarının toprağa gömülmesi suretiyle bertarafı seçeneğinden vazgeçebilmek yolunda katkı

koyabilmek amacıyla, kısa sürede ürünlerini tasarlarlarken bu ürünlerin ekonomik ömrü sonunda malzemeleri ve yapı bileşenlerini daha kolay sökülebilir, yeniden kullanılabilir ve dönüştürülebilir bir biçimde tasarlanması aşamasına geçmelidir.

Bu deneysel çalışma, atık CTP partiküllerinin kullanıldığı iki geri dönüşüm seçeneğinin verimlilikleri üzerinedir. İlk seçenek, atık CTP tozunun sıradan yol asfaltının agregasına, bu malzemeyi kame edecek şekilde eklenmesi üzerinedir. Bu seçenekte kullanılan toz atık CTP malzeme bir tekne üretimi sürecinde yer alan panel kesimleri sırasında toplanmıştır. Marshall denge testleriyle optimum agrega miktarı belirlenen sıcak karışım asfalta, atık CTP agrega ağırlığının %1, %3 ve %5 oranlarında eklenmiştir. Dolaylı Çekme Mukavemeti Testleri ise en iyi CTP katkı oranını belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. %3 CTP tozu içeriği ise, bu bağlamda önerilebilecek oran olarak ortaya çıkmıştır.

Atık CTP tozunun bitümlü polimer çatı kaplamasında bir katkı malzemesi olarak kullanmak ikinci geri dönüşüm yöntemi seçeneği olarak göz önüne alınmıştır. Öncelikle gerçekleştirilen viskozite ölçümleri ve penetrasyon testlerinden partikül boyutu küçüldükçe katkı malzeme performansının arttığı sonucuna varılmıştır. Ardından partikül boyutu en uygun atık CTP tozu, %5, %7 ve %8 olmak üzere üç farklı ağırlık oranlarında bitümlü malzemeye eklenmiştir. Penetrasyon, yumuşama, Fraas kırılma noktası, gibi testler ve viskozite, özgül ağırlık gibi malzeme niteliklerine ilişkin ölçümlerin yorumlanmasıyla %5'lik katkı oranının tavsiye edilebilir nitelikte olduğu görülmüştür. Çalışmanın son aşamasında bu oranda bir katkıyla üretilen bitümlü çatı kaplaması yaşlanma (UV yaşlanma ve aşırı sıcaklıklarda yaşlanma) testlerine tabi tutularak bu etkiler altındaki davranışları Taramalı Elektron Mikroskobu yardımıyla incelenerek yorumlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: CTP Atıkların Geri Dönüşümü; Tekne İnşaatı; Bitümen Eşası Malzemeler; Asfalt; Çatı Kaplama Malzemeleri

Summary

The most widely accepted composite material in marine field is the glass reinforced plastic (GRP) due to the fact that it is a good choice in terms of durability, workability and cost. The GRP boat manufacturing process produces considerable quantities of unfinished products as waste materials. Additionally GRP waste materials have been often disposed off by the boats after their service life is over.

GRP waste is basically a combination of glass fiber and polymer and disposal of such solid waste to landfill becomes a major environmental hazard. Current and impending waste management legislation will put more pressure on the industry to address the options available for dealing with GRP waste. Such waste legislation focuses on dealing with waste through the waste hierarchy and will therefore, put more pressure on solving GRP waste management through recycling and reuse. To assist in the transition from disposal in landfill to recycling, the GRP industry needs to consider designing materials and components for easier deconstruction, reuse and recycling at the end of the product life.

This experimental study is on the efficiencies of two recycling alternatives which use particles of waste GRP. First alternative was the using of waste GRP powder as an additive substituting aggregate in ordinary pavement asphalt. During the experiments for this option, an amount of powder waste GRP obtained from the panel cutting workshop during a boat building process. After determining the optimum content by the Marshall stability test, the waste GRP were added into the hot mix with the dosages of 1%, 3% and 5% waste material by weight of the aggregate. The Indirect Tensile Strength Tests were then performed to find out the optimum waste GRP amount. 3% GRP powder content has been seen as an optimum percentage. By adding this amount of waste GRP, significant improvements were observed in terms of tensile strength and cracking resistance of the asphalt.

Using waste GRP powder as an additive in polymer bituminous roof covering material was considered as the second alternative recycling method. Firstly, it was seen from viscosity measurements and performance tests of the roof materials that smaller sized particle waste materials show the higher performance. Then, waste GRP powder materials whose better particle size were added to the bitumen in three different percentages in weight: 5%, 7% and 8%. By performing several tests including penetration, softening, Fraas fracture point tests and measuring some properties such as viscosity, specific weight, the optimum percentage of additive was found as 5%. At the last stage of this experimental study, aging tests (UV aging and aging in extreme temperatures) for optimum mixture was done and the performance of the mixture was observed by using SEM image.

Keywords: Recycling of GRP Wastes; Boat Building; Bitumen-Based Materials; Asphalt; Roof Covering Materials

1 Giriş

CTP ile üretilmiş teknelerin hizmet ömrü sonunda bizzat kendileri de atık niteliğinde ortadan kaldırılması gereken kütlelere dönüşmektedir [1,2]. CTP atıkları, polimerler ile cam liflerinin bileşiminden oluşan bir katı atık cinsi olup çoğunlukla toprağa gömme yöntemiyle ortadan kaldırılmaktadır, ki bu yöntem ciddi çevresel zararlara yol açmaktadır [3].

Yürürlükteki ve yakın gelecekte yürürlüğe girmesi beklenen atık yönetimine ilişkin yasal düzenlemeler, CTP atıkları konusunda mevcut uygulamaları geçersiz kılarak, atıkların geri dönüşümü ve yeniden kullanımı yolunda çözümler üretilmesini zorlamak suretiyle ilgili endüstri dalı üzerinde yoğun bir baskı oluşturacaktır. Daha önce de belirtildiği gibi, mevcut toprağa gömme yoluyla atık giderme seçeneği (disposal, ortadan kaldırma) geri dönüşüm seçeneklerine yönlendirilecek olan endüstrinin, malzemeleri ve tekne bileşenlerini üretirken, hatta tasarlarken ürünün hizmet ömrü sonunda daha kolay sökülmesini, yeniden kullanımını ve geri dönüşümünü göz önüne alma gereksinimi doğacaktır [4].

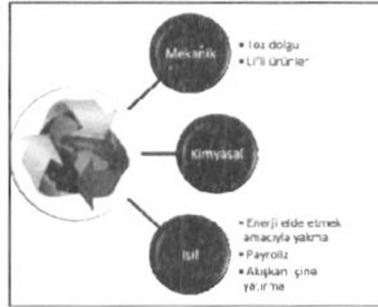
Tekne üretimi sırasında ve işletme ömrü sonunda oluşan atıkların yıldan yıla artan miktarları, yasa koyucuları yukarıda anılan önlemleri almaya sevk etmektedir. Dünyadaki plastik tüketimi 170 milyon ton civarında olup, bu miktar yıllık ortalama %4 oranında artış eğilimi göstermektedir. Kompozitlerin ise bu tüketimdeki ağırlıkça payı görece olarak düşük (%4-5) olmakla birlikte, değer olarak payları yüksektir (%12). Kompozitlerin yıllık tüketim artışı oranı ise %4-7 arasında olup, plastik endüstrisinin bir bütün olarak büyüme oranından yüksektir. Ayrıca, tüketilen kompozitlerin yaklaşık %31'inin matris malzemesi termoplastik olup, %69'u termosetlerden oluşmuştur. Gemi inşaatı sektöründe ise %6 oranında termoset plastik kompozitler tüketilmektedir [5]. Son olarak, Asya ülkelerinde ileri kompozitler konusunda göze çarpan bir gelişme olmamakla birlikte, kompozit tekne üretiminin CTP kökenli olduğu bilgisi eklenebilir.

Örneğin, Ömrünü Tamamlamış Araçlar (End of Life Vehicles, ELV) ve Elektrik ve Elektronik Donanımların Atıkları (Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE) başlıklı olanlar gibi Avrupa Birliği direktifleri de, 2015 yılı itibarıyla, Ömrünü Tamamlamış Araçların sadece %10'nun enerji sağlamak amacıyla

yakılabileceğini, %5'inin ise gömülebileceğini fakat en az %85'inin yeniden kullanımının veya geri dönüşümünün sağlanması gerektiğini vurgulamaktadır [6]. Bu da göstermektedir ki, CTP tedarikçileri, üretimlerinin ömrü sonunda yeniden kullanımı veya geri dönüşümünü sağlayamadıkları takdirde pazar paylarını metal malzeme tedarikçilerinin lehine kaybedeceklerdir [4].

Kompozitlerin geri dönüşümünde yaşanan zorlukların başlıca nedeni, anılan malzemenin son derece karmaşık olan doğasıdır. Kompozitler birbirleriyle içiçe en az iki malzemeyi (matris ve güçlendirici) bünyelerinde barındırmaktadırlar. Özellikle gemi inşaatında kullanılan kompozitlerin çoğunluğu, çapraz bağlar içeren ve bu nedenle yeniden şekillendirilemeyen polimerler olan termoset matrislerle tasarlanmaktadır. Daha az kullanılan termoplastiklerin geri dönüşümü ise, tekrar eritilip şekillendirilebildikleri için nispeten daha kolaydır.

Kompozit malzemelerin geri dönüşümü için oldukça geniş bir seçenek aralığında teknolojiler önerilebilir. Bu çalışmada olduğu gibi, genel anlamda bu konuyla ilgili deneysel çalışmalar termoset matris kompozitler üzerine yoğunlaşmıştır. Termosetlerin geri dönüşümü için önerilen teknikler Şekil 1'de özetlenmektedir. Geri dönüşüm prosesleri, matris malzemeyi güçlendiricilerinden ayırmak için kullanılan ısıt proseslerde başvurulan ısı temelli, yine iki fazlı bu kez kimyasal çözeltiler aracılığıyla birbirinden ayırmak suretiyle başvurulan kimyasal temelli ve son olarak da mekanik temelli geri dönüşüm prosesleri olmak üzere üç kategoriye



indirgenebilir.

Şekil 1. Termoset kompozitlerin geri dönüşüm prosesleri

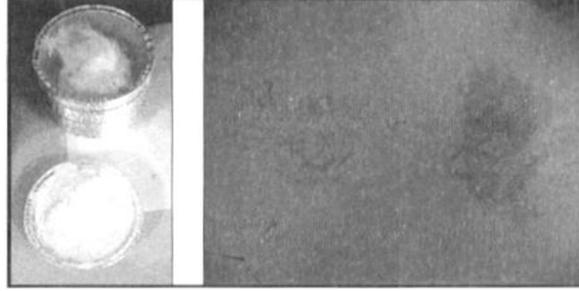
En çok başvurulan geri dönüşüm teknikleri ise, mekanik prosesler temelinde olanlardır. Bu teknikler hem cam lifli kompozitlere, hem de karbon lifli kompozitlere uygulanmakla birlikte yapılan araştırmalar cam lifler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu teknikteki ilk aşama, hurdanın boyutlarının kesimle veya uygun bir değirmende kırılmayla küçültülmesi aşamasıdır ki malzeme bu aşamada 50 – 100 mm'lik parçalara ayrılır. İkinci aşamada ise, bu parçalar daha hızlı değirmenlerde 10 mm – 50 µm boyutlarında ince toz haline getirilir. Son aşama ise, elde edilen partiküllerin boyutlarına göre sınıflandırıldığı eleme aşamasıdır. İnce olarak nitelenebilecek partiküller kalın partiküllere nazaran daha fazla dolgu malzemesi polimer içermektedir, diğerleri ise lif bakımından zengindir. Bu işlemlerin ardından elde edilen üründen yararlanılabilecek birçok alan vardır. Örneğin, ince toz halindeki ürün, kütle döküm ürünlerde kalsiyum karbonat dolgunun yerine kullanılabilir. Oranca %10'u geçmediği takdirde de, böyle bir katkı son ürünün mekanik değerlerinde belirgin bir düşüşe neden olmaz [7].

Bu çalışmada, ince toz halindeki atık E-cam ile güçlendirilmiş polyester kompozit tekne malzemesi yol asfaltını ve buna alternatif olarak da bitümlü çatı kaplamalarını iyileştirmek amacıyla katkı olarak kullanılmıştır. Her iki uygulama yöntemi için katkı oranına bağlı olarak elde edilen sonuçlar özetlenerek sunulmaktadır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1 Atık malzeme

İzmir'de etkinlik gösteren bir CTP tekne üretim atölyesindeki imalatın panel kesimi aşamalarında elde edilmiştir. Anılan panellerde güçlendirici olarak Cotech firmasının üretilen çoklu-yönlü, dikişli E-cam kumaşlar kullanılmıştır. Reçine ise tekne yapımında yaygın olarak kullanılan ve Dewilux firmasının üretilen olarak kullanımı çok yaygın olan Dewester 196 adlı ortofalik polyesterdir. Panel üretimi, el yatırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Atık malzemedeki cam içeriği %35, atığın özgül ağırlığı 670 kg/m^3 , lif boyutları ise 0.25 mm'den küçüktür. Bununla birlikte, bitümlü çatı kaplamasına daha kaba öğütülmüş CTP atıklardan da katılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. İnce ve kaba öğütülmüş CTP atık malzeme

2.2 Bitümlü bağlayıcı ve agrega

Bilindiği gibi asphalt, yüksek tutunma özellikleri, suya karşı direnci ve korozif ortamlardaki dayanımı nedeniyle özellikle ulaşım altyapılarının yapımında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir [8,9]. Artan trafik hacmi, büyük ölçekli araçların artışı, yükleme miktarlarının yükselişi günümüzün ulaşımının yararlanacağı dayanımı yüksek yol yüzeylerine olan gereksinimi günden güne arttırmaktadır. Sıradan bir asphaltın yüksek sıcaklık duyarlılığı, yüksek paraffin içeriği, yüksek sıcaklıklarda akarken düşük sıcaklıklarda kırılma eğilimi, tekerlek izlerinin kolayca üzerinde oluşması gibi bir çok olumsuzluğu vardır [10]. Böyle olunca modern otoyol yapımcıları sıradan petrol asphaltının iyileştirilmesi konusuna son yıllarda yoğun bir şekilde eğilmeye başlamışlardır [11,12].

Asfaltın polimerlerle modifikasyonunun, onun mekanik değerlerinin iyileşmesine, yüksek sıcaklık duyarlılığının düşmesine, deformasyonlara karşı dayanımının iyileşmesine, düşük sıcaklıklarda kırılmaya karşı dayanımında bir artışa yolaçacağı görülmüştür [13,14]. Sonuç olarak, asfalta polimer eklenmesiyle hizmet vereceği sıcaklık aralığı genişleyecek ve ömrü artacaktır [15].

Çalışmada, bitümlü bağlayıcı olarak Türk Petrol Rafineleri'ne bağlı Aliğa/İzmir terminalinden temin edilmiş 50/70 penetrasyon sınıfı modifiye edilmemiş (orijinal) bağlayıcı kullanılmıştır. Orijinal bağlayıcı özelliklerini tespit etmek için penetrasyon, yumuşama noktası, duktilite gibi geleneksel deney yöntemleri uygulanmıştır. Sıcak karışımlarda agrega cinsi olarak Dere Beton/İzmir taşocağından temin edilmiş kireç taşı (kalker) ve basalt kullanılmıştır. Basalt

malzemesi karışımın kaba agrega bölümünü; kalker agregası ise sıcak karışımın ince ve filler bölümünü oluşturmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan agreganın özelliklerini belirlemek amacı ile özgül ağırlık, Los Angeles aşınma, sağlamlık, köşelilik ve yassılık indeksi deneyleri uygulanmıştır.

