

POLİMERİK KOMPOZİT SEKTÖRÜNDE STANDARTLAR

Ramazan USTA¹, Tijen ŞİPKA²

¹ Elektrik Elektronik Mühendisi, ² Gıda Müh
Tariş Pamuk Depoları Arkası
Çiğli/İZMİR

rusta@izmir.tse.org.tr, tsipka@izmir.tse.org.tr

Özet

Küreselleşmenin hayatın hemen her alanını etkilediği ve ticaretin ulusal sınırları aştığı günümüzde üretici ve tüketici davranışlarında yeni boyut kazanmış, standart ve kalite bu davranışları yönlendiren anahtar haline gelmiştir. Uluslararası Standardizasyon Örgütü'nün yaptığı tanıma göre standardizasyon "belirli bir faaliyetten ekonomik fayda sağlamak üzere, bütün ilgili tarafların katkı ve işbirliği ile ilgili kurallar koyma ve kuralları uygulama işlemidir." Standartlar dünyanın her yerindeki işletmelerin mal, hizmet ve sistem üretirken kullanıldığı tek dildir. Standartlar emniyet ve performans gibi bir takım hedefleri sağlamaya yönelmekle beraber, en belirleyici özellikleri belirli parametreler ortaya koyarak, mal, hizmet ve sistem üretiminde ortak bir teknolojiyi sunmalarıdır.

Toplumsal istek ve ihtiyaçlar giderek sosyal boyut ve sürdürülebilir büyümeyi öne çıkarmaktadır. Malzemeler endüstriyel gelişme ve sürdürülebilir büyüme için hayati öneme sahiptir. Enerjiyi etkin kullanma, çevre koruma, sağlık donanımları iletişim sistemleri, inşaat yapıları, makine imalat ve güvenlik sistemlerinde malzeme ana girdilerden biridir. Savunma, havacılık, mikro – elektronik, iletişim ve otomotiv sektöründe kullanılacak ileri malzemelerin ortaya çıkışı, malzeme biliminin bu gereksinimleri karşılayabilecek çok disiplinli, proses ağırlıklı bir alana dönüşmesiyle birlikte ilerlemektedir. Bu bağlamda polimerik ve kompozit malzemeler, akıllı ve işlevsel malzemeler, opto – elektronik malzemeler gibi önümüzdeki yıllarda önemli çekim alanları oluşturacak ileri malzeme alanları, ülkemiz için de önemli fırsat alanlarıdır.

Abstract

At the present time where the globalization is affecting almost all fields of life and trade has exceeded the national borders, behaviours of producers and consumers had gained a new extent, standards and quality had become the key for directing these behaviours. The definition made by International Standardization

Organization for standardization is “the process of defining the rules and obeying them with all the related parts contribution and cooperation for gaining economical benefit from a particular activity.” Standards are the only language that organizations all over the world use while producing goods, service and systems. While directing organizations to achieve particular targets for security and performance, standards also present a common technology in production of goods, service and systems by exposing the parameters as the most defining specifications.

Social request and needs are gradually putting forward the social aspects and continuous growth. Materials have vital importance for industrial development and continuous development. Effective use of energy is one of the main inputs for protection of the environment, health hardware, communication systems, construction structures and machinery production and safety systems. Appearance of advanced materials used for defence, aeronautics, micro-electronic, communication and automobile industries had moved material science to a more disciplined process oriented field which is continuously improving. In this respect, polymeric and composite materials, advanced material fields that will lead to important attraction fields in next years like intelligent and functional materials, opto-electronic materials are important opportunity areas for our country as well.

1. Standardizasyon ve Türk Standartları

Standart: İmalatta, anlayışta, ölçme ve deneyde bir örnekliktir.

Standardizasyon: Belirli bir faaliyetle ilgili olarak ekonomik fayda sağlamak üzere bütün ilgili tarafların yardım ve işbirliği ile belirli kurallar koyma ve bu kuralları uygulama işlemidir.

Standardizasyon işlemi ile öncelikli olarak can ve mal güvenliği hedeflenirken aynı zamanda kalitenin alt sınırı tespit edilmek suretiyle belirlenen düzeyin altında mal ve hizmet Enformasyon ve üretim teknolojilerindeki gelişme ile birlikte hızlı bir küreselleşme sürecinin yaşandığı günümüzde STANDARDLAR uluslararası ticaretin ORTAK DİLİ haline gelmiştir. Artık, uluslararası pazarlarda rekabet edebilmenin yolu standartlara uygun ve kaliteli mal ve hizmet üretiminden geçmektedir.

1.1. Standardizasyonun Sağladığı Faydalar [1]

1.1.1. Üreticiye Faydaları

- Üretimin belirli plân ve programlara göre yapılmasına yardımcı olur.
- Uygun kalite ve seri imalâta imkân sağlar.
- Kayıp ve artıkları asgariye indirir.
- Verimliliği ve hasılayı artırır.
- Depolamayı ve taşımayı kolaylaştırır, stokların azalmasını sağlar.

- Maliyeti düşürür.

1.1.2. Ekonomiye Faydaları: Kaliteyi teşvik eder, kalite seviyesi düşük üretimle meydana gelecek emek, zaman ve hammadde israfını ortadan kaldırır.

- Sanayii belirli hedeflere yöneltir. Üretimde kalitenin gelişmesine yardımcı olur.
- Ekonomide arz ve talebin dengelenmesinde yardımcı olur.
- Yanlış anlamaları ve anlaşmazlıkları ortadan kaldırır.
- İhracatta ve ithalatta üstünlük sağlar.
- Yan sanayi dallarının kurulması ve gelişmesine yardımcı olur.
- Rekabeti geliştirir.
- Kötü malı piyasadan siler.

1.1.3. Tüketicie Faydaları

- Can ve mal güvenliğini sağlar.
- Karşılaştırma ve seçim kolaylığı sağlar.
- Fiyat ve kalite yönünden aldanmaları önler.
- Ucuzluğa yol açar.
- Ruh sağlığını korur. Stresi önler.
- Tüketicinin bilinçlenmesinde etkili rol oynar.

Standardizasyon uygulamalarında temel doküman STANDARTLAR'dır. Standartlar; insan sağlığı can ve mal güvenliğini ön plânda tutan, ürünlerin bir örnek, kaliteli, kullanım amacına elverişli ve bilhassa ekonomik olarak üretilmelerini öngören, bilimsel, teknik ve deneysel çalışmaların kesinleşmiş sonuçlarını esas alan doğrulukları ispatlanmış dokümanlardır.

Türk Standartları Enstitüsü her türlü madde ve mamuller ile usul ve hizmet standartlarını hazırlamak gayesiyle Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları, Ticaret Borsaları Birliği bünyesinde 16 Ekim 1954 tarihinde çalışmalarına başlamıştır. Kısa adı TSE olan Enstitü, 22 Kasım 1960 tarihinde 132 Sayılı Kanun ile bugünkü tüzel kişiliği haiz, özel hukuk hükümlerine göre yönetilen bir kamu kurumu niteliğini kazanmıştır. Enstitümüzün temel fonksiyonu olan standart hazırlama faaliyetleri, İhtisas Kurulları adı verilen organlar vasıtasıyla yerine getirilmektedir. Türk Standartlarının hazırlanmasında standart ve standardizasyon ve ilgili tüm tarafların (üretici, tüketici, üniversiteler, kamu, sivil toplum örgütleri vb.) görüşlerin alınması ve standartların bu görüşlerin değerlendirilmesi neticesinde yayımlanması prensibi ile hareket edilmektedir. Standart hazırlama faaliyetleri, daha çağdaş bir yapıya kavuşturulmuş, 15 Aralık 2004 tarihinde İhtisas kurullarına ilaveten, temel amacı ulusal, bölgesel veya uluslar arası standart hazırlama faaliyetlerine ilgili tüm tarafların aktif katılımını sağlamak, standart hazırlama faaliyetleri konusunda tüm ilgilileri bilgilendirmek, resmi ülke görüşünü belirlemek ve bu görüşün uluslar arası/bölgesel standartlarda yer almasını

sağlamak olan “Ayna Komiteler” kurulmuş ve çalışmalarına başlamıştır. Ayna Komiteler, AR – GE çalışmaları yapan özel sektör temsilcileri veya bunların dernek veya birliklerinden, üniversite, kamu kurum ve kuruluşları ile sivil toplum örgütleri temsilcilerinden oluşmaktadır. “Ayna komiteleri” in başlıca görevi; Uluslararası Standardizasyon Teşkilatı (ISO), Uluslar arası Elektroteknik Komisyonu (IEC), Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) ve Avrupa Elektroteknik Standardizasyon Komitesi (CENELEC) tarafından hazırlanmakta olan standartlara, taslak aşamasında iken ilgili bütün tarafların görüşünü alarak, ülke görüşünü oluşturmak ve bu görüşü sözkonusu kuruluşlara iletmek üzere Türk Standartları Enstitüsü’ne bildirmektir. Bu sayede, ISO, IEC, CEN ve CENELEC kuruluşlarınca yayınlanan standartları doğrudan tercüme ederek kendi sanayimizi bunlara uyumlu hale getirmek yerine, ülke sanayimizin görüşlerinin de bu standartlarda yeralması sağlanarak kalite ve rekabette söz sahibi olunması amaçlanmıştır. Türk Standartlarının hazırlanması, doğrudan ihtiyaç duyulan uluslar arası ve Avrupa standartlarının tercüme edilerek yayınlanması şeklinde olabileceği gibi, sentez olarak tabir edilen, standartların, tamamen ülke sanayisine talepleri doğrultusunda, gerekli AR – GE çalışması yapılarak hazırlanması şeklinde de olabilmektedir. Standart hazırlama önerileri, kamu ve özel sektör kuruluşları, bilimsel kuruluşlar, tüketiciler, üreticiler, Enstitümüz laboratuvarları ve belgelendirme merkezlerinden gelebilmektedir. Bu teklifler uygulamadan kaynaklanan ihtiyaçlardan doğmakta ve gelen teklifler standart hazırlama uzmanları tarafından değerlendirildikten sonra, bir program dahilinde Türk Standardı olarak hazırlanmakta ve yayınlanmaktadır. Türk Standartlarının hazırlanmasında, oluşturulan tasarılar bütün ilgili taraflara görüş için iletilmekte ve gelen görüşler çerçevesinde gerekli olgunlaştırmanın yapılmasını müteakip TSE Teknik Kurulu’na sunularak, bu kurulun onayı ile Türk Standardı olarak yayınlanmaktadır. 132 sayılı kuruluş kanunu ile her türlü madde ve mamuller ile usul ve hizmet standartlarının hazırlanması görevi Türk Standartları Enstitüsü’ne verilmiş olup yalnız TSE tarafından hazırlanan standartlar TÜRK STANDARDI adını alır. Bu standartlar ihtiyari olup, standardın ilgili olduğu bakanlığın onayı ile mecburi kılınabilir. Bir standardın mecburi kılınabilmesi için Türk Standardı olması şarttır. Mecburi kılınan standartlar Resmi Gazete’de yayımlanır. Standartların hazırlanmasında ülke şartları, can ve mal güvenliği, Gümrük Birliği, üretim ve ihracatı geliştirme, ithalatı denetleme, tüketici meseleleri, kalite ve çevre konularına öncelik ve önem verilerek yayımlanmış uluslararası (ISO, IEC vb.) ve bölgesel standartlar (EN) ile diğer gelişmiş ülkelerin milli standartları (ASTM, DIN, BSI, JIS vb.) esas alınmaktadır.

1.2. TSE'nin Görevleri

Türk Standartları Enstitüsü’nün görevleri şunlardır:

- ☐ Her türlü standartı hazırlamak ve hazırlatmak.

- ☐ Enstitü bünyesinde veya hariçte hazırlanan standartları tetkik etmek ve uygun bulunduğu takdirde Türk Standartları olarak kabul etmek.
- ☐ Kabul edilen standartları yayımlamak ve ihtiyari olarak uygulanmalarını teşvik etmek, mecburi olarak yürürlüğe konmalarında fayda görülenleri ilgili bakanlığın onayına sunmak.
- ☐ Kamu sektörü ve özel sektörün talebi üzerine standartları veya projelerini hazırlamak ve görüş bildirmek.
- ☐ Standartlar konusunda her türlü bilimsel teknik incelemelerle araştırmalarda bulunmak, yabancı ülkelerdeki benzer çalışmaları takip etmek, uluslararası ve yabancı standart kurumları ile ilişkiler kurmak ve bunlarla işbirliği yapmak.
- ☐ Üniversiteler ve diğer bilimsel ve teknik kurum ve kuruluşlarla işbirliği sağlamak, standardizasyon konularında yayım yapmak, ulusal ve uluslararası standartlardan arşivler oluşturmak ve ilgililerin faydalanmalarına sunmak.
- ☐ Standartlarla ilgili araştırma yapmak ve ihtiyari standartların uygulanmasını kontrol etmek için laboratuvarlar kurmak, kamu sektörü veya özel sektörün isteyeceği teknik çalışmaları yapmak ve rapor vermek.
- ☐ Yurtta standart işlerini yerleştirmek ve geliştirmek için elemanlar yetiştirmek ve bu amaçla kurslar açmak ve seminerler düzenlemek.
- ☐ Standartlara uygun ve kaliteli üretimi teşvik edecek çalışmalar yapmak ve bunlarla ilgili belgeleri düzenlemek.
- ☐ Metroloji ve kalibrasyon ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları yapmak ve gerekli laboratuvarları kurmak.

1.3 TSE Tarafından Yürütülen Faaliyetler

- Personel ve Sistem Belgelendirme
- Ürün Belgelendirme
- Personel Belgelendirme
- Laboratuvar
- Metroloji ve kalibrasyon
- Standart Hazırlama
- Hukuk
- ARGE
- Tüketici
- Dış İlişkiler
- Bilgi İşlem
- Yayın ve Tanıtma
- Kütüphane
- Yurtdışı Temsilcilikleri ve Ortaklıklarımız

1.4 TSE'nin Organizasyonu

Türk Standartları Enstitüsü'nün idari yapısı şu birimlerden oluşur:

- Genel Kurul
- Teknik Kurul
- Yönetim Kurulu
- Denetleme Kurulu
- İhtisas Kurulları
- Genel Sekreter ve Hizmet Birimleri

Genel Kurul: TSE'nin en yüksek ve yetkili organı olan Genel Kurul; ilgili bakanlıkların, özel kesim ve bilim kuruluşlarının gönderdiği temsilcilerden oluşmaktadır.

Teknik Kurul: Teknik Kurul, ilgili Hazırlık Grupları'nca hazırlanan standard tasarımlarını Türk Standardı olarak kabul eder, gerekli gördükleri hakkında mecburi uygulamaya koyma kararı alır, tasarımlarda değişiklik yapar veya standartları iptal eder.

Yönetim Kurulu: TSE'nin yürütme organıdır. Genel Kurul tarafından kendi içinde 3 yıl için seçilen Başkan dahil 5 kişiden meydana gelir. Başkan üyelerden birini Başkan Vekili, birini de Muhasip Üye olarak görevlendirir. TSE'yi Başkan temsil eder.

Denetleme Kurulu: TSE harcamalarını ve bunlara dair hesap ve kayıtları denetlemekle görevli kuruldur.

İhtisas Kurulları: Başkan ve Üyeleri Yönetim Kurulu tarafından seçilen "Hazırlık Grupları", bunlara bağlı olarak "Teknik Komiteler" ve ihtiyaca göre kurulan "Özel Daimi Komiteler" in bütününe "İhtisas Kurulları" denir.

Genel Sekreter ve Hizmet Birimleri: Enstitü hizmetleri Genel Sekreterliğe bağlı olarak Merkezde Daire Başkanlıkları ve Müdürlükler ile Taşrada Bölge Müdürlükleri ve Temsilcilikler olarak ifa edilmektedir.

