

**YENİLENEBİLİR ENERJİ
ALANINDA POLİMERİK
KOMPOZİTLER, ATIK
YÖNETİMİ VE ÇEVRE**

***POLYMERIC
COMPOSITES IN
RENEWABLE ENERGY,
WASTE MANAGEMENT
AND ENVIRONMENT***

**ORGANİK FOTO-ELEKTRONİK TEKNOLOJİLERDE
POLİMERLER
POLYMERS IN ORGANIC PHOTO-ELECTRONIC
TECHNOLOGIES**

E. Sıddık İçli

Solar Energy Institute, Ege University, Bornova İZMİR / TURKEY

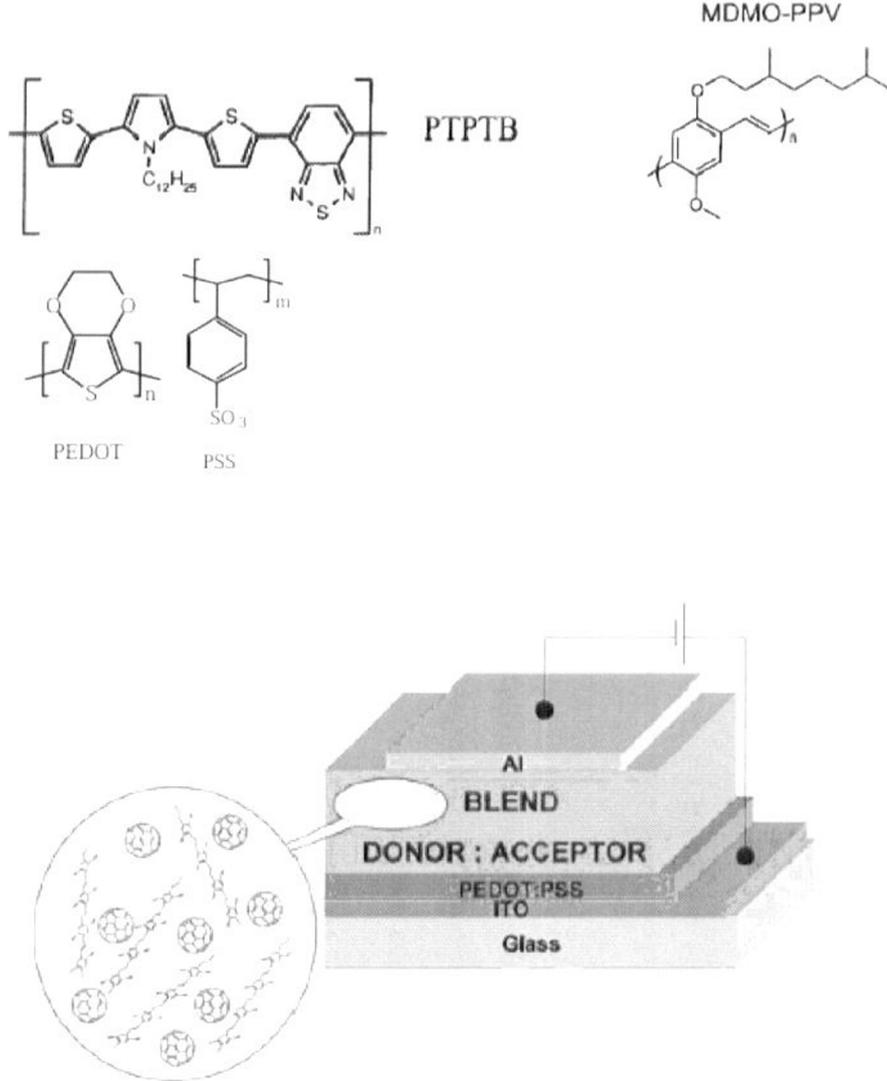
Güneş Enerjisi Enstitüsü, Ege Üniversitesi, Bornova İZMİR

siddik.icli@ege.edu.tr

ÖZET

Organik foto-elektronik teknoloji sınıfları; Organik Fotovoltaikler (OPV & DSSC), Organik LED lambalar (OLED) ve Organik Alan Etkili Transistörlerdir (OFET). Bu teknolojiler de ki aygıtlar geledede monomoleküler organik yapılardan oluşmaktadır. Bunun nedeni mono-moleküler yapılardan foto-elektron transferleri daha etkin ve uzun ömürlü olabilmeleridir. Diğer taraftan iletken polimerlerin zengin fiziksel ve özellikleri, mono moleküler yapılara OPV, DSSC (Boyar Maddeli Güneş Hücreleri), OLED ve OFET'lerde kullanım için tercih edilebilmektedirler. Organik foto-elektronik teknolojilerde, elektron donör veya elektron akseptör olarak kullanılan polimerler;¹⁻¹¹

- i) Surlyn 1702, ftalik anhidrit/polietilen kompoziti. Termoplastik olarak kullanılmaktadır (Yumuşama sıcaklığı ~ 150 °C),
- ii) BYNEL bir ftalik anhidrit/polietilen kompoziti. Termoplastik olarak kullanılmaktadır (Yumuşama sıcaklığı ~ 200 °C),
- iii) PEDOT:PSS, poli(etilen dioksitiyofen); polistiren sulfonik asit, OPVler, OLEDler de yüksek iletken özellikli konjuge polimer, elektron taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.
- iv) PSS iletken bir polimer, OPV ve OLEDlerde elektron taşıyıcı.
- v) MDMO-PPV, poli(2-metoksi-5-(3'7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilen-vinilen); iletken bir polimer olarak OPVler, OLEDlerde elektron taşıyıcı.
- vi) PTPTB, poli-(tiyofen-pirol-tiyofen-benzotiyadiazol); iletken bir polimer olarak OPVler, OLEDlerde elektron taşıyıcı.
- vii) P3HT, poli(3-hegziltiyofen); *p*-tipi bir yarı-iletken olarak *n*-tipi yarı-iletkenler üzerinde kullanılmaktadır.
- viii) Poli(4-vinilpiridin-co-acrilonitril), DSSC'lerde kimyasal bağlayıcı jelatör.



Figür 1. Organic Güneş Hücresinin temel yapısı.

Referanslar:

1. B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Adv. Mater.* **12**, 1263- 1267 (2000).
2. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Graetzel, *Nature* **395**, 583-585 (1998).
3. D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982-1984 (1991).
4. S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **82**, 249-252 (1992).
5. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **258**, 1474-1476 (1992).
6. a) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **3**, 129-138 (1991).
b) D. Meissner, *Plastic Solar Cells*, ECOS'98 Conference on Plastic Solar Cells, Cadarache, France, 1998.
7. a) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, *Österreichische Kunststoffzeitschrift* **28:56**, 1-4 (1997).
b) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **19**, 1924-1945 (2004).
8. C. Winder, M.A. Loi, N.S. Sariciftci, P. Denk, F. Padinger, J.C. Hummelen, R. A. J. Janssen, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, *Proceeding for SPIE 2002* **4801**, 22-33(2003).
9. L. M. Do, E. M. Han, Y. Nidome, M. Fujihira, T. Kanno, S. Yoshida, A. Maeda, A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.* **76**, 5118-5121 (1994).
10. F. Padinger, T. Fromherz, P. Denk, C. J. Brabec, J. Zettner, T. Hierl, N. S. Sariciftci, *Synthetic Met.* **121**, 1605-1606 (2001).
11. M.-Y. Li, X.-W. Zhou, Y. Lin, S.-J. Feng, X.-R. Xiao, X.-P. Li, *16th International conference on photochemical conversion and storage of Sol. Energy, Uppsala, Sweden*, 2-7 July, 2006.

ABSTRACT

Organic photo-electronic technologies are classified as: Organic Photovoltaics (OPV & DSSC), Organic LED lamps (OLED) and Organic Field Effect Transistors (OFET). These technologies are constructed mostly by the employment monomolecular organic structures. In general favorable photo-electron transfer processes are achieved under illumination conditions with mono-molecular structures. On the other hand advantageous and rich physical properties of conductive polymers can compute ith the monomolecular structures as an alternative in construction of OPVs, DSSCs (Dye Sensitized Solar Cell),

OLEDs and OFETs. Commonly used polymers for organic photo-electronic technologies, as electron donors or electron acceptors are;¹⁻⁹

- i) Surlyn 1702, a phthalic anhydride/polyethylene composite. Used as a thermoplastic (softening temperature ~ 150 °C),
- ii) BYNEL a phthalic anhydride/polyethylene composite. Used as a thermoplastic (softening temperature ~ 200 °C),
- iii) PEDOT:PSS, poly(ethylene dioxythiophene): polystyrene sulfonic acid as a conductive polymers in OPVs, OLEDs, highly conjugated polymer function as electron carrier.
- iv) PSS as a conductive polymers in OPVs, OLEDs, highly conjugated polymer function as electron carrier.
- v) MDMO-PPV, poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene); as a conductive polymers in OPVs, OLEDs highly conjugated polymer function as electron carrier.
- vi) PTPTB, poly-(thiophene-pyrrole-thiophene-benzothiadiazole); as a conductive polymers in OPVs, OLEDs highly conjugated polymer function as electron carrier.
- vii) P3HT, poly(3-hexylthiophene); as *p*-type semiconductors on *n*-type semi semiconductors.
- viii) poly(4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) as chemically cross-linking gelator in DSSCs

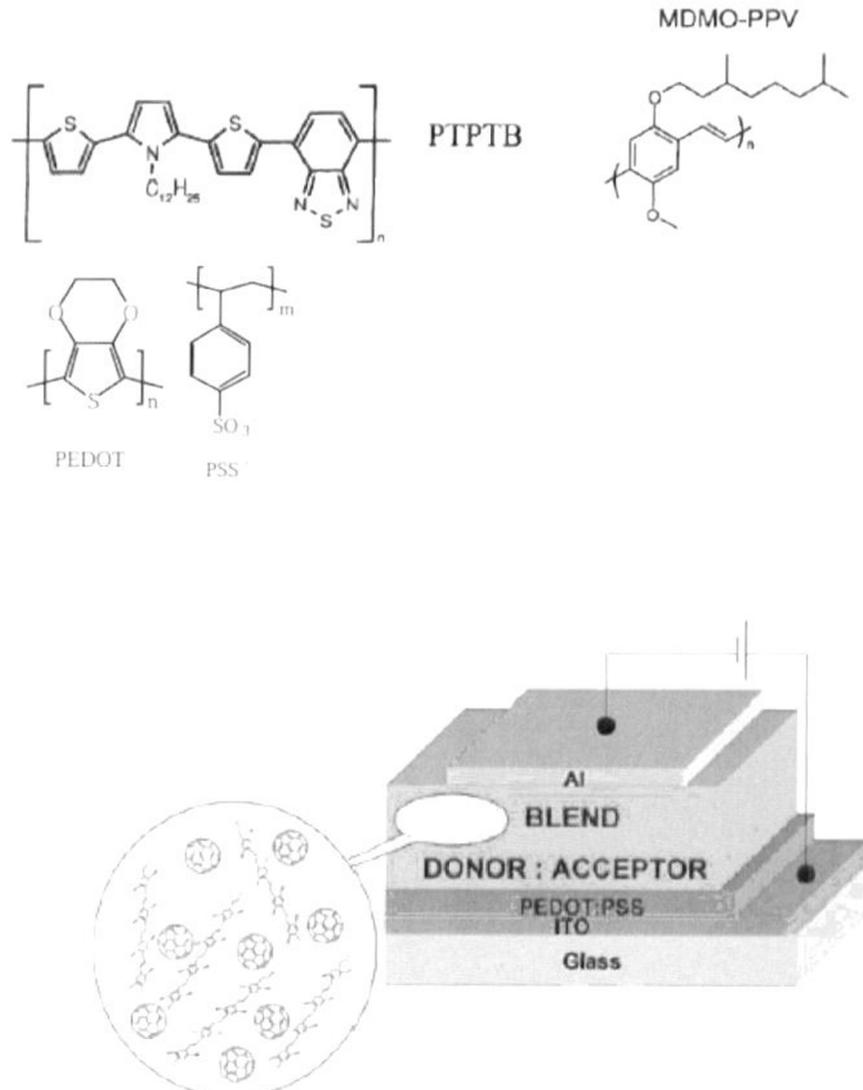


Figure 1. Basic structure of an Organic Solar Cell.

References:

1. B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Adv. Mater.* **12**, 1263-1267 (2000).
2. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Graetzel, *Nature* **395**, 583-585 (1998).
3. D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982-1984(1991).
4. S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **82**, 249-252 (1992).
5. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **258**, 1474-1476 (1992).
6. a) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **3**, 129-138 (1991).
b) D. Meissner, *Plastic Solar Cells*, ECOS'98 Conference on Plastic Solar Cells, Cadarache, France, 1998.
7. a) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, *Österreichische Kunststoffzeitschrift* **28:56**, 1-4 (1997).
b) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **19**, 1924-1945 (2004).
8. C. Winder, M.A. Loi, N.S. Sariciftci, P. Denk, F. Padinger, J.C. Hummelen, R. A. J. Janssen, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, *Proceeding for SPIE 2002* **4801**, 22-33(2003).
9. L. M. Do, E. M. Han, Y. Nidome, M. Fujihira, T. Kanno, S. Yoshida, A. Maeda, A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys.* **76**, 5118-5121 (1994).
10. F. Padinger, T. Fromherz, P. Denk, C. J. Brabec, J. Zettner, T. Hierl, N. S. Sariciftci, *Synthetic Met.* **121**, 1605-1606 (2001).
11. M.-Y. Li, X.-W. Zhou, Y. Lin, S.-J. Feng, X.-R. Xiao, X.-P. Li, *16th International conference on photochemical conversion and storage of Sol. Energy*, Uppsala, Sweden, 2-7 July, 2006.