2.3 Deneyler

2.3.1 Marshall karışım tasarımı ve stabilite deneyi

Optimum katkı miktarını bulabilmek için %1, %3 ve %5 oranında katkılı sıcak karışım asfalta Marshall stabilite testleri uygulanmıştır.

Marshall karışım tasarımı, belirli bir gradasyona sahip agrega ile birlikte kullanılmak üzere optimum bağlayıcı içeriğinin elde edilmesi amacı ile kullanılmaktadır. Deneyler, optimumun üstünde ve altında en az iki asfalt içeriği olacak şekilde ve bu değerler arasında %0.5 lik artışlar yapılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir asfalt içeriği için üç adet numune hazırlanmıştır. Karışım işlemi başlamadan önce dolgu (200 no.'lu elekten geçen malzeme) içeren 1150 gr agrega, 175-190°C etüvde ısıtılmıştır. 135-140°C sıcaklıkta ısıtılan bağlayıcı, belirlenen oranda (örneğin, agrega miktarının %4'ü) 160-165°C sıcaklıkta özel mekanik mikserler ile uniform bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Karışım, önceden ısıtılmış kalıplar içine yerleştirildikten sonra Marshall serbest düşmeli tokmağının 75'şer darbesi ile her iki yönde sıkıştırılmıştır. 100 mm çapında ve yaklaşık 63.5 mm yüksekliğinde sıkıştırılmış silindirik asfalt numunelerin üzerinde, deformasyon hızı 2 inç/dk (51 mm/dk) olacak şekilde stabilite deneyleri uygulanmıştır. Maksimum yük okuması kırılma noktası olarak tanımlanmakta ve bu değer stabilite değeri olarak anılmaktadır. Maksimum yüke karşılık gelen akışölçer okuması ise numunenin akma değeridir. Deney, aynı bağlayıcı içeriğini elde etmek üzere geriye kalan iki numune için tekrarlanmıştır ve elde edilen üç değer ortalama o bağlayıcı içeriği için stabilite ve akma değerini verir. Deneyler, diğer bağlayıcı içerikleri için de tekrarlanmıştır.

2.3.2 İndirekt Çekme Gerilmesi Deneyi (ITS)

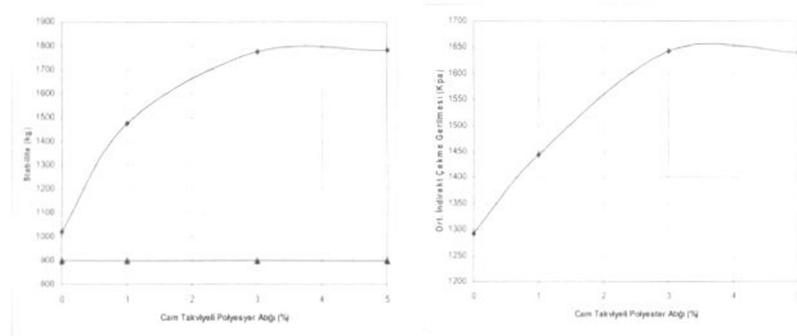
İndirekt Çekme Gerilmesi deneyi, silindirik asfalt numunesi üzerine düşey çap düzelemine dik olarak bir basınç uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Deney sırasında, dakikada 51 mm yükleme hızına sahip Marshall test başlığı kullanılmıştır. Deney, numunelerin çekme gerilme davranışlarını belirlemek amacı ile uygulanmaktadır. Elde edilen bilgiler, kaplamanın kırılma özellikleri ile yakından ilgilidir.

2.3.3 Bitümlü çatı kaplamalarına uygulanan deneyler

Üzerinde viskozite, penetrasyon, yumuşama, kayma, yapışma, Fraass kırılma ve özgül ağırlık deneyleri uygulanmak üzere öncelikle biri ince, diğeri ise iri olmak üzere iki farklı atığın bitüme 190 – 200 °C’de, 400 – 500 devir/dakika hıza sahip karıştırıcıda 90 dakika karıştırmak suretiyle karışım oluşturulmuştur. Bu iki karışıma viskozite, penetrasyon, yumuşama noktası (yivli ve düz yüzük ile) deneylerinin uygulanmasıyla sadece ince taneli atık katkılarıyla oluşturulmuş bitüm esaslı karışımdan yararlanılabileceği görülmüştür. Bu tespitin ardından ince taneli atık malzemeden %5, %7 ve %8 oranlarında katkılarla oluşturulan yeni üç karışım yukarıda açıklanan yöntemle hazırlanarak, yine yukarıda sözü edilen tüm deneylere tabi tutulmuştur.

3. Sonuçlar

Farklı bitümlü bağlayıcı içeriklerinde hazırlanan asfalt numuneleri üzerinde yapılan Marshall Stabilite deneyi sonuçları esas alınarak optimum bitümlü bağlayıcı miktarı belirlenmiştir. Bu değerlere göre uygun karışım tasarımı yapılmasının ardından, CTP atığın sıcak karışım üzerindeki etkilerini belirlemek amacı ile herhangi bir atık malzemesi içermeyen (kontrol numuneleri) numune ile %1, %3 ve %5 polyester atığı içeren numuneler üzerinde Marshall Stabilite ve İndirek Çekme Gerilmesi deneyleri uygulanmıştır.



Şekil 3. CTP içeriğine karşılık gelen

stabilite ve ortalama indirect çekme gerilmeleri

Şekil 3'te görüldüğü gibi tüm polyester atıkları ile hazırlanan numunelerin stabilite değerleri Karayolu Teknik Şartnamesi'nde belirtilen minimum 900 kg.'ın üstünde yer almaktadır. Ayrıca stabilite değerleri cam takviyeli polyester atık içeriğinin artışı ile artmakta, %3 değerinde maksimum değere ulaşmakta, ve bu içerik değerinden sonra stabilite değerinde artış görülmektedir. Dolayısıyla, %3 cam takviyeli polyester atığın optimum bir içerik olabileceği söylenebilir.

Yine Şekil 3'te sunulduğu gibi katkılı asfalt numunelerine ilişkin İndirekt Çekme Gerilmesi değerleri %3 katkı oranına kadar artmakta, bu değerden sonra önemli bir artış göstermemektedir. Şekil 4 esas alındığında, %3 CTP atığın optimum bir içerik olabileceği söylenebilir.

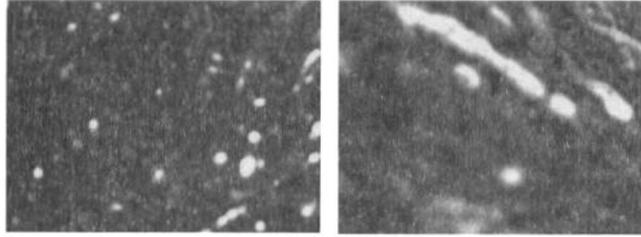
Çatı kaplamaları için hazırlanan bitümlü karışıma ilişkin sonuçlar ise Tablo 1'de sunulmaktadır.

Tablo 1. Karışım oranlarına göre bulgular

	Karışım oranı		
	%5	%7	%8
Viskozite (180°C)	6400 cp	6180 cp	5900 cp
Penetrasyon (25/50°C)	30/75	55/130	24/150
Yumuşama noktası (Yivli yüzük)	149°C	117°C	90°C
Yoğunluk	1.284 gr/cm ³	1.294 gr/cm ³	1.289 gr/cm ³
Kayma dayanımı	417.26 (N/5 cm)	369.79 (N/5 cm)	436.17 (N/5 cm)
Yapışma dayanımı	34.80 N	34.95 N	41.12 N
Kırılma sıcaklığı	-6°C	-6°C	-4°C

Tablo 1'deki sonuçlar dikkate alındığında ise, %5 katkı oranlı bitümün yumuşama noktası, penetrasyon ve kırılma sıcaklıkları bağlamında uygun oran olduğu

görülmektedir. Bu oranda üretilen bitüm için gerçekleştirilen 80°C'de, 168 saat boyunca UV ışınması ve nem (yağmur) yaşlandırmasının ardından yapılan Elektron Taramalı Mikroskop görüntü analizlerinden de uygulamanın yaşlandırma etkisi altında da bitümlü fazın polimer faza göre baskın olmaması nedeniyle 'olumlu' olarak yorumlanabilecek sonuçlara varıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.).



Şekil 4. Yaşlandırma öncesi (solda) ve yaşlandırma sonrası SEM görüntüleri
(siyah bölgeler bitümü ifade etmektedir)

Sonuçlar, söz konusu atık malzemeye modifiye edilmiş asfaltın niteliklerinde ve bitümlü çatı kaplaması niteliklerinde iyileşmeye işaret etmekte ve yapılan işlemlerin anılan atıkların geri dönüşümü için başvurulacak uygun yollar olduğunu vurgulamaktadır.

Kaynakça

- [1] Cunliffe AM, Williams PT. Characterization of product from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis. Fuel 2003; 82(18): 2223-2230
- [2] Broekel J, Scharr G. The specialities of fibre-reinforced plastics in terms of product life cycle management. J Mater Process Tech 2005; 162-163:725-729
- [3] Asokan P, Osmani M, Price ADF. Assessing the recycling potential of glass fibre reinforced plastic waste in concrete and cement composites. J Clean Prod 2009; 17: 821-829
- [4] Conroy A, Halliwell S, Reynolds T. Composite recycling in the construction industry, Compos Part-A-Appl S 2006; 37:1216 – 1222

- [5] Biron M. Thermoplastics and thermoplastic composites. Oxford: Elsevier, 2007.
- [6] GPRMC Press release—EU Waste legislation becoming more severe, 2001 www.gprmc.be/PressReleases.htm
- [7] Bledzki AK, Kurek K, Barth C. Properties of SMCs with regrind. *Kunststoffe-German Plastics* 1992; 82(11): 1093-1096.
- [8] Usmani AM, Akmal N. Mitigating of cross-linking in SBS modified asphalt. In: Abstracts of papres of the American Chemical Society, USA: The American Chemical Society, Wahington DC, 1999. p.217.
- [9] Lewandowski LH. Polymer modification of paving asphalt binders. *Rubber Chem Technol* 1994; 67: 477-480
- [10] Fang C, Li T, Zhang Z, Jing D. Modification of asphalt by packaging waste-polyethylene. *Polym Compos* 2008; 29(5): 500-505
- [11] Jin HL, Gao GT, Zhang Y, Zhang YX, Sun K, Fan YZ. Improved properties of polystyrene-modified asphalt through dynamic vulcanization. *Polym Test* 2002; 21: 633-640
- [12] Miknis FP, Michon LC. Some applications of nuclear magnetic resonance imaging to crumb rubber modified asphalts. *Fuel* 1998; 77(5): 393-397
- [13] Yousefi AA, Ait-Kadi A, Roy C. Composite asphalt binders: effect of modified RPE on asphalt. *Fuel* 2000; *J Mater Civil Eng* 2000; 12(2): 113-123
- [14] Mull MA, Stuart K, Yehia A. Fracture resistance characterization of chemically modified crumb rubber asphalt pavement. *J Mater Sci* 2002; 37(3): 557-566
- [15] Champion L, Gerard JF, Planche JP, Martin D, Anderson D. Low temperature fracture properties of polymer-modified asphalt relationships with morphology. *J Mater Sci* 2001; 36: 451-460

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE POLİÜRETAN KÖPÜK KAPLAMALAR VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

POLYURETHANE FOAM COATINGS IN TEXTILE INDUSTRY AND THEIR ENVIRONMENTAL EFFECTS

Aslıhan Delituna

Departments of Textile Engineering, Namık Kemal University,
Corlu, Tekirdag, Turkey

adelituna@nku.edu.tr

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan poliüretan kompozit kaplamalardaki gelişmeler ve çevresel etkileri araştırılmıştır.

Tekstil materyalleri sert çevresel etkilerden korunmak için geniş bir talebi karşılamalıdır.

Kompozitler, makroskobik bir kombinasyonda tekstillerden ve plastiklerden oluşabilir. Genelde, kimyasal özellikleri plastik komponent ile ve fiziksel özellikleri lif ile belirlenmiştir. Bir kompozitte yüzeyin plastik ile korunması durumunda, çatlakların oluşumu engellenmiştir ve kompozit dayanıklılığı artmıştır.

Kumaş üzerinde polimer kaplama toz, sıvı ve gaz partiküllerle hava geçirmezlik gibi yeni özellikler verir ve kumaş aşınması gibi mevcut fiziksel özellikleri

geliştirir. Birçok farklı su-bazlı polimerler, anti-statik maddeler, nem çekici maddeler, yumuşatıcılar, yağlayıcılar kaplamanın aşınma özelliklerini geliştirir.

Termoplastik poliüretan iyi bir filmidir, köpüğe iyi yapışma ve mükemmel mekaniksel özellikler sağlar, fakat maliyeti yüksektir. Endüstrinin çeşitli alanlarında ve ev eşyalarında kullanılmıştır.

Bitkisel yağlardan elde edilen poliüretanlar mükemmel kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir. Su-bazlı poliüretan tekstil kaplamaları da kullanılmıştır. Su-bazlı poliüretan çevre dostudur. Seramik partiküllerle dolu polimerik kaplamalar köpük kaplama benzeri konvensiyonel kaplama teknikleri ile tekstil kumaşlarına uygulanmıştır. Seramik partiküller polimer emülsiyon yada çözeltide dağılmıştır. Isı ve aşınmaya karşı direnç artışı gösterir.

Kaplama kumaşların kullanımı önemli bir konu olarak görünmeyebilir, fakat kaplama ağır metal içeriyorsa ciddi bir dikkat gerektirir. Kurşun ve civa gibi ağır metalleri içeren kimyasallar insan sağlığına zararlı olarak bilinir. Çevresel sorunları nedeniyle, poliüretan köpüğe çeşitli dokusuz yüzey kumaşlar ve spacer örme kumaşlar gibi alternatifler son zamanlarda araştırılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Poliüretan; köpük ; kaplama ; tekstil; kumaş.

In this study, advances in polyurethane composite coatings used in textile industry and their environmental effects were investigated.

Textile materials have to meet a wide variety of demands in order to protect the wearer from harsh environmental effects.

Composites may consist of textiles and plastics in a macroscopic combination. In general, the chemical properties are determined by the plastic component and the physical properties by the fiber. As a result of the surface protection by plastic in a composite, the formation of cracks is prevented and the composite strength is increased.

The polymer coating confers new properties on the fabric, such as impermeability to dust particles, liquids and gases and it can also improve existing physical properties, such as fabric abrasion. Many different water-based polymers, anti-

static agents, humectants (moisturizing agents), softening agents, lubricants may also improve the abrasion properties of coatings.

Thermoplastic polyurethane (TPU) is a good film, providing good adhesion to the foam and excellent mechanical properties, but the cost is high. They are used in various fields of industry and in household goods.

Polyurethanes derived from vegetable oils exhibit excellent chemical and physical properties. Water-based polyurethane has been used in coatings of textiles. Water-based polyurethane is an environmentally friendly. Polymeric coatings filled with ceramic particles can be realized on textile fabrics with conventional coating techniques like foam coating. The ceramic particles are dispersed in the polymer emulsion or solution. They give to enhanced resistance against heat and abrasion.

The disposal of coated fabrics does not appear to be a serious issue, but it does need serious consideration, especially if the coating contains heavy metal stabilizers. The certain chemicals (including heavy metals such as lead and mercury) are known to be harmful to human health. Because of their environmental concerns, alternatives to polyurethane foam such as various types of nonwoven fabrics and knitted spacer fabrics have been researched recently.

Keywords: Polyurethane; foam; coating; textile; fabric.

1. Introduction

Textile materials for protective clothing have to meet a wide variety of demands in order to protect the wearer from harsh environmental effects. The use of composite materials helps to meet these complex and sometimes contradictory requirements [1].