2. Polimerik Kompozitler ve İlgili Standartlar

Dünya petrokimya sektörünün imkan ve kapasitelerine dayalı olarak plastik sanayii içerisinde gelişen ileri plastik ve polimerik malzemeler çağdaş teknolojilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Tüketim plastikleri olarak bilinen ve yaygın olarak 1930'lu yıllardan beri kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür (PVC) gibi malzemelerin yanı sıra "Mühendislik Plastikleri" olarak tanımlanan asetaller (polioksimetilen), ABS (akrilonitril-butadien-stiren), polikarbonatlar, polifenilen eterler ve oksitler, poliamidler, termoplastik

polyesterler gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca polipropilen gibi plastikler de elektronik, ısıtıl, medikal ve kimyasal ortamlardaki yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır [2]. Polimerler yapıları gereği çelik ve diğer konvansiyonel malzemelerden farklıdır ve onların avantajlı yanları ön plana çıkartılarak kullanım alanları giderek genişlemektedir. Polimer ve polimer kompozitlerin başlıca hedefleri en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimidir. Günümüzde ileri mühendislik malzemelerinin kullanımında hiç şüphesiz otomotiv sektörü en büyük payı almaktadır. Otolarda çeşitli plastik malzemelerin kullanımı % 10 civarında ise de tamponlar gibi bazı özel uygulamalarda plastik kompozitler rakipsizdir. Bunun yanı sıra örneğin bakırdan daha iyi derecede elektrik iletkenliği bulunan özel bazı polimer sistemlerin yapılması ile polimerik ileri malzeme spektrumu alabildiğince genişlemiştir. Çeşitli mühendislik uygulamalarında metallerin yerini tercihen kullanılan polimer kompozitler sadece hafiflik, mekanik dayanım gibi özellikler değil, insan dokuları ile uyum sağlayan ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamaların dışında "optik elyaf" ve basınç ile elektrik üretebilen" piezoelektrik özellikli ve istenildiği gibi işlenebilen özel sistemlerin yapımında da metal ve seramik malzemelerin yerlerine kullanılmaktadır [3]. Polimer kompozitleri iki ana kategoride incelemek mümkündür. Bunlar parçacık dolgulu ve sürekli elyaf kompozitleridir. Özellikle sürekli elyaf içeren kompozitler yüksek performans istenen alanlarda giderek daha çok kullanılmaktadır. Polimer kompozitlere neden gereksinim vardır? Bu soruyu cevaplamak için kullanılan malzemede ne gibi özellikler istediğimizi bilmemiz gerekir. Malzemede yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (nem, güneş ısıları, gibi) dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısısal genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğilme dayanımları ve benzeri değerlerin uygunluğu aranır. Bütün istenen özellikleri tek bir metal, seramik veya polimer malzemede bulmak son derece ender rastlanan bir olaydır. 1950'lerden beri polimer kompozitler çok önemli bir boşluğu doldurmuştur. Bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayii, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru, ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedirler [4].

2.1. Polimerik Kompozit Sektöründe Kullanılan Standartlar

TS EN 788: Çuvallar – Gıda Taşınmasında Kullanılan – Kompozit Filmden Yapılmış Silindirik Torbalar

TS 12464: Demiryolu Taşıtları – Fren Pabucu – Kompozit Malzemeli – Asbest İhtiva Etmeyen

TS 12464: Demiryolu Taşıtları – Fren Balatası – Kompozit Malzemeli – Asbest İhtiva Etmeyen

- TS EN 2374:** Havacılık Serisi – Cam Elyaf Takviyeli Kalıplama ve Sandviç Şeklinde Kompozitler – Deney Levhalarının İmalatı
- TS EN 60933-3:** Ses, Görüntü ve Sesli Görüntü Sistemleri – Ara Bağlantılar ve Uyumlandırma Değerleri – Bölüm 3: 625 Çizgi/50 Alan Sistemleri İçin Kompozit Olmayan İşaret Kullanan Taşınabilir Görüntü Kayıt Cihazları ile Elektronik Haber Toplama Kameralarına Ait Ara Bağlantı Ara Yüzü
- TS EN 61237-2:** Yayın Amaçlı Görüntü Bant Kayıt Cihazları – Ölçme Metotları – Bölüm 2: Analog Kompozit İşaretin Elektriksel Ölçmeleri
- TS ISO 7005-3:** Flanşlar – Metalik – Bölüm 3: Bakır Alaşımı ve Kompozit Flanşlar
- TS EN 12576:** Plastikler – elyaf takviyeli kompozitler – SMC, BMC ve DMC için deney plakalarının basınç kalıplama ile hazırlanması
- TS EN ISO 14125:** Plastik kompozitler – elyaf takviyeli – eğilme özelliklerinin tayini
- TS EN 14129:** Plastik kompozitler – elyaf takviyeli – düzlem içi kayma gerilmesi / kayma gerilmesi cevabı tayini – düzlem içi kayma modülü ve kayma mukavemeti dahil $\pm 45^\circ$ 'lik gerilme deneyi metodu
- TS EN ISO 14130:** Plastik kompozitler – elyaf takviyeli – katmanlar arası kayma mukavemeti – kısa giriş metodu
- TS EN 61788-1:** Süper iletkenlik – Bölüm 1: Kritik akımın ölçülmesi – Bölüm 1: Cu/Nb-Ti kompozit süper iletkenin D. A. kritik akımı
- TS EN 14126:** Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler – Düzlem Yönündeki Sıkışma Özelliklerinin Tayini Direktif: 89/686/EEC
- TS ENV 13233:** İleri Teknoloji Seramikleri – Seramik Kompozitler – Kısaltmalar ve Semboller
- TS EN 61788-2:** Süper İletkenlik – Bölüm 2: Kritik Akımın Ölçülmesi – Nb Kompozit Süper İletkenin D. A. Kritik akımı $<(Index)^3>Sn$
- TS EN 61788-4:** Süper İletkenlik – Bölüm 4: Artık Direnç Oranı Ölçümü – Nb- Ti Kompozit Süper İletkenlerin Artık Direnç Oranı
- TS EN 61788-6:** Süper İletkenlik – Bölüm 6: Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi – Cu/Nb-Ti Kompozit Süper İletkenin Oda Sıcaklığında Çekme Deneyi
- TS EN 12245:** Gaz Tüpleri – Taşınabilir – Tamamen Sarılmış Kompozit Tüpler
- TS EN ISO 11623:** Gaz Tüpleri – Taşınabilir – Kompozit Gaz Tüplerinin Periyodik Muayene ve Deneyi
- TS EN 658-1:** İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 1: Çekme mukavemeti tayini
- TS EN 658-5:** İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 5: Kısa açıklıklı üç noktadan eğilme deneyi ile tabakalar arası kayma mukavemetinin tayini
- TS EN 1007-1:** İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Takviye maddeleri ile ilgili deney metotları – Bölüm 1: Takviye maddesi muhtevasının tayini

TS EN 13495: Isı yalıtım malzemeleri – Binalarda kullanılan – Harici olarak kullanılan kompozit ısı yalıtım sistemleri (ETICS) – Yüzeye dik doğrultuda kopma direncinin köpük blok deneyi ile tayini

TS EN 13497: Isı yalıtım malzemeleri – Yapılarda kullanılan – Harici kompozit ısı yalıtım sistemleri (ETICS) – Darbe dayanımı tayini

TS ENV 14186: İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığındaki mekanik özellikler – Ultrasonik yöntem ile elastik özelliklerin tayini

TS EN 40-7: Aydınlatma direkleri – Bölüm 7: Elyaf takviyeli polimer kompozit aydınlatma direkleri için gerekli şartlar

TS EN 13706-1: Takviyeli plastik kompozitler – Bölüm 1: İşaretlerle gösterme

TS EN 13499: Isı yalıtım malzemeleri – Binalar için – Genleştirilmiş polistiren esaslı harici ısı yalıtımı için kompozit sistemler (ETICS)

TS EN 13894-1: Yüksek Basınç Dekoratif Laminatlar – Kompozit Elemanlar – Bölüm 1: Deney Metotları

TS EN 61952: Havai hatlarla ilgili izolatörler – Anma gerilimi 1000 V'tan büyük olan alternatif akımlar için kompozit hat mesnet izolatörleri

TS EN 12291: İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Atmosfer basıncındaki havada, yüksek sıcaklıkta mekanik özellikler – Basma özelliklerinin tayini

TS EN 1007-4: İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Takviye maddeleri ile ilgili deney yöntemleri – Bölüm 4: Ortam sıcaklığında filâmanların çekme özelliklerinin tayini

TS EN 13500: Isı yalıtım malzemeleri – Yapılarda kullanılan – Mineral yün esaslı harici kompozit ısı yalıtım sistemleri (ETICS) – Özellikler

TS EN 13454-1: Kalsiyum sülfat esaslı şap malzemeleri için bağlayıcılar, kompozit bağlayıcılar ve fabrika yapımı hazır karışımlar – Bölüm 1: Tarifler ve özellikler

Direktif : 89/106/EEC

TS EN ISO 15130: Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler – Plaka Büküm Metodu ile Düzlem İçi Kayma Modülü Tayini

TS EN ISO 527-4: Plâstikler – Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 4: İzotropik ve Ortotropik Elyaf Takviyeli Kompozitler

TS EN 1442/A1: Tamamen sarılı kompozit tüpler – Sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG) için – Taşınabilir – Tekrar doldurulabilir – Tasarım ve imalat

TS EN ISO 1412/AC: Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler – Bükülme Özelliklerinin Tayini

TS 12464: Demiryolu Taşıtları – Fren Pabucu – Kompozit Malzemeli – Asbest İhtiva Etmeyen

TS 12464: Demiryolu Taşıtları – Fren Balatası – Kompozit Malzemeli – Asbest İhtiva Etmeyen

TS EN 13121-2: GRP tankları – Yerüstü kullanım için Bölüm 2: Kompozit malzemeler

TS 12464/T1: Demiryolu Taşıtları – Fren Pabucu – Kompozit Malzemeli – Asbest İhtiva Etmeyen

3. Sonuç

Standardizasyon, toplumun her kesiminde genel fayda sağlamasının yanı sıra yine insan için hayati önemi haiz olan çevreyi tahrip etmeme ve yaşanabilir bir çevrenin muhafazası yönünden çok büyük faydalar sağlar. Toplumun kalite ve ekonomikliği arama çalışmalarının sonucu olarak ortaya çıkan bir faaliyettir. Türk Standartları Enstitüsü de ülkemizin bu amaç doğrultusunda sürdürdüğü çabalarda yol gösterici işlevle önemli rol üstlenmektedir. Son yıllarda giderek artan çevre duyarlılığı ve ekolojik dengeyi bozana yakıt tüketimleri yeni teknolojiler geliştirme zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. İşte son yıllarda polimer bazlı kompozitler, mühendislik plastikleri ve ileri seramiklerin hafiflik, dayanım ve düşük maliyetle üretim gibi avantajları nedeniyle alüminyum, nikel, çinko, bakır ve kalay gibi metalik malzemelerin dünyadaki kullanımında düşüşler meydana gelmiştir. Uçak – uzay, savunma, yapı – inşaat, tüketim mallarında, elektrik – elektronik, denizcilik, kara taşıtlarında ve daha pek çok alanda kullanılan bu malzemelerin taşınması gereken kalite faktörleri konularında da dünyada oluşturulan pek çok standart TSE tarafından Türk Standardı olarak yürürlüğe konulmuş ve uygulanmaktadır. Bu alanda özellikle KOBİ niteliğinde Arge yapabilecek çok sayıda firmanın yer aldığı endüstri bölgeleri yoluyla yaygın bir potansiyel yaratılabilir. Kompozit sektörü ilgili teknolojilerle entegrasyon içinde ve birbirini tamamlayan çalışmalar yönlendirilmelidir.

4. Kaynaklar

1. www.tse.org.tr
2. Tübitak Malzeme Teknolojileri Stratejisi Vizyon 2023, Ağustos 2004
3. www.metalurji.org.tr/dergi/dergi141-0911
4. Ayhan ENSICI, Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler ve Ürün Tasarımında Kullanımları, Designophy

ÇEVRESEL KOŞULLARIN KOMPOZİTLERE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ASSESSMENT OF THE EFFECTS OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON COMPOSITES

Tamer SINMAZÇELİK*, **, Volkan GÜNAY*, Evren Çağlım
BAYRAMOĞLU*,

*TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze
Yerleşkesi, KOCAELİ.

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ, Mühendislik Fakültesi, Veziroğlu
Kampüsü, KOCAELİ.

evren.bayramoglu@mam.gov.tr

Özet

Ülkemizdeki bina ve diğer yapıların güçlendirme ihtiyaçları, kötü yapım ve deprem hasarları nedeniyle artmıştır. Farklı güçlendirme yöntemleri olmasına rağmen özellikle ABD ve Japonya’da yaygın kullanım alanı bulan fiber takviyeli polimer (FRP) ile yapıların güçlendirmesi tekniği son yirmi yıldır hızlı gelişme göstermektedir. Yurdumuzda da, sınırlı sayıda FRP ile güçlendirme uygulamaları, özellikle CFRP denilen karbon fiber takviyeli epoksi ile üretilen kompozitlerle yapılmıştır. Yapı güçlendirme uygulamalarında kullanılan FRP malzemeleri açık havada bulunduklarından çevresel etkilere açıktırlar.

Bildiriye konu olan çalışmalar FRP ile güçlendirilmiş yapıların karşılaşacakları bu etkiler dikkate alınarak, meydana gelecek performans azalmalarının boyutlarını tespit edebilmek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla 4 kat tek yönlü karbon fiber takviyeli sismik güçlendirme uygulamalarında kullanılan malzemeler, doğal yaşlandırma; yapay ultraviyoleye maruz bırakma; saf suda, asidik ve alkalik ortamda bekletme deneylerine tabi tutulmuşlardır. Daha sonra örnekler 3 nokta eğme testine tabi tutulmuş ve kompozit malzemenin özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bu etkilerin sonucunda kompozit malzemelerde oluşan değişimler taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fiber takviyeli polimerler, yapıların güçlendirilmesi, çevresel etkiler.

Abstract

The need for reinforcement of buildings and other structures in our country has increased because of poor construction and earthquake damages. Although there are several reinforcement methods, there have been fast developments for the last twenty years in the technique of strengthening buildings using fibre reinforced polymer (FRP) which has been widely in the USA and Japan. In our country, there have been a limited number of FRP reinforcement applications particularly with composites which are produced using carbon fibre reinforced epoxy called CFRP. FRP materials used for building reinforcement applications are exposed to environmental effects because they are in open air.

The studies that are the subjects of this report are made in order to determine the dimensions of performance reductions that may occur in consideration of the effects that may be faced by buildings reinforced by FRP. For this purpose, the 4-layered unidirectional carbon fibre reinforced materials used in seismic reinforcement work have been subjected to experiments of natural aging; artificial ultraviolet; immersing in distilled water, acidic and alkaline environments in order to observe the above mentioned effects. Then the samples were subjected to 3 point bending test and there were changes in the composite material characteristics. The changes in composite materials as a result of these effects have been displayed using scanning electron microscope.

Keywords: Fibre reinforced polymers, seismic retrofitting, environmental conditions

1. Giriş ve Amaç

Ülkemizdeki bina ve diğer yapıların güçlendirme ihtiyaçları, kötü yapım ve deprem hasarları nedeniyle artmıştır. Farklı güçlendirme yöntemleri olmasına rağmen özellikle ABD ve Japonya’da yaygın kullanım alanı bulan fiber takviyeli polimer (FRP) ile yapıların güçlendirilmesi tekniği son 20 yıldır hızlı gelişme göstermektedir. Yurdumuzda da, sınırlı sayıda FRP ile güçlendirme uygulamaları, özellikle CFRP denilen karbon fiber takviyeli epoksi ile üretilen kompozitlerle yapılmıştır.

Kompozit malzemeler havacılık sektöründe çok iyi yorulma davranışları göstermekle beraber inşaatlarda kullanımlarındaki yorulma davranışları konusunda soru işaretleri bulunmaktadır. Yorulma, bir elemanın belli sayıda yük tekrarından sonra, karşılayabileceğinden çok daha düşük yüklerde bile hasara uğraması durumudur. Bunun nedeni malzemenin içyapısındaki bozulmalardır. Kompozit malzemeler çevresel etkilere dayanıklı olarak bilinmekle birlikte dayanıklılıkları büyük oranda kullanılan fiber, matris malzemesi ve uygulama yöntemine bağlıdır. Bununla beraber kompozit malzemelerin ömrünü kısaltan çevresel etkiler bulunmaktadır. Bunlar nem, asit ve alkali ortamlar, termal etkiler, sürünme etkisi, yorulma ve ultraviyole (UV) ışınları olarak sıralanabilir [1].

Nem tüm organik polimerlere nüfuz eder ve malzemenin fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerini etkiler. Nemin absorbe edilmesinin ilk etkisi reçinede gerçekleşir. Hidrolizasyon, plastikleşme ve fiçilaşma gibi polimerin yapısında hem geri döndürülebilir hem de geri döndürülemeyen değişimler gerçekleşir. Bazı durumlarda nem fiber-matris ara yüzeyini olumsuz etkileyerek bu bölgede bozulmalara neden olabilir. Nem ve çözeltilerin kompozit malzemeler üstündeki en büyük etkisi bozunma sonucu malzemenin modülünü ve dolayısıyla dayanımını düşürmesidir [2].

Yapı güçlendirme uygulamalarında kullanılan FRP malzemeleri açık havada bulunduklarından termal etkilere açıktırlar. Termal etkiler sonucu yapıştırıcı epoksinin camısı geçiş sıcaklığı ve ağ yapısında meydana gelen değişimler, yapıştırıcının kesme gerilmesine dayanımını düşürebilir [3].

Betonarme yapıların güçlendirilmesinde kullanılan FRP malzemeleri genelde açık havada bulunduklarından UV (ultraviyole) ışınlarının etkisi altındadırlar. Atmosferden geçip dünyaya ulaşan ultraviyole ışınlarının dalga boyları 250 nm ile 400 nm arasındadır. Bu dalga boyu aralığı pek çok polimerde bağların bozunmasına neden olmaktadır. Ultraviyole ışınları nedeniyle bozunma, bu ışınlarla oksijenin de bir araya geldiği oldukça karışık bir süreçtir. Bununla beraber bu bölgelerdeki bozunmalar malzeme dayanımının düşmesine neden olurlar.