YENİLENEBİLİR ENERJİDE POLİMERİK KOMPOZİTLER POLYMERIC COMPOSITES IN RENEWABLE ENERGY

Tanay Sıdkı Uyar

Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Ana Bilim Dalı
Başkanı, Göztepe Kampusu, Kuyubaşı İstanbul

tanayuyar@marmara.edu.tr

ÖZET

Amaç

Bu sunumun amacı, polimerik kompozitlerin, yenilenebilir enerji uygulamalarının hayata geçirilmesindeki önemini göstermektir. 1850’li yıllardan itibaren, endüstri devrimiyle beraber insanlık fosil yakıtları tüketmeye başladı. 1950’lerden sonra temiz kömür teknolojileri geliştirme çabaları yaygınlaşmaya başladı. Petrol krizinin ardından, doğa bizlere ilk çözümün, endüstride, evlerde ve ulaşımda, verimli enerji nihai-kullanımı olduğunu öğretti. 1973 yılı herkesin nükleer silah malzemesi üretim tesislerinden elde edilen atık ısının kullanımının gerçek çözüm olduğuna ikna olduğu yılı. Ancak 1978’den itibaren ABD’de yeni nükleer santral yapım kararı çıkmadı. 1980’li yıllarla beraber yenilenebilir enerji ikinci bir çözüm olarak araştırılmaya, geliştirilmeye ve uygulanmaya başlandı. 1992 Rio Konferansı’yla beraber fosil yakıt kullanımının iklim değişikliğine olan etkisi aşikar hale geldi ve tartışılmaya başlandı. 2011’in başında Purdue Üniversitesi’ndeki 150’inci Temiz Kömür Enerji Santrali girişimi iptal edildi. Bugün ise gerçek çözüm, % 100 yenilenebilir enerjinin nihai kullanımındaki verimliliği sağlamaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji teknolojilerine ihtiyacımız vardır. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin kullanımı insan faaliyetlerinin doğayla ahenk içinde olmasını gerektirir. Yenilenebilir enerji teknolojileri rüzgardan, dalgalardan ve diğer yenilenebilir kaynaklardan enerji elde etmek için daha güçlü olmalıdır. Bu enerjiyi toplama ve dönüştürme için kompozit malzemeler ve diğer polimerik malzeme türleri çok kullanışlıdır. Örneğin rüzgar türbinleri, rüzgar enerjisini etkili ve verimli şekilde dönüştürebilecek kadar güçlü ve aynı zamanda hafif olmaları gerektiği için polimer kompozit malzemeden üretilmektedir.

Malzemeler ve Yöntemler

Hafif ve gelişmiş aerodinamik kanat şekillerinin, minimum işçilik kullanılarak kalıplarda üretilebildiği rüzgar türbini pervaneleri kompozit malzeme kullanımına özellikle uygundur. Dolayısıyla kompozit rüzgar türbini pervanelerinin mühendisliği ve üretimi de bugün son derece ileri bir

noktadadır. Ancak hali hazırda kullanılan sistemlerden öğrendiğimiz kadarıyla daha büyük pervane üretimi (ve küçük pervanelerin toplu üretimi) konusunda yaşanan sıkıntılar, daha ileri tasarımlar ve üretim yöntemlerine de hala ihtiyaç olduğuna işaret etmektedir.(2)

Üretimi ve işleme uygun maliyetli, uzun ömürlü kullanıma dayanıklı olacak kompozit, plastik veya kauçuk malzemeler bularak, enerjiyi doğayla daha dost bir şekilde dönüştürebiliriz. Gelişmeler, bu seçenekleri ticari açıdan olanaklı kılmak konusunda olduğu kadar yeni teknolojilerin uygulanmasında da devam etmektedir; örneğin türbinlerde şekil değiştirebilen polimer kullanımı, böylece rüzgar yön değiştirdiğinde pervaneler rüzgarı daha etkin şekilde yakalayabilmektedir. Bu enerjiden yararlanmak için yeni fiziksel yöntemler keşfedildikçe yeni yöntemlere uygun yeni malzemeler de bulunup geliştirilmektedir. [3]

İrdeleme ve Tavsiyeler

Fosil yakıtlara alternatif olan, güneş enerjisi gibi teknolojiler, birçok farklı araştırma alanı içinde gittikçe önem kazanıyor. [4] Organik yarıiletken-bazlı güneş pilleri, rulolarla basım üretim teknikleri ile büyük miktarlarda üretilen, düşük maliyetli fotovoltaik teknolojileri için gelecek vad ediyorlar.[5]

Polimer nanokompozitleri, yenilenebilir enerji için çevre dostu malzeme araştırmalarını da kapsayan fonksiyonel malzemelerin mühendisliği alanında önemli bir araştırma konusu olmuştur.[6]

Geçtiğimiz on yıl içerisinde, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerin zayıf mekanik özelliklerini geliştirme, ya da doğada biyolojik olarak bozunabilen sentetik polimerlerin maliyetlerini düşürme konusunda ki zorlukları aşabilmek için çok çeşitli karışımlar ve kompozitler geliştirilmiştir.[7]

Kompozit yapıların ekonomik uygulanabilirliği de üretilen ünite sayısı ile beraber artmakta, tasarım, geliştirme ve işleme masrafları da amorti edilebilmektedir. Büyük boyuttaki yenilenebilir enerji cihazları için metal yerine düşük ağırlıktaki polimer kompozit malzeme kullanımı taşıma ve inşaat masraflarını da büyük ölçüde düşürmektedir. Kompozitlerin büyük çaplı enerji projelerinde kullanımının belki de en büyük avantajı da bakım masraflarının 20-30 yıllık bir servis süresi boyunca oldukça düşük olmasıdır. İnsansız çalışan büyük cihazlar ve yapılar için paslanma ve aşınmaya karşı dayanıklılık, uzun vadede ekonomik uygulanabilirlik için en önemli etkenlerdendir.[8]

Anahtar kelimeler

Polimerik kompozitler, Yenilenebilir Enerji, Rüzgar Jeneratörü Pervaneleri, Organik Fotovoltaik Sistemler

Referanslar

1. <http://info.smithersrapra.com/publishing/zcab53/composites-in-renewable-energy-generation/>
2. www.EricGreeneAssociates.com
3. <http://info.smithersrapra.com/publishing/zcab53/composites-in-renewable-energy-generation/>
4. <http://www.ifc.dicp.ac.cn/library/cailiao/pdf1/14.pdf>
5. <http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37042.pdf>
6. Henry, Nathan Walter, "Polymer Nanocomposite Analysis and Optimization for Renewable Energy and Materials. " PhD diss., University of Tennessee, 2011. http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1189
7. <http://homepages.gac.edu/~jimholte/documents/review.pdf>
<http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2008/12/the-composite-industry-and-renewable-energy-54295>

ABSTRACT

Purpose

The purpose of this presentation is to show the importance of polymeric composites in renewable energy implementation. Since 1850s together with industrial revolution, humanity started to consume fossil fuels. After 1950s efforts to develop clean coal technologies became popular. After petroleum crisis we learned from nature that energy end use efficiency in industry, residences and transportation is the first solution. 1973 is the year when everybody was convinced that the waste heat from nuclear weapon material production facilities is the real solution. But after 1978 there was no new order of nuclear power plants in USA. Beginning with 1980s, renewable energy became popular to research, develop and demonstrate as a second solution. Climate change effect of fossil fuels became apparent and discussed after 1992 Rio Conference. 150th Clean Coal Power Plant were cancelled at Purdue University at the beginning of 2011. Today the real solution is energy end use efficiency for 100 % renewable energy. So we need Renewable Energy Technologies. Using renewable energy technologies requires human activities in harmony with nature. Renewable energy technologies need to be more strong to be able to extract the energy in the wind, waves and other renewables. In collecting and converting this energy there is much use for composites and other types of polymer, for example wind turbines are made

from polymer composites as they must be strong and lightweight enough to effectively and efficiently convert the wind power. [1]

Materials and Methodology

Windmill blades are ideally suited for composite construction, as lightweight, complex airfoil shapes can be produced from molds with minimal labor input. Indeed, engineering and manufacturing processes for producing composite windmill blades is quite mature. However, the challenges of producing larger blades (and mass producing smaller ones) leaves room for development of improved design and manufacturing as we learn from systems that have already been fielded.[2]

By finding a composite, plastic or rubber that is cost-effective to make and process and durable enough to have a long service life, we can convert energy in a more environmentally friendly manner. Developments are ongoing, not only in making these options commercially viable, there is application of new technology too, like using polymers that can change shape in turbines so that they can catch the wind more effectively as it changes direction. As the physics of new ways to harness this energy is explored, so the appropriate materials for these new applications are found or developed.[3]

Discussion and Suggestions

Fossil fuel alternatives, such as solar energy, are moving to the forefront in a variety of research fields.[4] Organic semiconductor-based photovoltaic devices offer the promise of low cost photovoltaic technology that can be manufactured via large-scale, roll-to-roll printing techniques. [5]

Polymer nanocomposites are an important research interest in the area of engineering and functional materials, including the search for more environmentally materials for renewable energy and materials. [6]

In order to overcome disadvantages such as poor mechanical properties of polymers from renewable resources, or to offset the high price of synthetic biodegradable polymers, various blends and composites have been developed over the last decade. [7]

The economic viability of composite construction increases with the number of units produced, where the cost of design development and tooling can be amortized. For large renewable energy devices, the reduced weight of composite components when compared to metallic construction can greatly reduce transportation and erection costs. Perhaps the biggest advantage of composites for large energy projects is reduced maintenance costs over an expected 20-30 year service life. For large, unmanned engineered structures, corrosion resistance will be paramount for long-term economic viability.[8]

Key words

Polymeric Composites, Renewable Energy, Windmill blades, Organic Photovoltaic Systems

References

1. <http://info.smithersrapra.com/publishing/zcab53/composites-in-renewable-energy-generation/>
2. www.EricGreeneAssociates.com
3. <http://info.smithersrapra.com/publishing/zcab53/composites-in-renewable-energy-generation/>
4. <http://www.ifc.dicp.ac.cn/library/cailiao/pdf1/14.pdf>
5. <http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37042.pdf>
6. Henry, Nathan Walter, "Polymer Nanocomposite Analysis and Optimization for Renewable Energy and Materials. " PhD diss., University of Tennessee, 2011. http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1189
7. <http://homepages.gac.edu/~jimholte/documents/review.pdf>
8. <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2008/12/the-composite-industry-and-renewable-energy-54295>

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF WASTE FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIALS APPLICATION ON BUILDING CONSTRUCTIONS

J. Velosa^{1,3}, R. Figueiro^{2,3}

¹Territory, Environment and Construction Research Centre (C-TAC),
University of Minho, Portugal

²Department of Civil Engineering, University of Minho, Portugal

³Fibrous Materials Research Group (FMRG), University of Minho,
Portugal

⁴School of Architecture, University of Minho, Portugal

jvelosa@det.uminho.pt

ABSTRACT

Scope

Today, the cost, excellence and availability of raw materials are of principal importance. Due to environmental concerns, a very large number of companies are currently developing manufacturing processes using alternative materials for their crop and in search of new markets for the sub-products of their first-line production.

Textile industry is an example of the reality that the industry is living these days. With a significant production of waste fibrous materials, textile companies are now looking for applications where waste materials could be an added-value material.

Composites reinforced by fibres are being considered for several uses when high performance is essential. The corrosion resistance, potentially high overall durability, light weight, tailor ability and high specific performance attributes enable the use of composite materials in areas in which the use of conventional material might be constrain due to durability, weight or lack of design flexibility.

The development of new lightweight materials, most of them composites with fibrous reinforcement systems, has interest for building materials and textile industries. However, these materials still do not have a significant implementation in the building industry or, at least, this implementation is not being made exploring all their potentialities.

This paper describes the work that is being done at University of Minho concerning the development of waste fibers reinforced composite materials.

Different waste fibers reinforced composite materials have been produced varying the density and the variation in ratio of resin and waste fibers. Waste fibers have been collected within the Portuguese textile and processed in order to individualize the fibers and to allow subsequent processing.

Material-Method

The materials used in this work are:

a) Waste fibers

The waste fibre material was collected from textile industries in the outskirts of Minho area in the northern part of Portugal. The fibre mass consists of many unknown fibres, since it was collected from several textile industries producing a various range of textile qualities and consequently using many different fibre materials and fibre/fabric treatments. This collected textile waste fibre material was used for the production of the nonwovens, which further were used to reinforce the composite panels

The fibrous material in the waste was determined to consist of the following composition:

- 85% cellulosic fibrous materials which most likely is cotton;
- 10% Polyester;
- 2% Wool;
- a few % diverse: PP, PA among others.

b) Resin

The aminoplastic Urea-Formaldehyde in aqueous base FM 100 of Bresfor®, have been used for the present study

The Abaqus 6.9.2 FEM packages were used to predict the mechanical behaviour of bending, compression and tensile test. Thermal tests are simulated for such applications.

Finally, prototype composite panels have been produced by compression moulding technique, through the application of heat and pressure. Panel thicknesses of 5 mm using resin amino plastic for urea-formaldehyde have been produced. Materials thus obtained have been tested in tensile, bending, compression test. The results obtained are presented, discussed and compared to models.

The thickness on the compression frame used was 5 mm. The Table 1 summarizes the density and the percentage of resin used in the five panels. In the production of composite panels, a number of parameters were varied in order to understand their influence on the proprieties of the composite materials obtain. As shown in the Table 2, there was variation in the percentage of resin at constant density. Like, if maintained percentage variants resin density.

Table 1 – Density and percentage of resin in samples

Sample	Thickness(mm)	Density(Kg/m ³)	% of resin
P1	5	900	10
P2	5	1000	10
P3	5	1100	10
P4	5	900	15
P5	5	900	20

Discussion and Recommendations

This study with waste fibres reinforced composite materials have a importance for a sustainable expansion of a waste fibres reinforced composite and their relevance areas. Several possible applications this materials in wall panels, automobile interiors and areas where in mechanical behaviour is not the most important property.

The results obtained varying with density and percentage of resin. Depending on the amount of reinforcing waste fibres, the amount of matrix polypropylene and the ratio between the two components, the initial modulus differs widely over the product range. The composites specimen varies in E-modulus from ~100MPa till over 1200 MPa, in tensile tests, but varies ~8 MPa till over 16 MPa, for de compressive tests.

The results obtained shows that composites panels have low mechanical proprieties with varying their production parameters. The correlation between the parameters study and the mechanical proprieties are of type. The mechanical proprieties are higher when the density and percentage of resin is higher.