Composites are textiles and plastics in a macroscopic combination. In general, the chemical properties are determined by the plastic component and the physical properties by the fiber. If the surface is protected by plastic in a composite, the formation of cracks is prevented and the composite has very high strength. Composites are produced using some of the techniques [2].

The polymer coating confers new properties on the fabric, such as impermeability to dust particles, liquids and gases and it can also improve existing physical properties, such as fabric abrasion [2].

The largest outlet for polyurethane foam is in textile laminates. Tri-laminate form is used to produce a material which is soft to the touch and which never creases [2]. Fabric used for door panels and other areas of the car may also be laminated to polyurethane foam for a soft touch, for comfort and to help reduce vibration and noise.

Polyurethanes used as wire enamels are generally the reaction products of hydroxylated polyesters or hydroxylated polyethers with tolylene diisocyanate. The free isocyanate groups which are formed can react with hydroxyl groups of the polyester to form the desired polyurethane coating [3]. Figure 1 indicated that the basic polyurethane reaction.

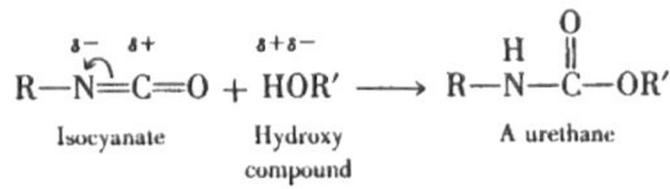


Figure 1. The Basic Polyurethane Reaction [3]

Methylene di-para-phenylene isocyanate is the most common isocyanate used in the production of polyurethane. The isocyanate index controls the hardness of the foam.

Polyurethanes are used in various fields of industry and in house hold goods. There are two basic methods of producing a polyurethane-backed carpet. The first method is a mechanically frothed slow-reacting foam compound. The other method uses a water-blown foam. Infrared heaters or convection ovens heat the reacting material to prevent heat loss and to control the time the surface is cured. If polyurethane is used as a precoat, the precoat typically will produce higher tuftbind, abrasion resistance, resistance to heat aging, resistance to compression and improved sound insulation compared to styrene butadiene rubber (SBR) latex or foam compounds.

For the commercial carpet industry, three basic components are used.

In general the degree of cross linking, which determines performance, has to be balanced with the aesthetics of handle, drape and softness. Cross linking causes some stiffening and hardening of the coating.

Because of environmental concerns, alternatives to polyurethane foam have been researched. These include various types of nonwoven fabrics and spacer knitted fabrics, which have a different touch and poorer resilience at temperature.

2. Materials and Methods

2.1. Textiles

Polyester is the main fiber used, because of their strength and general resistance to moisture, oils and many common chemicals. Polyester has better dimensional stability, shrink resistance, lower extensibility and generally lower cost than nylon.

Synthetic fibers are made from thermoplastic materials which soften, shrink and melt under the action of heat. It is necessary heat stabilize polyester before coating to prevent shrinkage during the coating process.

2.2. Coating material

The main plastic used for textile coating is polyurethane. Polyurethanes generally have good adhesion to fabric substrates, good elongation and excellent flexibility. In this paper, polyurethanes derived from vegetable oils, thermoplastic polyurethane, water-based polyurethane and ceramic particles polymeric coatings were investigated.

Textile samples generally treated with direct coating. Direct coating, the resin is on the back of the fabric and transfer coating is on the inside of the fabric.

The water-blown polyurethane method can be used for a polyurethane pre coat and foam single application or a polyurethane coating over a pre coat. The low density of this polyurethane has greater load-bearing characteristics which creates walking comfort compared to other polyurethane foam systems [5]. But a disadvantage of this system is defects from the foam application on the back of the carpet [5].

3. Results and discussion

3.1. TPU (thermoplastic polyurethane) properties

Thermoplastic polyurethane (TPU) is a good film, providing good adhesion to the foam and excellent mechanical properties but the cost is high [6].

Mould cleaning is required because of the chemical nature of the polyurethane process.

There are two different types of "Foam & Film" process. In adhesive type, the film sticks is an aesthetic finish and a water proof covering [6].

The releasing film remains vacuum-formed to the mould for several shots.

3.2. Properties of polyurethanes derived from vegetable oils

Vegetable oils are now widely used as renewable raw materials in the chemical and polymer industries due to their superb environmental credentials. These are inherent biodegradability, low toxicity, avoidance of volatile organic chemicals, ready availability and relatively low price [5].

Polyurethanes derived from vegetable oils exhibit excellent chemical and physical properties, including enhanced hydrolytic and thermal stability [7]. Recently, novel environmentally friendly, anionic PUDs with uniform particle sizes have been successfully prepared by the reaction of diisocyanates, dimethyl propionic acid, and vegetable oil-based polyols from castor oils [5]. PU films, containing 50-70% vegetable oil polyol as a renewable resource, exhibit thermo physical and mechanical properties comparable to polyurethanes. They are environmentally friendly.

3.3. Properties of water-based polyurethane

The water-based polyester resins could be coated on to polyester fabric to give barrier properties [2].

Water-based polymers mixed together textile chemicals to improve the abrasion properties of coating. These chemicals are anti-static agents, moisturizing agents, softening agents, lubricants. Certain waxes, paraffin dispersions or lubricants can also be used as detackifying agents for soft resins.

Cross linking is promising technique for increasing the adhesive strength of water-based polyurethane.

The use of water-based products may become unacceptable because of their relatively high energy demand.

3.4. Properties of ceramic particles polymeric coatings

Polymeric coatings filled with ceramic particles can be realized on textile fabrics. The ceramic particles are dispersed in the polymer emulsion or solution. They give rise to enhanced resistance against heat and abrasion. To create flexible composite materials directly on the fiber level, a new and straightforward concept consists in the continuous liquid film coating of spread roving or monofilaments with a slurry containing the ceramic particles and a polymeric binder. To evaluate the feasibility of this concept, a continuous liquid film coating process involving polyamide 6 (PA 6) monofilaments, alumina (Al_2O_3) particles and a polyurethane (PU) elastomer based binder system was chosen. In the presented work, emphasis is placed on the influence of factors like rheological properties of the slurry, withdrawal speed and fiber diameter on the thickness of the resulting composite coatings.

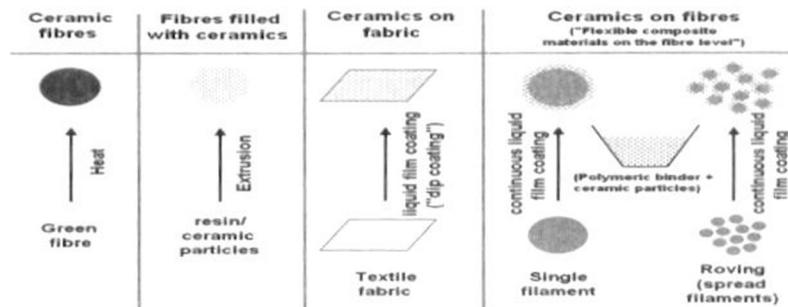


Fig.3 Various possibilities for the combination of textile materials with ceramic particles. Continuous liquid film coating of single filaments creates high filled, flexible composite layers on the fiber level [1].

Conclusions

*As a result of the degree of cross linking, it has to be balanced with the aesthetics of handle, drape and softness.

*Polyurethanes generally have good adhesion to fabric substrates and have good elongation and excellent flexibility, even at very low temperatures.

*Polyester and polyurethane materials are generally relatively easy to laminate but adhesive selection is necessary for the required level of durability (mechanical flexing, wash/dry clean resistance, heat and heat ageing), handle, ease of processing, cost and other specialist requirements.

*Polymer coating can also be improve existing fabric abrasion properties. Polymer mainly controls the chemical properties, abrasion resistance and resistance to penetration by liquids and gases.

*Ceramic coated fibers would be interesting in applications where flexible high performance light-weight materials for increased creeping strength during thermal treatment or protection against impact and abrasion are necessary. Nevertheless, it will be important to achieve an improved adherence of the coating on the fiber substrate by chemical or mechanical pre-treatment of the fiber surface. Under frictional load, the coatings are abraded in very small units consisting of some particles and the surrounding PU matrix, which predetermines such composite coatings to be used as sacrificial layer.

*The environment is likely to have a higher profile from now onwards. Environmental protection can be combined with significant economic benefit. The disposal of coated fabrics does not appear to be a serious issue. But it does need serious consideration, especially if the coating contains heavy metal stabilizers, additives and FR chemicals. The certain chemicals are known to be harmful to human health, toxic liquors could be harmful to humans on beaches. Heavy metals such as lead and mercury accumulate in the body to act as poisons. Because of environmental concerns and harmful, alternatives to polyurethane foam have been researched. These include various types of nonwoven fabrics.

References

1. Felix A. Reifler, Felipe A.L. Sánchez, Frank J. Clemens, Ksenija Varga and Rudolf Hufenus, Flexible ceramic-reinforced polyurethane composite coatings on synthetic fibers, *Composites science and technology* 70(2010)1207-1213.

2. Walter Fung, Coated and laminated textiles. The Textile Institute, (2002), p.7, 368-369
3. Licari, James J, Laura A. Hughes, Handbook of Polymer Coatings for Electronics (1990),p.5
4. Vilas D. Athawale, Ramakant V. Nimbalkar (2010) Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. J Am Oil Chem Soc.09:16.
5. Yongshang Lu, Richard C.Larock, Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: synthesis and properties, Progress in Organic Coatings, 69(2010).p. 31-37.
6. Daniel Klempner and Kurt Frisch, Advances in urethane science and technology, Publisher: Rapra, 2001,p.113-156.
- 7.G.Ligada, J.C.Ronda, M.Galia, Journal of Polymer of Science.(Part A: Polym. Chem.44(2006),634-645.

THE MECHANICS OF STAPHYLOCOCCUS EPIDERMIDIS ADHESION TO VARIOUS CHEMICALLY FUNCTIONALIZED SURFACES

Maria G. Katsikogianni and Yannis F. Missirlis

Laboratory of Biomechanics and Biomedical Engineering, Department of
Mechanical Engineering, University of Patras,

Rion, Patras, Greece

Introduction

Infection is by far one of the major complications which impede the long-term use of artificial organs and medical devices¹. The critical step in the development of infections is bacterial adhesion to the biomaterial surface, which is mediated by interactions between the material and the bacterial surfaces. The effect of specific chemical functionalities on the initial adhesion of bacteria under flow was investigated using wellcharacterized chemically functionalized surfaces prepared by self-assembly of silane monolayers on glass and further modification of them.

Materials And Methods

Bacteria: The reference ATCC 35984 slime producing strain of *S. epidermidis* was used. Bacteria were suspended in 100 mM PBS pH 7.4, at a concentration of 3×10^8 bacterial cells/ml. Substrates: amino (NH₂)-terminated self-assembled monolayers (SAMs) on glass surfaces by chemical vapor deposition of the silane², positively charged NH₂- terminated surfaces by adsorption of poly-L-lysine hydrobromide 0.01% wt/vol to glass³, carboxyl (COOH)-terminated surfaces by carboxylation of NH₂-

terminated with 0.1 M succinic anhydride in dimethylformamide⁴ and 0.1 M EDC(1-Ethyl-3-(3- dimethylaminopropyl)-carbodimide) pH 5.5 – 0.04 M sulfo-

NHS (N-Hydroxysulfosuccinimide) pH 7.5 treated COOH-terminated surfaces were used as

substrates. Hydrolyzed and oxidized glass, in NaOH 5M and H₂SO₄/H₂O₂ (3/1), was used as control. Parallel Flow Chamber: Bacterial adhesion to the substrates was examined under two shear rates, 50 and 2000 s⁻¹, after two hours. Techniques: The number and pattern of the adherent bacteria was evaluated by Scanning Confocal Laser

Microscope; the adherent bacteria to the various substrates were fixed in paraformaldehyde, fluorescently labeled with the DNA-binding stain SYTO 9 and examined. Surface topography and roughness were examined by Atomic Force Microscope in contact mode, surface wettability and energy were evaluated by Contact angle measurements of three probe liquids; water, methylene iodide and glycerol.

Results And Discussion

NH₂-terminated surfaces appear moderately hydrophobic ($\theta_{\text{water}} \sim 50$ deg). Positively charged NH₂- terminated and negatively charged COOH-terminated surfaces present similar contact angles ($\theta_{\text{water}} \sim 26$ and 28 deg respectively), the sulfo-NHS ester terminated surfaces appear relatively hydrophobic ($\theta_{\text{water}} \sim 70$ deg) with low surface energy, whereas the glass presents an extremely hydrophilic surface ($\theta_{\text{water}} \sim 10$ deg) and high surface energy. The AFM images showed that all the various substrate have similar topography and roughness values. The confocal microscopy observations revealed that, under low shear rate conditions, the sulfo-NHS ester-terminated surface yields the highest number of adherent bacteria, followed by the positively charged and not charged NH₂- terminated surfaces. The negatively charged COOH-terminated surface and especially the hydrolyzed oxidized glass retain the lowest number of adherent bacteria. These results were in qualitative agreement with the predictions of the Extended (X) DLVO Theory⁶. Increase in shear from 50 to 2000 s⁻¹ significantly decreased bacterial adhesion to all the substrates. The highest decrease appeared to the glass followed by the COOH- and the sulfo-NHS ester-terminated substrates. This means that the bacterial NH₂ groups could not form covalent bonds with the sulfo-NHS ester-terminated surface under high hydrodynamic forces. The lowest decrease in bacterial adhesion with the increase in shear rate appeared to both the positively

charged and not charged NH₂-terminated surfaces, revealing macromolecular interactions between the bacterial surfaces and these substrates⁷.

Concluding Remarks

The XDLVO Theory, in which the van der Waals, the electrostatic and the acid-base interactions are included, qualitatively predicts the increase in adhesion of a hydrophilic and highly negatively charged bacterium with the decrease in substratum surface energy and charge, or to positively charged substrates, under low shear rate. Increased shear rate, and therefore increased hydrodynamic forces, significantly decrease bacterial adhesion to all the substrates, but in a way that is not predicted by the XDLVO Theory. Therefore, apart from the physicochemical interactions that this Theory accounts for and the hydrodynamic forces, bacterial polymeric structures that contribute in bacteria-material macromolecular interactions must also be taken into consideration.

References

1. Vuong C., Otto M. *Microbes Infect* 2002;4(4):481.
2. Sugimura H., Hozumi A., Kameyana T., Takai O. *Surf Interf Analysis* 2002;34:550.
3. Vadillo-Rodriguez V., Busscher H.J., Norde W., deVries J., Dijkstra R.J.B., Stokross I., van der Mei H.C. *Appl Environ Microbiol* 2004;70:5441.
4. An Y., Chen M., Xue Q., Liu W. *J Colloid Interf Sci* 2007;311:507.
5. Grabarek Z., Gergely J. *Anal Biochem* 1990;185:131.
6. van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. *J Colloid Interface Sci* 1986;111:378.
7. Ma H., Dickinson R.B. *J Theoretical Biol* 2004;226:237.

YENİ YAKLAŞIMLAR VE EĞİTİM /

NEW CONCEPTS AND EDUCATION

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH): A MULTIFUNCTIONAL VERSATILE SYSTEM FOR NANOCOMPOSITES

A. Leuteritz, B. Kutlu, J. Meinel, D. Wang, A. Das, U. Wagenknecht, G. Heinrich

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6,
01069 Dresden, Germany.

Leuteritz@ipfdd.de

Abstract

Layered Double Hydroxides gained tremendous research efforts in the last years as a filler for polymer nanocomposites similar like montmorillonite in order to e.g. increase barrier properties, mechanical properties and reduce flammability. Due to its broad variety in composition and possibility to organically modify the layers LDH might be used in very different applications. This summary intends to show possibilities of integration of additional functionalities apart from the benefits of LDH as platelet decomposing like the classical flame retardant magnesium hydroxide, by selecting a specific metal combination, by fine tuning structural features and by selecting an organic modification with a functionality thus providing a true added value to filler for nanocomposite applications.