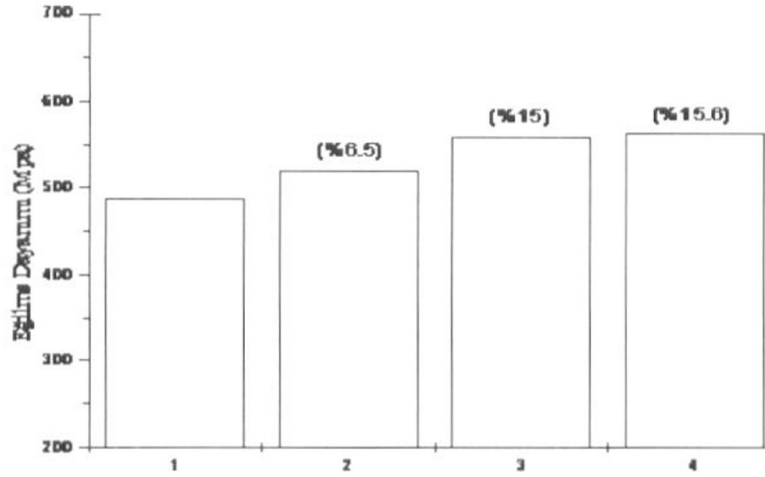
Bildiriye konu olan çalışmalar FRP ile güçlendirilmiş yapıların karşılaşacakları bu etkiler dikkate alınarak meydana gelecek performans azalmalarının boyutlarını tespit edebilmek amacıyla yapılmıştır. Yukarıda bahsedilen etkileri görebilmek için, sismik güçlendirme uygulamalarında kullanılan karbon fiber/epoksi sistemiyle üretilen kompozit malzemelere, öncelikli olarak doğal yaşlandırma uygulanmıştır. Bundan başka kompozitler UV ile yapay olarak yaşlandırılmış, saf su içinde, alkalik ve asidik suda bekletilmiştir. Yukarıda sayılan etkilere maruz bırakılmış olan kompozit parçalar daha sonra eğme testine (ISO 178) tabi tutulmuş ve kompozit malzemenin özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir. Bu etkilerin sonucunda kompozit malzemelerde oluşan değişimler taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir.

2. Materyal, Metot ve Bulgular

Çalışmada, karbon fiberlerden üretilmiş 220 g/m² ağırlığında tek yönlü takviye malzemesi kullanılmıştır. Fiberler el yatırma yöntemi ile sismik güçlendirmede kullanılmakta olan ticari bir epoksi sistemi ile proses edilerek kompozit haline getirilmiştir. Numuneler Instron 4411 cihazı ile ISO 178' e göre test edilmişlerdir. Destekler arası mesafe 52 mm' dir. Numunelerin genişliği 15 mm ve kalınlıkları 3.2 mm, eğme hızı 10 mm/dk' dır. Her bir tanımlama için 10 deney yapılarak ortalamaları alınmıştır. Kompozit malzemelerde görülen dayanım farklılıklarına yapılarındaki ne tür değişimlerin yol açtığı, eğme testi sonrası hasar görmüş olan kesitlerden alınmış Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları

yardımıyla incelenmiştir. Çalışmada Jeol marka Elektron mikroskobu kullanılmıştır.

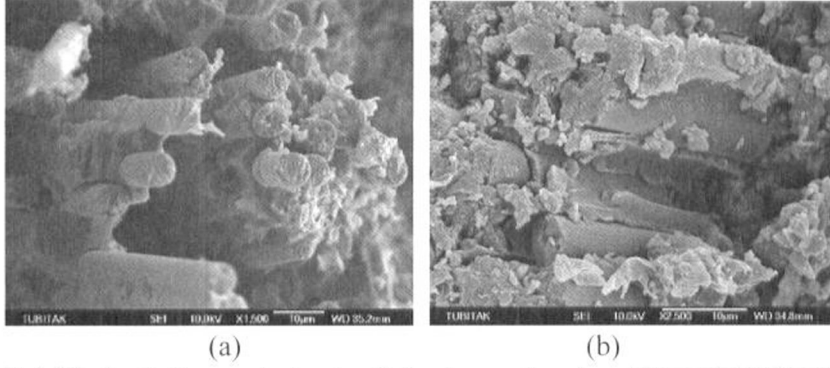
Bu çalışmada amaçlanan, güçlendirmede kullanılmakta olan kompozit malzemelerin atmosfer şartları altında meydana gelebilecek performans değişimlerini incelemek ve bunların nedenlerini ortaya çıkarmaktır. Bu amaçla bir dizi deney tasarlanmıştır. Bunlardan en önemlisi dış cephe uygulamalarında kompozit malzemelerin en fazla maruz kaldığı etken olan havadaki bağıl nemdir. Nem nedeniyle malzemelerde şişme ve hatta polimer içindeki suda çözünebilen malzemelerin uzaklaşmasıyla kompozit yapıda bozunmalar oluşmaktadır. Dış cephe uygulamalarında kompozitlerin karşı karşıya olduğu bir başka etken güneşin yaydığı ultraviyole ışınlarıdır. Güneş gündüz saatlerinde malzemeyi ısıtmakta ve gece malzeme soğumaktadır. Bütün bu etkiler, öncelikli olarak bir doğal yaşlandırma deneyi ile kompozitlere uygulanmıştır. Doğal yaşlandırma için kompozit örnekler 3 m' lik bir yükseklikte, 7 ay süre ile İzmit' te açık hava şartlarına maruz bırakılmıştır. Bununla beraber eş zamanlı olarak yapay UV ışını yayan cihaz (300 W/m^2) ve yüksek sıcaklık uygulaması (80° C ' ta 3 ay) ile kompozit malzemelerin kontrol testleri de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 1. de görülmektedir.



Şekil 1. Kompozit plakaların çevresel etkiler sonucu eğilme dayanımlarında meydana gelen değişim; (1) İşlemsiz, (2) 14 gün UV ye maruz bırakılmış, (3) 3 ay 80° C ' de ısıtılmış, (4) 7 ay doğal yaşlandırılmış

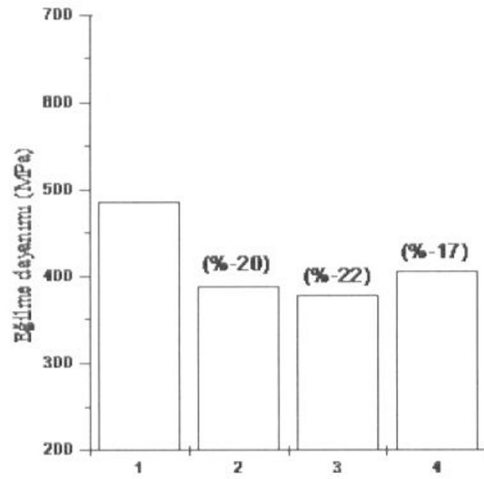
Doğal ve yapay yaşlandırmalarda eğme dayanımlarında görülen artışlar, kompozitte kullanılan polimerik malzemenin post-curing etkisi altında çapraz bağlanmaya devam etmesi ve eksik kalmış olabilecek kürleme işleminin tamamlanmış olmasına bağlanmıştır. Şekil 2' de UV etkisine maruz kalmış

kompozit malzemedeki yapısal değişim gözlenmektedir. UV etkisi matris malzemeyi belirgin şekilde gevrekletmiştir.



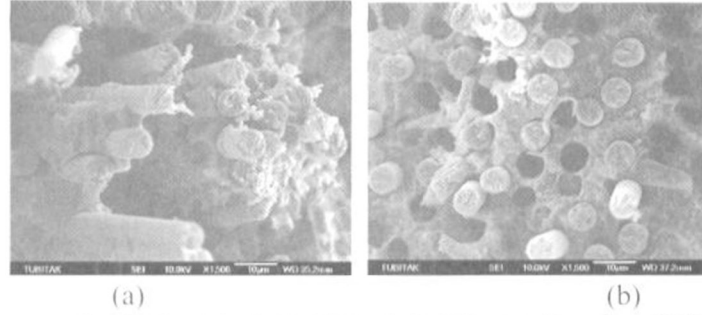
Şekil 2. (a)Yaşlandırılmamış karbon/epoksi malzemenin çekme bölgesi SEM fotoğrafı (b) UV etkisine maruz kalmış ve gevrekleşmiş kompozitin çekme bölgesi SEM fotoğrafı

Kompozitlere yağmurun etkisi hızlandırılmış testlerle gözlenmiştir. Bu amaçla kompozit malzemeler 3 ay boyunca saf suda, 20 ve 80°C' lik iki farklı sıcaklıkta tutulmuşlardır. Saf suda kalmak kompozitlerde 24 saat boyunca 100°C' de tutulmuş kompozitlerin gördüğü hasar kadar zarar verebilmektedir. Sonuçlar Şekil 3.' te görülmektedir.



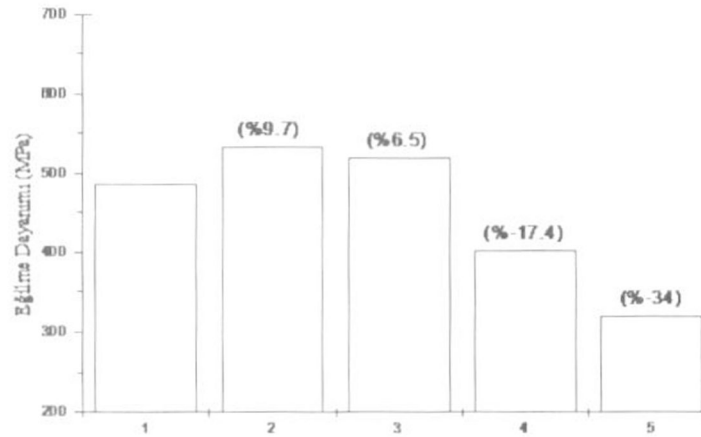
Şekil 3. Kompozit plakaların çevresel etkiler sonucu eğilme dayanımlarında meydana gelen değişimler; (1) işlemsiz, (2) 24 saat 100 °C' de yaşlanma, (3) 3 ay 80 °C' de saf su, (4) 3 ay 20 °C' de saf su

Şekil 3' ten saf su uygulamasında, sıcaklığın eğilme dayanımında daha yüksek bir kayba yol açabildiği görülmüştür. Kompozitin maruz bırakıldığı bu ortamın matris malzemesini etkileyerek fiberlerle ara yüzey mukavemetini düşürdüğü ve bu yüzden eğme sırasında fiberlerin yerlerinden sıyrılarak kolayca çıkmış olduğu görülmüştür (Şekil 3).



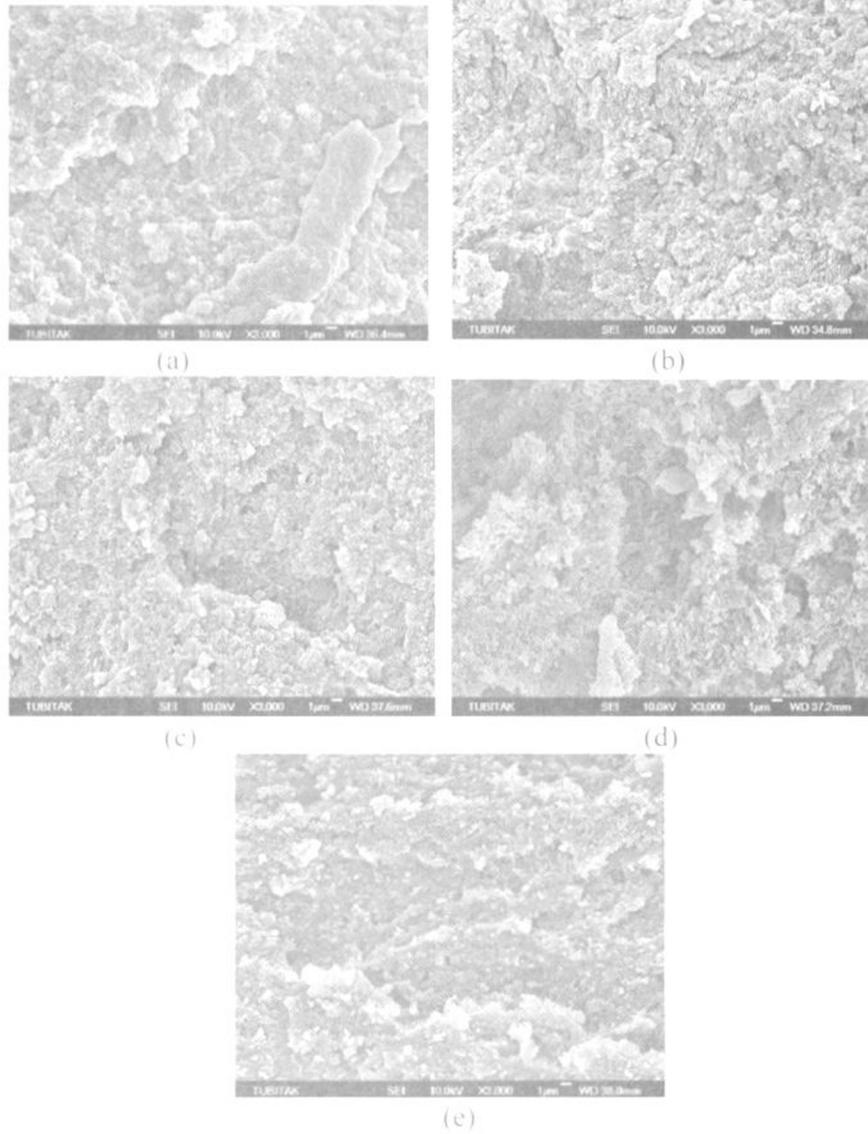
Şekil 3. (a) Yaşlandırılmamış karbon/epoksi malzemenin çekme bölgesi SEM fotoğrafı (b) 80 °C' de saf su içinde 3 ay bekletilmiş kompozitin çekme bölgesi SEM fotoğrafı

Yağmurun kompozitlere bir başka etkisi taşıdığı asidik ve bazik özellikleri ile gerçekleşir. Yağmur suyu, hava kirliliği gibi etkenlerden dolayı bu nitelikleri kazanır. Yağmurun asidik ya da bazik olmasının etkilerini izleyebilmek için her biri % 10' luk NaOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄ içeren çözeltilerle hazırlanmış hızlandırılmış deneyler kullanılmıştır. Kompozitler bu çözeltilerde 3 ay boyunca bekletilerek eğme testi sonuçları gözlenmiştir. Kompozit plakalarda gerçekleşen değişimler Şekil 4' te görülmektedir.



Şekil 4. Kompozit plakaların çevresel etkiler sonucu eğilme davranışlarında meydana gelen değişimler; (1) İşlemsiz, (2) NaOH, (3) HCl, (4) HNO₃, (5) H₂SO₄

Şekil 3' ten, kompozit malzemede en fazla dayanım kaybının % 34 ile H_2SO_4 tarafından meydana getirildiği görülmüştür. Şekil 4' te asidik ve bazik ortamlarda yaşlandırılmış kompozitlerin yüzeyle yakın bölgelerinin SEM fotoğrafları da yer almaktadır. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi asidik ortam kompozitlere daha fazla zarar vermiştir.



Şekil 4. (a) İşlemsiz ve (b) NaOH , (c) HCl , (d) HNO_3 , (e) H_2SO_4 çözeltilerinde 3 ay bekletilmiş kompozit plakaların eğme testi sonrası çekme bölgeleri kesit SEM fotoğrafları

3. Sonuç ve Tartışma

Kompozit malzemeler doğal ya da yapay olarak çevresel koşullara maruz bırakıldıklarında yapılarında bozulma ve deformasyonlar, dolaylı olarak da gösterdikleri mukavemet değerlerinde belirgin düşüşler gerçekleşmektedir. Bu değişimlerin miktarı, maruz kalma süresi ile ilişkilidir. Doğal yaşlandırmada ortam şartlarını değiştirmek mümkün olmadığından, yaşlandırma süresi uzadıkça malzemeye olan etkileri de paralel olarak artacaktır. Burada dikkat edilmesi gereken bir başka nokta kompozit malzemelerin teste tabi tutulmadan post-curing işleminin tamamlanmış olup olmadığının kontrol edilmesi gereğidir.

Saf suya maruz bırakılmış kompozitlerdeki mukavemet düşüşü % 20 civarındadır. Bu sonuç tek başına saf suyun bile kompozitin yapısal özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir. En yüksek dayanım kaybına sülfürik asit çözeltisi yol açmıştır.

Bu çalışmaların sonucunda çevresel ve atmosferik şartların kompozit malzemelerin özelliklerinde değişime yol açtığı görülmekte olduğundan özellikle güçlendirme amaçlı dış uygulamalarda kompozitin bir koruyucu malzeme ile (sıva ya da boya) kaplanması önerilir. Kaplama malzemesi uzun ömürlü olmalı ya da sıklıkla yenilenmelidir.

4. Literatür:

- [1] Houssam A Toutanji, William Gomez, Durability Characteristics of Concrete beams externally bonded with FRP composite sheets, Cement and Concrete Composites, 19 (1997) 351 – 358.
- [2] G. Boschek, G hartwig, F. Zahradnik, Effect of water absorbtion in polimers at low and high temperatures, Polymer, 40, (1999), 3433 – 3441.
- [3] N. L. Hancox, Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal Cycling, Materials and Design", 19 (1998), 85 – 91.