**COMPOSITE PRODUCTION PROCESS
ENVIRONMENTAL MANAGEMENT & WASTE
MANAGEMENT**

**KOMPOZİT ÜRETİM PROSESİ ÇEVRE YONETİM VE
ATIK YÖNETİM**

İpek Kostak İleriak

IPC Çevre Müh. Müş. ve Danışmanlık , Türkiye

ipek@ipecevre.com.tr

ABSTRACT

30% of 70% of the imported raw materials used in the chemical industry are met through domestic production in the composite industry dependent on imports is an important part of organic chemical raw materials consumed and produced many chemical substances are identified as hazardous chemicals, the environment and human health, the negative due to the effects of increased investment and capacity issues have an important role in the process. Harmonization of EU environmental legislation, a lot of the chemical industry sector is regulated. Legislation must be complied with EU directives, especially due to the Ministry of Environment and Urbanization changing and new regulations published by the Department of Chemicals continuously increasing business requirements. In order to achieve the performance of an environmental management standards in the European Union the necessary investments, SMEs can adapt the level of only 30%. [1]

At the same time, medium and small scale sector investments planned process development, process design, plant design, process integration with the new regulatory requirements under the environmental effects are not taken into account at the planning stage for the environmental permit procedures, there is a need to sustain the significant additional financial resources.

By the EU Council Directive 96/61/EC Article 16 (2) was prepared in accordance with Best Practice Techniques of Large Volume Organic Chemicals [2], chemical, water, waste water management, emissions control, pollution prevention and control efforts guided by the document containing the reference to the environment and human health susceptible to the development of management capacity "**Composite Production Process Environmental**

Management and Waste Management" paper prepared on the following topics will be included in the summary of the working examples of good practice.

Environmental Regulatory Compliance Recommendations for Planning
Example of the Environmental Impact Assessment
Good practice Technique - Waste Management case study
Environmental Permitting

Large Volume Organic Chemicals Best Available Techniques -Waste
Management Overview

Recommendations for Sustainable Environmental Management Planning
Management Responsibility and Leadership
Environmental Management Committee and the Responsibility Matrix
Environmental Monitoring and Reporting.

The facilities proposed for the composite industry, Sustainable Environmental
Management Planning and reduction of environmental impacts as a result of the
production processes and activities, to ensure compliance with legal, operational
efficiency as a result of provision aimed to increase the competitiveness of the
sector.

ÖZET

Kullanılan hammaddenin %70'i ithal edilen %30'u ise yerli üretimle karşılanan kimya sektörü içinde yer alan Kompozit sektörünün organik kimyasal hammaddelerinin önemli bir kısmı ithalata bağımlı olduğu, tüketilen ve üretilen birçok kimyasal maddenin tehlikeli kimyasallar olarak tanımlandığı, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri nedeni ile yatırım ve kapasite artış sürecinde yaşanan sorunlar önemli bir yer tutmaktadır. Kimya sektörü AB Çevre mevzuat uyumunda çok fazla düzenlemeye tabi olan sektördür. Özellikle AB direktifleri nedeniyle uyulması gereken mevzuatın Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Kimyasallar Dairesi tarafından değişen ve yeni yönetmeliklerin yayınlanması işletme yükümlülüklerini sürekli arttırmaktadır. Avrupa Birliği standartlarında bir çevre yönetim performansına ulaşabilmek için yapılması gereken yatırımlara, KOBİ'ler ancak %30 seviyesinde uyum sağlayabilmektedir. [1]

Aynı zamanda sektörde planlanan orta ve küçük ölçek yatırımlarda süreç geliştirme, süreç tasarımı, tesis tasarımı, proses entegrasyonu kapsamında çevresel etkiler ile yeni mevzuat yükümlülükleri planlama aşamasında dikkate alınmadığı için çevre izin süreçlerinin sürdürülmesi için önemli ek finansal kaynak ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

AB Konsey tarafından 96/61/EC Direktifi Madde 16 (2) gereğince hazırlanan Büyük Hacimli Organik Kimyasallar İyi Uygulama Teknikleri [2] kimyasal, su, atık su yönetimi, emisyonların kontrolü, kirlilik önleme ve kontrolü çalışmalarını

içeren referans doküman rehberliğinde çevreye ve insan sağlığına duyarlı yönetim kapasitesinin geliştirilmesi “**Kompozit Üretim Prosesi Çevre Yönetim ve Atık Yönetim**” konulu hazırlanan bildiri özetinde iyi uygulama örnekleri çalışma aşağıdaki başlıklara yer verilecektir.

- Çevre Yasal Uygunluk Planlaması için öneriler
 - Çevre Etki Analizi örneği
 - İyi uygulama Tekniği - Atık Yönetimi örnek çalışma
 - Çevre izin süreci nasıl yönetilmeli?
- Sürdürülebilir Çevre Yönetim Planlaması için öneriler
 - Yönetimin sorumluluğu ve liderlik
 - Çevre Yönetim Komitesi ve Sorumluluk matrisi
 - Çevresel izleme ve raporlama

Kompozit sektöründe yer alan tesisler için önerilen Sürdürülebilir Çevre Yönetim Planlaması ile üretim süreç ve faaliyetleri sonucu çevresel etkilerin azaltılması, yasal uygunluğun sağlanması, işletme verimliliğinin sağlanması sonucu sektörde rekabet gücünün artırılması hedeflenmiştir.

Literatür

- [1] Kimya Sektör Raporu 2011/Sanayi Bakanlığı
- [2] Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry February 2003 / Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)
- EuroEnviron ACTION PLAN Final 2010 – EUREKA
- Directive 96/61/EC - Integrated pollution prevention and control EUR-Lex
- EKÖK – Çevre ve Şehircilik Bakanlığı

YENİLENEBİLİR ENERJİ ALANINDA VAKUM İNFÜZYON YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT KANAT ÜRETİMİ

COMPOSITE BLADE PRODUCTION WITH VACUUM INFUSION TECHNOLOGY IN RENEWABLE ENERGY SECTOR

Yıldızfer Kemaloğlu Altın

TPI Kompozit Kanat San. ve Tic. A.Ş.

YAltin@tpicomposites.com

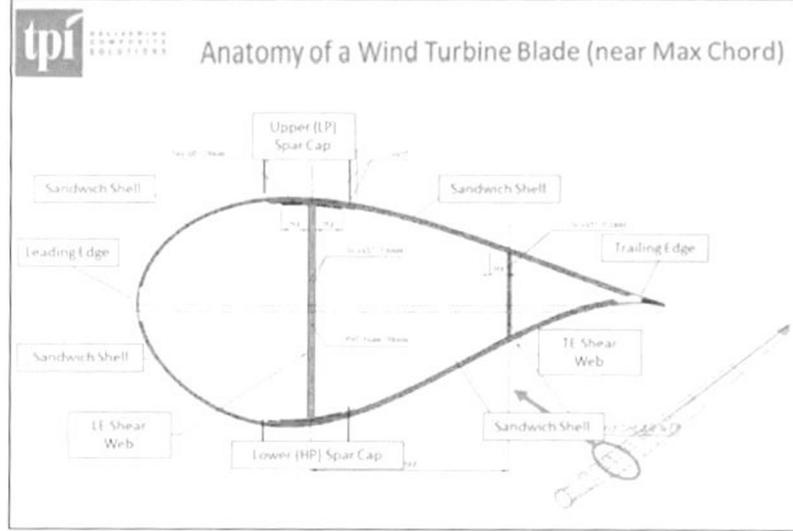
ÖZET

TPI Kompozit 40 yılı aşkın kompozit imalat tecrübesi ile ABD, Meksika, Çin ve Türkiye'deki tesislerinde savunma sanayi, ulaşım ve yenilenebilir enerji sektörlerine yönelik kompozit çözümler sunmaktadır. Rüzgar türbinleri için kanat imalatına 2001 yılında Mitsubishi kanatları ile başlayan TPI, yüksek kalite standartlarıyla, boyları 29 ila 50 metre olan, 10 binin üzerinde kompozit kanat üretimi gerçekleştirmiştir. TPI, Rhode Island tesislerinde kanat imalatı için kalıp tasarımı ile üretimini gerçekleştirmekte ve mühendislik ekibiyle imalata yönelik proses geliştirme faaliyetlerini yürütmektedir. TPI Türkiye fabrikası Sasalı, İzmir'de 2012 yılında faaliyete geçmiştir. 30 bin metrekare kapalı, 220 bin metrekare toplam alana sahip tesisimizde, 350 çalışmamız ile, 2.5 MW'lık rüzgar türbinleri için yaklaşık 50 metre boyunda kompozit kanat imalatı gerçekleştirilmektedir. 2013 yılında, üretim hattına yeni eklenecek kalıplarla kapasitemizin iki katına çıkması, çalışan sayımızın da benzer oranda artması planlanmaktadır.

Kompozit kanat üretim süreci malzeme hazırlık, kalıp içinde üretim ve kalıp sonrası üretim olmak üzere üç ana adımdan oluşur. Ürünün boyutlarından ötürü her adım için geniş alanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Kanat modelleri teknolojinin gelişmesi ile birlikte değiştiği, boyutları her geçen yıl büyüdüğü ve üretim sürecinde otomasyon çözümleri yüksek maliyetli yatırımlar gerektiği için yoğun iş gücüne ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan malzemelerin ve prosesin gereği ortam koşulları büyük önem taşımaktadır. Kanat tasarımı, kalıp tasarımı, üretimi ve kurulumu, malzeme test ve onayı, prototip kanat üretimi ve kanat test aşamalarından sonra seri üretime geçilebilmektedir.

Standart kanat tasarımı içinde taşıyıcı "spar cap"lerin bulunduğu, kanadın aerodinamik fonksiyonunu sağlayan iki kabuktan (High Pressure/Low Pressure Shells) ve kabuklar arası bağlantıyı sağlayan "shear web"lerden

oluşmaktadır. TPI'nın İzmir'de gerçekleştirilen kanat imalatlarında cam elyafı, köpük, balsa ve epoksi reçine ana hammaddeleri kullanılarak vakum infüzyon yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen parçalar, elektrik ısıtılmalı kalıplarda kurlanmaktadır.



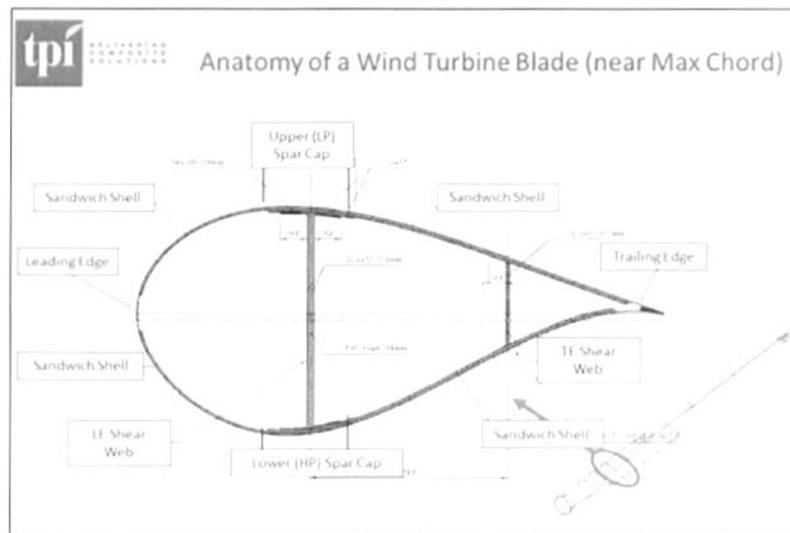
ABSTRACT

TPI Composites is a global provider of structural composites products for the wind energy, military, and transportation markets in USA, Mexico, China, and Turkey with 40+ year experience. TPI has built over 10 thousand composite blades that are 29 to 50 m long with strictest quality standards starting in 2001 for Mitsubishi wind turbines. TPI designs and manufactures molds and other tooling for blades at Rhode Island facility. TPI Turkey started its operations in 2012 in Sasalı, Izmir. With 30.000 m² closed, 220.000 m² total area and 350 employees, about 50 m long composite blades are manufactured for 2.5 MW wind turbines. In 2013, with additional molds, the capacity and number of employees are planned to be increased to double.

Composite blade production has three main steps; material preparation, manufacturing in the mold, and finishing after demolding. Due to large sizes of the products, large spaces are required for production. Due to constant changes in blade models with new technologies, blades getting larger, and high investment cost of automation, it is a very labor intensive process that requires many labor hours. Due to material and process requirements, ambient conditions are very critical. Serial production of blades starts after blade

design, tooling design, manufacturing, and set-up, material qualification, prototype blade manufacturing and fatigue test completion.

Standard blade design has two shells (High Pressure/Low Pressure) that form an aerodynamic fairing and function to maximize energy capture with spar caps to carry “flapwise” bending loads and limit bending deflections. Shear webs tie two skins together and provide the beam’s resistance to transverse shear loads and shear deformation. For the blade production in TPI Izmir, glass fabric, foam, balsa, epoxy resin are used in vacuum infusion process and part are cured in electrical heated molds.



**ATIK YÖNETİMİ VE
BİYOTEMELLİ
POLİMERİK
KOMPOZİTLER**

***WASTE MANAGEMENT
AND BIOBASED
POLYMERIC
COMPOSITES***

FABRICATION OF COMPOSITE TILES FROM POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) (PET) AND MICRO-MARBLE PARTICLES REINFORCED WITH GLASS FIBER MATS: COMPARISON OF RECYCLED AND COMMERCIAL RESIN

¹M. Galip Icduygu, ²Levent Aktas, ³M. Cengiz Altan

¹Chemical Engineering Department. Afyon Kocatepe University, Afyon,
03200 TURKEY.

²School of Aerospace and Mechanical Engineering. University of
Oklahoma, Norman, OK 73019 USA.

³School of Aerospace and Mechanical Engineering. University of
Oklahoma, Norman, OK 73019 USA.

micduygu@aku.edu.tr, aktas@ou.edu, altan@ou.edu

Keyword: Polyester composite tiles, Marble clusters and Glass fiber mats

ABSTRACT

Scope

Developing low-cost composite materials with improved properties has been one of the primary issues in a number of industrial applications. To achieve this goal, researchers implemented cost-effective processing methods and developed novel material systems involving low-cost fillers. One such material system is the polyester composite tile (PCT), which is often synthesized by loading polyester resin with high levels of fillers such as fine sand, limestone and CaCO₃ particles.