Introduction and objective

A still growing field in nanocomposite research is based on layered minerals derived from hydrotalcites or layered double hydroxides. In recent years, there has been increasing interests in layered double hydroxides (LDHs) or so called synthetic anionic clays and their intercalated compounds. These materials have wide combinations with metal species and are mostly well known for their catalytic activities in organic synthesis. The other potential applications for LDH materials include controlled drug release, improving heat stability and flame retardancy of polymer composites, water treatment, adsorbent, additive for PVC etc. The use of anionic clays for preparing polymer nanocomposites is a rather new field of research. Compared to natural clays, LDH has the advantage of structural homogeneity, which could be tuned during their synthesis. Besides, high bound water content and high reactivity towards organic anionic species make them

suitable in many specific applications. The idea of using LDH clays as suitable materials for polymer nanocomposite synthesis is based on their two main characteristics: one is their layered crystalline geometry with various intercalating anionic species and the other is the ability to interchange these inter-layer anions with much larger organic anionic molecules. The latter is very important as the pristine layered clay minerals are not suitable for penetration of giant organic molecules into their gallery space unless the original interlayer distance is increased through organic modification, additionally changing drastically the interphase characteristics between polymer and inorganic layer. These materials can be very interesting to industry as they combine features of well established fillers like $Mg(OH)_2$ and properties of nanocomposites based on, e.g., montmorillonite. Again the challenge is to disperse LDH in rather nonpolar polymers, as the LDH itself is polar due to the high number of hydroxyl groups. Further, the composition of the layer is adjustable, allowing a fine tuning of organic ions in the interlayer as well as a selection of different metal species to form the inorganic layers. Last, the organic modification itself can bear an additional functionality, e.g. light absorption, biological activity and others. Therefore the objective of this work is to show the possibilities of nanocomposites based on LDH with truly integrated functions in one nanoscopic additive.

Structure of LDH

The crystallographic structure of LDH is best described starting from magnesium hydroxide crystallizing as brucite. Brucite consists of a hexagonal close packing of hydroxyl ions with alternating layers of octahedral sites occupied by Mg^{2+} ions. Thus, the layers are charge balanced and stacked one upon another by Van der Waals forces. By substituting a part of the divalent magnesium ions with trivalent aluminium ions, the layer gains a net charge, which must be compensated. The charge compensation is achieved by ions in the interlayer (Fig. 1a). In case of carbonate as interlayer ion, the natural occurring mineral hydrotalcite is derived and therefore the whole group of natural and artificial minerals is often referred to as hydrotalcite like materials. These materials have the chemical composition $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} yH_2O$, where M^{II} and M^{III} represent the layer forming cations and $A^{n-}_{x/n}$ represents the interlayer ion.

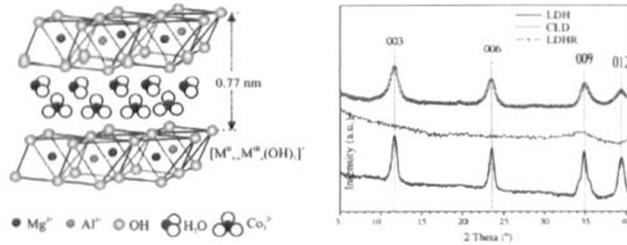
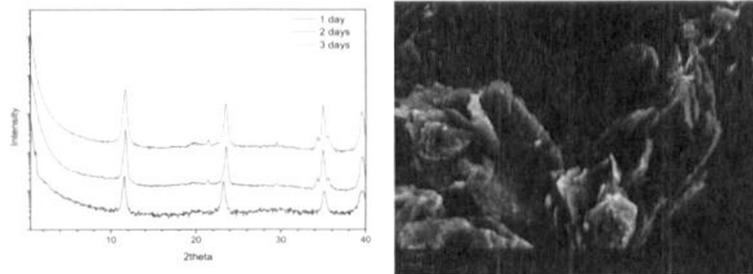


Fig. 1: Schematic description of LDH (a) and WAXS pattern of hydrotalcite, and its calcined and regenerated form (b)

Although, the structure is described with divalent and trivalent cations, there are minerals included in this group using the same stacking principle with other valencies covering now almost all metals of the periodic table. In case of Mg-Al LDH with carbonate ions in the interlayer a typical pattern in Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) is found indicating a interlayer distance of 0.77 nm (fig. 1b).

Synthesis of LDH

For synthesis of LDH the homogeneous precipitation method is widely used. In this method an appropriate salt solution is heated together with urea under reflux. The urea decomposes slowly to form carbonate ions and ammonia, generating basic conditions for the precipitation of the LDH.[1] Depending on the actual conditions different results are obtained. The amount of urea as well as the reaction time strongly affects the properties of the precipitate as shown in Fig 2a-d.



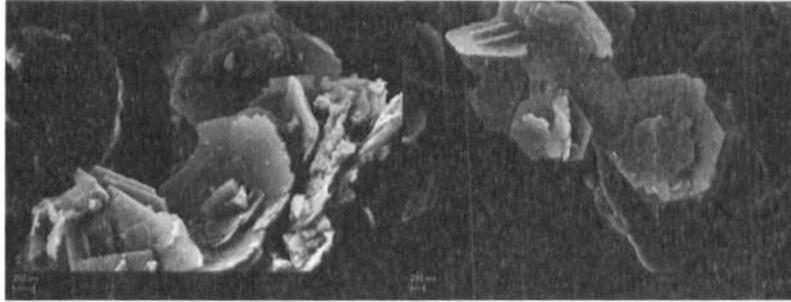


Fig 2: WAXS pattern and SEM images of LDH reacting one, two and three days in homogeneous precipitation method.

Although, all precipitates show good crystallinity derived from the WAXS experiment indicated by first and higher order reflexes, SEM investigation reveals, that the layered structures are covered by an obviously amorphous phase. This amorphous phase then results in hindering a simple ion exchange reaction as the interlayer ions are not longer accessible for an acidic activation necessary for organic modification.[2]. Even the metal combination can change the result of homogeneous precipitation, as in some cases the decomposition mechanism of the urea is changed [3]. Still the big advantage of the homogeneous precipitation method is, that simple equipment is needed allowing just to heat up one solution.

The second widely used and almost universally applicable method for preparation of LDH is the coprecipitation method. In principle a solution of the desired metal ion combination is continuously dropped into the reaction flask and simultaneously a base is added to maintain the pH-value at an appropriate value, in case of Mg-Al LDH 9-10. The better the conditions are kept constant the better the resulting LDH material [4]. Additionally, this method allows the organic modification of the LDH layer in a one step reaction.[5] Nevertheless the size of the pristine layers achieved with coprecipitation method is rather small, which might be overcome by post synthesis hydrothermal treatment[6], but can also lead to destruction of the LDH.[7]

Organic modification of LDH

The simplest method to modify LDH is to use an ion exchange reaction. The starting LDH is just stirred for several hours in a solution of the desired anion and filtered off followed by intensive washing. However, several ions like chloride and

nitrate are easily exchanged and others like carbonate are difficult.[8] Surprisingly, some salts of organic acids like camphorsulfonic acid can be easily exchanged into samples derived from homogeneous precipitation, whereas they can not be exchanged into samples from coprecipitation. This observation is currently under investigation and might derive from the size of the LDH platelets.[9]

A special feature of LDH is the ability to regenerate its structure after calcination at 450 °C. During the calcination process the LDH loses water and carbon dioxide and its crystalline structure. By dispersing this calcined form into a solution of inorganic or organic salts the structure is recovered (see fig. 1b) with the respective anion of the salt instead of carbonate, thus allowing a organic modification with a wide variety of ions.[10]

Use of organomodified LDH, some examples

A straight forward approach of using LDH materials is to substitute classical flame retardants magnesium hydroxide (HT) and aluminium trihydrate (ATH) by LDH. As LDH decomposes similarly like HT and ATH and additionally has a layered structure, an advanced reduction of flammability using LDH in polyolefines was expected in comparison to montmorillonite as passive flame retardant, when the LDH is dispersed to a nanometer level. Francis Reny Costa [11] investigated in detail the properties of Mg-Al-LDH polyethylene nanocomposites. The thermal and flammability properties of MgAl-LDH, modified with dodecylbenzene sulfonate prepared by two step melt compounding in a twin screw extruder using a maleated polyethylene as compatibilizer are summarized in [12]. Although polyethylene is a nonpolar matrix exfoliation could be achieved as shown by wide angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. A strong reduction of the peak heat release rate (PHRR) determined by a cone calorimeter could be achieved with a low filler content. Nevertheless, using limited oxygen index as measuring method the flammability could be reduced only with filler contents up to 15 %.

A series of Mg-Al-LDH was synthesized in which the magnesium content was partly or totally substituted by Zn. The interlayer ion was selected to oleate for a good dispersion in unpolar matrices. These organo-LDHs were melt compounded with maleic anhydride grafted polypropylene as compatibilizer and polypropylene as matrix polymer. Investigating the peak heat release rate as one key factor for the spreading of fire, in general a high decrease could be observed for all

nanocomposites. Interestingly, also the composition plays an important role on the flammability of the nanocomposites.

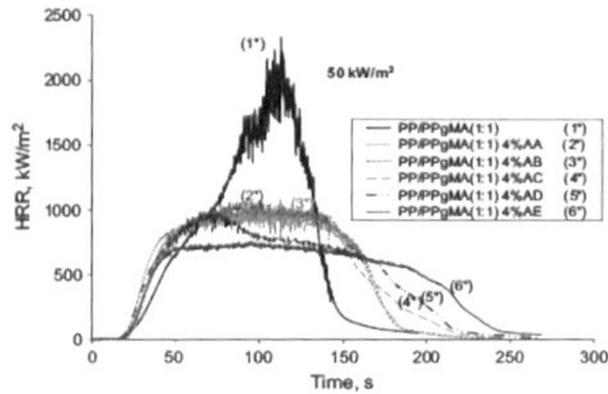


Fig. 3: Heat release rates derived from cone calorimeter tests of polypropylene LDH nanocomposites based on Mg-Al-LDH right and Zn-Al-nanocomposites with varying composition [13].

When comparing nanocomposites prepared with varying chemical composition, with increasing substitution of Mg by Zn the peak heat release rate decreased from 1137 kW/m² for the pure Mg-LDH to 992 kW/m² for a Mg-Zn-Al-LDH having same amount of Mg and Zn and finally reached 757 kW/m² in case of the nanocomposite based on pure Zn-Al-LDH. Compared to the pure matrix this is a reduction of nearly 70 %.[13] Further investigation about the role of the metal ion composition is currently performed in our lab.

For dispersing LDH by melt compounding in an unpolar matrix polymer organomodification is a prerequisite. In order to choose the right combination of LDH organomodifier and polymer matrix investigation about the role of the organic anion in the interlayer had been performed.[14] It could be shown, that the dispersion and exfoliation not only depends on the length of the alkyl group of the respective organic acid salt, but additionally on the ratio of trivalent to divalent cations forming the LDH influencing the anion exchange capacity and moreover on the type of acid (sulfate, sulfonic, carboxylic, phosphonic etc.).

A more sophisticated approach of using LDH is to use the organic modification to introduce another functionality into LDH nanocomposites besides the reduction of flammability, improving mechanical properties according to Halpin-Tsai or reducing permeability due to the tortuous path model. Instead of intercalating a simple organic acid into the LDH interlayer, the use of functional acids is investigated, thus integrating flame retardants (e.g. polyphosphoric acid derivatives), dye molecules, antimicrobial active acids or polymerizable acids for conductive polymers. A great variety of organic dye molecules exist as acid salts and can be easily intercalated into the interlayer of LDH. The inorganic layer leads to an anchoring effect, preventing the extraction of UV-protecting agents e.g. from cream formulations.[15] Additionally the shielding effect of the LDH prevents the organic dye molecule to degrade oxidatively and thus increases drastically their thermal stability.[16] Recently, it could be shown that this stabilisation effect is sufficient to allow a melt compounding of such dye bearing LDH, which then still exhibit the colour properties. Obviously in this case a total exfoliation is not desirable.[9] For some applications the added value by modification is a certain electrical conductivity, besides a reinforcement or flame retardant effect of a filler. For example in high value body panels electric conductivity of the polymer composite is necessary to prevent colour differences from off line and inline lacquered parts of car bodies. Another such application comes from cable industry, where the outermost layer of the insulator has to be conductive to a certain extent in order to keep down times low in case of maintenance of high voltage cables. Due to safety regulations such kind of cables have to be flame protected in indoor applications. By incorporating polyaniline into LDH layers at the same time flame retardant and conductive properties could be introduced into polyethylene as proof of principles [17]

Even though the characteristics of the LDH layer and the use of functional acids to modify the LDH in the interlayer are already used to incorporate a further function, the possibilities of the chemical composition of the LDH inorganic part is not explored yet to a high extent. Taking advantage also of the chemical composition of the inorganic LDH layer had been managed, when Zn-Al-LDH organically modified with stearic acid was used in rubber nanocomposites. By dispersing this type of LDH a true multifunctional additive can be created, as it had been found out that the typically necessary package for vulcanization consisting of ZnO and stearic acid could be omitted totally. Fig. 4 shows vulcanization curves of a nitrile rubber derived from a moving die rheometer containing either a standard curing package with stearate and ZnO or stearate modified LDH (Zn-Al as well as Mg-

Al)in comparison. In case of the Zn-Al and stearate modified LDH the curing reaches the same extend, but much faster as the other samples, even outperforming state of the art vulcanizing systems.

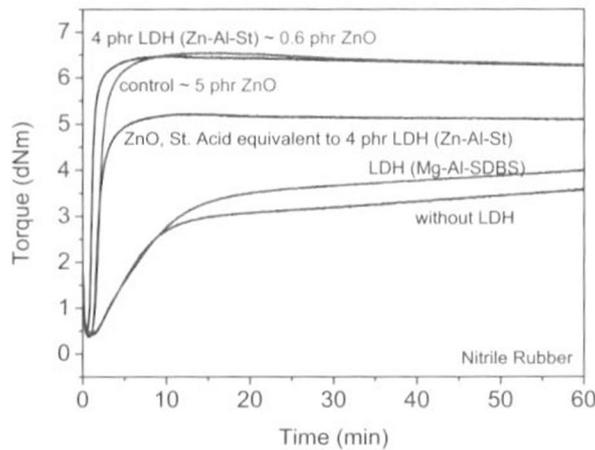


Fig. 4: Rheometric (MDR) curing curves of nitrile rubber at 160 °C; The curing package is comprised with 1 phr TMTD and 0.5 phr sulfur Control compounds contain 1 phr TMTD, 0.5 phr sulfur, 5 phr zinc oxide and 2 phr stearic acid

Despite of about 100 years of research for tyres the mechanism of vulcanisation is not fully understood, we found an accelerated vulcanization of different rubber types in case of vulcanization with stearic acid modified LDH relative to standard curing packages and partly increased properties of the vulcanizate with a zinc content of only 10 % of the original curing package. [18]

Conclusion

Polymer and rubber nanocomposites can be prepared with added value from Layered Double Hydroxides by integrating functionalities into the nanofillers due to the chemical composition of the inorganic layer forming cations, by using the features of the layer decomposition, by using their action as reinforcing and barrier generating abilities due to their layered structure and by introducing a functional interlayer ion for rendering the inorganic particle organophilic and adding

properties from the organic moiety simultaneously. Therefore LDH can be considered as truly multifunctional.