OTOMOBİL SEKTÖRÜNDE KULLANILAN KOMPOZİT POLİMERLER VE GERİ KAZANILMASINA ÖRNEKLER

COMPOSITE POLYMERS USED IN AUTOMOTIVE INDUSTRY AND EXAMPLES FOR THEIR RECYCLE

Prof. Dr. Ertugrul Erdin¹, Prof. Dr. Bernd Bilitewski²

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği
Bölümü

35160 BUCA- İZMİR TURKIYE

² TU-Dresden Institute of Waste Management and Contaminated Site
Treatment Dresden – ALMANYA

eerdin@deu.edu.tr

Özet

Kompozit polimerlerin çeşidi ve kullanım alanları çok yaygınlaşmıştır. Nano teknolojisi ve malzeme biliminin, teknolojinin sürekli gelişmesi ile de araçta eskiden hakim olan çelik , alüminyum gibi maddelerin yerini polimer maddeler almıştır. Çeşitli katkı maddeleri kullanılarak da üretilen malzemelerin teknik özellikleri çok iyileştirilmiştir. Bu nedenle de çelik , ve diğer metallerin yerini kompozit polimerler almıştır. Bu aynı zamanda araçların hafiflemesini, gübelikten ödün vermeden, enerji ve hammadde tasarrufuna katkıda bulunmasını sağlamıştır.

Araçlar ömrünü tamamladığında ya da herhangi bir nedenle hurdaya çıktığında da kompozit polimerlerin geri kazanılması söz konusu olmaktadır. Bunun için de karışık ve saf olmaması halinde doğrudan termik işleme tabi tutulması (gazlaştırılması, pirolizi, yakılması) söz konusu olmaktadır. Eğer maddece saf ayrılabilir, toplanıyorsa o zaman da ikincil hammadde kaynağı olarak tekrar geri kazanılması söz konusu olmaktadır.

AB de yılda 14 milyon araç terk edilmektedir. Araçları oluşturan malzemelerin %25 i de kompozitlerdir.

Otomobillerin bütünüyle oluşturan parçalarının, içinde bulunan sıvı, katı maddelerinin, malzemelerinin ağırlık üzerinden %95 inin geri kazanılması 2007 yılı Almanya için hedef yıl kararlaştırılmıştır. AB için ise 2015 yılında bu sonuca ulaşma zorunluluğu vardır.

Abstract

The types and usage areas of composite polymers has increased dramatically within the last decades. With the recent advances in nano-technology

and in materials science, polymers have started to replace steel and aluminum that was commonly used in vehicles. The technical properties of these products have improved significantly due to several additive compounds. Thus, composite polymers have replaced steel and other metals. Moreover, this change has resulted in a decrease in the total vehicle weights and further contributed to major economical returns in energy and raw material consumption.

When these vehicles are sent to the junk yards, these composite polymers could be recycled. If these materials are not found in pure forms but are present in mixed forms with other materials, then they could directly be processed thermally (gasification, pyrolysis and incineration). On the other hand, if the material could be extracted and collected in pure form, they could thus be recycled and reused as a secondary raw material resource.

In the European Union, about 14 million cars are sent to junk yards every year. About 25% of the materials that make up these cars are composite materials.

In Germany, it is aimed to recycle 95% by weight of the liquid and solid parts of a car by the year 2007. In EU, however, it is aimed to reach this objective by the year 2015.

1. Giriş

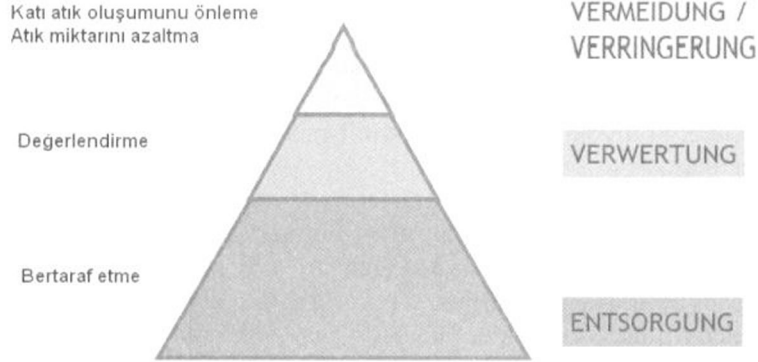
AB de katı atık yönetimi açısından Şekil 1 de görüldüğü gibi üç saçıyağı ya da piramidin üç elemanı çok önemlidir. Hatta 2023 yılında bunu ikiye indirmek hedeflenmiştir: 1. Katı atık oluşumunu engelleme/ miktarını azaltma; 2. Değerlendirme; 3. Bertaraf etme. 2023 de ise bertaraf etme kalmayacaktır. Araçlar için ifade edildiğinde 2015 e kadar bertaraf edilecek miktar %5 iyecek, 2023 de de bu hedefe göre % 0 olacaktır. Bunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği tartışılmaktadır. Ama hedefde kesin kararlılık vardır.

Araçların geri kazanılması için yasal altyapı AB de oluşturulmuştur. Gerek araç ithal eden firmalar, gerekse üreten firmalar 2007 yılından sonra araçları geri almak zorundadır.

Şu anda da lisanslı, yetkili firmalar araçları tüm özellikleri ile kayıda geçerek, değerlendirmek ya da bertaraf etmek için almaktadırlar. Yönetmenliğin istediği gibi Şekil 2 de otomobillerin yaşam döngüsü ve tüm araç parçaları, madde, malzeme, parça türüne göre ayrılmakta, geri kazanılmaktadır.

IST-SITUATION IN DER EUROPÄISCHEN ABFALLWIRTSCHAFT

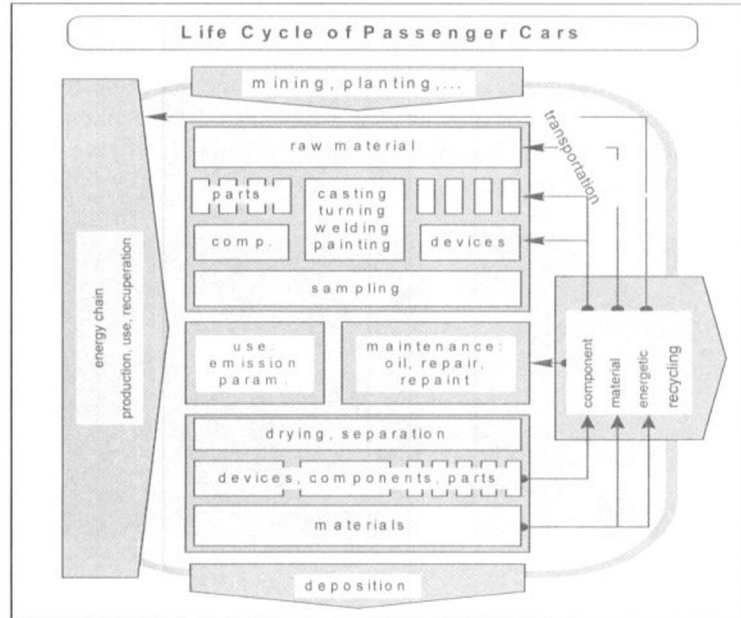
Avrupa da Katı Atık Yönetimi Durumu



Şekil 1 : Avrupa da Katı Atık Yönetimi Durumu

Şekil 1 : AB de katı atıkların yönetimi piramidi

Araçların ve yapımında, içinde kullanılan çeşitli malzemelerin türlerine göre kullanım ömürleri farklı farklıdır. Bu nedenle her parçanın LCA (yaşam döngüsü) de farklıdır. Araçların yaşam döngüsü Şekil 2 de görülmektedir.



Şekil 2: Otomobillerin yaşam döngüsü (LCA)

2. Kullanılmış Araçların Geri Kazanma Tesisleri

AB – Kullanılmış Araçlar Yönetmeliği araçların ağırlığı üzerinden %85 / %95 inin yeniden kullanılmasını ve değerlendirilmesini (tekrar kullanma, malzeme olarak kullanma, hammadde olarak değerlendirme ve enerjetik değerlendime) hedeflemektedir. Bertaraf edilmesi gereken ise % 15 i geçmemelidir. Kademeli olarak 2006 dan 2015 e kadar da % 5 e inmelidir.

Örneğin Almanya da her yıl 2,6 milyon otomobil trafikten çekilmektedir. Bunun yaklaşık 2,0 milyonunun üzerindeki bir miktar da parçalanmaktadır. Hurda işlemi görmektedir.

Ayrıca da trafikten çekilen araçların ve sağlam, iyi parçalarının doğu Avrupa ülkelerinde taliplisi çok fazladır. Bu durumda bırakılmış araçların tekrar kullanma, malzeme olarak kullanma şansı fazladır.

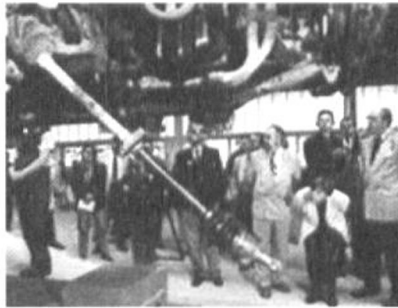
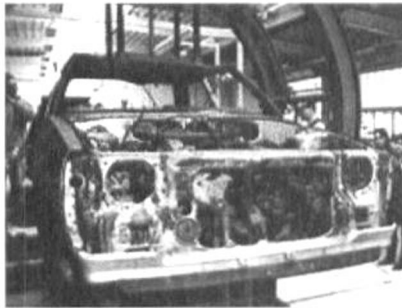
Otomobillerin, malzemelerinin geri kazanılması açısından kaydı tutulması, üretici, ithalatçı firmalar tarafından araçların geri alınması ve de değerlendirme çemberine sokulması zorunlu hale gelmiştir. AB de bir çok ülke bu konuda yasa çıkarmış ve uygulamaya başlamıştır.

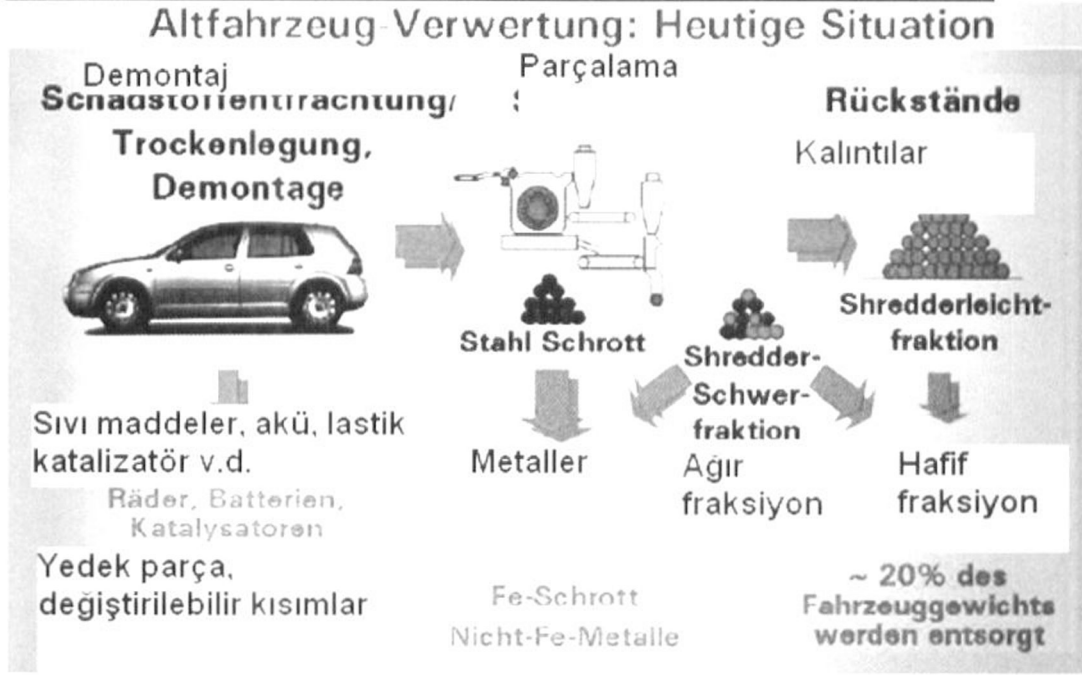
Otomobillerde çok sayıda parçalar tekrar kullanılmaktadır.

Otomobili meydana getiren parçalar çok sayıda malzemelerden oluşturulmuştur. Son yıllarda ise araçların ağırlığını azaltmak için metallerin yerini alan, aynı özellikleri taşıyan, hatta bazı konularda da daha iyi özelliğe sahip olan malzemeler üretilmiştir. Bu malzemelerin geri kazanılması da büyük önem arz etmektedir.

Halen kullanımdan çıkarılmış araçların ağırlığı üzerinden hesaplandığında, %75 i geri kazanılmaktadır. Özellikle de metaller. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Referat Öffentlichkeitsarbeit, 2005).

Eski araçların değerlendirilmesi için yaygın ulaşılabilir ve lisanslı, yetkili atölyeler çeşitli firmalar tarafından kurulmuştur. (Şekil 3)





Heutige Situation der Altfahrzeugverwertung

Şekil 3 : Eski arabaları değerlendirme tesisi

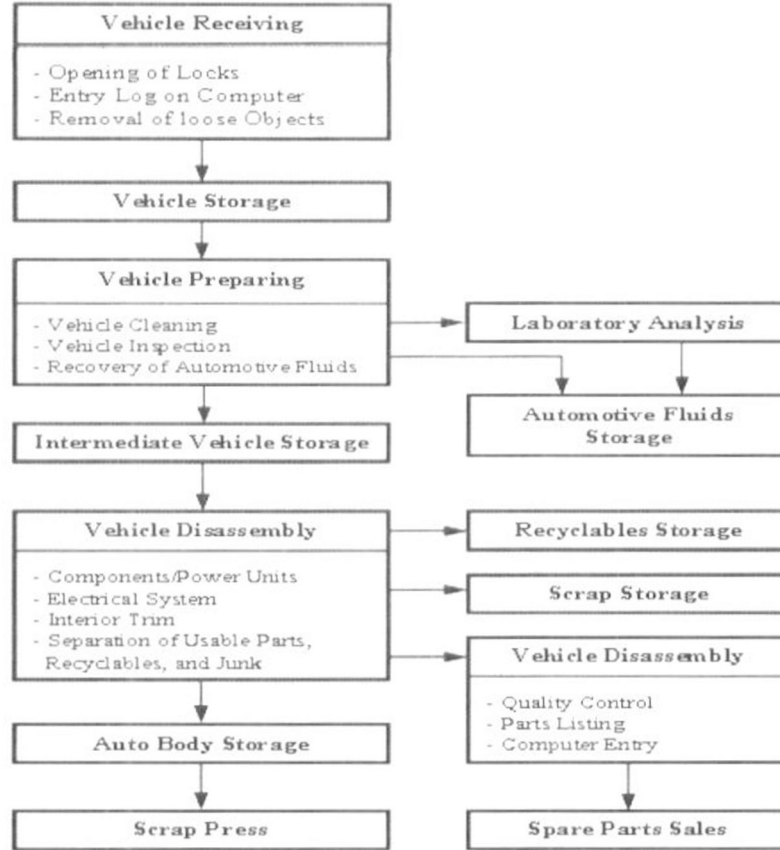
Bu tesislere gelen araçlar kayda geçmektedir. Hurda araçlarda önce içindeki tüm yakıt, yağ, antifriz, gres, vs. gibi maddeler emilerek uzaklaştırılır. Tekrar değerlendirilebilecek olan agregatları (parçaları) örneğin motoru, ışık, aydınlatma düzenekleri, v.b. sökölür. Değerlendirilebilir plastik (kompozit polimerler) türüne saf bir şekilde sökölür ve toplanır, camlar ve lastikler de demonte edilir. Geriye kalan kasası ve diğer aksamaları da shredder (mekanik parçalama) ünitesine gönderilir. Burada da metal ve hafif fraksiyon olmak üzere ayrılır. (Şekil 4, 5) www.arge-altauto.de.

2015 yılındaki sınır ise aracın boş ağırlığının %5 ine kadar indirilmesi istenen, yani %95 inin değerlendirilmesi yaptırımıdır. www.arge-altauto.de.

Değerlendirme halkasında bulunan her girişimcinin, firmanın mutlaka lisanslı olması gerekmektedir.

Araçlar tüm anılan parçaları ve içindeki malzemeleri ayrıldıktan, alındıktan sonra geriye sadece kasa kısmı kalmaktadır. Kasa da shredder (parçalama ünitesine) ya da firmasına gönderilmektedir. Orada da Şekil 5 de görüldüğü gibi parçalanmaktadır. Parçalama tesisinde malzeme ve hammadde olarak değerlendirilebilecek kısımların dışında ayrıca geriye karışık kompozit maddeler de kalmaktadır. Bu maddelerin de değerlendirilmesi şarttır. Ancak ısıt özelliğinden

yararlanarak değerlendirmek mümkündür. Bunun için kullanılabilecek yöntemler a. Gazlaştırma, b. Piroлиз, c. Yakma olarak ele alınabilir. Tüm bu işlemlerin sonucunda geriye kalan kalıntı atıklar ise deponiye gönderilmektedir. Bu da %5 i geçmemektedir.