In this study, we investigated the feasibility of using unsaturated polyester resin obtained from recycled PET and micro-marble clusters to fabricate polyester composite tile. Tiles were fabricated by compression molding at temperatures ranging from 40 to 120°C to identify the effect of cure temperature. Three different batches of marble particles with different particle size distribution were used to identify the effect of particle size on the mechanical properties. Thermal and mechanical properties are characterized by dynamic mechanical analysis, thermo-gravimetric analysis and three-point bending tests. Prospect of developing a hybrid, functionally-graded composite to alleviate the marginal toughness and flexural properties of PCTs are explored. This is achieved by fabricating the tiles with a single layer of randomly-oriented, chopped-strand glass fiber mat placed at the top and bottom surfaces of the PCTs. Presence of glass fiber mats leads to the formation of a graded particle size distribution across the mat thickness when the coarse grade marble dust is used. This distribution

resulted in significant improvements in flexural strength, stiffness and overall toughness of the tiles by enhancing the interfacial region between the glass mats and the PC tile. The mechanism of improvement is elaborated by studying the crack propagation and fracture morphology.

Materials and Fabrication Method

Resin Preparation

The PET flakes were refluxed with propylene glycol and zinc acetate at 200°C for 8h. Glycolysis reaction was carried out by using 50 w/w propylene glycol until reaching a hydroxyl value of 727 mg KOH.g⁻¹. Glycolization products were converted to unsaturated polyester by using adipic acid and maleic anhydride at 1.1:0.5:0.5 molar ratios. Mixture was initially heated to 80°C and kept at 80°C for 1 h and the temperature of the mixture was then increased to 210°C at a rate of 10°C/h. The total reaction time was approximately 8 hours. Marble clusters and styrene were added into this resin and copolymerization was carried out in the presence of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) and cobalt naphthalate (CoNap). Amount of styrene, MEKP and CoNap were chosen as 40 wt%, 2 wt% and 0.5 wt%, respectively.

Sample Fabrication

Composite tiles with and without fiber reinforcement was fabricated by compression molding. The molding was carried out by pouring 44g of polyester marble mixture into the mold cavity formed by an o-ring placed on a flat mold surface. Before placing the mold in between the platens of a heated press, the top mold wall is placed onto the o-ring, thus enclosing the mold cavity. To set the final thickness of the PC tiles, 3-mm thick spacers were placed on the corners of the bottom mold wall. Samples were molded at constant temperatures of 40, 60, 80, 100 and 120°C for 1 hour in order to characterize the effects of curing temperature on the mechanical performance of the PC tiles. Two tiles for each curing temperature and three different marble particle size were fabricated, thus yielding a total of 30 PC tiles.

Characterization

The mechanical properties of PC tiles were characterized using three-point bending tests, the microstructure was characterized using scanning electron microscopy, the thermal properties were studied using thermogravimetric analyses and dynamic mechanical analysis, and fracture behavior were studied using optical microscopy.

Discussion and Recommendations

The tiles containing smaller marble particles yielded consistently higher mechanical properties compared to tiles fabricated using medium and coarse grade marble particles when the glass fiber mats were not used. Samples cured at 120°C displayed a sudden drop in mechanical properties. This drop is attributed to formation of formate and aldehyde from MEKP at elevated temperatures. Excluding samples cured at 120°C, the flexural strength values are measured between 32.9MPa and 42.0MPa. Use of glass fiber mats on the top and bottom surfaces of PCTs yielded substantial improvements in flexural strength and stiffness for all grades of marble particles. However, most prominent improvements are observed with tiles prepared using coarse grade marble where the flexural strength, flexural stiffness and strain at failure improved 138.9, 94.6 and 62.8%, respectively. Contrary to samples filled with fine and medium grade marbles, samples filled with coarse grade marble registered improvement in strain at failure as well.

EFFECT OF MICRO AND NANOCELLULOSIC WHISKERS ON PFA BASED BIOCOMPOSITES

Linda Z. Liganiso, Maya John, Rajesh D. Anandjiwala

CSIR Materials Science and Manufacturing, Polymers and Composites Competence Area, Nonwovens and Composites Research Group, P.O. Box 1124, 4 Gomery Avenue, Summerstrand, Port Elizabeth 6000, South Africa.

L.Liganiso@csir.co.za

ABSTRACT

In the present work, nanocellulosic whiskers and microfibrillated cellulose (MFC) were prepared from flax, kenaf, hemp, sisal, agave, cotton and pineapple leaf fibres. All natural fibres, microfibrillated cellulose and nanocellulosic whiskers were used to reinforce polyfurfuryl alcohol (PFA). An experimental study of chemical composition, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-Ray diffraction (XRD) results indicated that to a large extent the hemicellulose and lignin were removed in the nanocellulosic whiskers. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to evaluate the dimensions of the fibres, microfibrillated cellulose and nanocellulosic whiskers, respectively. SEM results showed that sulphuric acid hydrolysis of cotton fibres gives rise to either nanofibres and nanoparticles or both. The effect of the nature of nanomaterial on mechanical properties of PFA/cotton composite was investigated.

By incorporating different fibres, microfibrillated cellulose and nanocellulosic whiskers into PFA, we prepared different types of composites. Thermal behaviour, mechanical and thermo-mechanical properties of the composites were determined using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), tensile, flexural and impact tests, respectively. The influence of the nature of microfibrillated cellulose/nanofibre on the mechanical and thermal properties of the resulting biocomposites was investigated. According to the amount of microfibrillated cellulose/nanofibres used as reinforcement the DMTA results showed that storage modulus improved with the increase in microfibrillated cellulose/nanofibre loading.

Sisal and Agave fibres belong to the same family of natural fibres; a clear distinction between the two is examined and the experimental results showed that there was not much significant difference in the properties of the composites. In fact, mechanical properties of agave reinforced composites were slightly higher

than that of sisal reinforced composites at optimum weight fractions. This study provides the information on the judicious use of natural fibres, microfibrillated cellulose or nanocellulosic whiskers as reinforcement materials.

Keywords: PFA, flax, hemp, kenaf, sisal, pineapple leaf, agave, cotton, microfibrillated cellulose, nanofibres/particles, composites

KOMPOZİT ENDÜSTRİSİNDE TAKVİYE MALZEMESİ OLARAK KETEN LİFLERİ

FLAX FIBERS AS A REINFORCEMENT MATERIAL IN COMPOSITE INDUSTRY

Bureu Karaca*, Esen Özdoğan, Necdet Seventekin
Ege Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, İzmir-Türkiye
Ege University, Textile Engineering, İzmir- Turkey
bureu.karaca@ege.edu.tr

ÖZET

Giriş

Keten lifleri termal ve mukavemet özellikleri gibi kendine özgü nitelikleri sayesinde birçok alanda kullanılmış en eski lif olarak bilinir. Keten lifleri kendine özgü nitelikleri sayesinde sadece tekstil endüstrisinde çeşitli amaçlara yönelik kumaşlar olarak değil, lif takviyeli kompozitlerde takviye malzemesi olarak cam liflerinin yerine kullanılabilirliği açısından da dikkat çekmektedir.

Cam liflerinin yerine gövde liflerinin kullanılması üzerine yapılan son zamanlardaki çalışmalarda en çok ilgi, gövde lifleri arasında en esnek ve en ince olan keten liflerine gösterilmektedir. Keten lifleri cam lifleri ile karşılaştırıldığında; maliyetinin az olması ile birlikte düşük yoğunluk ve yeterli özgül mukavemet özelliklerine sahip olması sayesinde yeni sürdürülebilir bir alternatif olarak gösterilmektedir. Ancak nem tutma oranının yüksek ve lif ile matris arasındaki bağdaşmanın düşük olması üretilebilirlik aşamasında bazı sorunları da beraberinde getirmektedir.

Lif ile matris arasındaki tutunma özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla keten liflerinde yüzey modifikasyonunun gerekli olduğu belirtilmektedir. Çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerin etkileri, lif/matris tutunması ve ürün mekanik özellikleri açısından incelenmektedir.

Amaç

Bu çalışmadaki ana amaç; keten liflerinin lif takviyeli kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanılmasında avantaj, dezavantaj ve kısıtlamalar hakkında bilgi vermek ve keten lifleri/matris bağdaşma sorunu üzerine son yıllardaki yüzey modifikasyon çalışmalarını gözden geçirmektir.

Materyal ve Yöntem

Lif yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar korona veya soğuk plazma uygulamaları ile kimyasal bağlanma sağlayan maddeler ile işlemler sayesinde elde edilmiştir. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerin etkinliği yüzey enerjisi, yüzey morfolojik yapısı ve ara yüzey mukavemeti açısından incelenmiştir.

Tartışmalar

Keten lifleri ile takviye edilmiş kompozitlerde mukavemet, sertlik ve tokluk özellikleri; lif yüzey enerjisi ve life uygulanan ön işlemlerin etkilediği lif/matris tutunma seviyesi ile yakından ilişkilidir.

Anahtar kelimeler: keten lifleri, keten takviyeli kompozitler, yüzey modifikasyonları

ABSTRACT

Introduction

Flax is known as the most ancient fiber used in various areas due to its unique characteristics such as thermoregulatory and strength properties. The unique characteristics of flax have become an interest of not only as linen fabric for many aspects in textile industry but also as reinforcement material to substitute glass fibers in fiber-reinforced composites.

In recent studies on the substitution of glass fibers with bast fibers, the most attention is paid to flax fibers due to being the finest and the most flexible fiber. Compared to glass fibers, flax fibers are introduced as new sustainable alternative due to having acceptable specific strength properties, low density and low cost. However the high moisture absorption property and the poor compatibility between fiber and matrix bring some problems in processability.

Surface modification of flax fibers are pointed out as necessity in order to improve the adhesion between fiber and matrix. The efficiency of various physical and chemical methods is investigated in terms of adhesion between the fiber/matrix and the mechanical properties of the product.

Aim

The main goal of this study is both to give information on advantages, disadvantages and the limits of flax fibers as a reinforcement material for fiber-reinforced composites and to review recent research on surface modification of flax fibers to overcome the compatibility problem with matrix.

Material and Methods

Physical and chemical modifications on the fiber surface were achieved by utilizing corona or cold plasma treatments and coupling agents. The efficiency

of physical and chemical methods was investigated in terms of surface energy, surface morphology and interfacial strength.

Discussions

Strength, stiffness and toughness of the flax fiber reinforced composites were closely related with the level of fiber/matrix adhesion which was affected by the surface energy of fiber and the applied pretreatments to the fiber.

Keywords: flax fibers, flax reinforced composites, surface modifications

NATURAL FIBER POLYOLEFIN COMPOSITES: TRADITIONAL COMPOSITES AND HIGHLY FILLED FORMALDEHYDE FREE PANEL BOARDS

Anand R. Sanadi

Biomass and Ecosystem Science Division, Faculty of Science , University
of Copenhagen, Rolighedsvej 23, 1958 Frederiksberg, DENMARK
anrs@life.ku.dk

ABSTRACT

This talk will cover both traditional natural fiber composites and also talk about a new technology where the thermoplastic molecules as as binders in highly filled agricultural fiber composites. Traditional natural fiber thermoplastic composites will be reviewed with filling levels of fibers at 60% by weight and below. A new technique that has been developed to make highly loaded (up to 95%) formaldehyde free natural fiber composite. In these materials, linear thermoplastic polymer chains act as an adhesive and the product resembles a typical wood based panel (e.g., phenol formaldehyde fiber board). The process involved the use of small amount of glycerine in the fiber to enhance processibility in a thermo-kinetic mixer followed by hot pressing. It is likely that the glycerine acts as a plasticizer and the key appears to be the increase in the mobility of the amorphous polymers such as hemicelluloses, lignin, and the thermoplastic and complex shapes can be formed during molding. Chemicals other than glycerine can be used in a similar way. In this talk, we report the properties of 85% by weight kenaf fiber boards using polypropylene as the adhesive. A maleated polypropylene was used to improve the adhesion and stress transfer between the adhesive and kenaf fiber. The effect of pressure, polymer type, and compatibilizer chemical characteristics on composite properties will be reported. It is anticipated that any thermoplastic polymer can be used as long as the processing temperature is below the degradation temperature of the lignocellulosic fibers. The addition of 2% by weight of glycerine based on the dry weight of kenaf fiber resulted in the best properties of the boards. Differential scanning calorimetric studies suggested that the glycerine had a little effect on the percent crystallinity of the matrix. Dynamic mechanical tests of the 85% boards showed some differences compared to conventional 60% by weight kenaf-PP composites. This paper gives a broad overview of an initial study of these new materials. Significant amount of research needs to be conducted to improve some of the properties of these composites before they can be commercialized.

**YENİ YAKLAŞIMLAR,
MEVZUAT, EĞİTİM**

***NEW APPROACHES,
LEGISLATIONS,
TRAINING***

PARAMETRIC CONTROLS OF COMPOSITION PROFILES IN POLYMERIZING FLUID FOR MAKING FGPC

S. A. R. Hashmi

CSIR-Advanced Materials & Processes Research Institute

Hoshangabad Road, Bhopal 462064, India

sarhashmi@rediffmail.com

ABSTRACT

A functionally graded material provides opportunity to control the response of a component by grading the material composition suitably. The property gradient in the material is accomplished by a position-dependent chemical composition, microstructure or atomic order. The objective of a composition gradient is to vary material properties spatially as necessary for the functioning of a component, or to reduce undesirable internal residual stresses. Accordingly Functionally Graded Polymer Composites (FGPCs) are expected to provide smooth transition of stresses, for example thermal, mechanical or electrical stresses across the thickness and minimize the stress concentration at the interface of dissimilar material. Different techniques such as joining of layers of different compositions, simultaneous mixing of two or more ingredients with varying composition followed by their solidification, chemical vapour deposition, spray atomization, sedimentation, centrifugation etc. are employed to make FGPCs. The concentration of uniformly distributed particles in a fluid changes with time in the direction of gravitational or centrifugal force to form a concentration gradient. Due to the velocity variation of particles in a fluid, a profile of desired composition can be obtained by controlling process parameters. The important parameters that affect spatial arrangement of dispersed particles are; type of dispersion, viscosity of polymer, temperature, cure kinetics of resin, size, shape, and density, surface characteristics of particles, the process parameters and final size of sample. These parameters play important role in development of controlled concentration profile of FGPC. In order to control these parameters, process modeling can be utilized that helps in studying the effectiveness and optimization of parameters. Using modified equation to determine terminal velocity of particles in polymerizing fluid, simulation was conducted to observe composition profile with particles of different sizes and volumes. Such models are capable of explaining progress of clear zone, sediment zone and graded concentration zone formed by multi particle system and ultimately development of a desired FGPC.