References

- [1] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1434 – 1446.
M. Ogawa and H. Kaiho. *Langmuir*, 18, 4240 – 4242 (2002).
P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu and T. Wu. *Reac. Kinetics Catal. Lett.* 83, 275 – 282 (2004).
- [2] Burak, Halle 2010
- [3] C. Gomes Silva, Y. Bouizi, V. Fomes, and H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 13833–13839 (2009).
- [4] W. T. Reichle. *Solid State Ionics*, 22(1), 135 – 141 (1986).
M. Meyn, K. Beneke and G. Legaly, *Inorg. Chem.*, 29, 5201 – 5207(1990).
O. Clause, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, L. Zatoski. *Appl. Catal.*, 73, 217 – 236 (1991).
O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiró, A. Vaccari. *J. Catal.*, 133, 231 – 246 (1992).
- [5] D. Wang, A. Das, F. R. Costa, A. Leuteritz, Y.-Z. Wang, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, *Langmuir* DOI: 10.1021/la102449m.
- [6] M. Sychev, R. Prihod'ko, K. Erdmann, A. Mangel and R. A. van Santen. *Appl. Clay Sci.*, 18(1-2),103 – 110 (2001).
- [7] C. Gomes Silva, Y. Bouizi, V. Fomes, and H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 13833–13839 (2009).
- [8] A. I. Khan, D. O'Hare. *J. Mat. Chem.* 12, 3191 – 3198 (2002).
K. E. Malki, M. Guenane, C. Forano, A. De Roy, J. P. Besse. *Mat. Sci. For.* 91 – 93, 171 – 176(1992).
R. P. Bontchev, S. Liu, J. L. Krumhansi, J. Voigt, T. M. Nenoff. *Chem. Mater.* 15, 3669 – 3675(2003).
- [9] Burak – PPS-istanbul

- [10] S. Miyata. *Clays and Clay Minerals* 24, 50 (1980).
F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catal. Today* 11, 173 – 301 (1991).
M. D. Arco, E. Cebadera, S. Gutierrez, C. Martin, M. J. Montero, V. Rives, J. Rocha and M. A. Sevilla. *J. Pharm. Sci.* 93, 1649 – 1658 (2004).
T. S. Stanimirova, G. Kirov and E. Dinolova. *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 453 – 455(2001).
F. R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, G. Heinrich, *Applied Clay Science* 38 (2008) 153–164.
F. R. Costa, A. Leuteritz, U. Wagenknecht, M. Auf der Landwehr, D. Jehnichen, L. Haeussler, G. Heinrich, *Applied Clay Science* 44 (2009) 7–14.
- [11] F. R. Costa, Dissertation, Technische Universität, Dresden, 2007.
- [12] F. Reny Costa, Udo Wagenknecht*, Gert Heinrich, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1813-1823.
- [13] Charles Manzi-Nshuti a, Ponusa Songtipya b,c, Evangelos Manias b, Maria del Mar Jimenez-Gasco c, Jeanne M. Hossenlopp a, Charles A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 2042–2054.
- [14] F. R. Costa, A. Leuteritz, J. Meinel, U. Wagenknecht and G. Heinrich, *Macromol. Symposia*, submitted.
- [15] L. Perioli et al. / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1079–1083.
- [16] S. Guo, D. G. Evans, and D. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1002–1006.
- [17] B. Kutlu, Masters Thesis, Merseburg, Dresden, 2009.
- [18] Wang, Das, Leuteritz, Kalaivani, Wagenknecht, Heinrich patent pending.

POLİÜRETAN ÖZELLİKLERİNİN YENİ GÜÇLENDİRİCİ MALZEME LİGNİN İLE DÜZENLENEBİLMESİ

TAILORING PROPERTIES OF POLYURETHANE WITH LIGNIN; A NEW REINFORCING MATERIAL

M. Ozgur Seydibeyoglu¹, Manjusri Misra^{1,2,*}, Amar Mohanty^{1,2}

1. Bioproducts Discovery & Development Centre (BDDC), Department of Plant Agriculture, University of Guelph, Guelph, Ontario, N1G 2W1, Canada
2. School of Engineering, University of Guelph, Ontario, N1G 2W1, Canada

seydibey@gmail.com

In this study, a new biobased polymer was created using the soy polyol and the second most abundant polymeric species, lignin. The study revealed that the properties of this new polymer could be tailored with the appropriate chemistry and processing conditions to be used for different applications with different strength and elongation values. The new biobased polymer was synthesized by using the polyurethane chemistry. Soybean based polyol and lignin were blended as the polyol and they were reacted with isocyanate to form the cross-linked thermoset polyurethane. By this way, 67.4 % biobased material was produced with value addition of the lignin. In this study lignin was used as the reinforcing phase. The materials were characterized with Fourier transform infrared analysis, tensile testing, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. Tensile tests show that two different materials were created having 20 MPa and 15 MPa strength values with 2 % elongation and 105 % elongation respectively. This

research is financially supported by the post-doctoral research fellowship program from the Ministry of Research and Innovation of Ontario, Canada and AKM's NSERC-Discovery grant program individual.

Özet

Bu çalışma ile soya poliyolü ve dünyada en çok bulunan 2. polimeri olan lignin kullanılarak yeni bir biyopolimer üretilmiştir. Bu yeni çalışmada elde edilen polimerin özellikleri kullanılacak olan uygulama alanına göre uygun kimya ve uygun proses şartlarıyla hassas bir şekilde tasarlanabilmektedir. Yeni elde edilen polimerde poliüretan kimyası kullanılmıştır. Soya poliyolü ve lignin kullanarak poliyol karışımı elde ettikten sonra izosiyanatlar ile reaksiyona girmesi neticesinde % 67.4 biyolojik kökenli çapraz bağlı termoset malzeme elde edilmiştir. Lignin malzemesinin mukavemet artırıcı etkisi olduğu gözlenmiştir. Elde edilen malzemeler, infrared spektroskopisi, sıcaklık kütle tayini, çekme testleri ve electron mikroskopuyla incelenmiştir. Ve elde değerlerin sonucunda 20 MPa ve 15 MPa mukavemet değerlerine sahip 2 farklı malzeme elde edilirken aynı zamanda bu malzemelerin % uzama değerleri de sırasıyla % 2 ve % 105 olmuştur. Bu çalışma Ontario Eyaleti, Kanada Araştırma ve İnovasyon Bakanlığı post-doktora fonu ve ayrıca Dr. Mohanty'nin NSERC-Discovery projesi kapsamında yürütülmüştür.

Lignin doğada en çok bulunan ikinci polimer olmasının yanı sıra kağıt endüstrisi ve biyoyakıt endüstrisinde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır [1]. Lignin yüksek modül değeri (5-6.7 GPa) [2, 3] ile hem polimer olarak hem de güçlendirici malzeme olarak birçok yeni uygulama için yeni malzemeler ortaya koymaktadır. Lignin parçacıkları elektron mikroskobu kullanılarak Figür 1'de gösterilmiştir (Hitachi S-570, 10 kV).

Diğer taraftan, biyolojik kökenli poliüretan malzemeler petrol kökenli malzemelerin yerini alması konusunda oldukça büyük önem arz etmektedir. Poliüretanların temelde iki ana bileşeni vardır, polioller ve izosiyanatlardır. Figür 2'de polioller, izosiyanat grupları lignin grupları ile beraber gösterilmiştir [4]. Polioller ve izosiyanatların çok farklı özellikte olanları olmasının yanı sıra poliüretan malzemesinin sentezlenmesi sırasında kullanılmakta çeşitli reaksiyon sistemleri ile çok farklı ürünler elde edilmektedir. Yeni gelişmekte olan poliüretanların biyolojik kökenli olması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Biyolojik kökenli poliüretanın temel dayandığı nokta ise bitkisel kökenli polioller kullanılmasıdır [5-7]. Bitkisel

kökenli polioller içerisinde ise, yüksek hidrosil değeri sebebiyle hint yağı en çok kullanılmış olanıdır [6]. Yoğun şekilde araştırmaların yapıldığı bir diğer polioller ise soya yağından elde edilmektedir. Ancak soya bazlı polioller ile üretilen poliüretanların düşük mekanik değerleri, bu malzemelerin kullanımını engellemektedir. Mekanik özellikleri iyileştirmek için cam elyaf ve kendir elyafları ile soya poliüretan kompozitleri hazırlanmıştır [8,9].

Bu çalışmada ise biyolojik kökenli lignin (farklı bir polioller), soya bazlı poliüretanın mukavemet değerlerini iyileştirmek için kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan lignin 400 mg KOH/g hidrosil değerine sahip olup, ALM Private Limited, Hoshiarpur, Punjab, India firmasından Protobind 2400 ürün koduyla elde edilmiştir. Soya polioller de 166 mg KOH/g hidrosil değerine sahip olup Arkema firması bu araştırma için özel sentezlemiştir. Bu çalışmada 3 farklı izosiyanat kullanılmıştır. İzosiyanatların hepsi Huntsman firmasından alınmıştır ve ürün kodları da sırasıyla polimerik MDI (polymeric diphenyl methane diisocyanate (pMDI, Rubinate M)), MDI (diphenyl methane diisocyanate, Rubinate 9511), ve modifiye MDI'dır (mMDI, Rubinate 9271).

Poliüretan sentezi için soya kökenli polioller ile lignin polioller (% 5 oranında) karıştırılmıştır ve daha sonrasında bu polioller karışımı da farklı izosiyanatlarla farklı saatlerde reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen malzemenin mukavemetini, modül değerlerini ve yüzde uzama miktarları çekme kopma testleriyle yapılmıştır. Lignin kullanılarak elde edilen tüm poliüretan numunelerde lignin mukavemet değerlerini çok önemli oranlarda arttırmıştır. pMDI, MDI ve mMDI kullanılan poliüretan denemelerinde lignin kullanmanın mukavemet artışına olan etkisi sırasıyla % 70, % 57 ve % 118'dir. Hazırlanan numunelerde, yüzde uzama değerleri ise yine aynı sırayla 13.50 %, 87.30 %, and 105.00 % olarak ölçülmüştür. Figür 3a ve Figür 3b çok farklı özelliklere sahip poliüretan yapılabildiğini göstermektedir. Bir poliüretan kauçuk kadar esnek olabilirken diğeri daha sert olabilir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen malzemelerde % 67.4 oranında biyolojik kökenli malzemeler elde edilebildiği gösterilmiştir. Ve hazırlanmış olan numunelerden de görüleceği üzere çok farklı uygulamalar için kullanılabilir. Bu araştırma neticesinde biyolojik kökenli poliüretanların özellikleri iyileştirilirken aynı zamanda da yan ürün olan lignin de değer kazanmış olmaktadır. Biyoetanol endüstrisinin yan ürünü olan lignin kullanarak yeni katma değerli ürünler edilmesi, biyoyakıt endüstrisini de bir adım öteye taşımaktadır [1].

Bu çalışma Ontario Eyaleti, Kanada Araştırma ve İnovasyon Bakanlığı post-doktora fonu ve ayrıca Dr. Mohanty'nin NSERC-Discovery projesi kapsamında yürütülmüştür.

Referanslar

1. M.N.S. Kumar, A.K. Mohanty, L. Erickson, M. Misra, *J. Biobased Mater. Bioenergy* 3, 1 (2009).
2. W. J. Cousins, R. W. Armstrong, W. H. Robinson, *J. Mater. Sci.* 10, 1655 (1975).
3. T. Elder, *Biomacromolecules* 8, 3619 (2007).
4. S. Husic, I. Javni, Z.S. Petrovic, *Compos. Sci. Technol.* 65, 19 (2005).
5. Sharma, V.; Kundu, P.P.; *Prog. Polym. Sci.* 33, 1199 (2008).
6. Güner, F.S.; Yağcı, Y.; Erciyes, A.T.; *Prog. Polym. Sci.* 31, 633 (2006).
7. G. Oertel. *Polyurethane Handbook*, Hanser Gardner Publications; (1994), p1.
8. J.P. Latere Dwan'Isa, A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, M. Kazemizadeh, *J. Mater. Sci.* 39, 2081 (2004).
9. J.P. Latere Dwan'Isa, A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, M. Kazemizadeh *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 1887.

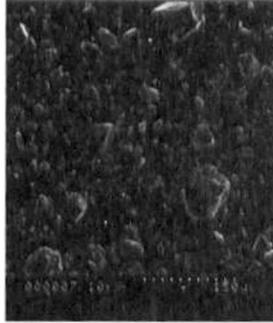
Figürler Listesi:

Figür 1: Lignin partikülleri (Elektron mikroskopi görüntüleri)

Figür 2: Poliüretan yapısına lignin katılması

Figür 3a: Biyolojik kökenli poliüretan (sert olan)

Figür 3b: Biyolojik kökenli poliüretan (elastik olan)



Figür 1

WATER SORPTION OF POLYVINYL CHLORIDE- LUFFA CYLINDRICA FIBER COMPOSITES

ESNEK POLYVNYL KLORÜR- LUFFA KABAĞI LİFİ KOMPOZİTLERİNE SU SORPSİYONU

Hasan Demir
Osmangazi Korkut Ata Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Devrim Balköse
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü
Gülbağçe Köyü Urla İzmir

devrimbalkose@iyte.edu.tr

Abstract

Natural Luffa fiber was modified with 0.1M sodium hydroxide (NaOH) for removing Lignin and hemicellulose. Natural and modified Luffa fibers were characterized by using IR spectrometry. Composites were produced with PVC plastisol and natural Luffa fiber. Natural Luffa fiber is highly hydrophilic substance. This feature does not disappear in the composites. Flexible PVC-luffa cylindrica composites had higher liquid water sorption capacity (0.3-0.6%) compared to that of flexible PVC (0.1%). There was no volume change of composites due to liquid water sorption.

Özet

Özel selüloz dolgu maddeleri ile takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin üretimi pek çok avantajları nedeniyle hızla artmaktadır. Hafiflik, yeterli mukavemet ve sertlik bu avantajların bazılarıdır. Bu kompozitler esnek, ekonomik ve ekolojik özellikler gösterir. Kabak lifleri termoplastik üretiminde kullanılabilen selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan bir selüloz lifidir. Kabak lifleri dolgu maddesi olarak kullanıldığında hemiselüloz ve lignin sorun yaratır. Lignin selüloz etrafında bir engel oluşturur ve selülozun enzimler ve asitlerden zarar görmesini engeller. Ham liflerin başarılı bir şekilde değiştirilmesi ile lignin tıkanması parçalanır ve selülozun reaktif merkezleri açığa çıkar. Kabak lifleri bir ağ yapısına sahip olduğundan kompozit yapımında kullanıldığında hidrofobik polimer ve hidrofilik selüloz olmak üzere iki sürekli faz oluşur. Kompozitlerin hidrofilik selüloz ağ

yapısı sıvı suyun veya su buharının yüksek su derişimli ortamdan düşük su derişimli ortama iletilmesini sağlayabilir. Bu nedenle bu tür kompozitler ziraî razilerin damlatmalı sulama sistemlerinde kullanılabilir. Böyle bir amaç için kullanılmadan önce kompozitlerin su sorpsiyon özellikleri saptanmalıdır. Bu çalışmada ise esnek Polyvinil klorür(PVC) kompozitleri PVC- Dioktilftalat plastisollerinin ısı ile jelleştirilmesi ile elde edilmiştir. Doğal kabak lifi 0,1 M sodium hidroksitle modifiye edilerek lignin ve hemiselüloz uzaklaştırılmış ve asetil grupları hidrolize edilmiştir. Doğal ve değitirilmiş kabak lifleri taramalı electron mikroskobu ve Kırmızı ötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. 100 kısım PVC, 60 kısım DOP, 5 kısım epoksidize soya yağı ve 5 kısım çinko stearat içeren PVC plastisolü 4 cm çapında alüminyum kaplar içine yerleştirilmiş kabağın iç ve dış yüzeyinden kesilerek hazırlanmış ađ şeklinde kabak lifi üzerine dökülmüştür. Karışım 150° C da 10 dakika ısıtılarak jelleştirilmiş ve esnek bir plastik kütle oluşturulmuştur. Elde edilen plastik disklerde %4 kabak lifi bulunmaktadır.