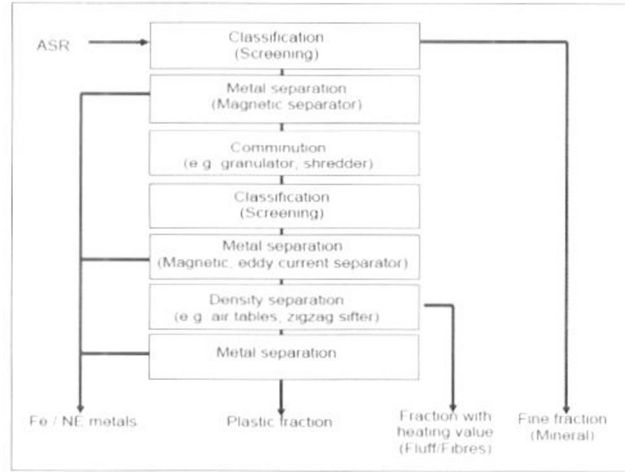


Şekil 4: Otomobillerin kabulü, parçaların ayrılması ve değerlendirilmesi

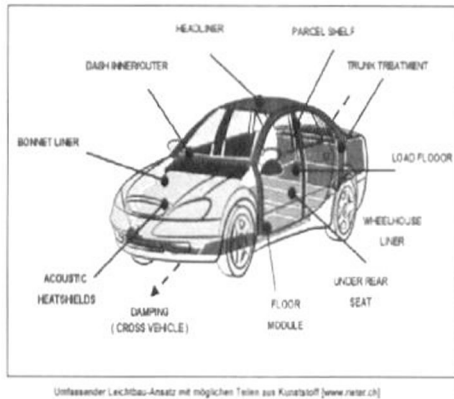
Hale hazırda Avusturya da lisanslı firmalara gelen araçların madde akışı izlendiğinde, %14,9 zu parça olarak değerlendirilmektedir.%85.1 kısmı ise önışlemeler gitmekde buradaki işlemlerden dolayı da bertraf edilmesi gereken %0,1 katı atık oluşmaktadır. % 4 termiş işlem görmektedir. %6 sı da malzeme olarak değerlendirilmektedir. Geriye kalan %75 lik kısım ise shredder e gitmekte, parçalandıktan sonra %57,9 u hammadde olarak geri kazanılmaktadır. Burada da %17,1 işlem kalıntısı katı atıklar oluşmaktadır. Şekil 6 da örneğin 2002 – 2003 yıllarındaki araç bilançosu görölmektedir.

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

Block diagram of ASR processing



Şekil 5: Shredder den geçen aracın madde grubu ve özelliklerine göre ayrılması (sınıflandırma)



Umfassender Leichtbau-Ansatz mit möglichen Teilen aus Kunststoff [www.netzer.ch]

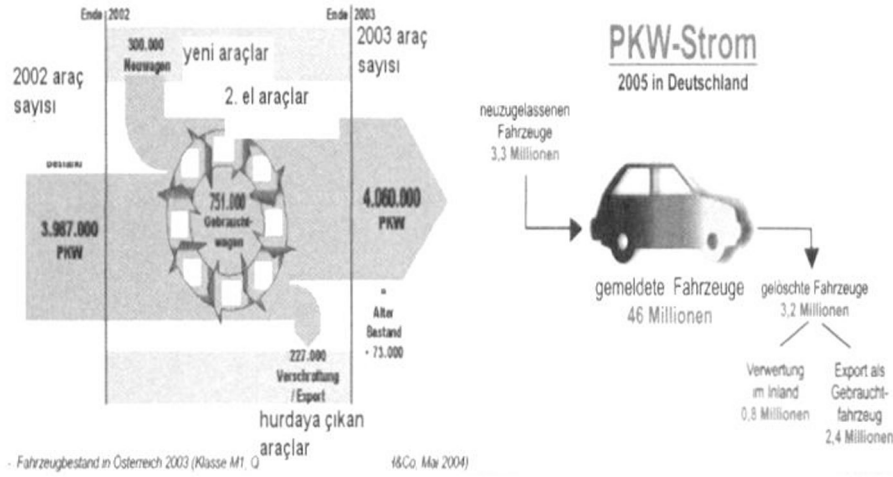


Quelle: http://www.basf.de/basf/img/corporate/innovationen/d/praesentiert/mobilitaet/Charts_HrMarcinowski.pdf

Şekil 5a: Otomobilde kullanılan çeşitli kompozit polimer parçalar

Şekil 5a: Araçlarda kullanılan çok sayıdaki kompozit polimerler

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



Şekil 6: 2002 – 2003 yıllarındaki araç bilançosu

Otomobil yapımında kullanılan çeşitli elyaf destekli kompozitler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

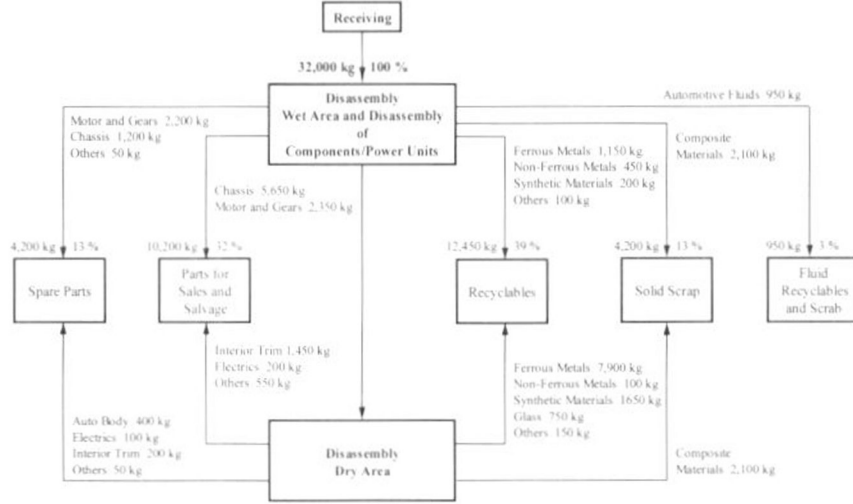
Duomere	Thermoplaste
SMC sheet moulding composite	LFT long fibres reinforced thermoplastics
BMC bulk moulding compound	GMT glass mat reinforced thermoplastics
RTM resin transfer moulding	Schaumharzverfahren
RRIM reinforced reaction injection moulding	
SRIM structural reaction injection moulding	
LCM liquid composite molding	

Übersicht der wichtigsten Faserverbundwerkstoffe im Automobil-Leichtbau
[www.autocomposites.org, www.smc-alliance.com]

Şekil : Otomobil yapımında kullanılan elyaf destekli kompozit polimerler

Şekil 7 de 32 000 kg ağırlığındaki (32 araç her biri 1000.0 kg) araçların ayrıştırıldığında kütle akışı görülmektedir. Buaradan da açıkça anlaşılabacağı gibi 2.100 kg kompozit malzeme açığa çıkmaktadır.

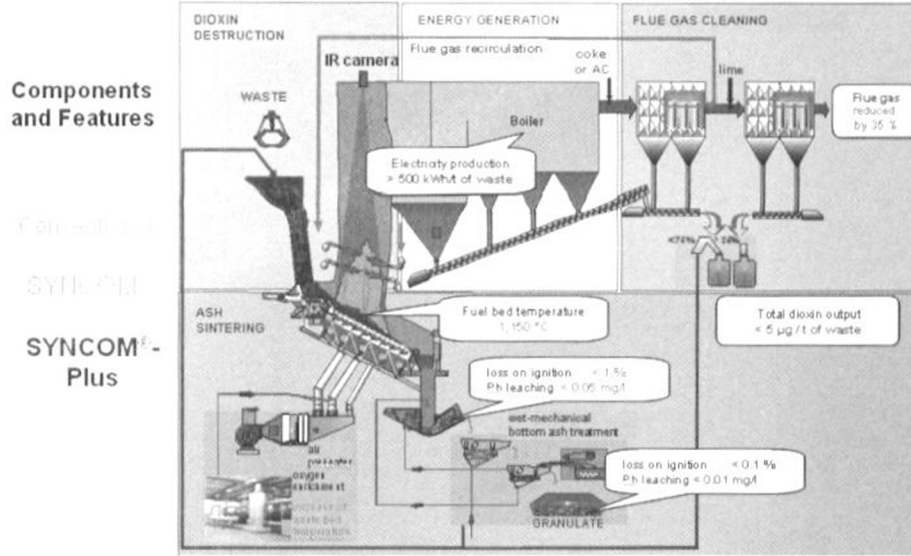
Daily Mass Flow of Automobile Disassembly
(32 Vehicles, 1,000 kg each)



Şekil 7: 32 000 kg ağırlığındaki (32 * 1000.0 kg) araçların ayrıştırıldığında kütle akışı (2.100 kg kompozit malzemeler)

3. Kompozit Polimer Kalıntıların Termik İşlemi

Kalıntılar çok iyi ve tam donanımlı klasik anlamda evsel katı atık yakma tesislerinde, çimento fabrikalarında yakılabileceği gibi thermoselect ve siemens piroliz tesisi devamı olarak geliştirilen tesislerde de termik işleme tabi tutulabilir, gazlaştırma, piroliz ve yakma proseslerinden geçebilmektedir. Şekil 8 de Thermoselect ve Siemens-Piroliz yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen teknoloji SYNCOM® ve SYNCOM® - Plus – Yöntemi görülmektedir



Şekil 8: Thermostelect ve Siemens-Piroliz yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen teknoloji SYNCOM® ve SYNCOM®-Plus

Tesis sürekli geliştirilme aşamasındadır, ızgara yakma sistemleri çok uzun yıllardır bir deneyime ve bilgi birikimine sahiptir. "SYNCOM – process" Japonya da endüstriyel anlamda kurulmuş tesisde çalışmaktadır. Avusturya da a uzun yıllar süren tartışılardan sonar karar verilmiş ve tesis Arnoldstein da faaliyete geçmiştir. 1 – 2 yıldır da başarılı bir deneyim elde edilmiştir.

Nihai ürün tamamen sinterleşmekte, camsılaşmaktadır. Hava kirliliği kontrol ünitesinde de ileri düzeyde arıtma gerçekleşmektedir ve organik kirleticiler çok iyi parçalanmaktadır: < 0.1 %, PCDD/F < 0.3 ng I-TEQ/kg....

Sızıntı sularının arıtılmasından sonra elde edilen kalite içme suyu standartlarına uymaktadır.

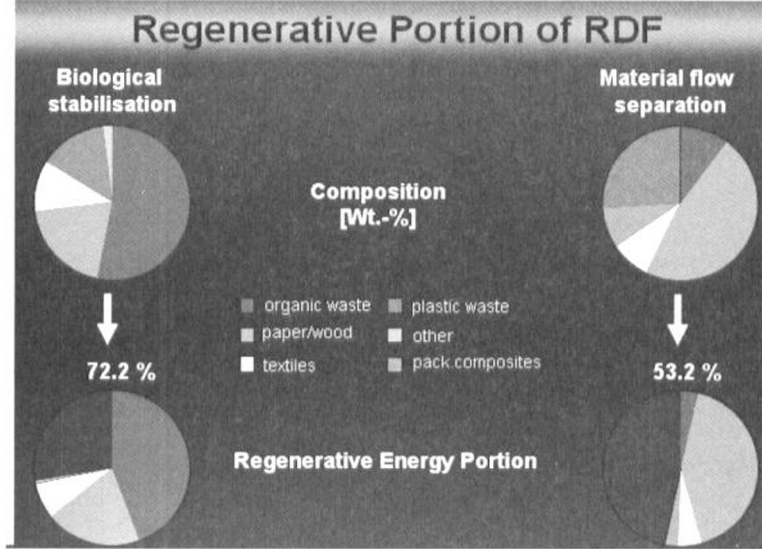
Katı Atık Yakıt (=KAY) için Avrupa da bazı ülkeler standartlar geliştirmiş ve yasalaştırmışlardır:

Almanya: 2001 RAL-GZ 724 yasa ile; İtalya: UNI 9903 "Non mineral refuse derived fuels (RDF)" from 1992 yönetmeliği ile; Hollanda: AB standartlarına uyarak;

Norveç: "solid biofuels" yönetmeliğini esas alarak; Avusturya: 2002 de çıkarılan Ö-Norm ile; Finlandiya: mart 2000 de yürürlüğe giren, SFS 5875 "Solid Recovered Fuel Quality control system" ile kontrol altına almışlardır.

Şekil 9 da da görüldüğü gibi çöp ve katı atıklardan elde edilen „KAY =RDF=BRAM=EBS” adlı ürünler katkı yakıt olarak kullanılabilir.

Katı atıklardan üretilen yakıt olarak, yenilenebilir yakıt kaynağı, ve içindeki yenilenebilir madde grupları (kompozit ambalajlar, kağıt-karton, plastikler, organik atıklar, tekstil atıkları, v.d.) görmek mümkündür.



Şekil 9: KAY =RDF=BRAM=EBS katı atıklardan üretilen yakıt olarak, yenilenebilir yakıt kaynağı, ve içindeki yenilenebilir madde grupları (kompozit ambalajlar, kağıt – karton, plastikler, organik atıklar, tekstil atıkları, v.d.)

4. Sonuç

Otomobiller 2015 yılında %100 geri kazanılmak zorundadır. Dünya enerji ve hammadde darboğazına gitmektedir. Ayrıca aşırı kullanım ve tüketim de çevreyi olumsuz etkilemektedir. İklim değişikliğine neden olmaktadır. Ülkelerin atmosfere verdiği CO₂ miktarı artmaktadır. Hedef araçlarda 100 km de 1 lt yakıt kullanmaktır. Bu konuda VW ve diğer firmalar çalışmaktadır. Ayrıca klasik yakıtın yerini biyodizeller, hidrojen, güneş pilleri vd. alternatif yakıtlar almaktadır.

Araçlarda kompozit polimerlerin kullanılmasında maliyeti düşürmenin, hammadde kaynaklarının krounmasının yanı sıra, daha hafif araç üretip, daha az yakıt yakma gibi amaçlar da olmuştur.

Kompozit malzemeler hem uzun ömürlü hem hafif, hem de enerji ve hammadde korunmasına katkıda bulunan malzemelerdir. Bu nedenle de çevre dostudurlar. Otomobil parçasının çelikden ve kompozitlerden yapıldığını ele alarak kıyaslırsak, üretimin her aşamasında kompozitlerin daha yararlı olduğu görülür:

Enerji koruması daha hammadde üretilmesinde başlar, ve kompozit parçanın prosesleri, fabrikasyonu aşamasında da devam eder. Günümüzde yaklaşık 45 kg kompozit malzeme kullanılmaktadır. Bu değer bazı araçlarda 70 kg a çıkmaktadır. Eğer hedeflenen duruma ulaşırsa bu değer 250 kg /araç olacaktır.

Bu yeni araçlar, 10 000 mil /yıl yol alması durumunda, 227 milyon litre yakıt tasarrufu sağlamaktadırlar. Emsiyonları da azaltmaktadırlar. En iyi ve uzun ömürlü geri kazanılabilen kompozitler ise "thermoset composites" lerdir.

Sonuçta katı atık oluşduğunda, hepsinin değerlendirilmesi sorun olmamaktadır. Bu konuda teknolojiler geliştirilmiştir ve de geliştirilmektedir. Dünyaca meşhur firmalar bu alanda yarışma halinde AR – GE yürütmektedirler. General Motors, Toyota, Ford, Chrysler etc. Kompozit malzemeler geliştirmektedirler.

5. Kaynaklar

1. www.ar-ge-altauto.de
2. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Referat Öffentlichkeitsarbeit-, 2005
3. www.stiftung-autorecycling.ch
4. AltfahrzeugV - Altfahrzeug-Verordnung Fassung vom 21.6.2002 (BGBl. I Nr. 41 vom 28.6.2002 S. 2215) (Hinweise auf Änderungen vom 21.6. 2002, BGBl I Nr. 41, 27.6. 2002 S.
5. <http://www.autocomposites.org/autocomposites/pdfs/recycle.pdf>
6. Neubacher, F., (2003) „Neue Wege der Altreifenverwertung“, Fachbeitrag im Rahmen des VRÖ Reifentag, Salzburg, 17. Jänner
7. Neubacher, F., (2003) „Alt-Pkw Verwertung in Österreich: 20 Jahre Rückblick und 10 Jahre ,
8. Mochar, C., 2004 UV&P Umweltmanagement – Verfahrenstechnik Neubacher & Partner Ges.m.b.H., 1020 Wien, 2004
9. Schäper, S., 1999 „Einsatz von Kunststoffzyklus in Neufahrzeugen und Verwertung von Kunststoffen aus Automobilen – Kritische Wertung der Recyclingquoten der EU – Direktive“,
10. zum Symposium „Droht 2004 das Altkunststoffchaos?“, Verein Österreichischer
11. Kunststoffkreislauf, Wien

ÇALIŞTAY

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

KOMPOZİT MALZEMELER - ÜRETİM YÖNTEMLERİ - ÜRÜNLER - UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

A. İhsan OTABATMAZ
Teknik Danışman
Kasım 2006

1

KOMPOZİT MALZEMELER - PROSESLER - ÜRÜNLER - UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

1. TANIMLAR

. Kompozit malzeme tanımı:

iki veya daha fazla farklı malzemenin (bağlayıcı + güçlendirici ve ilave / yardımcı Malzemeler) uygun özelliklerini tek malzemede toplamak, ya da yeni bir özellik çıkarmak amacıyla makro düzeyde bileşimiyle sonucu oluşturulan malzemelere "kompozit malzeme" denir.