KOMPOZİT ÜRÜN ÜRETİMİNDE MESLEK STANDARTLARI

JOB STANDARDS FOR MANUFACTURING COMPOSITE PRODUCTS

İsmail Hakkı Hacıoğlu

Kompozit Sanayicileri Derneği

ihacialioglu@kompozit.org.tr

ÖZET

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 Kompozit Sanayicileri Derneği bu protokole 03.05.2010 tarihinde 19. Kurum olarak dahil olmuş ve o tarihten bu yana altı çalıştay düzenleyerek Kompozit Ürün Üretim Elemanı (El yatırması, Püskürtme, RTM, Vakum İnfüzyon), Kompozit Ürün Üretim Elemanı (HKB ve Sıcak Kalıplama), Kompozit Ürün Üretim Elemanı (Elyaf Sarma ve Savurma Döküm), Kompozit Ürün Üretim Elemanı (Pultrüzyon), Kompozit Ürün Üretim Elemanı (Devamlı Levha) meslek standartlarının taslaklarını oluşturmuştur.

ABSTRACT

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 Turkish Composites Manufacturers Association (TCMA) joined to this protocol as 19th member. Up to now in six different workshop organization Composite Product Production Operator (Hand lay-up, Spray up RTM and Vacuum Infusion), Composite Product Production Operator (SMC,BMC and Hot Molding), Composite Product Production Operator (Filament winding, Centrifugal Casting) , Composite Product Production Operator (Pultrusion), Composite Product Production Operator (Continuous Lamination) job standards are prepared.

YENİ YAKLAŞIMLAR

NEW APPROACHES

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FLEXIBLE POLYVINYLCHLORIDE- COPPER COMPOSITE FILMS

ESNEK POLİVİNİL KLORÜR BAKIR KOMPOZİT FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Emrah KURT, Cenk Yağız Özçelik, Senem YETGİN,
Filiz Özmiñçi ÖMÜRLÜ, Devrim BALKÖSE

İzmir Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Urla,
İzmir

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Urla,
İzmir

emrakkurt@std.iyte.edu.tr, cenkozeceik@std.iyte.edu.tr,
senemyetgin@iyte.edu.tr, filizozmiñci@iyte.edu.tr,
devrimbalkose@iyte.edu.tr

Key words: PVC, copper powder, static electricity, conductivity

ABSTRACT

Scope

Flexible PVC films are statically charged due to their low electrical conductivity. This creates fire threat during its handling. Conductive materials are added to films to prevent this. In the present study it was aimed to prepare PVC- copper composite films by sol gel technique and characterize the prepared films. It was aimed to increase the electrical conductivity of the films by adding copper powder.

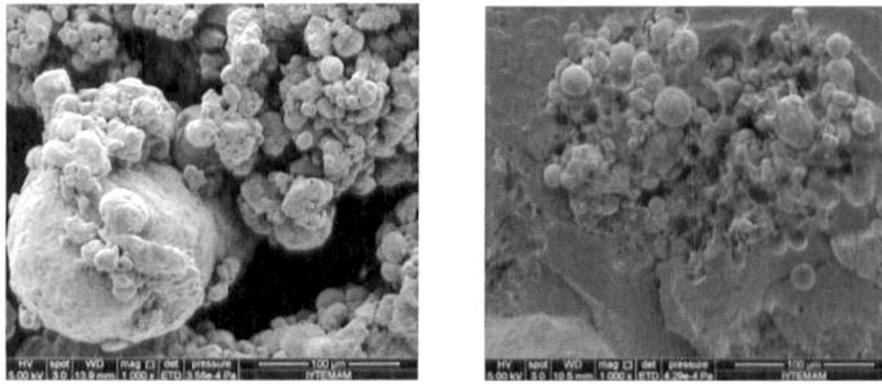
Materials and the Method

Emulsion type PVC powder (PETVINYL 38/74), dioctyl phthalate (DOP) (Aldrich), Viscobyk 5023 and copper powder (Aldrich) were used as materials. The FTIR spectrum of copper powder was taken by using Shimadzu FTIR spectrophotometer. A plastisol was prepared by mixing PVC, DOP and viscobyk 5023. Copper powder was added to plastisol in different volume fractions from 0.00 to 0.18. Plastisols were spread on glass plates as 500 µm films by using SHEEN AUTOMATIC FILM APPLICATOR-1133N. The films were gelled in a vacuum oven at 140°C for 15 minutes. The copper powder and gold coated cross-sections of the films were examined by scanning electron microscopy.

The density of the films was measured by using Sartorius Archimedes density kit. The electrical resistivity of the films was measured by using Keithley 6517A according to ASTM D257.

Discussion and Recommendations

The FTIR spectrum of the copper powder indicated that it was not pure, it contained a small amount of hydrocarbon and the surface of the particles was coated with copper oxide. As seen in the SEM micrograph in Figure 1a 5-100 μm particles were stuck to each other to form agglomerates.



(a)

(b)

Figure 1. SEM micrographs of a. Copper powder b. Crossection of composite film having 0.18 volume fraction copper powder.

Table 1. The measured density and resistivity values for different copper volume fractions.

Volume fraction of copper	Density (gcm^{-3})	Volumetric resistivity (ohm-cm)
0	1.22	2.10E+10
0.01	1.33	2.46E+10
0.05	1.57	3.46E+10
0.09	1.84	2.76E+12
0.13	2.32	2.06E+12
0.18	2.39	2.10E+12
1.00	8.92	1.67E+6

The copper particles were also in agglomerated state in flexible films as seen in Figure 1b. Copper particles were not dispersed evenly in the film that will create a conductive path. The change of the density and volumetric resistivity of the films with volume fraction of the copper in the films are reported in Table 1. The densities fit to theoretical values. The electrical resistivity did not have the expected values[1] that decrease with increasing copper volume fraction. On contrary to expectations it increased with increasing volume fraction. It was thought that the settling of high density (8.92 g cm^{-3}) copper particles were settled in liquid plastisol with 1.22 g cm^{-3} density. The copper particles settled down to bottom instead of forming a conductive network that covers the whole cross section. Thus at the film crosssection a plastic upper phase and a copper rich lower phase were present. The film did not conduct electricity due to this uneven distribution.

Further studies are being made to prepare nanosized copper powders and disperse them evenly in PVC plastisols.

References

[1] Mamunya Ye.P. , Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V., Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders, European Polymer Journal 38, 1887–1897, (2002)

Anahtar Kelimeler: PVC, bakır tozu, statik elektrik, iletkenlik

ÖZET

Kapsam

Esnek PVC filmlerin elektrik iletkenliği çok düşük olduğundan statik elektrikle yüklenir. Bu da filmlerin kullanımı sırasında yangın tehlikesi yaratır. Bunu önlemek için film içine iletken maddeler katılır. Bu çalışmada sol jel tekniği ile polivinyl klorür(PVC) ve bakır tozu kompozit filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bakır tozu katkısı ile PVC nin elektrik iletkenliğinin artırılması hedeflenmiştir.

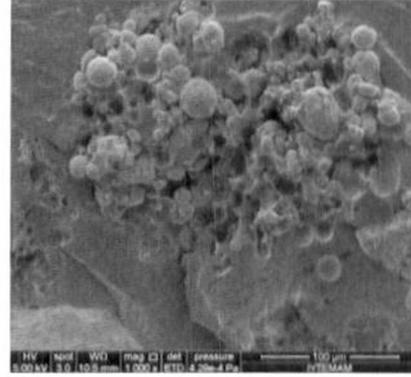
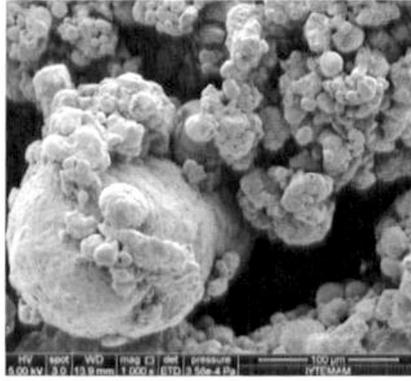
Materyal-Yöntem

Materyal olarak emülsiyon tipi PVC (PETVINYL 34/74), dioctyl phthalate (DOP)(ALDRICH), viskobyk 5023 ve bakır tozu(Aldrich) kullanıldı. Bakır tozunun Shimadzu FTIR spektrometresinde spektrumu alındı. Plastisol, PVC, DOP ve viskobyk 5023 ün karıştırılması ile hazırlandı. Hacimce 0-18 oranında bakır tozu plastisol ile karıştırıldı. SHEEN AUTOMATIC FILM APPLICATOR-1133N kullanılarak cam üzerine plastisol 500 µm kalınlığında ince bir tabaka halinde yayıldı. Hazırlanan bu karışım vakum fırınında 140°C da 15 dakika ısıtılarak ısıtılarak plastijel haline getirildi. Taramalı electron mikroskopu ile

bakır tozunun ve altınla kaplanmış film kesitlerinin görüntüleri alındı. Arşimet kiti ile film yoğunlukları ölçüldü. Farklı miktarda bakır tozu içeren filmlerin elektrik dirençleri Keithley 6517A ile ASTM D257 ye göre ölçüldü.

Tartışma ve Öneriler

Bakır tozlarını FTIR spektrumu tozun saf olmadığını bir miktar hidrokarbon içerdiğini ve yüzeyinin bakır oksitle kaplı olduğunu göstermiştir. Şekil 1 a da verilen taramalı elektron mikroskop fotoğrafında 5-100 µm boyutundaki bakır taneciklerin birbirine yapışarak aglomere olduğu görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 1. a. Bakır tozunun b. 0.18 oranında bakır tozu içeren film kesitinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri

Tablo 1. Bakır hacim kesrine göre ölçülen yoğunluk ve resistivite değerleri

Bakır hacim kesri	Yoğunluk (gcm^{-3})	Hacimsel Resistivite (ohm-cm)
0	1.22	2.10E+10
0.01	1.331	2.46E+10
0.05	1.570	3.46E+10
0.09	1.843	2.76E+12
0.13	2.320	2.06E+12

0.18	2.390	2.10E+12
1.00	8.92	1.67E+6

Şekil 1 b de plastijel filmi içinde de bakır tozlarının birbirine yapışık olarak bulunduğu görülmektedir. Bakır tozları plastik içinde elektriği ileten bir ağ yapısı yaratacak şekilde dağılmamıştır. Tablo 1 de bakır tozu hacim kesri ile yoğunluk ve hacimsel elektrik direncinin değişimi verilmiştir. Yoğunluk değerleri teorik yoğunluk değerlerine uymaktadır. Elektrik direnci beklendiği gibi [1] bakır hacim kesri arttıkça azalan değerlere sahip değildir. Aksine bakır hacim kesri arttıkça direnç artmıştır. Bunun sebebinin film hazırlanması sırasında bakır tozlarının yüksek yoğunlukları (8.92 gcm^{-3}) nedeniyle yoğunluğu 1.22 gcm^{-3} olan sıvı plastisol içinde filmlerin tabanına çökmesi olduğu düşünülmektedir. Bakır tozları tüm plastik film kesitini kaplayan bir ağ yapısı oluşturmak yerine, dibe çökmüştür. Böylece film kesitinde üstte sadece plastik faz alta ise bakırca zengin plastik faz olacak şekilde bir dağılım olmuştur. Bu nedenle film elektrikçe iletken hale gelmemiştir. Bundan sonraki çalışmalar bakır tozlarını nanoboyutta elde ederek plastisol içinde dağıtmak ve istenen ağ yapısını oluşturmak yönünde devam etmektedir.

Kaynaklar

[1] Mamunya Ye.P. , Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V., Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders, European Polymer Journal 38, 1887–1897, (2002)

BAĞLAYICI AJANLARIN CAM ELYAF TAKVİYELİ PP RASTGELE KOPOLİMERLERİNİN (PPRC) MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

EFFECTS OF COUPLING AGENTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED PPRC (PP Random Copolymer)

SERHAT GÜLER, Dr. AREF CEVAHİR

CAMELYAF SAN. A.Ş.

Bayramoğlu Sapağı, 41400 Çayırova Gebze- Kocaeli

serguler@siseecam.com, ajavaherian@siseecam.com)

ÖZET

Plastik malzemelerden boru üretimi, ilk olarak 1930'ların sonlarına doğru, Almanya'da, PVC kullanımı ile başlamıştır. Bu tarihlerde PVC borular sadece temiz su dağıtımı ve kanalizasyon sistemi borularında kullanılmaktaydı.

1950'lerde ise, Poliolen ürünleri geliştirilmesi sonucu, PE malzemesi de bu uygulamada kullanılmaya başlanmıştır. 1980'lerde, Polipropilene göre erime sıcaklığı daha düşük, esnek boruların üretimini sağlayan %5 etilen içerikli rastgele Polipropilen kopolimerleri sentezlenmiştir. Sıcak ve soğuk su hatlarında kullanılan boruların mekanik direncini ve şekilsel stabilitesini iyileştirmek için genellikle cam elyafı katkısı tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, cam elyafı takviyeli PPRC kompozitlerinin şekilsel stabilitesini ve mekanik performans özelliklerini gözlemek amacıyla birçok bağlayıcı ajan (maleik anhidrit aşı kopolimeri) kullanılmıştır.

Mekanik test sonuçları, kullanılan bağlayıcı ajan miktarı arttıkça mekanik direncin de arttığını göstermektedir. Kullanılan bağlayıcı ajan miktarının artması veya maleik anhidrit içeriğinin artması ile eriyik akış indeksinin de arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PPRC, GFRPPRC, BORU, BAĞLAYICI AJAN, GFRPPRC.

ABSTRACT

In late 1930's PVC were used for the first time to manufacture of pipes in Germany. In that time PVC pipes were installed for residential drinking water distribution and waste water pipelines.

In the middle of 1950's and with the development of polyolefin productions PE were used to manufacture pipes in the USA.

In 1980's random copolymers of polypropylene were synthesized in which 5% ethylene were incorporated to enhance manufacturing of flexible pipe with lower melting point than PP. To improve the mechanical strength and dimensional stability of pipes during hot or cold water service reinforcing of the pipes were come into account and for this purpose mostly glass fiber were preferred.

In this study various types of coupling agents (maleic anhydride graft PP) were utilized to observe the mechanical performance, melt flow behavior and dimensional stability of the glass fiber reinforced PPRC.

Mechanical test results indicated that increasing the amount of coupling agent generally resulted to rising the mechanical strength. Also, increasing the amount of coupling agents led to rising in the melt flow index, with different extent, according to the maleic anhydride content.

Keywords: PPRC, GFRPPRC, PIPE, COUPLING AGENT, GFRPPRC.