Doğal ve değiştirilmiş kabak lifleri 25° C d suya ıslatılarak zaman zaman sudan çıkarılıp emici kağıt üzerinde kurutularak tartılmıştır. Islanma ile lif çapındaki değişme de lif üzerine bir damla su damlatılarak Orthomat Polarize mikroskopta izlenmiştir. Kompozit diskler de su içine daldırılarak ağırlık değişimi olmayıncaya kadar yani dengeye ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Kabak liflerine 25° C da su buharı adsorpsiyonu ise Coulter Omnisorp 100CX cihazında incelenmiştir.

Modifiye kabak lifleri sıvı suyu daha çok, su buharını ise daha az adsorplamıştır. Doğal kabak lifi % 213 oranında su alırken, modifiye lif % 281 su emmiştir. Doğal ve modifiye liflerin suda çaplarındaki değişme ise % 26.9 ve % 58.8 dir. Su buharı adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla %6.9 ve %4.9 dur. Esnek PVC kabak lifi kompozitleri % 0.3*0.6% sıvı su emerken, saf plastijel daha az % 0.1 su çekmektedir.

Introduction

Thermoplastics reinforced with special wood fillers are enjoying rapid growth due to their many advantages. Light weight, reasonable strength and stiffness are some of these advantages. The composite is presenting flexible, economical and ecological properties. Wood is polymeric composite consisting primarily of cellulose, hemicellulose and lignin. Lignin behaves a barrier and surrounds cellulose to hinder attack from enzymes and acids[1,2]. Hemicellulose and lignin cause problems when wood is used as a filler [3].

Luffa sponge products are readily available in the cosmetic and bath section of department stores, discount stores, pharmacies and specialty shops. Many environmentally conscious consumers appreciate that luffa products are biodegradable, natural and renewable resources. The tough fibers can also be processed into industrial products such as filters, insulation, and packing materials, [4]. Luffa fibers consist of 51.2% cellulose, 13.7% lignin, 11.2 % hemicellulose, 1.8% ash, 6% moisture at room temperature[5]. Siquear et al reported that luffa cylindrica contained 60.0-63.0% cellulose, 19.4-22% hemicellulose and 10.6-11.2 % lignin[6] Microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals were obtained from luffa fibers[6].

Luffa fibers were used as a filler in polypropylene and as nucleating agents in PVC foams [7,8]. Composites having 0.3 volume fraction of luffa fibers in polyester matrix absorbed 15% liquid water. The water diffusion coefficient in composites was found as $9.7 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{s}$ [9]. Microcrystalline cellulose PVC composites with 40 phr isononylphthalate were biodegradable since soil microorganisms could consume cellulose as a source of nutrient. The micropores formed by cellulose degradation allow water in the composites. The weight loss increased with time and reached to 10% after 8 weeks for 30 phr microcrystalline cellulose content[10].

Since luffa cylindrica fibers had a network structure, it is expected that when composites are prepared from them two continuous phases, polymer and the interconnected cellulose phase will be obtained. The hydrophilic continuous network phase of the composites can transport water or water vapour at a controlled rate from high water content medium to low water content medium. Thus, this type of materials are controlled water release agents.

In this study, water sorption properties of Luffa fibers and its composite with PVC plastisol were aimed to be investigated. Samples were characterized by using infrared spectroscopy, optical micrography, SEM, differential scanning analysis. Water and water vapour sorption at 25°C were investigated.

Materials and the methods

Luffa Fibers

Luffa cylindrica were obtained from local specialty shop. The Luffa fibers washed with water to remove the adhering dirt. They were dried in an oven at 70°C for 2h. After drying, they were cut with Waring Blender for reducing dimensions to 2-3 mm. Some fibers were modified with 0.1 M sodium hydroxide (NaOH) solution at

boiling temperature for 10 min. Sodium hydroxide was obtained from Sigma Co. Modified fibers were washed with distilled water until all sodium hydroxide was removed. After washing, they were dried in an oven at 70°C for 2 h. Natural and modified luffa fibers were characterized by using KBr disc technique with Shimadzu IR-470 spectrophotometer. Differential scanning calorimetric curves of the samples in equilibrium with 75% relative humidity air at 25°C was obtained by Seteram DSC92 calorimeter. The samples were heated in 25 to 250°C range at 10°C/min heating rate.

Composite preparation

Composites made from luffa fiber as filler and PVC plastisol as polymer matrix which contains 100 parts poly(vinyl chloride), 60 parts Dioctyl phthalate(DOP), 5 parts Epoxidized soybean oil, and 5 parts zinc stearate. Composites were prepared in aluminum caps with 4 cm diameter. Luffa Fibers were cut into shape of the aluminum caps and pressed on PVC plastisol inside the caps. Two composites, composite I and II were prepared by using fiber network from inside and outside of the luffa gourd. Inner fibres were thicker from outer fibres. Composites were put into oven at 150°C for gellation of plastisols. Plastic discs having 3.8 (composite I) and 4.0% w/w (composite II) luffa fibers were obtained by this method.

Microscopy

Expansion of fiber diameter on wetting was also observed with time by optical microscopy. The micrographs of the fibers were taken using Orthomat Polarizing microscope in transmittance mode after wetting with a drop of water. Morpholgy of natural and modified luffa was observed by using scanning electron microscope with Philipps XL-305 FEG. Interface, between luffa fiber and PVC plastisol matrix, were also observed.

Water Absorption

Natural and modified fibers and composites were immersed into static distilled water bath for observing absorption of water. The samples were wiped with tissue paper to remove surface water before weighing. Water uptake of samples at time t was calculated from

$$Uptake \quad \% \quad @ \quad \frac{w_t - w_{t0}}{w_{t0}} \times 100 \quad -1-$$

Where,

W_t : Weight of sample at time t

W_0 : Weight of sample at $t = 0$

Water vapour adsorption of fibers

Water vapour adsorption isotherms of fibers at 25°C were obtained by using Omnisorp 100CX after outgassing the fibers at 110°C under 0.01 Pa pressure.

Results and Discussion

Morphology of natural and modified fibers Natural luffa fibers were composed of cellulose, lignin and hemicellulose. Water absorption into Luffa fibers became harder with lignin and hemicellulose structure. The lignin and hemicellulose could be removed with chemical processes. Natural luffa fiber is processed with sodium hydroxide for dissolving lignin and hemicellulose. As seen in Figure 1 lignin layer was removed from surface of the fiber by NaOH treatment.

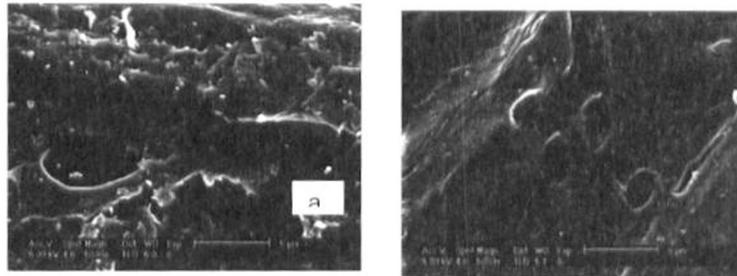


Figure 1. SEM micrographs of (a) natural (b) modified fibers

IR Spectra of Luffa Fibers

Infrared spectra of modified and natural fibers are shown in Figure 2. The bands at 1070, 1115 and 1165 cm^{-1} represent cellulose backbone vibrations of the polymer chain. Broad region of O-H vibration bond around 3450 – 3300 cm^{-1} is also characteristic peak for cellulose solids. The peak at 1740 - 1730 cm^{-1} indicate the vibration of C=O stretching of carboxyl groups [1]. IR spectrum of delignified

fibers does not have the band at $1740 - 1730 \text{ cm}^{-1}$ due to removal of lignin and had lower intensity band at 1640 cm^{-1} .

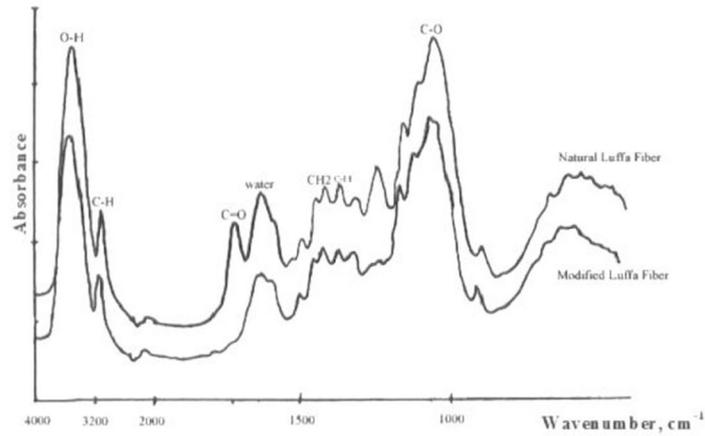


Figure 2. FTIR spectra of natural and modified luffa fiber

Differential Scanning Calorimetry

DSC curves for fibers equilibrated at 25°C at 75% relative humidity and heated from 25 to 250°C with $10^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate are shown in Figure 3. Using the graphs, heat of vaporization of water, which was adsorbed by fiber, was 2456.6 J/g and 2421 J/g for natural and modified luffa fibers respectively. For free water that is 1714 J/g at 25°C . Obviously heat of vaporization of adsorbed water is more than that for free water. During the heating, mass losses of samples are 15.4 and 14.5% for natural and modified luffa fibers respectively. Heat of desorption of water from fibers was higher than heat of evaporation of free water.

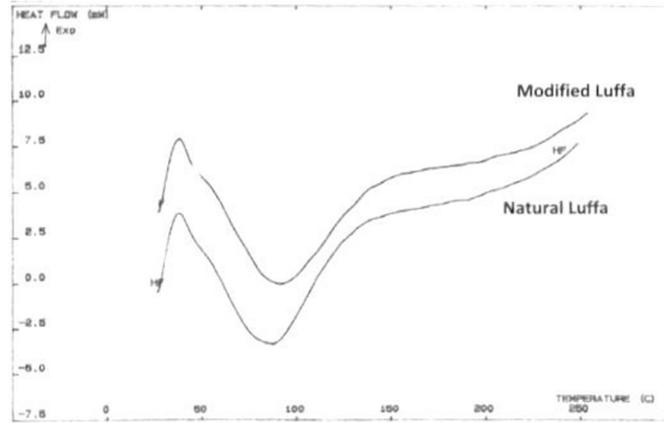
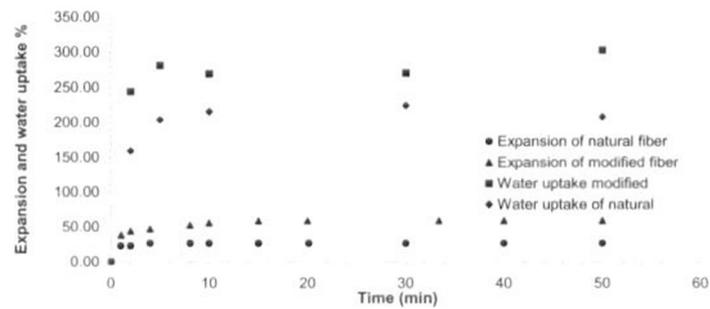


Figure 3. DSC curves of natural and modified luffa fiber

Liquid Water Sorption of Fiber

Rate of water uptake versus time graph of fibers are shown in Figure 4. Modified luffa fiber absorbs water much more than natural luffa fiber. Removal of lignin made the fibers had more affinity to liquid water. Fibers dimensions increased with time due to water absorption. Figure 4 shows expansion of fiber diameter with respect to time. Diameter of modified luffa fiber expands slower than natural luffa fiber at the start of the process. But after 3.5 minutes, modified luffa fiber diameter expands more than natural fiber.

Figure 4. Expansion in water and water uptake of natural and modified fibers



After that expansion of fiber diameter reaches equilibrium. Modified luffa fiber absorbs water much more than natural luffa fiber since it is more hydrophilic. While natural luffa fiber absorbs 213% water, modified luffa fiber takes up 281% water. At equilibrium 26.9% and 58.8% swelling occurred for natural and modified fibers. Liquid water files the pore spaces of the fibers and cause relaxation of the structure.

Water vapour adsorption of fibers

The water vapour adsorption of the fibers show a different behavior than liquid water adsorption. While the natural fibers adsorb 6.9% water vapour modified fibers adsorb less 4.9% at 95% relative humidity at 25°C as seen in Figure 5. The shape of the isotherm indicated cluster formation of water molecules in empty spaces of the fibers. Modified fibers adsorbed less water vapour than raw fibers.

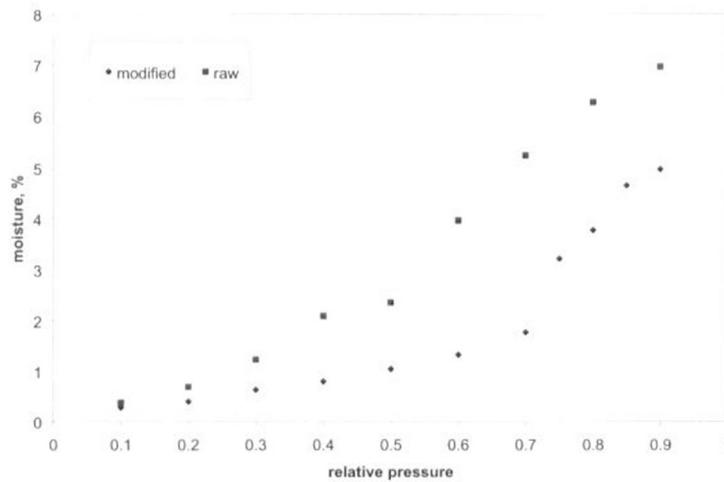


Figure 5. Water vapour adsorption isotherm of natural and modified fibers at 25°C

Fiber Plastigel interphase

There were a small space between the fibre and the matrix of the composites as seen in SEM micrographs in Figure 6. The surface of the fibres should be made

more compatible with the matrix by silanation or malleation for enhancement of interphase.

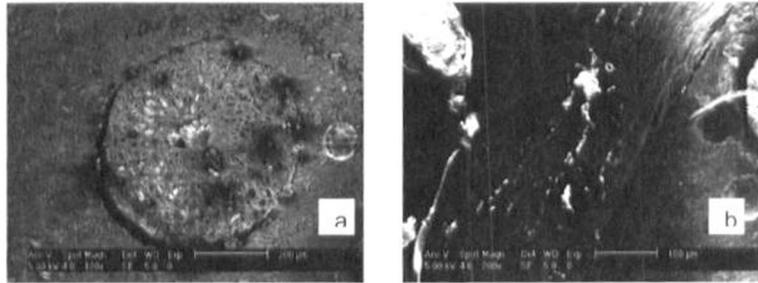


Figure 6. SEM micrographs of composites crosssections (a) crosssection of fiber (b) surface of fiber in composites

Liquid Water Absorption of Composites

Water uptake ratios were calculated with respect to equation 1 for composites and plastisol. Figure 7 shows the water uptake percentages of pure plastisol and composite I and II. In the figure, plastisol absorbs water rapidly and becomes equilibrium. Plastisol water uptake curve shows deviation due to time. After 10min, plastisol lost its weight. Because of this, some dioctyl phthalate (DOP) dissolves in water during these intervals. Composite I and II, water uptake ratios were higher than pure plastisol. Luffa fiber in composite I and II does not disappear water sorption affinity. Consequently, sorption property of luffa fiber affects structure of composites. Composite I shows higher water uptake ratios than composite II. It could be depended fiber structure into the composites. However, composite I and II indicate similar water uptake path. Flexible PVC-luffa cylindrica composites had higher liquid water sorption capacity (0.3-0.6%) compared to that of flexible PVC (0.1%). There was no volume change of composites due to liquid water sorption.