Güçlendirici, sertlik, sağlamlık gibi yapısal özellikleri,

Bağlayıcı malzeme, takviyelerin birbirine bağlanması, yükün takviyeler arasında dağılması ve

takviye malzemenin kimyasal etkilere korunmasını,

ilave / yardımcı malzemeler, ise yapısal ilave mukavemet, prosesin gerçekleşmesini, v.b. sağlar.



2

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

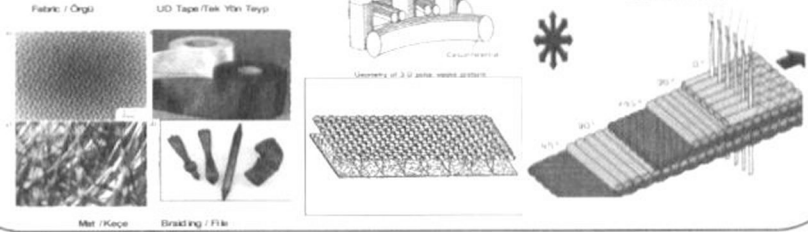
2. GÜÇLENDİRİCİ MALZEMELER

Formlarına göre güçlendirici çeşitleri;

Üç boyutlu örgülü elyaflar (3-D Weaving / Stitching).

Malzemenin çeşitli yönlerde dayanımını, davranışını ve/veya üretim hızını artırmak için örgü, dikiş, tape veya file (braiding) şeklindedir üç boyutlu olabilir.

Malzeme maliyetinin ve üretim sürelerinin düşük tutulması ve değişik davranışların elde edilebilmesi için değişik malzemeler kullanarak melez (Hybrit) yapılarda olabilir.



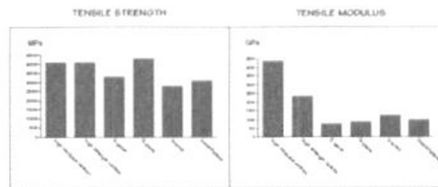
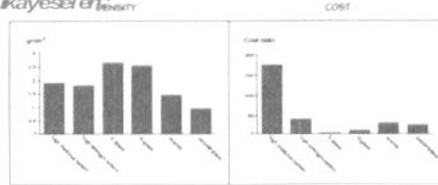
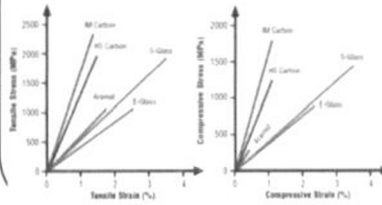
3

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

2. GÜÇLENDİRİCİ MALZEMELER

Güçlendirici Malzemelerin Çeşitli Mukayeseleri:

Malzeme	Yagunluk (g/cm ³)	Çekme Dayanımı (MPa)	Modulus (GPa)
E-Cam	2.55	2000	80
Si-Cam	2.49	4750	89
Karbon	2.00	2900	525
Kevlar 29	1.44	2860	64
Kevlar 49	1.44	3750	136
Aluminyum	3.28	1950	297



4

KOMPOZİT MALZEMELER - PROSESLER - ÜRÜNLER - UYGULAMALARINDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

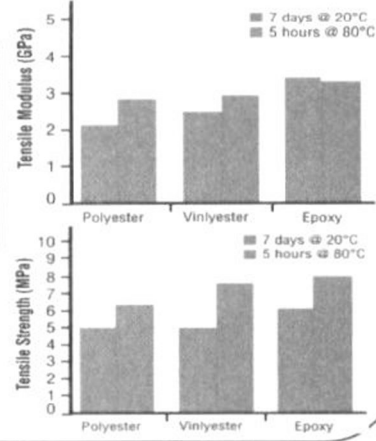
3. BAĞLAYICI MALZEMELER

Bağlayıcı Malzemelerin Çeşitli Mukayeseleri:
Representative Properties of Unfilled Resins

	Thermoplastics*			Thermosets			
	PC	PS	PP	Polyester	Epoxy-BPA	Epoxy-CA	Phenolic
Yield Strength, ksi	9	10	9	11	12	19	9
Tensile Modulus, csi	3.4	3.6	3.8	3.5	3.8	7.8	4.5
Elongation, %	80	50	30	4.5	4	3.5	2
T _g , C	150	100	210	135	170	190	-
T _g , F	302	212	410	275	338	374	-
Heat Distortion**, C	132	174	130	140	155	175	170
Continuous Use, C	120	150	115	125	145	150	160
Temp., F	248	302	239	257	293	302	320

* PC: polycarbonate; PS: polystyrene; PP: polypropylene; csi: csi
** Load specimens at room temp.; heat until extensive creep

Polymer	Glass Transition [°C]	Cost [\$ / kg]	Marketshare [%]
Epoxy	100-200	10-50	20
Polyesters	80-135	3-20	45
Polyimides	200-350	25-100	10
Vinyl ester	90-110	5-40	25



5

KOMPOZİT MALZEMELER - PROSESLER - ÜRÜNLER - UYGULAMALARINDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

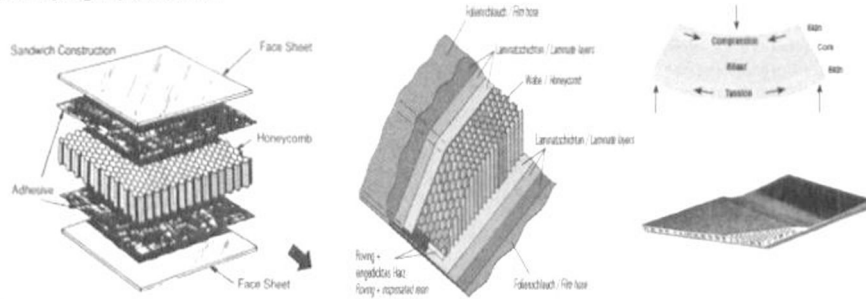
4. SANDVIÇ YAPILAR VE YAPIŞTIRMA

* SANDVIÇ YAPISI:

Sandwich paneller (kor) ara malzemenin altına ve üstüne yapıştırılan plakalardan (face sheet / skin) oluşur. Bu panellerin hazırlanması çok hassas bir konudur.

* Kor kesme (shear) kuvvetlerine dayanır, plakalar ise bükülme (bending) ve eksenel kuvvetlere dayanır ve tasarım şartlarına bağlı olarak ahşap, laminé kompozit, metal (alüminyum, çelik, v.s.) çok çeşitli malzemelerden oluşabilir.

* Yapışkan malzemeler tek elemanlı, çift elemanlı ve film adhesive olmakla birlikte, cinsleri, özellikleri ve kullanım şartları çok geniş bir konudur.



6

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER - ÜRÜNLER –
UYGULAMALARINDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

4. SANDVIÇ YAPILAR VE YAPIŞTIRMA

Yapıştırmanın Dezavantajları:

- Yapışmış parçayı sökerken parçaya hasar verilebilir
- Çalışan elemanların kurallara uyması ve eğitilmiş olmaları şarttır
- Yapışma yüzeyi hazırlama zorluğu vardır
- Kalite kontrolü daha zordur ve özel kontrol teknikleri gerekebilir
- Yapısal yapıştırıcılar, iyi mekanik özelliklere (çekme, kesme) sahip olmalarına rağmen, soyulma mukavemetleri düşüktür
- Yapıştırma ile ilgili bütün işlemler "kontrollü ortamda" yapılır
- Metal yapıştırma yatırım maliyetleri yüksektir
- Adhesiv ve primer' lar ömürlüdürler ve sıcaklık yükseldikçe ömürleri azalan kimyasal ürünlerdir
- Malzeme depolama şartlarına mutlaka uyulmalıdır

YAPIŞTIRMADA DİKKAT EDİLECEK GENEL KURALLAR:

- (Yapıştırma kalitesine tesir eden noktalar)
- Yapışma yüzeyinin hazırlanması (Yüzey hazırlama esnasında kimyasalların cins - oran - konsantrasyonu, zamanlamalar / süreler, kurutma kalitesi, parça bağlama şekli, v.s.)
- Detay parçaların yerine mükemmel uyması (prefitting)
- Adhesiv kalitesi (shelf life-pot life ömrünün geçmemiş olması,)
- Yapıştırma ortamı (sıcaklık-nem-toz kontrolü ve ortamda yapışmayı engelleyici maddelerin bulunmaması)
- Temizlik (Yapışma yüzeylerine kir ve yapışmayı önleyici malzemelerin bulaşmaması)
- Primer kalitesi ve uygulama şartları
- Gerek varsa kalıp içerisinde parçaların tutturulma şekli
- Adhesiv polimerizasyonu (kürlenme esnasında sıcaklık-basınç-vakum-süre toleransları)
- Adhesiv içerisindeki hava boşluklarının / voids alınması

8

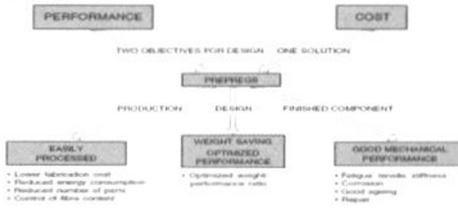
KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER-ÜRÜNLER –
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

5. HAZIR KARIŞMIŞ MALZEMELER (PREPREG, SMC, BMC, GMT)(DEVAM)

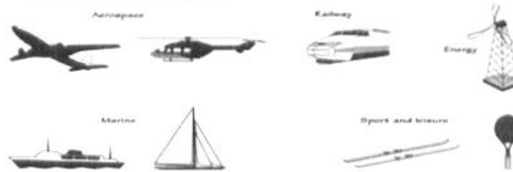
PREPREG MALZEMELER

•Malzeme fiyatlarının yüksek olması, saklama – serme ve kür şartlarının kontrollü bir alan ve ekipman istemesi (yatırım ihtiyacı), ömürlü malzeme olması, vakum sarf malzemelerine ihtiyaç olması, tecrübeli üretim ve kaliteli personel ihtiyacı ve üretim sürelerinin uzun olmasına rağmen, sağladığı hafiflik, kalite, mukavemet değerlerinin yüksekliği ve zararlı gaz çıkarmaması (stren, v.b) gibi sağladığı avantajlarından dolayı, performansı yüksek parça talebi gereken (başta havacılık olmak üzere) sektörlerin kaçınılmaz bir ileri teknoloji malzemesidir.

Prepreg Kullanım Parametreleri:



Prepreg kullanım alanları:



9

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

6. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

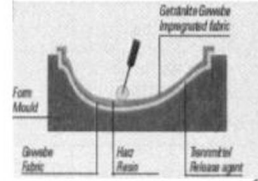
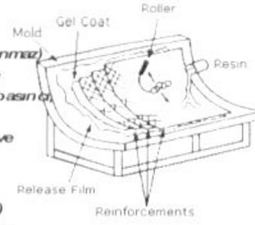
. Yaş El Yayıması (Wet lay-up):

. Jelkot Uygulama:

Jelkot cinsi parçanın boyanıp boyanmamasına (zımparalanabilir veya zımparalanmaz) ve çevre şartlarına göre değişir. Jelkot'un tabanca ile uygulamasında uyulması gereken kuralllar (0.4-1.0 mm kalınlık, tabanca cinsi ve mome çapları, tabanca basıncı, uygulama tabanca açısı ve mesafesi, havanın saflığı, kullanılan ayrıca cinsi ve uygulama kalitesi, jelleşme süresi, sertleştirici oranı, ortamın sıcaklık, temizlik ve rutubet durumu, parçanın sökülmesi çok önemlidir.

. Kuru El Yayıması (Dry lay-up):

Kalıba ayrıca uygulanması, prepreg (varsa kor ara malzemesinin yerleştirilmesi) kalıba ayrıca uygulanması, varsa jelkot (fırça / rulo veya tabancayla) uygulanması ve jelleşmenin beklenmesi, elyaf varsa kor ara malzemesinin yerleştirilmesi ve reçinenin uygulanmasıdır. Takviye malzemesinin kalıba yatırılması ve açık kalıp üzerine sıvı reçine fırça ve rulo ile uygulanmasıdır. Kaliteli bir parça üretimi için vakum torbası da uygulanabilir. Yatırım maliyetlerinin düşük, tecrübe ihtiyacının az ve geniş yüzeylere uygulanabildiğinden en çok kullanılan ve bilinen ancak emek yoğun bir yöntemdir. Malzemesinin kalıba yatırılması ve vakum torbasının uygulanmasıdır. Vakum torba malzeme ve uygulaması emek yoğun ve pahalı bir yöntemdir.



10

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

6. ÜRETİM YÖNTEMLERİ (DEVAM)

. Profil Çekme yöntemi (Pultrüzyon):

Reçine ve sertleştiricinin bir tankta karıştırılması ve elyafın (roving, yüzey tülü, tape) bu tanktan yatanarak geçirilmesi ve kalıp içerisinde çekilmesi (Caterpillar veya çift çekmeli sistemle) ısıtılmış kalıp içerisinde parçanın form alarak reçinenin kurlaşmaya başlaması ve kalıptan çıktıktan sonrada soğutularak istenilen boyda otomatik kesilmesine dayanmaktadır.

İç boş veya dolu profil parçalarda tercih edilir.

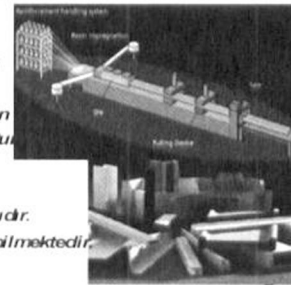
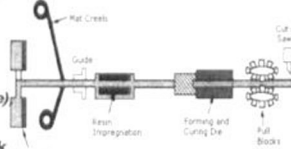
Elyaf-reçine karışımının homojen ve oranının yüksek olmasına rağmen, elyafın tek yönlü dizilmesinden dolayı basma dayanımının düşüklüğü, ortamdaki stres, tezgah yatırımı, karbon elyaf çekilecekse statik elektrik enerji oluşumu ve profillere kontlu verilememesi zayıf yönleridir. Bu zayıf yönleri gidermek için;

* NC tezgahlar gelişmiştir.

* Karbon elyaf çekilecekse tezgah ve sistemler iyi opraklanmalıdır.

* Oluşan stresi kaldırmak için reçine kalıba direk enjekte edilebilmektedir.

* Basma mukavemet değerlerini artırmak için örme (brading) yapılabilmektedir.



12

**KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER -
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER**

6. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Reçine Transfer yöntemi (RTM-RESIN TRANSFER MOLDING):

Ortamdaki streñin oldukça az olması ve kullanılacak kalıplama metodları (kalıp malzemesi, kalıp ısıtma ve kontrolü, insörtlü- yüzeyi değışen- kalıp, kalıp da otomatik basınç kontrol valfi, vakumlu kalıp kilitleme sistemi, v.b.), bağlama düzenegı (presleme, fiksturlama, v.b.), tezgah sistemleri (reçine karışım ve kontrol sistemi, reçine ısıtma sistemi, vakum yardımcı kalıp kilitleme sistemi, yüksek basınçlı reçine basma sistemi, vb.), preform (takviye malzemelere önceden form verilmesi) kullanma gibi geliştirilen sistemlere bağılı olarak, üretim hızının oldukça yüksek olabilmesi bu yöntemin hızla gelişmesine neden olmuştur (0: kötü, +: orta, ++: iyi).

	Yatırım	Üretim Hızı	Şekil Kompleksliği	Mekaniksel Özellik	Ortalama
Light RTM-Hafif	++	-	+	-	-
Vacuum-Vakumlu assisted RTM	0	0	+	0	0
RTM injection-Klasik	-	++	++	+	+
Infusion-İnfüzyon	+	0	-	++	0

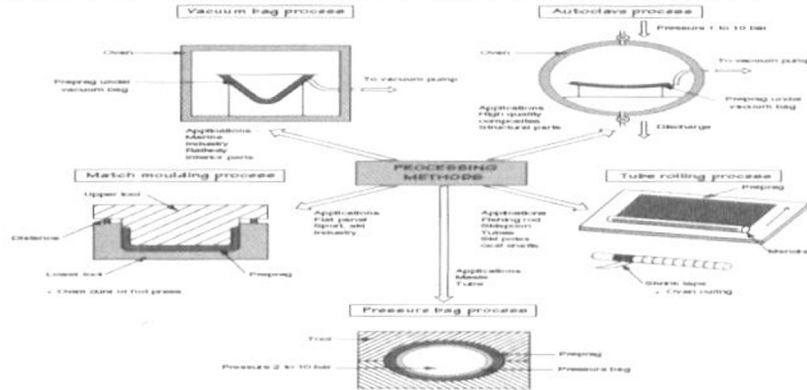
13

**KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER -
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER**

6. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Prepreg malzemelerinin üretim Prosederi :

Prepreg malzemeler, Finn, Otoklav, Ovalama, Kalıpta (iç) basınçla Şişirme ve Pres yöntemleri ile üretilir:



14

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

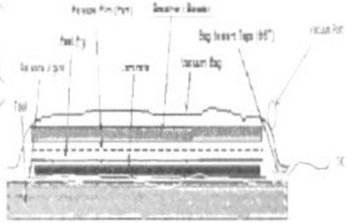
6. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Prepreg (malzeme) otoklav/ fırında

Vakum torbası içerisinde otoklav/ fırında kalıplanması (Autoclave/Oven Curing Moulding):

- Buzdolabından çıkan prepreg(ler) bir süre bekletilerek kendine gelmesi sağlanır, kesme tezgahında (ply cutting machine) yerleştirme yönlerine ve ağırlığa göre katlar (ply' lar) kesilir, temiz odada (Clean room – sıcaklık - toz ve rutubet kontrollü alan) prepreg koruyucu naylonları sökülür, ayrıca uygulanmış kalıp üzerinde el veya tezgahla (ATL- Automatic Tape Laying Machine, Rolling Machine) serme (lay - up) yapılır ve vakumlu naylon torbalama işlemi yapılır. Matrisin kür şartlarına göre otoklavda ve / veya fırında sıcaklık-basınç ve vakum altında belirlenmiş sürelerde kür olur ve torba sökülerek parça alınır.