MOLEKÜLER BASKILI POLİMERLER VE DEĞİŞİK YÖNTEMLERLE SENTEZİ

MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS AND THEIR SYNTHESIS BY DIFFERENT METHODS

Fadim Yemiş¹, Pınar Alkan², Berin Yenigül², Mesut Yenigül³

¹Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 45040,
Muradiye-Manisa/Türkiye

²Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 35100, Bornova-
İzmir/Türkiye

³Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
35100, Bornova-İzmir/Türkiye

fadimyemis@hotmail.com, fepinar@hotmail.com,
berin.yenigul@ege.edu.tr, mesut.yenigul@ege.edu.tr

ÖZET

Moleküler baskılama yüksek tanıma özelliklerine sahip polimerleri hazırlamak için hızla gelişen bir tekniktir ve bu teknikle hazırlanan moleküler baskılanmış polimerler (MIPs), katı-faz ekstraksiyonu kromatografik ayırma, membran ayırmaları, sensörler, ilaç salımları, katalizörler, vb gibi birçok bilimsel ve teknik alanlarda moleküler tanıma malzemesi olarak kullanılmaktadır [1-3]. MIPs, polimerizasyon sırasında fonksiyonel monomer ve hedef molekül arasındaki etkileşimin doğasına bağlı olarak, kovalent, kovalent olmayan veya semicovalent yaklaşım kullanılarak elde edilip edilmediğine göre sınıflandırılabilir [4-6].

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılı polimerler, seçimli tanıma bölgeleri, moleküler baskılama

MIPs' in Sentezi

Çeşitli sentetik protokoller bu polimerleri elde etmek için geliştirilmiştir. MIPs ilk çıkışından bu yana, en yaygın olarak kullanılan sentetik protokol geleneksel polimerizasyon (TP) olmuştur. Bu işlemde, polimerleşebilen fonksiyonel monomerler organik çözücü içinde hedef molekül etrafında öndüzenleme oluşturur. Ortaya çıkan ön polimer kompleksi, termal veya fotokimyasal koşullar altında bir serbest radikal başlatıcı varlığında çapraz bağlayıcının aşırısı ile kopolimerize edilmektedir. Özütleme ile hedefin geri alınmasından sonra,

polimer matris içinde hem şekil hem de kimyasal özellik açısından oldukça seçimli ile hedefin yeniden bağlanmasına izin veren hedef molekül tamamlayıcı bağlanma bölgeleri kalır [4,7]. Bununla birlikte, geleneksel yöntemle hazırlanan moleküler baskılı polimerler vakit alıcı ve karmaşık bir hazırlama işlemi, matris parçacıkları içinde daha az tanıma bölgelerine sahip olmak ve böylece yoksul bağlama kapasitesi ve hedef moleküller için MIPs' e düşük bağlama kinetiği gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Etkin bir şekilde bu dezavantajların üstesinden gelmek için, son yıllarda yüzey baskılama yöntemi geliştirilmiştir [1,2]. Yüzeyde uygun bağlayıcı siteler bulunan malzeme yüksek seçicilik, daha erişilebilir siteler, hızlı kütle transferi ve bağlanma kinetikleri olmak üzere birçok avantaj sunmaktadır [2].

Baskılanmış parçacıkların boyut ve şeklindeki düzensizliklerin üstesinden gelmek ve bunları elde etmek için gerekli zamanı azaltmak amacıyla bazı polimerizasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler, hem kartuş paketlenmesini hem de analitin kütle transferini iyileştirir.

TP sakıncaları aşmak için geliştirilen teknikler arasında, çökelti polimerizasyonu (PP) küresel parçacıklar elde etmek için en yaygın kullanılan tekniktir. Bu yaklaşımın temel prensibi çözelti içinde büyüyen polimer zincir belirli bir kritik kütleyle ulaştığında, çözülden çökeler.

Küresel parçacıklar elde etmek için bir başka yaklaşım çok adımlı şişme polimerizasyonudur (MSS). Bu teknikte, eşit büyüklükte oluşturulan çekirdek parçacıklar su içerisinde süspanse edilir ve uygun bir organik çözücünün birkaç ilavesinden sonra başlangıçtaki parçacıkların son boyutu 5-10 µm aralığında olacak şekilde şişer. Parçacıklar istenen boyuta şiştikten sonra, MIP üretiminde yer alan tüm bileşenler çözültiye ve şişme basamağındaki parçacıkların içine eklenir ve daha sonra polimerizasyon meydana gelir.

Küresel parçacıklar elde etmek için farklı bir yaklaşım süspanسیون polimerizasyonu (SP) kullanmaktır. Bu durumda, polimerizasyon sürecinde yer alan bütün bileşenler, uygun bir organik çözügen içinde, bir arada çözülür ve bu çözelti, suyla karışmayan bir çözücünün daha büyük bir hacmine ilave edilir. Daha sonra, bu sistem damlacıklar şekline getirmek için kuvvetli bir şekilde karıştırılır ve ardından polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir.

Aşılama, küresel parçacıklar üretmeyi amaçlayan diğer bir polimerizasyon tekniğidir ancak bu kompozit malzemeler üretmek için de kullanılır. Bu durumda, silika parçacıkları içeren başlangıç materyali ve polimerizasyon sürecinde yer alan tüm bileşenler polimerizasyon işlemi başlamadan önce bu parçacıklar tarafından adsorbe edilir. Polimer şekillendikten sonra, küresel parçacıkların son ürününü oluşturmak için içe işleyen silika uzaklaştırılır ki bunlar sırasıyla orijinal silika parçacıklarının aynasal yansımasıdır [2].

Yemiş' in doktora tezinde, çevre dostu ve pratik bir yolla MIP' in hazırlanması için yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu yeni baskılama yönteminde, sülfolanmış stiren-divinilbenzen reçine hedef molekül olarak Nitrofurantoin içeren dimetil formamitte şişirilmiştir [8].

Kaynaklar

1. He M, Meng M, Wan J, He J, Yan Y (2012) *Polym Bull* 68:1039–1052
2. Zhang J, Ma J, Yue X, Bu X, Han Y (2012) *J Appl Polym Sci* 124:723–728
3. Yoshimi Y, Ohdaira R., Liyama C, Sakai K (2001) *Sens and Actuators B* 73:49-53
4. Beltran A, Borrull F, Cormack PAG, Marce RM (2010) *Trends Anal Chem* 29(11):1363-1375
5. Komiyama M, Takeuchi T, Mukawa T, Asanuma H (2003) *Molecular Imprinting Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Germany* 147.
6. Ye L, Mosbach K (2001) *J Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem* 41: 107–113
7. Petcu M, Karlsson JG, Whitcombe MJ, Nicholls IA (2009) *J Mol Recognit* 22:18–25
8. Yemiş F (2010) PhD thesis, Ege University, Institute of Sciences

ABSTRACT

Molecular imprinting is a rapidly developing technique to prepare polymers possessing high recognition properties, and molecularly imprinted polymers (MIPs) prepared by this technique have been utilized as materials of molecular recognition in many scientific and technical fields, such as solid-phase extraction, chromatograph separation, membrane separations, sensors, drug releases, catalysts, etc. [1–3]. Depending on the nature of interaction between the functional monomer and the template molecule during polymerization, MIPs can be classified according to whether they are obtained using the covalent, non-covalent or semicovalent approach. For the covalent approach, the interaction between the template molecule and the functional monomer before the polymerization process and the interaction between the target analyte and the MIP when the MIP is in use are through covalent bonds [4-6].

Keywords: Molecularly imprinted polymers, selective recognition sites, molecular imprinting

Synthesis of MIPs

Several synthetic protocols have been developed to obtain these polymers. Since the first appearance of MIPs, the most widely-used synthetic protocol has been traditional polymerization (TP). In this process, polymerizable functional

monomers are prearranged around a template molecule in organic solvent. The resulting pre-polymer complexes are copolymerized with an excess of crosslinker in the presence of a free radical initiator under thermal or photochemical conditions. After the removal of the template by extraction, binding sites complementary to the template molecule both in shape and chemical functionality are left within the polymer matrices that allow rebinding of the template with quite specificity [4, 7]. However, the molecular imprinted polymers prepared by traditional method have some disadvantages, such as time-consuming and complicated preparation process, less recognition sites inside matrices particles thereby poor binding capacity and lower binding kinetic of MIPs for the template molecules. In order to overcome these drawbacks effectively, the surface imprinting technique has been developed in recent years [1, 2]. The material with binding sites situated at the surface present many advantages including high selectivity, more accessible sites, fast mass transfer and binding kinetics [2].

Several polymerization techniques have been developed in order to overcome the irregularities in size and shape of the imprinted particles and to reduce the time needed to obtain them. These techniques improve both packing of the cartridge and mass transfer of the analyte.

Amongst the techniques developed to overcome the drawbacks of TP, precipitation polymerization (PP) is the most widely-used technique for obtaining spherical particles. The basic principle of this approach is that, when the polymeric chains growing in solution reach a certain critical mass, they precipitate from the solution.

Another approach for obtaining spherical particles is by multi-step swelling polymerization (MSS). In this technique, preformed uniformly-sized seed particles are suspended in water and, after several additions of suitable organic solvents, the initial particles swell to a final size in the range 5–10 μm . Once the particles have swollen to the desired size, all the components involved in the production of the MIP are added to the solution and incorporated into the particles in this swelling state and afterwards polymerization is induced.

A different approach to obtaining spherical particles is to use suspension polymerization (SP). In this case, all the components involved in the polymerization process are dissolved together in an appropriate organic solvent and this solution is further added to a larger volume of an immiscible solvent. Afterwards, this system is vigorously stirred in order to form droplets and then the polymerization reaction is induced.

Grafting is another polymerization technique aimed at delivering spherical particles, but it is also used to produce composites materials. In this case, the

starting material comprises silica particles, and all the components involved in the polymerization process are adsorbed within these particles before the polymerization process starts. Once the polymer is formed, the silica is etched away to reveal a final product of spherical particles, which are, in turn, the specular image of the original silica particle [2].

In PhD thesis of Yemiş, the novel method has been suggested for MIP preparation in environmental-friendly and practical ways. In this novel imprinting method, sulphonated styrene-divinylbenzene resin was swelled in dimethyl formamide in the presence of Nitrofurantoin as a template [8].

References

1. He M, Meng M, Wan J, He J, Yan Y (2012) *Polym Bull* 68:1039–1052
2. Zhang J, Ma J, Yue X, Bu X, Han Y (2012) *J Appl Polym Sci* 124:723–728
3. Yoshimi Y, Ohdaira R., Liyama C, Sakai K (2001) *Sens and Actuators B* 73:49-53
4. Beltran A, Borrull F, Cormack PAG, Marce RM (2010) *Trends Anal Chem* 29(11):1363-1375
5. Komiyama M, Takeuchi T, Mukawa T, Asanuma H (2003) *Molecular Imprinting Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Germany* 147.
6. Ye L, Mosbach K (2001) *J Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem* 41: 107–113
7. Petcu M, Karlsson JG, Whitcombe MJ, Nicholls IA (2009) *J Mol Recognit* 22:18–25
8. Yemiş F (2010) PhD thesis. Ege University, Institute of Sciences

**THE FRACTURE TOUGHNESS OF SINGLE EDGE
NOTCHED EPOXY NANOCOMPOSITES WITH
NANO-SILICA
TEK KENAR ÇENTİKLİ EPOKSİ
NANOKOMPOZİTLERİN NANOSİLİKA İLE
KIRILMA TOKLUĞU**

M. Turan Demirci¹, Necmettin Tarakçıoğlu², Ahmet Avcı³

¹Selçuk Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi
Bölümü, 42003, Konya

²Selçuk Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü,
42003, Konya

³Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine
Mühendisliği Bölümü, 42003, Konya

turandemirci@selcuk.edu.tr, ntarakcioglu@selcuk.edu.tr,
aavci@selcuk.edu.tr

ABSTRACT

As widely used thermosetting polymers, epoxy resins have several unique characteristics, high adhesive strength, high strength and hardness, excellent chemical and heat resistance. Epoxies have been widely used in various industrial applications, particularly as adhesives for bonding and as matrix resins for producing high-performance fiber reinforced composites. However epoxy systems show low fracture toughness, poor resistance to crack initiation and propagation, and inferior impact strength. Many efforts have been made in the past decades to improve the fracture toughness of epoxies by modifying epoxy resins with additives such as rubbers, thermoplastics, and nano particles. However, inorganic additives, such as nano silica, nano alumina and glass particles, have been found in recent years to be more promising modifiers for increasing the fracture toughness of epoxies.

When nano-particles are used as modifiers in epoxies, a homogeneous dispersion is required in order to achieve the nano-phase structure. As the particles tend to agglomerate, special techniques have had to be developed and used to achieve a homogeneous particle distribution, including mechanical mixing using high shear forces and ultrasonic vibration. In this study, we used to nano silica to improve mechanical properties of epoxy and fracture toughness. Three different additive weights ratios of nano silica which is 15 nm size were used. These additive ratios are 1%, 2% and 3%. To obstacle agglomerations and provide homogenous dispersion silane surface modification were used. According to ASTM 638 D, tensile strength specimens were produced for each mixtures. Then, to determine

mechanical properties, tensile test were applied and to find the fracture toughness of composites single edge notch fracture toughness method were carried out. In this method, the notches were cut with a thin-blade coping saw 3 mm in length for each specimens. The crack propagations from notch tip were observed and their images captured by high density CCD camera. End of tensile tests and according to crack propagation lengths, fracture toughness (K_{Ic}) were calculated.

Keywords: Single edge notch, fracture toughness, nano silica, composites.

ÖZET

Yaygın olarak kullanılan termoset polimerlerden epoksi reçineler yüksek adhesive dayanımı, yüksek dayanım ve sertlik, mükemmel kimyasal ve ısı direnci gibi iyi karakteristiklere sahiptir. Epoksiler farklı endüstriyel uygulamalarda yapıştırıcı ve bağlayıcı olarak adhesive ve yüksek performans elde etmek amacıyla elyaf takviyelerde matriks malzeme olarak kullanılmaktadır. Bunlara karşın epoksiler düşük kırılma dayanımı, kötü çatlak ilerleme direnci ve ilerlemesi ve kötü darba dayanımı sergilemektedirler. Son yıllarda epoksilerin kırılma tokluğunu arttırmak için epoksi reçinelere kauçuk, termoplastik ve nano partikül katılarak modifiye edilmektedir.