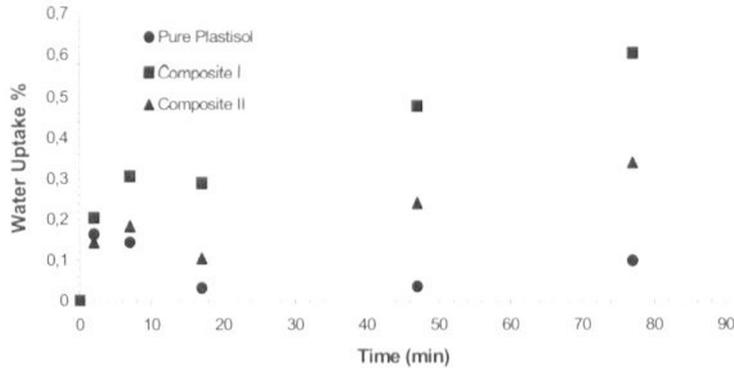


Figure 7. Liquid water uptake of pure plastisol and composites versus time

Liquid water diffusivity in fibers and composites

By assuming Fickian diffusion in fibers and composites the diffusivity of the liquid water was determined from the experimental data and equation 2.

$$M_t / M_c = 4/L(Dt/\pi) \quad -2-$$

Where M and M_t are weight increase at time t and at equilibrium, L half thickness of slab or radius of the fiber.

It was found as $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $6.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.075 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ for the natural fiber, modified fiber, plastigel, composite and composite II respectively.

Conclusion

Infrared spectra of fibers shows that lignin was removed with modification process. Successful modification are known to disrupt lignin barrier to increase the reactive sites of cellulose and increase pore volume as well as available surface area. DSC curves predicted that natural and modified Luffa fibers consist of high water content. And heat of vaporization of water from Luffa fibers is more than free water. Heat of evaporation from fibers were 2456.6 and 2421 J/g for natural and modified Luffa fibers respectively. Heat of evaporation is 1714 J/g for free water at 25°C.

The results showed that the rate of water absorption of water was higher in the composites than pure PVC plastisol. Flexible PVC-luffa cylindrica composites also had higher liquid water sorption capacity (0.3-0.6%) compared to that of flexible PVC (0.1%). There was no volume change of composites due to liquid water sorption.

References

- 1- Cheng W., "Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials" Thesis of master, West Virginia Uni., 2001
- 2- Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J., "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions" *Journal of Hazardous Materials*, B92, 2002, 263-274,
- 3- Avella M., Bozzi C., Erba R., Focher B., Morzetti A., Martuscelli E., *Angew. Macromol. Chem.*, 233(4075), p.149-166, 1995
- 4- Davis M.J., DeCourly D.C., "Luffa sponge gourd" Purdue Uni.,1992
- 5- Baltazar-A-Jimenez A., Bismarc A., Wetting Behavior, moisture uptake and electrokinetic parameters of lignocellulosic fibers, *ellulose*, 14,2007, 115-127
- 6- Siquera G., Bras J, Dufresne A., Luffa Cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals, *Bioresources*, 5, 2010, 727-740
- 7- Demir H. , Atikler U., Tihminlioglu F., Balköse D., The effect of fiber surface treatments on the mechanical and water sorption properties of V PP-Luffa composites, *Journal of Composite Part A* , 37, 2006, 447-456
- 8- Demir H. , Sipahioğlu M., Balköse D., Ülkü S., Effect of additives on flexible PVC foam formation, *Journal of Materials Processing Technology* ,195, 2008, 144-153
- 9- Boynard C.A., D'Almedia J.R.M., Water absorption by sponge guord(luffa cylindrica)-polyester composite materials, *Journal of materials Science Letters*, 18, 1999, 1789-1791
- 10- Chuayhijit S., Su-uthai S., Charachinda S., Poly(vinyl chloride) film filled with microcrystalline cellulose prepared from cotton fabric waste: properties and biodegradability study, *Waste management research*, 28, 2010, 109-117
- 11- Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., "Comprehensive cellulose chemistry" v.1, Wiley VCH, New York, 2001

KARBON FİBER İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ PLASTİKLERİN MACUN YAPIŞTIRICI İLE YAPIŞTIRILMASI

Deniz ÖZEL, Nevzat AKGÜN, Elvan TAN

TUSAŞ-Türk Havacılık ve Uzay San. A.Ş. TÜRKİYE

dozel@tai.com.tr

Özet

Bu çalışmada, özellikle insansız hava araçlarında (IHA) ihtiyaç duyulması üzerine, macun yapıştırıcı ile yapıştırılmış kompozit numuneler üzerinde yapılan bir dizi çalışmanın özeti sunulmaktadır. Bu çalışma ile macun yapıştırıcı ile birleştirilen yapısal kompozit parçalar için mekanik değerlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda yapıştırıcı seçimi, yüzey hazırlama (kuru sıyırma katı, reçine emdirilmiş sıyırma katı, reçine emdirilmiş sıyırma katı+ıslak zımparalama) yapışan plakaların kalınlığı (2.22 mm, 6.27 mm, 15.10 mm) ve çevresel koşulların etkisi (sıcak/nemli, soğuk) çalışılmıştır. Reçine emdirilmiş sıyırma katı uygulamasının diğer iki tekniğe göre çok daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür. Yapışan plaka kalınlıkları arttıkça tekli bindirme bağlantı kesme mukavemetinin de arttığı gözlenmiştir. Çalışmanın bir diğer bulgusu ise çevresel faktörlerin etkisinin yapışan plaka kalınlığına bağlı olduğudur. İnce plakalar (2.22 mm ve 6.27 mm) yapıştırıldığında tekli bindirme bağlantı kesme mukavemeti sıcak ve nemli ortamda (80 °C, %95 nem) düşüş göstermiş, soğuk ortamda (-54 °C) ise artmıştır. Fakat kalın numuneler yapıştırıldığında çevresel faktörlerin yapışma mukavemetine etkisi olmadığı varyans analizi (ANOVA) ile tespit edilmiştir.

Abstract

Carbon fibre reinforced polymer composites (CFRPs) are finding increasing usage in many industrial sectors, including aerospace industry. Adhesive bonding is often the most attractive joining technique for these materials in terms of structural efficiency, simplicity and cost of manufacture [1]. During structural bonding of CFRPs mostly film adhesives are used due to their high mechanical strength. These

adhesives are cured at high temperature (i.e. 120, 180 °C) and pressure in autoclaves. However, sometimes it is not possible to cure the structures which contain cables or metallic materials at high temperature and pressure. For these cases the adhesives curing at low temperature (i.e. paste adhesives) are needed. Gap filling properties of these adhesives are also utilised for large scale bonding process.

In this study, a review of the investigations that have been made on CFRP specimens bonded with paste adhesive is presented. The aim of the study was to generate mechanical properties for the bonded structures with paste adhesive, which represent the wing components of unmanned air vehicles (UAVs). Adhesive selection criteria, the effects of surface preparation (dry peel ply, prepreg peel ply, prepreg peel ply+wet abrasion), rigidity (2.22 mm, 6.27 mm, 15.10 mm), and environmental factors (hot/wet and cold) on the joint behavior were studied.

Adhesive selection criteria is based on the pot life, viscosity and suitability for bonding CFRPs. Considering bonding of 9-m- long wing structures, and vertical components, adhesives which has minimum 60 min pot life and high viscosity were studied. Adhesive that meets these requirements and having relatively high single lap shear strength was selected.

The results presented in this paper shows that prepreg peel ply, compared to dry peel ply and wet abrasion, results in significant increment in the single lap shear strength of the paste adhesive. It was also observed that as the adherent thickness (rigidity) increases single lap shear strength increases.

It is well known that the mechanical properties of composites and adhesives change depending on the temperature, moisture and chemical environments. Therefore, the environmental condition is also an important parameter that affects the strength of a composite joint [2]. Regarding this fact, effect of temperature and humidity on the joint behavior was studied. The results show that effect of environmental factors is rigidity dependent. While for the thin specimens (2.22 mm & 6.27 mm) single lap shear strength decreases with hot/wet environment (80 °C & 95% humidity) and increases with cold temperature (-54 °C); for the thick specimens (15.10 mm) no effect was observed, by analysis of variance (ANOVA), for both environment.

1. Giriş

Karbon elyaf takviyeli kompozit (CFRP) yapıların havacılık sektöründeki kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bu yapıların yapıştırma yöntemi ile

birleştirilmesi ağırlık tasarrufu, yapısal bütünlük ve üretim kolaylığı açısından giderek önem kazanmaktadır [1].

Yapıştırma, iki yüzey arasına uygulanan yapıştırıcının katılması sonucu ortaya çıkan birleştirme yöntemidir. Yapıştırma ile birleştirme yönteminin geleneksel mekanik bağlayıcılara göre pek çok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlar arasında daha düşük yapısal ağırlık, daha düşük üretim maliyeti ve daha yüksek hasar toleransı sıralanabilir [1,3,4]. Buna bağlı olarak, son yıllarda karbon fiber ile güçlendirilmiş kompozit yapısal parçalarda yapıştırma ile birleştirme uygulaması artmıştır. Geleneksel olarak kullanılan bağlayıcılar yapıda delik açılmasını yani fiberlerin kesilmesini gerektirmekte bu da stres yoğunluğunda artışa neden olmakta; sonuç olarak yapısal bütünlük bozulmaktadır. Yapıştırma uygulandığında ise aksine yapısal bütünlük korunmakta; ağırlık tasarrufu yapılabilmekte, tasarımda esneklik sağlanabilmekte ve yapı daha kolay bir şekilde üretilebilmektedir. Tüm bu avantajlar yapıştırma ile birleştirme yönteminin havacılık ve uzay sanayi, elektronik, otomotiv, vb. ileri teknoloji gerektiren alanlarda kullanımının yanı sıra, spor, inşaat ve paketlenme gibi sektörlerde de kullanımının artmasına neden olmuştur [4].

Kompozitlerin yapısal yapıştırma ile birleştirilmesi sırasında çoğunlukla film yapıştırıcılar kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet sağlayan film yapıştırıcılar basınç ve yüksek sıcaklık (örn. 120, 180 °C) ile otoklavda kür edilmektedir. Ancak bazı durumlarda yapışacak parçalar, metalik malzemelerin veya kabloların yapı içerisinde bulunmasından dolayı otoklavda kür edilememektedir. Bu gibi durumlarda otoklav dışında, düşük sıcaklıklarda kür olabilen yapıştırıcılara (örn. macun yapıştırıcılar) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür yapıştırıcılar aynı zamanda büyük ölçekli parçaların yapıştırılması sırasında boşluk doldurma bakımından da avantaj sağlamaktadır.

Bilindiği gibi iyi bir yapışma sağlanabilmesi için öncelikle doğru yapıştırıcının seçilmesi gerekmektedir. Diğer taraftan, yapıştırıcı seçimi, tüm uygulamalara cevap verebilecek tek bir yapıştırıcı olmaması ve yapıştırıcı çeşitliliğinden dolayı zor bir süreçtir. Yapıştırılan malzemelerin özelliği, kür ve uygulama şekli, servis sırasında maruz kalınabilecek çevresel koşullar gibi pek çok faktör yapıştırıcı seçimini etkilemektedir [4].

İyi bir yapıştırma elde etmek için gereken diğer bir koşul da yüzey hazırlama işlemidir. Yüzey hazırlama işlemi yapışma kalitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir [3,4,5]. Yapısal yapıştırma öncesinde uygulanan geleneksel

metotlar elle aşındırma (zımparalama), kumlama ve sıyırma katı (reçine emdirilmiş ve kuru) uygulaması olarak sıralanabilir.

Yapıştırma ile birleştirilen yapılar servis süresi boyunca çeşitli çevresel koşullara maruz kalabilmektedir. Yapışma özelliklerini etkileyen çevresel faktörler nihai olarak yapının mekanik özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu nedenle bu faktörlerin de yapışmanın uzun vadede dayanıklılığını etkileyen kritik bir faktör olarak göz önünde bulundurulması ve incelenmesi gerekmektedir [2,4].

2. Malzeme ve Ekipmanlar

Çalışmalar, TUSAŞ bünyesinde kullanılan HexPly® 8552 reçineli, karbon elyaf takviyeli prepreg malzeme ile üretilmiş plakalar ile gerçekleştirilmiştir.

Yüzey hazırlama çalışması kapsamında 2 farklı sıyırma katı (peel ply) kullanılmıştır:

1. Kuru sıyırma katı (polyester): Release Ply F
2. Reçine emdirilmiş sıyırma katı: F161/43%/F08111

Tüm mekanik testler TUSAŞ Malzeme ve Proses Teknolojileri Laboratuvarında bulunan 300 kN Instron 8502 model servo hidrolik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sıcak (70 ± 2 °C) ve soğuk (-54 ± 2 °C) ortam testleri Instron 8502 cihazına adapte edilen Instron 3119-007 model kabin kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler $10 - 95$ °C sıcaklık aralığında % 98 nem sağlayabilen VÖTSCH VC7018 iklimlendirme kabini içinde koşullandırılmıştır.

3. Metot ve Bulgular

3.1 Macun Yapıştırıcı Seçimi

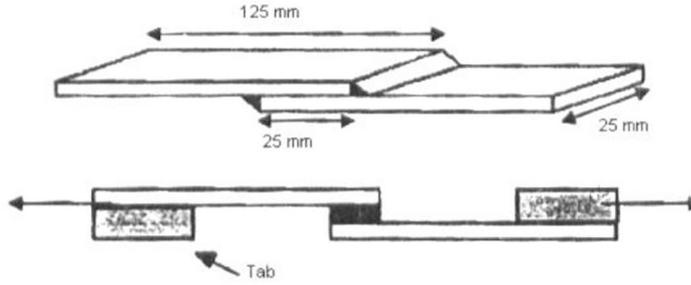
Macun yapıştırıcı seçimi sırasında Henkel firmasının 4 farklı epoksi ürünü ile çalışılmıştır.

Yapıştırıcı belirlenirken aşağıdaki kriterler göz önünde bulundurulmuştur:

- ... Yaklaşık 9 m uzunluğundaki kanat komponentlerinin yapıştırılacağı göz önünde bulundurularak çalışma süresi (*pot life*) min 60 dakika olan yapıştırıcılar değerlendirilmiştir.
- ... Viskozitesinin dik yüzeylere uygulanabilmesine imkan verecek derecede yüksek olmasına dikkat edilmiştir.
- ... Kompozit yapılar için uygun olmasına dikkat edilmiştir.

Bu kriterlere göre belirlenen yapıştırıcılar A, B, C ve D olarak kodlandırılmıştır.

Macun yapıştırıcı seçimi kapsamında tekli bindirme bağlantı kesme testleri ASTM D 5868 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Numuneler, toplam kalınlık 2 mm olacak şekilde 7 kat prepreg malzemenin 0 yönünde serilmesi ve 180 °C'de otoklavda kür edilmesi ile hazırlanmıştır. Kür öncesi yapışacak yüzeylere kuru sıyırma katı serilmiş; kür sonrası sıyırma katı kaldırılarak yüzeyler pürüzlendirilmiştir. 240x125 mm boyutlarında hazırlanan plakalar 0.5 mm macun yapıştırıcı ile yapışma alanı 25mmx25mm olacak şekilde yapıştırılmış; üretici bilgi formunda belirtilen şekilde kür edilmiştir. Mekanik test öncesinde tüm plakalar tahribatsız muayene ile incelenerek yapıştırmada sorun olup olmadığı kontrol edilmiş; sorunlu bulunan numunelerde yapıştırma tekrar edilmiştir. Daha sonra 6+1 parçaya bölünen numuneler tekli bindirme bağlantı kesme mukavemetlerini tespit etmek üzere test edilmiştir. Test sırasında meydana gelebilecek bükülme (*bending*) etkisini elimine etmek amacıyla metalik tab'ler kullanılarak hizalama sağlanmıştır (Şekil 1).