- En pahalı yatırım ve proses maliyeti, en çok bilgi ve tecrübe isteyen bu yöntemde malzemenin güvenliği-proses şartlarının güvnlüğü, kalıp kalitesi ve eğitilmiş personel çok kriti olmasın a rağmen, başta havacılık sektörü olmak üzere performansı yüksek parçalarda kaçınılmaz ileri bir teknoloji ihtiyacı gerektirir.



15

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

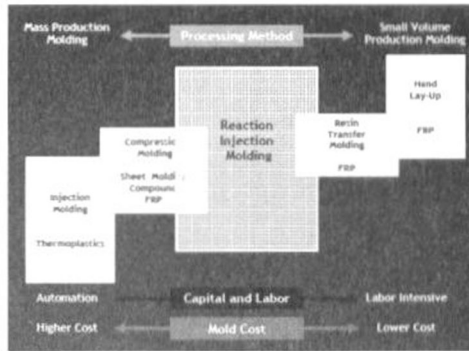
7. MODELLER, KALIPLAR, YARDIMCI EKİPMANLAR VE TEZGAHALAR

Kalıp Maliyet Mukayeseden (devam):

Materials	Projected Tool Life (No. of Parts)	Part Surface Quality	Mold Surface Hardness ⁽¹⁾	Heat Thermal Conduct W / m ² °C	Comments
Wood	<10	Poor	75-100 RM	0.11	Concept evaluation
Epoxy	<500	Fair	80-110 RM	0.09	Prototyping, short prod. runs
Cast Metal	<50,000	OK	80-100 BN	85 to 200	Production of non class A parts
Aluminium	>100,000	Good	80-90 BN	200	Production capable
Nickel Shell	>150,000	Excellent	90-120 BN	58	Economical, change or repair difficult
Steel	>200,000	Excellent	130-160 BN	43	High volume, best surface w/plating

⁽¹⁾ RM = Rockwell Hardness "M" scale, BN = Brinell Number

Kalıp malzemesi-ömrü-parça yüzey kalitesi, kalıp yüzey sertliği ısı iletim katsayısı ve görüşler



Üretim yöntemine göre yatırım-işçilik ve kalıp maliyet ilişkisi

16

7. MODELLER, KALIPLAR, YARDIMCI EKİPMANLAR VE TEZGAHALAR

7.3.1. Nikel kalıp üretimi:



9. PAZAR VE UYGULAMALAR

Havacılık ve Uçay Sözcükleri: Kanatlar, pervaneler, uçak ve helikopter dış gövde parçaları (kuşruk kanileri, fairing'ler / göç parçaları, motor dış parçaları, iç mekân parçaları (yan paneller, tavan panelleri, bagaj panelleri, zemin panelleri, trolleyler, dashboard, tuvalet, ayırma panelleri), antenler, radom, motor iç parçaları, flapler, aileronlar, yakıt stabilizatörler, havalandırma kanalları, hava emme kanalları, koituklar, insansız uçaklar, eğitim uçakları, uydu anten ve gövdeleri, uçak gövdesi, iniş takımı, fren baskıları, motor hava girişi



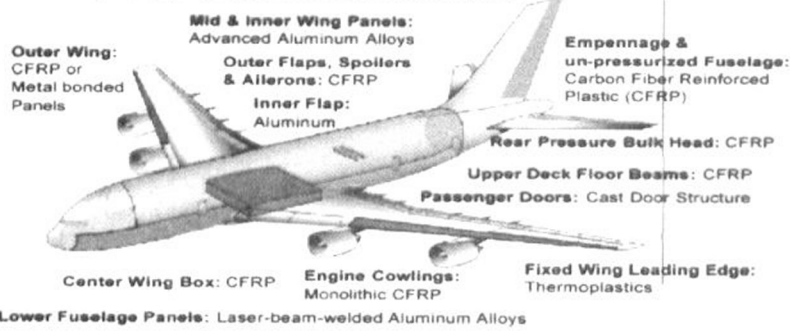
C/E wing skins, stabilizers,
fuselage skins, control surfaces,
internal structure (F-22)

**KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER -
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER**

9. PAZAR VE UYGULAMALAR (DEVAM)

Havacılık ve Uzay sanayinde Airbus A380 Yolcu uçaklarındaki Kompozit Malzeme kullanımına bir örnek:

Upper fuselage panels: Al 2524 and Fiber Laminates (GLARE),
both with high-strength Stringers (7000-series Aluminum Alloy)



Major Advanced Material Candidate for Airbus A380

19

**KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER -
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER**

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

KOMPOZİT PARÇALARDA KARŞILAŞILAN SORUNLAR- GİRİŞ:

Yüzey bozuklukları: Çökük, ondülasyon, şişik, kabarma, çatlama, kırılma, küçük hava kabarcıkları veya kabarcık bölgeler, balık gözü ve pin hole delikleri, iç yüzeylerde elyal veya reçine fazlalığının gözükmesi (ıslanmayan kuru bölgeler veya fazla reçine), sararma, boyama hataları

Ölçüsel bozukluklar: Deformasyon (warping), içe veya dışa çekme (spring back), parçalar arasında boşluklar veya binmeler (gap/overlap), köşe radius uyumsuzlukları, uniform parça kalınlıklarının olmayışı ve resim ölçülerinin (tolerans) dışına çıkma

Diğer hatalar: Ağırlık fazlalığı, düşük mukavemet değerleri, metal çekmeleri, yapışma sorunları, boyama zorlukları, imalat toleransları dışına çıkma, mukavemet değerlerinin düşüklüğü

MUHTEMEL HATA NEDENLERİ VE YAPILABİLECEK İYİLEŞTİRME VE GELİŞMELER:

Bu konuda yapılan çeşitli görüşmeler ve teknik incelemeler sonucunda, yapılabilecek iyileştirme ve gelişmeler aşağıda belirtildiği şekilde olabileceği değerlendirilmiştir.

Tasarım: Kompozit bilgi ve tecrübeleri sınırlı olan mühendisler tarafından değişik / yeni ürün tasarlanmakta, rekabet şartlarından dolayı çok kısa sürede geliştirilmekte ve üretime ve pazara hızla verilmeye çalışılmaktadır. Bu aşamada, mevcut sorunları henüz çözülmemiş mevcut tasarım ve imalat konseptleri (örnekleri) esas alınabilmekte ve bu ise bu tür parçaların seri üretimlerinde ve müşteri tarafından ürünün kullanılması esnasında yaşanması muhtemel sorunlara neden olabilmektedir. Tasarım yapan kişilerin genel kompozit bilgilerinin yanında çeşitli konularda yazılmış kitap, doküman ve bilgisayar program kaynaklarını kullanabilmelidirler.

Eğitim ve kadro: Metallerden farklı olarak kompozitin kendine özgün ve çok geniş bir konu olması ve her geçen gün yeni malzeme ve proseslerin geliştirilmesi nedeniyle uzman kadro oluşturulmalı, bu konuda tasarım yapacak mühendislerin, imalatı yapacak ve kontrol edecek teknik elemanların yeterli seviyede kompozit malzeme ve davranışları konusunda bir eğitime sahibi olmalıdır. Ayrıca bu konuda hem malzeme tedarikçilerinden, tecrübeli kişilerden ve ilgili kurumlardan (bunlardan bazıları bu sunumun ekinde verilmiştir) de yardım alınabilir.

20

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER - UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

MUHTEMEL HATA NEDENLERİ VE YAPILABİLECEK İYİLEŞTİRME VE GELİŞMELER

• Eş Zamanlı Mühendislik (Concurrent Engineering): Özellikle büyük işletmeler için geçerli olan bu çalışma prensibi, Maliyet- Süre-Kalite-Performans ve Tekrarlanabilir bir üretim için, tasarının;

- Kavramsal (concept) tasarım,
- Ayrıntılı (detailed) tasarım,
- İlk örnek (prototype) üretim ve
- Seri üretime (serial production) geçiş aşamalarında,

konunun önemine, iş ve organizasyonun büyüklüğüne göre, ilgili uzmanlarca (Pazarlama-satış, Tedarik, Endüstriyel Tasarım, Yapısal tasarım, Malzeme ve Proses Mühendisliği, İmalat mühendisliği, Kalite kontrol, Kalıp tasarım ve İmalat ve Parça Üretim), yapılacak periyodik veya özgün toplantılarla, fikir ve görüşlerinin alınması faydalı olabilmektedir.

Böylece; resimler, malzemeler, model ve kalıpların en az sayıda değişimi ve parçaların bir seferde üretilmesi sağlanmış olur. Bu işe, uygun malzeme ve proses seçimi ile birlikte, başta kalıp ve parça maliyetlerini düşürecek piyasaya hızla girilebilecek, piyasanın kabul ettiği bir ürün geliştirilecek ve seri üretim aşamasında ise sorunlar az maliyetleri düşük bir ürün tasarlanmış olacaktır.

Teknik Resimler, Malzeme ve Proses dokümanları :

Piyasada genellikle kompozit detay ve montaj parça resimlerinin sadece parça kalınlığı ve CTP (kompozit) olduğu belirtilmekte, malzeme ve proseslerle ilgili diğer bilgiler (specifications, requirements) ise ürettiği bırakılmaktadır. Kullanım yer ve amacına göre, kalınlıklar ve ağırlık gibi ölçüsel boyutları, içerisinde kullanılan ham malzemelerin değişikliği, üretim metodlarının farklılığı, imalat toleranslarının farklı özellik arz etmesi ve kalite / test şartlarının farklılık arz etmesi, kabul aşamasında tereddüt yaşanmaması için, her kompozit parçanın teknik resminin farklı olması kaçınılmazdır. Tasarım mühendisinin resmi onayı alınmadan parçaların hiçbir teknik resim dışında üretimlerine müsaade edilmemeli ve yapılacak değişiklikler ise resimlere derhal yansıtılmalıdır. Aksi takdirde devamlılık gösteren doğru bir parça üretilmez ve/veya işlere bağlı değişiklik gösteren ve gereksiz maliyet artışına kalite şartları yaratılmış olur.

21

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER - UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

MUHTEMEL HATA NEDENLERİ VE YAPILABİLECEK İYİLEŞTİRME VE GELİŞMELER

• Kalite Kontrol:

Kompozit işlemlerinin sağlıklı yürütmesinde en önemli rolü üstlenen birimlerden biri de kalite kontrol / kalite güvencidir. Ham malzeme seçiminde, giriş (tesellüm) kontrollerinde, üretim hattındaki aşamalarda (ara kontroller, kür şartları, yapışma şartları, ekipman ve alan kontrolleri, v.s.), yarı mamul ve bitmiş ürün kontrollerinde (ölçüsel, yüzeysel, tahribatlı ve tap-ultrasonik-X-Ray gibi tahribatsız kontrollerde) ve ayrıca aşağıda belirtilen konularda çok önemli bir görev üstlenirler.

• Prototip üretim esnasında: Kompozit parçalarda yaşanan sorunları bilen ve takip eden, parçaların kontrol ve testlerini yapan ve ayrıca malzeme ve proseslere en yakın birim olarak eş zamanlı mühendislik toplantılarına en başından itibaren katılarak ilerde oluşacak yapının başarısına katkı edilebilir.

• İlk parça üretimi esnasında: İlk parçanın kalite kontrol olarak ölçülmesi, kayıtları tutulmalı (FAI-First Article Inspection) ve ürünün mukavemet değerlerini tutup tutmadığı laboratuvar ortamında tahribatlı ve/veya tahribatsız yöntemlerle tespit edilmeli, kullanılan model, kalıpların, ham malzeme ve detay parçaların ve prosesin uygun olduğunu tespit ettikten sonra seri üretimin başlamasına onay verilmelidir.

• Parçaların tesellüm (ilk giriş) muayeneleri :

• Laboratuvar imkan ve kabiliyetleri :

Kompozit işinin büyüklüğüne bağlı olarak, kompozit ham malzeme, Proses ve Bitmiş ürünlerin seçim-analiz ve kalifi kasyonlarında laboratuvar kaçınılmazdır. Bu sahada çalışacak elemanların tecrübeli olması ve intermasyonel standartlara göre çalışabilmesi veya akredite laboratuvarlardan destek alınmalıdır.

22

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER - UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

Üretim proseslerinde karşılaşılan teknik sorunlar, nedenleri ve bazı çözüm önerileri:

Sağladığı avantajlarından dolayı, bir taraftan tasarımcılar ve kullanıcıların bu malzemeleri tanınması ile her geçen gün yeni gelişmeler olmakta ve diğer taraftan da malzeme, proses ve ekipman konusundaki gelişmeler ve piyasaya yeni giren üreticilerden kaynaklanan nedenlerle üretimlerde çok değişik sorunlar yaşanmaktadır. Bu bölümde, yaygın olarak kullanılan malzemeler, prosesler ve bunlardan çıkan ürünlerde yaşanan belli başlı sorunlar, muhtemel nedenleri ve ve çözüm önerilerinden bahsedilmiştir.

EL YAYMASI VE JELKOT UYGULAMA YÜZEY HATALARININ NEDENLERİ VE ÇÖZÜMLERİ:

Model ve kalıp üretiminden (zayıf alt yapı, uygun olmayan kalıp malzemesi ve kalitesiz yüzey kalitesi, çekme düşürülmemesi, tolerans ve ölçüsel yanlışlıklar, v.s.) ve tasarım hatalarından (yanlış malzeme seçimi, hesaplamalardaki hatalar, kalıptan sökülme ve imalat edilemeyecek toleranslar, v.b.) kaynaklanan hatalar dışında, el yaymasında geçerli olan ve her birinin nedenleri ve çözümlerinin neler olabileceği, genelleme yaparak açıklamaya çalışılır şa:

- Çalışmaya başlamadan önce kalıp yüzeyinde toz ve yabancı madde bulunması,- Toz abanıcı maddeleri temizle
- Jelkot'un hava şartlarından dolayı jelleşmemesi,- atölye sıcaklığının 18-25 °C ve rutubetin % 80'i geçmemeli ortamda aynı malzeme ve aşın toz olmamalı
- Jelkotun viskozitesinin iyi ayarlanmamış olması, - Az miktarda stiren yoksa poliesteri ilave ederek seyrelt
- Renk pastası ve katalist'in iyi karışmaması - kalitesi -oranı,- iyi karıştır, kaliteli malzeme kullan ve oranlara , sertleşme süresine dikkat edilmeli
- Kalıp ayarının kalitesinin kötü olması ve usulüne uygun uygulanmaması,- Kaliteli malzeme kullan ve uygulama şartlarına uy, ayrıca sümeden önce kalıbı iyi parlat (üzerinde artık reçine kalmamalıdır), ayarının kalıp-aynıcı ve polyesterle uyumlu olduğu sağlanmalı (wet-out)
- Püskürtme tabancasıyla atılıyor sa püskürtme hızı-basınç-meme çapı-uygulama açılan-paso bindimeleri,- uygun olmalı
- Jelkot sertleşmeden cam elyafının konması,- Jelleşmeyi bekle
- Jelkot kalınlığının az veya çok olması, - 0.3- 0.5 mm veya 400-500 gr / m² olmalı

23

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER - UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

EL YAYMASI VE JELKOT UYGULAMADA OLUŞAN YÜZEY HATALARININ NEDENLERİ VE ÇÖZÜMLERİ:

Reçinenin yeterince sertleşmesini beklenmemesi ve kalıptan zorlayarak çıkarılması,- Sertleşmeyi kontrol et gerekiyorsa sertliğini cihazla ölç - 40-50 barcol olmalıdır), parçaya zarar vermeden kalıptan çıkarılmalı, postkür uygun yapılmalı

- Yeterince rulo ile laminasyonda kalan havanın alınması ve iyi ısıtılması,- Uygun rulo kullanmalı ve havası iyi alınmalı
- Elyaf reçine oranlarını ayar sızlığı, - iyi ayarlanmalı
- Polyester kalitesinin (performans, saflık, sertlik, çekme, elyaf ve jelkotta uyumluluğu, raf ömrü, reçine grubu v.s.) kötülüğü, -Uygun reçine kullanmalı
- Elyaf kalitesinin (form, cins, performans, reçineyle jelkotta uyumluluğu, raf ömrü, reçine grubu, v.s.) kötülüğü, -Uygun elyaf kullanmalı

PRESLE ŞEKİL VERME VE PULTRUZYONDA YAŞANAN HATALARININ NEDENLERİ VE ÇÖZÜMLERİ:

• Parça kalıptan zor çıkıyor- Kalıp çıkartma açısı az veya tersse açısı artar veya parçalı kalıba geçilir, hamur rutubetliyse kurutulur, itici sayısı azsa artırılır

• Parça çarpık çıkıyor- Kalıp sıcaklığı dolumu düzenli değil seayarla, aşın sıcaklık çıkıyorsa sertleşme sıcaklığı düşürülür veya malzeme ile oynayarak kalınlık azaltılır

• Gözenekli yüzey- Hamur azsa artırılır, hamurun vizkozitesi azsa dolgu konur basınç geç uygulanır, hamur kalınsa azaltılır veya basınç erken uygulanır, kalıp sıcaklığı yüksekse düşürülür veya basınç erken uygulanır

• Yüzey mat- Kalıp yüzeyi parlaklıdır, ayrıca miktan çoksa azaltılır, hamur rutubetli is kurutulur, kalıp yüzeyi soğuksa ısı artırılır, kirlenme yeter sızse sıcaklık ve kirlenme süresi artırılır

• Yüzey benekli- Kalıplama sıcaklığı fazla düşür, hamur bozuksa değiştirilir.