Nano silica, nano alumina ve cam partiküller kırılma tokluğunun artırılmasında öne çıkan inorganik katılardır.

Epoksiler nano takviyeler epoksilere modifiye olarak kullanıldığında, iyi bir nano faz yapısı için homojen dağılımın sağlanması gerekmektedir. Nano partiküller topaklaşmaya meyilli olduklarından homojen partikül dağılımını gerçekleştirmek için özel teknikler geliştirilmiştir. Bunlar yüksek kayma kuvvetleri kullanarak mekanik karıştırma ve ultasonik titreşimdir. Çalışmamızda üç farklı katkı oranında 15 nm boyutuna sahip nano silica kullanıldı. Bu katkılar 1%, 2% ve 3% ağırlık oranlarıdır. Nano silikalarda oluşan topaklaşmayı engellemek için silan yüzey modifikasyonu kullanılmıştır. Her bir karışım için ASTM 638D standardına göre çekme dayanımı numuneleri üretilmiştir. Mekanik özelliklerin tespiti için çekme testleri uygulanmış ve kompozitlerin kırılma tokluğunun tespiti için tek kenarlı çentik kırılma tokluğu metodu kullanılmıştır. Bu metotta, çentikler ince ağızlı testere ile 3 mm her numune için kesilmiştir. Çentikten çatlak ilerlemesi gözlemlenilmiş ve yüksek çözünürlüklü CCD kamera ile görüntüleri elde edilmiştir. Çekme testleri sonunda ve çatlak ilerleme uzunluklarına göre kırılma toklukları tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Tek kenarlı çentik, kırılma tokluğu, nano silika, kompozit

**POSTER
BİLDİRİLER**

***POSTER
PRESENTATIONS***

FUNCTIONALIZATION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER VIA GRAFTING *TRANS*- ETHYLENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID BY REACTIVE EXTRUSION

Yu.M. Krivoguz¹, R.Z. Shahnazarli², N.Ya. Ishenko², A.M.Guliyev²,
S.S. Pesetskii¹

¹V.A.Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of
Sciences of Belarus, 32a Kirov Street, 246050 Gomel, Republic of Belarus
²Institute of Polymer Materials National Academy of Sciences of Azerbai-
jan, 124 S.Vurgun Street, Az 5004 Sumgait, Azerbaijan Republic, e-mail:
otdel5mpri@tut.by, abasgulu@yandex.ru

ABSTRACT

Scope

One of the most important representatives of the polyolefins' family is ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA). A relatively high strength, resistance towards aggressive media, elasticity at low temperatures, adhesion to different materials and a number of other specific properties allow to use EVA for making technical parts, electrically insulating cable sheathings, films, compounds and blends with other polymers, and various fillers. The high adhesiveness of EVA is explained by carbonyl groups present in side chains of macromolecules. However, it is often impossible to control EVA adhesiveness within required limits only by varying the vinyl acetate (VA) concentration. The presence of only side VA pendants in copolymer macromolecules does not ensure satisfactory miscibility and compatibilizing activity of the copolymer in polymer blends. That is why EVA is being modified, also by free-radical grafting of adhesion-active groups (anhydride, carboxyl, isocyanate, etc.) in polymer melts using extrusion mixers-reactors.

The present work is aimed at analysis of special features of EVA functionalization by grafting *trans*-ethylene-1,2-dicarboxylic acid during reactive extrusion (RE); at studying the structure, rheological and high-elastic properties of melts, and deformation behavior of EVA-g-TEDA.

Materials and Methods

The objects of investigation were EVA with different VA-concentrations as produced by Neftehim Sevilen Co., Russia. The monomer grafted – *trans*-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA), pure grade, was supplied by Kamtex, Russia. The initiator was 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (Perk-14) produced by Akzo Nobel, Holland. The functionalization process was done by the RE method

using the extrusion-granulating line based on the twin-screw extruder TSSK 35/40 (China); the screws being provided with special mixing elements (screw diameters, 35 mm; L/D = 40; the number of heating zones, 10).

The monomer content grafted onto EVA macromolecules was determined by titration. The FTIR spectrophotometer Nicolet 5700 (USA) was used to record IR-spectra of the extracted film samples of both initial and functionalized EVA. The differential scanning calorimetry technique (DSC) was employed to determine the thermal properties and structure of the materials. The tensile tests were done on machine Instron 5567 (UK); the loading rate being 50 mm/min. The high-elastic properties of molten initial EVA as well as those of functionalized EVA, were estimated from their melt strength and jet swell ratio.

Results and Discussion

Functionalization of EVA by TEDA grafting in the process of RE and employment of 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene as initiator of free-radical reactions make it possible to produce grafted product EVA-g-TEDA with grafting efficiency up to 70%. The EVA-g-TEDA output much depends – in addition to initiator concentration – on the VA content in the EVA macromolecular structure. At low (12%) and high (28%) VA-concentrations the grafting efficiency decreases.

In the course of TEDA grafting onto EVA competing secondary reactions – degradation and crosslinking of macromolecules – take place. Peroxide concentration variations over a relatively narrow range (0.1-0.3 wt %) cause noticeable changes in the mode and extent of macromolecular transformations owing to secondary reactions; their progress depends on VA content in the EVA used. With a low peroxide concentration (0.1 wt %) degradation processes prevail that reduce melt viscosity (increased MFI). This effect becomes stronger for EVA with a lower initial melt viscosity and VA-concentration. With 0.3 wt% of peroxide, whatever the type of EVA, processes prevail that lead to macromolecular crosslinking and a higher EVA-g-TEDA viscosity.

Probable free-radical chemical reactions are proposed as taking place at EVA functionalization. It is shown that $-CH_3$ methyl groups belonging to vinyl acetate fragments do not in fact participate in grafting reactions or secondary processes. Variations in the molecular structure and mechanical property values happen at functionalization. According to DSC findings EVA-g-TEDA forms an imperfect crystal structure with a lower T_m and crystallinity. The functionalized products have enhanced rigidity and lower deformability as compared to the initial copolymer.

**ÇAY ATIKLARINDAN LİGNİN ELDESİ VE
POLİETİLENDEN EKSTRUZYON YÖNTEMİ İLE
OLUŞTURULAN LİGNİN KATKILI KOMPOZİT
MALZEMENİN ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

**OBTAINING LIGNIN FROM TEA WASTES AND
INVESTIGATION OF THE ANTIBACTERIAL
QUALITY OF THE LIGNIN-ADDED COMPOSITE
MATERIALS PRODUCED WITH POLYETHYLENE BY
THE EXTRUSION METHOD**

Ahmet GÜNGÖR, Furkan AYRANCI

Kuleli Askeri Lisesi, Çengelköy, İSTANBUL
agungor9@yahoo.com, furkanayranci_55@hotmail.com

ÖZET

Amaç:

Ülkemizde işlenen yaş çay yapraklarından çıkan atık miktarının % 5-10 arasında olduğu bilinmektedir. Ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip olan çay atıklarından gerektiği gibi yararlanılamamaktadır. Bu atıklar yakılarak veya çürümeye bırakılarak yok edilmekte ve bu durum önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. ÇAYKUR Genel Müdürlüğü'nün 2010 yılı verilerine göre; yaklaşık olarak 590000 ton yaş çaydan 147000 ton kuru çay edilirken 7000 ton atık oluşmaktadır. Projemizin amacı aşağıda verilmiştir:

- 1) Çay atıklarından lignin eldesi.
- 2) Ekstrüzyon yöntemiyle polietilenden lignin katkılı kompozit malzeme yapımı.
- 3) Malzemenin antibakteriyel özelliğinin araştırılması.

Yöntem: Öncelikle literatüre göre çay atıklarından lignin elde edilmiştir. Daha sonra homojen olarak polietilene lignin katılmış ve aynı işlem metalik gümüş için tekrarlanmıştır. Böylece sırasıyla "Kompozit Malzeme-1" ve "Kompozit Malzeme-2" elde edilmiştir. Son olarak koloidal gümüş etkileşimi gerçekleştirilerek "Kompozit Malzeme-3" elde edilmiştir. Çay atığından elde edilen lignin, polietilen ve kompozit malzemeler için FT-IR ve DSC analizleri yapılmıştır. Kompozit malzemelerin mikrobiyolojik analizleri yapılmış ve antibakteriyel aktiviteleri belirlenmiştir.

Tartışma ve Öneriler: Saf polietilen çevresinde bakteri üremesi olurken, % 2 lignin katkılı kompozit malzeme çevresinde herhangi bir bakteri üremesi

gerçekleşmemiştir. Sonuç olarak, günümüzde çeşitli alanlarda antibakteriyel olarak kullanılan ve ekonomik olmayan gümüş ve biyosit gibi maddeler yerine, her yıl büyük miktarlarda oluşan ve yakıldığı ya da çürümeye bırakıldığı için çevre sorunlarına yol açarak ekolojik dengeyi ve biyoçeşitliliği olumsuz yönde etkileyen bir atıktan elde edilen lignin, alternatif bir antibakteriyel madde olarak kullanılabilir.

Anahtar sözcükler: Lignin, polietilen, ekstrüzyon, kompozit.

ABSTRACT

Aim:

It is known that, in our country, the amount of waste materials that remains after the process of raw tea leaves is between 5 to 10%. However these wastes cannot be used properly despite their huge potential. They are either destroyed by burning or let to decay and this leads to serious environmental problems. According to data from the General Directorate of ÇAYKUR the year 2010; while approximately 147000 tons of processed tea is obtained out of 590000 tons of raw tea, 7000 tons of tea is wasted.

Therefore the aim of our project is to:

- 1) Obtain lignin from tea wastes,
- 2) Produce lignin-added composite materials with polyethylene by the extrusion method and
- 3) Investigate the antibacterial quality of these produced materials.

Method: At first, lignin was obtained from tea wastes as described in the literature. Later, this lignin was added to polyethylene (PE) homogeneously and the same process was repeated with the metallic silver (Ag) also. Thus, "Composite Material-1" and "Composite Material-2" were obtained respectively. Finally, "Composite Material-3" was obtained by adding colloidal silver to PE. FT-IR and DSC analyses were performed for the lignin obtained from tea wastes, pure polyethylene and the three composite materials respectively. Microbiological analyses were performed for the composite materials and their antibacterial activities have been identified after.

Suggestions and Discussion: While reproduction of bacteria was obtained around the pure polyethylene, there was no indication of bacteria for the 2-percent lignin-added composite material. As a result of this study, it is suggested that lignin which is obtained from tea wastes and leads to environmental problems such as disruption of the ecological balance and biodiversity can be used as an alternative antibacterial additive instead of uneconomical silver or biocide ones.

Key words: Lignin, polyethylene, extrusion, composite.

**KOMPOZİT MİKROKÜRELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN
AĞIR METAL İYONLARI ADSORPSİYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
COMPOSITE MICROBEADS AND ADSORPTION OF
HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Ali Kara, Emel Demirbel

Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü, Görükle-Bursa, Türkiye
Chemistry Department, Uludag University, Görükle-Bursa, Turkey
akara@uludag.edu.tr, emeldemirbel@uludag.edu.tr

ÖZET

Amaç: Bakır, kurşun, çinko, mangan, nikel, civa, kadmiyum, demir, krom vb. ağır metaller çevre sorunlarından biridir. İnsan sağlığını korumak için ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili yöntemlere ihtiyaç vardır. Kullanılan bu yöntemlerden bazıları: kimyasal çöktürme, doğal ve sentetik malzemelerle iyon değişimi, membran filtrasyonu (diyaliz, elektrodiyaliz, ters osmoz), biyolojik arıtım, koagülasyon, yüzdürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur. Bu çalışmada adsorpsiyon; zaman alıcı olmaması, ekonomikliğı, zengin adsorban çeşitliliğı, çevre dostu olması nedeniyle tercih edilmiştir. Hedefimiz sentezlediğimiz mikrokürelerin ağır metal iyonları uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmaktır.

Materyal ve Yöntem: Sunulan çalışmada; manyetik poli(divinil benzen-N-vinil imidazol) [m-poli(DVB-VIM)] mikroküreleri Fe_3O_4 nanopartikül varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri elementel analiz, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm testi, şişme testi, yoğunluk ölçümleri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve manyetizma ölçümleri ile karakterize edildi. Mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili parametrelerden pH, başlangıç ağır metal iyonu konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve adsorban miktarı etkisi incelendi. Adsorpsiyon kinetikleri incelenerek mevcut sistem için 4, 25, 45 ve $65^{\circ}C$ 'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirlik test edildi. Denge verileri Langmuir modeline uygun bulundu. Ayrıca yalancı (pseudo) 1. derece, yalancı (pseudo) 2. derece ve partikül içi difüzyon modelleri de adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanıldı. Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler hesaplanarak sıcaklık etkisi belirlendi. Bu çalışmada adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve

kendiliğinden gerçekleştiği belirlendi. Manyetik mikrokürelerin rejenerasyonu da incelendi. Aynı manyetik mikroküreler kullanılarak adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlandı ve ağır metal iyon kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmedi.

Tartışma ve Öneriler: m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı $29.47 \text{ m}^2/\text{g}$, boyut dağılımı $53\text{-}212 \text{ }\mu\text{m}$, şişme oranı %44 ve ortalama Fe_3O_4 içeriği %10,2 olarak belirlendi. Mikrokürelerin yapısındaki VIM miktarı 3.021 mmol/g polimer olarak bulundu. Bu durum m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin manyetik olduğunu ve N-vinil imidazol ligantının polimerik yapıya girdiğini göstermektedir. Adsorpsiyon sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarını uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal iyonları, manyetik polimerler, divinil benzen, N-vinil imidazo

ABSTRACT

Aim: Heavy metals such as copper, lead, zinc, manganese, nickel, mercury, cadmium, iron, chromium, etc. are one of the environmental problems. To protection of human health, effective methods are needed for removal of heavy metals. Some of these methods: chemical precipitation, ion exchange of natural and synthetic materials, membrane filtration (dialysis, electrodialysis, reverse osmosis), biological treatment, coagulation, flotation, liquid-liquid extraction and adsorption. In this study adsorption has been preferred because of is not time-consuming, economic, and rich diversity of adsorbent and environment-friendly. Our goal is investigate the usability of the obtained microspheres in heavy metal removal.