Şekil 1 – Tekli bindirme bağlantı kesme test numuneleri

Yapıştırıcıların genel özellikleri ile kompozit-kompozit yapıştırma için elde edilen tekli bindirme bağlantı kesme mukavemet değerleri Tablo 1'de verilmiştir:

Tablo 1 – Macun yapıştırıcı özellikleri

Yapıştırıcı	Çalışma Süresi (dk)	Viskozite (cp)	Tekli Bindirme Bağlantı Kesme Değeri * (MPa)
A	60	< 70 000	15.17
B	90	160 000	5.67
C	60	< 400 000	7.79
D	180	160 000	6.94

* Minimum 6 sonucun ortalamasıdır.

Yapılan değerlendirme sonucunda, mukavemet değeri en yüksek bulunan A yapıştırıcısının düşük viskoziteden dolayı dik yüzeylere uygulanamadığı gözlemlenmiş bu nedenle bu yapıştırıcı elenmiştir. Mukavemet değeri C yapıştırıcısına göre nispeten düşük olmasına karşın, 180 dk çalışma süresi ve dik yüzeylere uygulanabilir olması nedeni ile en uygun yapıştırıcının D olduğuna karar verilmiş ve tüm çalışmalar D yapıştırıcısı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2 B Bazlı¹ Tasarım Değerlerinin Üretilmesi

Yapısal Analiz Grubu tarafından yapıştırılması muhtemel komponentler göz önünde bulundurularak belirlenen ve Tablo 2’de verilen yapıştırma parametreleri ile tekli bindirme bağlantı kesme testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler mekanik test öncesinde tahribatsız muayeneden geçirilerek yapışmada problem olup olmadığı tespit edilmiş, sorunlu numunelerde yapıştırma tekrar edilmiştir. Minimum 6 numune ile elde edilen sonuçlar MIL-HNDBK-17 de belirtilen istatistiksel analiz metodu ile değerlendirilerek B-Tasarım değerleri üretilmiştir. Ancak bu değerler şirket gizli bilgileri olduğundan bu makalede ortalama sonuçlar verilmiştir.

Tablo 2 – Yapıştırma Parametreleri

Yapışan Plaka Kalınlıkları (mm)	Macun Yapıştırıcı Kalınlığı (mm)	Yapışma Alanı (mm ²)
2.22 – 2.22	1.0	25x70
6.27 – 6.27	1.0	25x70
15.10 – 15.10	1.0	25x70

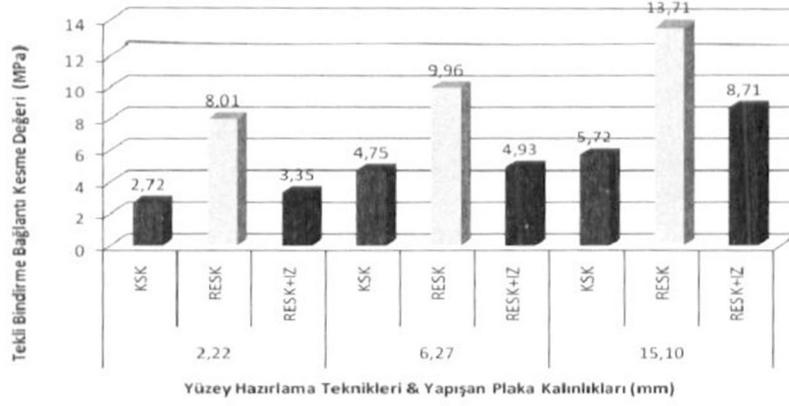
En az %90 popülasyonun % 95 güven ile eşit ya da üstünde olduğu değer.

3.3 Yüzey Hazırlama Etkisinin İncelenmesi

Bu kapsamda iki farklı sıyırma katı (kuru ve reçine emdirilmiş) uygulaması ile ıslak zımparalamanın tekli bindirme bağlantı kesme mukavemetine etkisi çalışılmıştır. Bu çalışmalar macun yapıştırıcı kalınlığı (1.0 mm) ve yapışma alanı (25mmx70mm) sabit tutularak 3 farklı yapıştırma kombinasyonu için gerçekleştirilerek ayrıca yapışan plaka kalınlıkları değiştiğinde yüzey hazırlamanın etkisi incelenmiştir.

İlk etapta numunelere kür öncesi kuru sıyırma katı (KSK: Release Ply F) uygulanmış, kür sonrası sıyırma katı kaldırılarak yüzey pürüzlendirilmiştir. Bu işlemin hemen ardından plakalar yapıştırılarak test edilmiştir. Ancak bu şekilde hazırlanan numunelerin mukavemet değerleri düşük bulunmuş, alternatif yüzey hazırlama tekniklerinin çalışılması gerektiği görülmüştür. Bunun üzerine reçine emdirilmiş sıyırma katı (RESK: F161/43%/F08111) ile denemeler yapılmıştır. Son olarak reçine emdirilmiş sıyırma katı uygulamasının ardından, yüzeyde polyester kalınlıkları olabileceği düşünülerek, 120 grit silikon karbit zımpara kâğıdı ile ıslak zımparalama uygulaması (RESK+IZ) üzerinde çalışılmıştır.

Yapısal analiz grubu tarafından belirlenen 3 farklı yapışma kombinasyonu ile gerçekleştirilen çalışma sonucu elde edilen bulgular Şekil 2’de verilmiştir. Sonuçlar minimum 6 değer ortalamasıdır



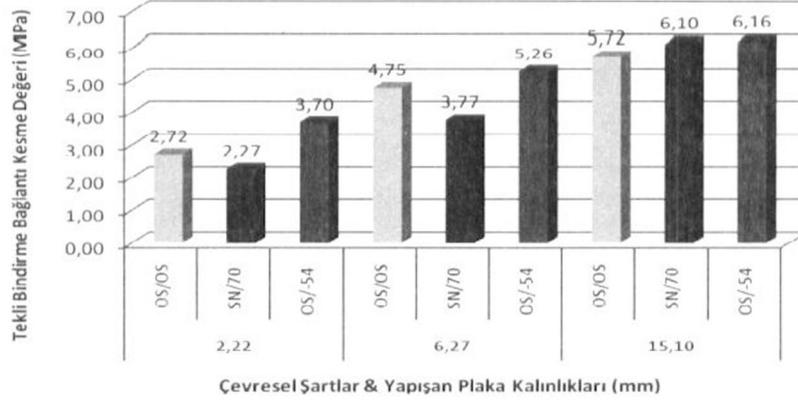
Şekil 2 – Yüzey hazırlama teknikleri ile yapışan plaka kalınlıklarının yapışma mukavemetine etkisi.

3.4 Çevresel Şartların Etkisinin İncelenmesi

Çevresel şartların etkisini incelemek üzere oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin (OS/OS) yanı sıra, numuneler

- ... 80 °C, %95 nem koşulunda EN 2823 standardına uygun olarak koşullandırılarak 70±2 °C sıcaklıktaki ortamda test edilmiştir (SN/70: Sıcak ve Nemli/70 °C).
- ... Oda sıcaklığında hazırlanarak -54±2 °C soğuk ortamda test edilmiştir (OS/-54).

Macun yapıştırıcı kalınlığı 1.0 mm, yapışma alanı 25mmx70mm iken 3 farklı yapışma kombinasyonu için elde edilen bulgular Şekil 3'te verilmiştir. Sonuçlar minimum 6 değer in ortalamasıdır.



Şekil 3 – Çevresel şartlar ile yapışan plaka kalınlıklarının yapışma mukavemetine etkisi.

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışma ile havacılık sektöründe önemi giderek artan yapıştırma ile birleştirme yöntemine yönelik bir veritabanı oluşturulmuştur. Film yapıştırıcıların kullanılmadığı durumlarda macun yapıştırıcı çözümüne yönelik B Bazlı Tasarım değerleri üretilmiştir.

İlk etapta kompozit yapıların yapıştırılması için, çalışma süresi ve viskozite gibi parametreler de göz önünde bulundurularak uygun macun yapıştırıcı seçimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın ardından insansız hava araçlarında kanat yapılarını temsil eden tasarım koşulları için veriler üretilmiştir. Yapışan plaka kalınlıkları, yüzey hazırlama teknikleri ve çevresel şartların yapışma mukavemetine etkisi incelenmiştir.

Yüzey hazırlama teknikleri arasında reçine emdirilmiş sıyırma katı uygulaması diğer iki tekniğe göre çok daha yüksek sonuçlar vermiştir. Reçine emdirilmiş sıyırma katından sonra uygulanan ıslak zımparalama işlemi ters etki yaratmış; yapışma mukavemetinin düşmesine neden olmuştur. Bu etki yapışan plaka kalınlıkları değiştiğinde de aynı şekilde görülmüştür.

Yapışan plaka kalınlığı arttıkça yapışma mukavemetinin de arttığı görülmüştür. Oda sıcaklığında, kuru sıyırma katı uygulanarak gerçekleştirilen testler sonucu elde edilen veriler tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile incelendiğinde, 2,22, 6,27 ve 15,10 mm plakalar ile elde edilen ortalama değerler arasında kayda değer fark

olduğu tespit edilmiştir. İnce numunelerde (2.22 ve 6.27 mm) , her ne kadar tab kullanılarak hizalama sağlanmış olsa da; bükülme (*bending*) etkisinden dolayı yapışma mukavemeti düşük bulunmuştur. Kalın (*sert*) numunelerde ise direngenlik arttığından bükülme etkisi hissedilmemiş; buna bağlı olarak yapışma mukavemetleri nispeten yüksek bulunmuştur.

Çalışmanın bir diğer bulgusu ise çevresel faktörlerin etkisinin yapışan plaka kalınlığına bağlı olduğudur. İnce plakalar (2.22 mm ve 6.27 mm) yapıştırıldığında tekli bindirme bağlantı kesme mukavemeti sıcak ve nemli ortamda (80 °C, %95 nem) düşüş göstermiş, soğuk ortamda (-54 °C) ise artmıştır. Fakat kalın numuneler yapıştırıldığında çevresel faktörlerin yapışma mukavemetine etkisi olmadığı gözlenmiştir. Elde edilen veriler ANOVA ile incelendiğinde, 2.22 mm ve 6.27 mm kalınlıktaki plakalar yapıştırıldığında OS, SN/70 ve OS/-54 şartlarında elde edilen ortalamaların farklı olduğu; 15.10 mm kalınlıktaki plakalar yapıştırıldığında ise ortalamalar arasında kayda değer fark olmadığı tespit edilmiştir. Buradan plaka kalınlığı arttıkça çevresel şartların yapışma mukavemetini etkilemediği sonucuna varılmaktadır.

5. Literatür

- [1] I.A. Ashcroft, D.J. Hughes and S.J. Shaw, Adhesive bonding of fibre reinforced polymer composite materials. *Assembly Automation, Volume 20, Number 2, 2000, 150-161.*
- [2] Yong-Bin Park, Min-Gyu Song, Joong-Jin Kim, Jin-Hwe Kweon, Jin-Ho Choi, Strength of carbon/epoxy composite single-lap bonded joints in various environmental conditions, *Composite Structures (2009).*
- [3] Q.Benard, M.Fois, M.Grisel, P.Laurens, F.Joubert, Influence of the polymer surface layer on the adhesion of polymer matrix composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 22-January 2009.*
- [4] MD Banea and LFMda Silva, Adhesively bonded joints in composite materials: an overview. *Proc. IMechE Vol. 223 Part L: J. Materials: Design and Applications.*
- [5] A. Baldan, Review: Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, *Journal of Materials Science 39 (2004) 1– 49.*

KOMPOZİT ÜRÜN ÜRETİMİNDE MESLEK STANDARTLARI

JOB STANDARDS FOR MANUFACTURING COMPOSITE PRODUCT

İsmail Hakkı HACIALIOĞLU

Cam Elyafı Takviyeli Plastik Sanayiciler Derneği

ihacialioglu@gmail.com

Meslek standartlarını temel alarak, teknik ve mesleki alanlarda ulusal yeterliliklerin esaslarını belirlemek; denetim, ölçme ve değerlendirme, belgelendirme ve sertifikalandırmaya ilişkin faaliyetleri yürütmek üzere 21 Eylül 2006 tarihli ve 5544 sayılı Kanun ile Mesleki Yeterlilik Kurumu (MYK) kurulmuştur.

Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı'nın ilgili kuruluşu olan MYK kamu tüzel kişiliğini haiz, idari ve mali özerkliğe sahip, özel bütçeli bir kamu kurumudur.

MYK'nun amacı Avrupa Birliği (AB) ile uyumlu Ulusal Mesleki Yeterlilik sistemini kurmak ve işletmektir. Mesleki Yeterlilik sisteminde meslek standartları, sınav ve belgelendirme ile akreditasyon hizmetleri MYK tarafından değil, MYK'nun yetkilendirdiği kurum/kuruluşlarca yapılmaktadır.

Meslek Standardı teknik bir uzlaşma belgesidir. Bir mesleğin başarı ile icra edebilmesi için gerekli bilgi, beceri, tavır ve tutumların neler olduğunu gösteren asgari normdur. Belirli bir meslek çerçevesinde icra edilecek iş faaliyetlerini tanımlar.

Bu amaçla Kimya Ana ve Yan Sektörleri meslek standartlarının hazırlanması için işbirliği yapan 18 Kurum ve Kuruluş 25.03.2009 tarihinde işbirliği protokolü imzalamışlardır.

Derneğimiz CTP-SANDER bu protokole 03.05.2010 tarihinde 19.Kurum olarak dahil olmuş ve o tarihten bu yana dört çalıştay düzenleyerek Kompozit Ürün Üretim Elemanı (El yatırması, Püskürtme, RTM, Vakum İnfüzyon), Kompozit Ürün Üretim Elemanı (SMC,BMC ve Sıcak Kalıplama), Kompozit Ürün Üretim Elemanı (Elyaf Sarma ve Savurma Döküm) meslek standartlarının taslaklarını oluşturmuştur.

Related to Law No. 5544 dated September 21, 2006 Mesleki yeterlilik Kurumu (MYK) was established to organize the activities in order to determine the principles of national qualifications in technical and vocational fields and to carry out the activities related with controlling, supervision, assessment, and evaluation and certification on the base of professional standards.

MYK is a Governmental Institution with special budget within the Ministry of Social Security with administrative and financial autonomy.

The aim of MYK is to set up and operate the National Vocational Qualification System compatible with the European Union (EU) norms. In National Vocational Qualification System the Professional standards, testing, certification activities and accreditation services are done by the authorized Institutions approved by MYK instead of only by MYK itself.

The document of Professional Standards is a document of technical compromise. It is the minimum norm, indicating the required knowledge, skills, attitudes and behaviors for successful performance of a Job. It describes the job activities to be performed in the framework of a definite job.

For this purpose 18 organization signed a joint cooperation protocol on 25th of March, 2009 in order to prepare job standards of chemical industry and related sectors.

Our association Camelyaf Takviyeli Plastik Sanayicileri Derneği (CTP-SANDER) joined to this protocol as 19th member. Up to now in four different workshop organization Composite Product Production Operator (Hand Lay-up, Spray up, RTM, Vacuum Infusion), Composite Product Production Operator (SMC, BMC and Hot Molding), Composite Product Production Operator (Filament Winding, centrifugal Casting) job standars are prepared.