Material and Method: In present study, magnetic poly(divinyl benzene-N-vinyl imidazole) [m-poly(DVB-VIM)] microbeads were synthesized by suspension polymerization technique in the presence of magnetite Fe_3O_4 nano-powder and used for heavy metal ions removal studies. m-poly(DVB-VIM) microbeads were characterized by elemental analysis, N_2 adsorption-desorption isotherm tests, swelling studies, density measurements, scanning electron microscope (SEM) and magnetism measurements. Effects of pH, initial heavy metal ions concentration, temperature, contact time and adsorbent dosage were investigated as the effective parameters on the adsorption capacities of the microspheres. Adsorption kinetics have been tested and the applicability of the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for the present system have been tested at 4, 25, 45 and 65°C . Equilibrium data agreed well with the Langmuir model. Also pseudo-first-order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models were used to describe the adsorption kinetics. The study of temperature effect was quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy changes. In this study, adsorption process was

endothermic in nature and spontaneous. Regeneration of the magnetic microbeads was easily performed. Adsorption-desorption cycles were performed ten-times by using same magnetic microbeads and any noticeable loss was not determined.

Conclusion and recommendations: The specific surface area of the m-poly(DVB-VIM) beads was found to be $29.47 \text{ m}^2/\text{g}$ with a size range of $53\text{-}212 \text{ }\mu\text{m}$ in diameter and the swelling ratio was 44%. The average Fe_3O_4 content of the resulting m-poly(DVB-VIM) microbeads was 10.2%. The incorporation of the VIM was found $3,021 \text{ mmol/g}$ polymer. It was determined that m-poly(DVB-VIM) microbeads are magnetic and the ligand N-vinyl imidazole was inserted into the polymer structure. Adsorption capacity values show that m-poly (DVB-VIM) are effective in removing heavy metal ions from aqueous solutions.

Key Words: Adsorption, heavy metal ions, magnetic polymers, divinyl benzene, N-vinyl imidazole

PLA/HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PLA/HALLOYSITE NANOCOMPOSITES

Canan E. Yeniova^a, Başak Tuna^b, Güralp Özkoç^b, Ülkü Yılmaz^a

^aODTÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06531

^bKOÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, 41380

^aMETU, Department of Chemical Engineering, Ankara, 06531

^bKOÜ, Department of Chemical Engineering, Kocaeli, 41380

yilmazer@metu.edu.tr

ÖZET

Çevre bilincinin artmasıyla biyobozunur malzemelere olan ilginin arttığı şu günlerde, özellikle ambalaj ve otomotiv sektöründe biyobozunur polimerlerin kullanımı hızla artmaktadır. Poli(laktik asit) (PLA), gerek fiziksel özelliklerinin konvansiyonel polimerlere benzer oluşu, gerekse de endüstriyel ölçekte üretilmesi sebebiyle biyobozunur malzemeler arasında öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA/Halloysit nanotüp (HNT) nanokompozitlerinin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda, yerli kaynaklardan elde edilen ve silan bağlayıcılar ile modifiye edilen halloysitin performansının referans bir halloysit ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit), Halloysit, Eriyik Harmanlama, Nanokompozit

Amaç

PLA, gerek endüstriyel olarak elde edilmesi gerekse de petrokimyasal polimerlere yakın özellikleri sebebiyle en sık kullanılan biyobozunur alifatik polimerlerdendir. PLA'nın kullanımını kısıtlayan en olumsuz özelliği, tokluğunun düşük olmasıdır. Bu problemin aşılması amacıyla plastikleştirici eklenmesi literatürde oldukça sık karşılaşılan bir durumdur [1]. Ancak plastikleştirme sonucu gözlenen, çekme mukavemeti ve modül değerlerindeki gerileme, nano dolgu malzemeleriyle takviye konusunu gündeme getirmiştir. Bu çalışmada, halloysit nanotüpler plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın tokluğu ile peklğini dengelemek amacıyla kullanılmıştır. Halloysit nanotüplerin PLA bazlı nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerine etkisi

incelenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan iki çeşit Halloysit' ten bir tanesinin yerel kaynaklardan üretilmiş olması ve diğer ithal halloyisit referans olarak kullanılacak olması çalışmayı literatürde bir ilk yapmaktadır.

Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan Halloysit killeri ESAN Eczacıbaşı – Türkiye (ESAN HNT) ve Sigma-Aldrich (Nanoclay HNT) firmalarından temin edilmiştir. Matris malzemesi olarak kullanılan poli(laktik asit) ise Natureplast firmasından temin edilen PLI005'tir. Nanokompozit hazırlanması sırasında vidaları aynı yönde dönen ve iç içe geçmiş çift vidalı laboratuvar ölçekli karıştırıcı (15 ml Micro-compounder, DSM Xplore) kullanılmıştır. Çalışmada karıştırma koşulları 100 rpm vida hızı, 180°C kovan sıcaklığı ve 3 dk karıştırma süresi olarak sabit tutulmuştur. Eriyik haldeki karışım, 12 ml DSM Xplore Microinjection kalıplama cihazıyla kalıplanmıştır. Elde edilen örneklerin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Yerel halloysit mineralinin (ESAN HNT) karakterizasyonu amacıyla etilen glikol ile şartlandırma gerçekleştirilmiştir [2]. Etilen glikol ile şartlandırılmış ESAN HNT' nin karakterizasyonu incelendiğinde bazal pik şiddetinde azalma eğilimi gösterirken bazal olmayan pik şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Bu nedenle yerel killerin büyük oranda halloysit mineralinden oluştuğu ve kaolinit formu içermediği söylenebilir. İncelenen XRD modelleri ESAN HNT' nin Gibsit, Kuartz, Feldspar gibi safsızlıklar içerdiğini açıkça göstermiştir. Uygulanan çöktürme yöntemi ile Kuartz ve Feldspar safsızlıkları HNT mineralinden uzaklaştırılmıştır.

Polimer içerisine katılan HNT' nin matris içerisindeki zayıf dağılımına bağlı olarak çekme dayanımı azalmış Young modulünde ise artış meydana gelmiştir. Saflaştırılmış ve saflaştırılmamış ESAN ve Nanoclay HNT ile hazırlanan PLA bazlı nanokompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde aralarında bir fark gözlenmediği fark edilmiştir. Plastikleştirilmiş nanokompozitlerde çekme dayanımı ve modül değerlerinde belirgin düşüşler meydana gelmiştir ve bu düşüşler kil ilavesi ile geliştirilememiştir. Bu problemin önüne geçmek amacıyla HNT yüzeylerinin modifiye edilmesi böylece HNT ve polimer matris arasındaki yüzey etkileşiminin artırılması gerekmektedir. Polimer matrisi içerisine katılan yerel ve ithal HNT minerallerinin matrise yüklenmesiyle kristalinite yüzdesinde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Özellikle yerel ESAN HNT, ithal HNT ile karşılaştırıldığında kristalinite değerinde daha büyük bir düşüş saptanmıştır.

Kaynaklar

1. Hu Y., Hu Y. S., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E., Polymer, Vol. 44, 5681-5689, 2003.
2. MacEwan D.M.C., Nature, Vol. 157, 157-160, 1946.

ABSTRACT

Research and developments in biodegradable polymers have gained great attention in recent years due to the widespread applications in environmentally friendly packaging and automotive applications. Poly (lactic acid) (PLA) is one of the promising biopolymers with full-scale commercial production and good physical properties as commodity polymers. In this study, mechanical, thermal and morphologic properties of plasticized and un-plasticized PLA/Halloysite (HNT) nanocomposites were investigated. In addition, The performance of a local halloysite was compared to a reference one.

Keywords: Poly(lactic acid), Halloysite, Melt Mixing, Nanocomposite

Objective

PLA is one of the most widely used biodegradable aliphatic polyesters owing to its industrial production and similar properties to petrochemical polymers. The main drawback that restricts the application of PLA is its low fracture toughness. In order to overcome this problem, plasticization of PLA is commonly applied [1]. However, deterioration of tensile strength and modulus with plasticization has brought the subject of reinforcement with nanofillers. In this study, halloysite was used to balance the stiffness and toughness of the plasticized and un-plasticized PLA. Effects of halloysite addition on the mechanical and thermal properties of the PLA based nanocomposites were investigated.

Material and Method

As nanofiller, two types of halloysite minerals were used in this work. The local raw halloysite was provided by ESAN Eczacıbaşı – Turkey (ESAN HNT). The second type of halloysite, which has the same chemical and morphological structure of local halloysite was supplied from Sigma-Aldrich (Nanoelay HNT). As polymer matrix, poly(lactic acid) manufactured by Natureplast with a trade name of PLI005 was used. PLA based nanocomposites were prepared by using a co-rotating twin screw laboratory scale compounder (15 mL Micro-compounder, DSM Xplore). The processing parameters were kept constant at 100 rpm screw speed, 180 °C barrel temperature and 3 min mixing time. The extrudate was subsequently injection molded by 12 ml DSM Xplore Microinjection molder.

Results and Discussion

In order to characterize the local HNT, ethylene glycol (EG) treatment was performed [2]. After treatment, ESAN clay sample with EG, the intensity of the basal peak decreases and the intensity of non-basal peak increases which strongly points that the sample mainly comprised of halloysite mineral and does not contain kaolinite mineral.

XRD analysis of ESAN HNT used in this work revealed the presence of impurities, which most likely resemble Gibbsite, Quartz and Feldspar forms. On the other hand XRD peaks indicating quartz and feldspar impurities disappear when the sedimentation procedure is applied indicating a successful purification

Inclusion of HNT mineral into PLA matrix results in a reduction in tensile strength of the polymer matrix owing to poor dispersion of clay minerals whereas yields a slight enhancement of Young's modulus. When the nanocomposites prepared with purified ESAN, un-purified ESAN and Nanoclay HNT were investigated it was seen that there is no difference between the mechanical properties of them. There is huge reduction in the tensile strength and modulus values of the plasticized PLA nanocomposites which cannot be recovered with clay mineral addition. In order to overcome this reduction the surface of the HNT minerals should be modified to yield a better surface interaction between HNT and polymer matrix. When local and imported HNT minerals are added to the polymer matrix, a decrease in crystalline percentage is observed. Especially for local ESAN HNT reduction in crystallinity is higher compared to imported Nanoclay HNT.

References

1. Hu Y., Hu Y. S., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E., Polymer, Vol. 44, 5681-5689, 2003.
2. MacEwan D.M.C., Nature, Vol. 157, 157-160, 1946.

TEKSTİL MALZEMELERİNİN KOMPOZİTLERDE KULLANIMI

THE USE OF TEXTILE MATERIALS IN COMPOSITES

Deniz DURAN

Ege Üniversitesi Emel Akın Meslek Yüksekokulu, 35100 Bornova, İzmir-
TURKEY

Ege University Emel Akın Vocational Training School, 35100 Bornova,
Izmir-TURKEY

deniz.duran@ege.edu.tr

ÖZET

Tekstil takviyeli kompozit malzemeler, tekstil malzemesi niteliğindeki lifli bir takviye yapısı ile güçlendirilmiş, matris adı verilen bir fazdan oluşan malzemelerdir. Bu malzemeler, uzun yıllar boyunca mühendislik uygulamaları alanında nispeten daha düşük maliyetli uygulamalarda kullanılmışlardır. 1990'lı yıllarda gelişmiş ülkeler tarafından tekstil takviyesine gittikçe artan bir ilgi gösterilmeye başlanmıştır. [1] Tekstil takviyeli kompozitlerle ilgili son yıllarda yaşanan önemli gelişmelerde polimer sanayisinde ve tekstil teknolojisinde yaşanan gelişmelerin büyük payı olmuştur. Yeni üretim tekniklerinin ve yüksek performanslı liflerin geliştirilmesi, kompozitler alanında da çığır açmıştır. [2]

Tekstil takviyeli kompozitler yüksek mukavemet, kolay şekillendirilebilme, korozyona, ısıya, ateşe karşı dayanıklılık, elektriksel özellikler gibi avantajlar sağlamaktadır. [3] Söz konusu özellikleri sayesinde tekstil takviyeli kompozitler birçok uygulamada metaller gibi konvansiyonel malzemelerin yerini almaya başlamıştır. Bu malzemeler, uçak-uzay, savunma, yapı-inşaat, tüketim mallarında, korozyon dayanımı gerektiren uygulamalarda, elektrik-elektronik, denizcilik, kara taşıtlarında ve özel amaçlı birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışma tekstil malzemelerinin kompozitlerde kullanımı, tekstil takviyeli kompozitlerin özellikleri, kullanım alanları ile ilgili genel bir çerçeve çizmektedir. [2]

Anahtar Kelimeler: tekstil takviyeli kompozitler, korozyon dayanımı, lifli yapılar, lif takviyesi, kumaş takviyesi

Referanslar:

1. Horrocks, A. R., Anands, C., Teknik Tekstiller El Kitabı (Technical Textiles Handbook), The Textile Institute, Türk Tekstil Vakfı, 2003

2. Duran K., Duran D.; "Tekstil Takviyeli Kompozitler", I. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu , 17-19 Kasım 2011
3. <http://www.textileworld.com/News.htm?CD=57&ID=191>

ABSTRACT

Textile reinforced composites are the combination of a fibrous textile reinforcement material and a matrix phase. For long years, these materials have been used in relatively low cost applications in engineering field. In 1990's composite materials started to receive an increasing attention from the developed countries. [1] Recent developments in the polymer industry and textile technology have a significant effect on the important developments regarding the textile reinforced composites during the last years. Development of new production techniques and high performance fibres opened a new era in the field of composites. [2]

Textile reinforced composites represent various advantages such as high tensile strength, easy formability, resistance against corrosion, heat and flame. [3] Due to mentioned properties, textile reinforced composites started to take the place of conventional materials such as metals in many applications. These materials are being used in a wide range of applications such as aerospace, defence, electronic, marine and construction industries, applications which require corrosion resistance and various applications with specific purposes. [2]

This paper draws an overview about the use of textile materials in composites, textile reinforced composites, their properties, application fields.

Key Words: textile reinforced composites, corrosion resistance, fibrous structures, fibre reinforcement, fabric reinforcement

Referanslar:

1. Horrocks, A. R., Anands, C., Teknik Tekstiller El Kitabı (Technical Textiles Handbook), The Textile Institute, Türk Tekstil Vakfı, 2003
2. Duran K., Duran D.; "Tekstil Takviyeli Kompozitler", I. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu , 17-19 Kasım 2011
3. <http://www.textileworld.com/News.htm?CD=57&ID=191>