25

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

MÜHTEMEL HATA NEDENLERİ VE YAPILABİLECEK İYİLEŞTİRME VE GELİŞMELER

Kompozit içerisinde kullanılan Metallerin Durumu / Yarattıkları sorunlar ve çözüm önerileri:

- Kompozit parçalarında yaşanan sorunların bir kısmı ise kompozit parçanın altında yoğun bir şekilde metal (karkas) kullanılmasıdır. Bu durum, ürünün ağırlaşmasına, korozyon riski oluşmasına, boyalı finından sonra ısı değişim oluşmasına yüzey sorunlarının oluşmasına, parça sayısının artmasına, yapışma ve montajda sorun ve zaman kaybına neden olmaktadır. Özellikle, Kompozit ve metal parçaların CTE (Isısal Genleşme Katsayıları) çok farklı olduğundan dolayı post-küründe ve boyahane finnlama operasyonlarında farklı genleşme davranışları göstermekte ve parça dış yüzeylerinde çökük, ondülasyon, şişik, kabarma, çatlak, kırılma, boşluklar veya binmeler (gap/overlap), çukurluklar deformasyon (warpage), içe veya dışı çekme (spring back), parçalar arasında boşluklar veya binmeler (gap/overlap) yüzeysel ve ölçümsel hatalara neden olmaktadır. Sorunun giderilmesine yönelik Mukavemeti daha yüksek kompozit ham malzemelerin kullanımı:
- Matrisler: Esneklik kazandıran polyeşterler, düşük reaktifite reçine kullanımı ve düşük çekmeli özel amaçlı polyeşterlerinin kullanımı,
- Takviyeler: Elyaf oranının artırılması, keçe elyafıtan örgü hatta fiyat uygun oluyorsa karbon gibi elyafı ara geçiş, kritik yerlerin elyafı takviyesi,
- Çeşitli ara takviye kor (çekiç) malzemeler uygun yere kullanılarak sandviç yapıya geçilebilir.
- Kritik yerlere kür olmuş (pultrüzyon veya preslenmiş parçalar gibi) veya destek elyaf (tercihen örgülü elyaf) malzemelerin el yayması esnasında veya parça kür olduktan sonra yapıştırılabilir.
- Proses esnasında veya montajdan sonra ağırlığı çok düşük metal insert ve saplama kullanılabilir.
- Prosesin geliştirilmesi: RTM (Reçine Transfer Metodu), vakumla torbalama (Vacuum Bag), vacuum infüzyon (Vacuum Infusion), Presleme (Compression) gibi mukavemet değeri daha yüksek proseslere geçilebilir veya üretilecek parça sayılarının az olması halinde kalıp maliyetlerini düşürmek amacıyla kritik yerlerde baskı plakası kullanılabilir.

26

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

Kompozit içerisinde kullanılan Metallerin Durumu / Yarattıkları sorunlar ve çözüm önerileri:

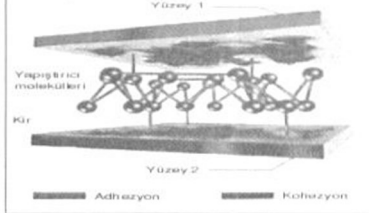
- İki parçalı kompozit yüzey (skin) kullanımı: Maliyet artmakta ve yapışma sorunları olmakla beraber bazı durumlarda tercih edilebilir. Tasarımda düz yüzeylerden kaçınılması; Konturlu ve flanşlı yüzeylerin tercih edilmesi ile hata direkt gözükmemeyebilir.
- Parça üzerlerine kaburga (rib) konulması: Kritik alanlara konulacak kaburgaların üretimleri zor olması (kalıplama tekniklerinde elastomerik ve silikon gibi malzemeler kullanılarak komplike parçaların üretimleri geliştirilebilir) ve dikkat edilmemesi halinde küçük yüzey hataları gözükmesi ile beraber bazı durumlarda tercih edilebilir.
- İlave kompozit malzeme konması: Metallerin kullanılması mecbur olunması halinde, metal parçaların bu yüzeylerin arkasına kür olmuş kompozit parça (pultrüzyon veya preslenmiş) kullanımı veya destek elyaf (tercihen örgülü elyaf) konulabilir.
- Üretimin tüm aşamalarında kurallara uyulması: Metallerin kullanılması mecbur olunması halinde ise el yaymasındaki tüm imalat prosedürlerine çok dikkatle uyulması gerekir. Kalıplarda ayrıca uygulamalarına, finndan postkür işlemlerine (finn) çörisine konma şekli, soğumanın fiksürde kontrollü olması, v.b.) ve parça sökme (demolding) özellikle dikkat edilmelidir.
- Kalıp lınn rijit olması: Kalıpların sağlamlığı ve alt kısmının esnek olmaması gerekmektedir.

27

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

Yapıştırma Yaşanan Sorunlar ve Çözüm Önerileri:



Karşım (Mixing) gerektiren yapıştırıcıların karışım işlemi sertifikalı / ehliyetli kişiler tarafından yapılmalı, ömürlü malzemeler olduğundan, malzemeler süreleri işleme başlamadan hemen önce karışmalı, vakit geçirmeden uygulanmalı ve karışımın hemen sonra muhakkak tüketilmelidir (karışım zamanı, nelerin karıştığı ve batch numaraları, kimin hazırladığı, v.b.). Karışım yapılırken ortam havalandırılmalıdır. Terazinin kalibrasyonundan ve temiz olduğundan emin olunmalıdır. Sıcaklık ve nem kontrol edilmelidir. Karıştırma aletlerinin temiz olduğuna emin olunmalıdır.

Yapıştırma Ek Yerindeki Kopmanın Değerlendirilmesi: Kopmuş bir ek yerinin görüntüsü yalnızca zayıf noktanın nerede olduğunu gösterir, fakat kopma nedenini söylemez. Problemi ortadan kaldırmak için, kopma nedenlerini bulmak esastır. Yapıştırılmış bir ek yerindeki kopmanın bazı önemli nedenleri parçaların gözele kontrolü ile tespit edilebilir. Böylece kopmanın adhezyon veya kohezyon kopmasından mı kaynaklandığı, yoksa parçaların mı zarar gördüğü tespit edilebilir.

Adhezyon kopması – Yapıştırıcı parça yüzeylerinin birinden komple ayrılır. Yapışmanın zayıf noktası, yapıştırılan parça ile yapıştırıcı arasındaki temas yüzeyidir. Ya malzeme yapışmaya uygun değil, ya da yapıştırma yüzeyi kirlidir. Her iki durumda da kuvvet, yüzeye uygun ön- işlem yapılmasıyla artırılabilir.

Kohezyon kopması – Yapıştırıcının kendisi kopar. Yapıştırıcı kalıntılar her iki parça yüzeyinde görülebilir. Yapıştırıcı dış etkiler nedeniyle aşın gerilime maruz kalmıştır (ör: gerilim tepeleri, sıcaklık, yaşlanma vs.). Çözüm: Parçaların şeklinde değişikliki yapılabilir ve/veya daha uygun yapıştırıcı seçilebilir.

28

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER – UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

10. SORUNLARIN ÇÖZÜMLERİ

Yapıştırma Yaşanan Sorunlar ve Çözüm Önerileri (devamı):

MÜHTEMEL SEBEBLER

Hatalı parçalar

Kirli parçalar

Hatalı yapıştırma

Yapıştırıcının yetersiz küreşmesi

Mekanik aşın gerilme veya istenmeyen gerilmeler (soyulma)

Termal aşın gerilim

Sıvı veya gaz halindeki ortamdan korozyon oluşması veya yapıştırıcının tahrip olması

ÇÖZÜMLER

Toleranslar, boşluk ve malzemeleri, kalıba kontrol edin

Ön- işlemin uygunluğunu kontrol edin ve gerektiğinde değiştirin (temizleme maddeleri, temizleme işlemi, ara depolama, tank kimyasal konsantrasyonu, vs.).

Tüm proses parametrelerini (tank kimyasal konsantrasyonları, tankta kalma süreleri, havalandırma / çıkışları, priming şartları, elektroliz şartları, vs.) yapıştırma işlemini kontrol edin ve birleştirme şekli ve süresini iyileştirin. Birleştirme süresince tüm küreşme şartlarının sağlandığını kontrol edin.

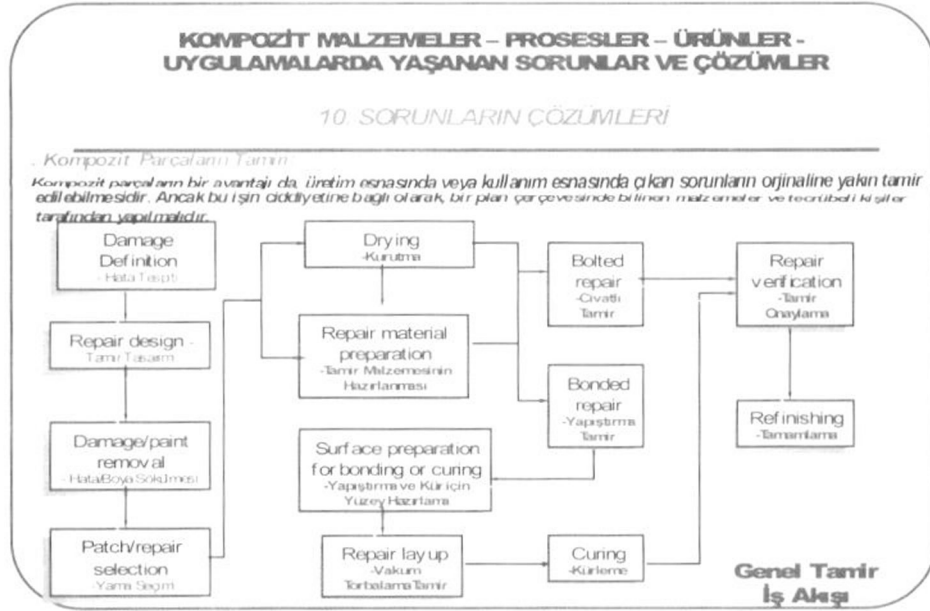
Küreşme ön şartlarını (ör: boşluk, havasızlık, sıcaklık, nem vs.) kontrol edin. Küreşme süresinin teknik data'ya uygunluğunu kontrol edin. Yapıştırıcının raf ömrünü doldurmadığından emin olun.

Yapışma yüzeyini genişletin ve/veya kuvvet tatbik edilen ek yeri geometrisini değiştirin. Yapıştırıcının gerilim türüne uygunluğunu (çekme, kesme vs.) kontrol edin.

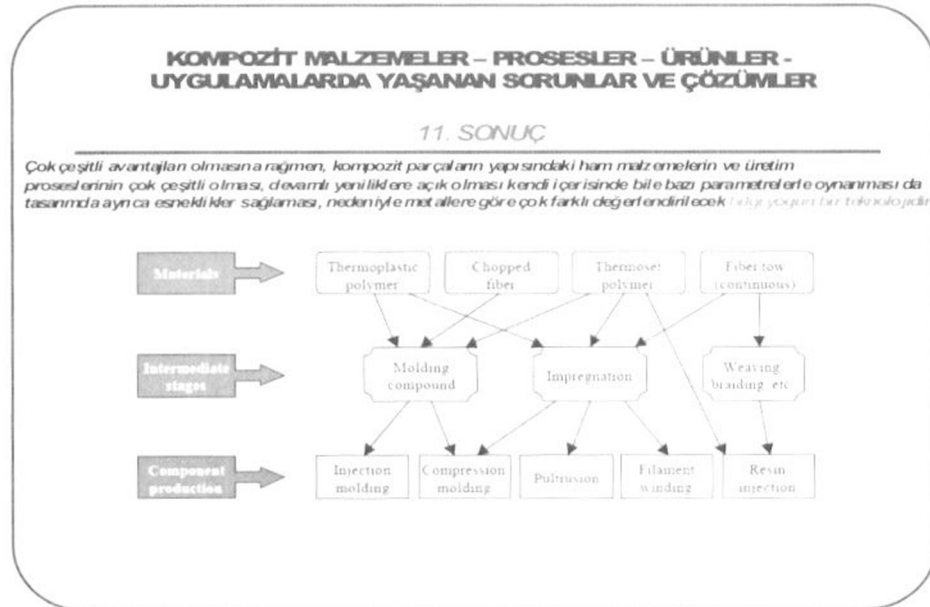
Yüksek sıcaklığa dayanıklı yapıştırıcı seçin.

Parçalar arasındaki boşluğun ortam ile temasını uygun bir kaplama veya parçaların şeklini değiştirilerek engelleyin.

29



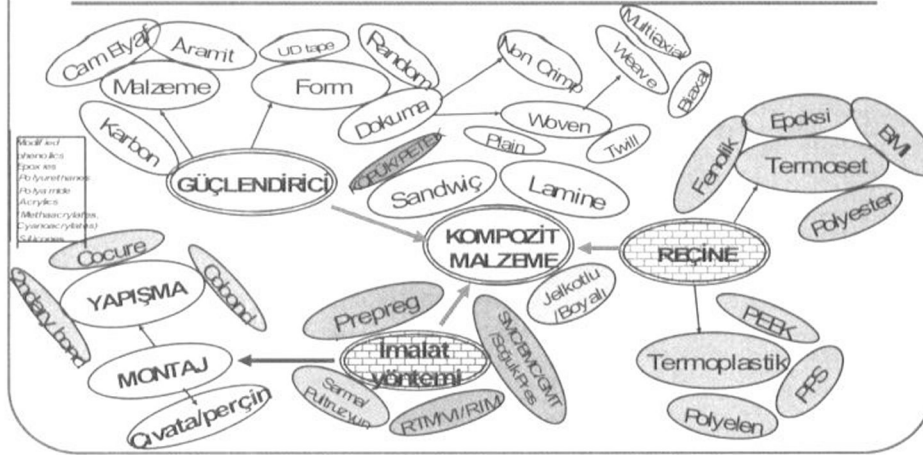
30



31

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER –
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

11. SONUÇ



32

KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER –
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER

11. SONUÇ

Kompozit Demekleri ve Kuruluşları:

1. Composites Australia
15-17 Antonella Court
Dandenong, Vic. 3175
Phone: (1300) 654 254
Fax: (03) 9768 2451
www.compositesaustralia.com.au/

2. Canadian Plastics Industry Association
5925 Airport Road, Suite 500
Mississauga, Ontario, L4V 1W1
Phone: (905) 678-7405
Fax: (905) 678-0774
www.cpi-plastics.ca/

3. China Scientific & Technological
Industrial Group Corp. of Inorganic
Materials (CIMOC)
No. 11 Sanlithe Rd.
Beijing, 100631 China
Phone: +86 106 8319 998
Fax: +86 106 8349 607
<http://www.cimoc.com.cn/>

4. Arbeitsgemeinschaft Verstärkte
Kunststoffe-Technische Vereinigung
e.V. (AVK-TV)
Am Hauptbahnhof 10 D- 60329
Frankfurt am Main Germany
Tel: +49 69 25 09 20
Fax: +49 69 25 09 19
www.avk-tv.de/

5. UK The Composites Processing
Association
Sarum Lodge St. Anne's Court
Talygarn Pontyduon CF72 9HH
Tel: 01443 228867
Fax: 01443 239063
www.compositesprocessing.co.uk/

6. European Composites Industry
Association EuCIA
Diamond Building, Blvd A Reyerslaan
80, BE- 1030 Brussels
Tel: +32 2 706 79 60
Fax: +32 2 706 79 66
<http://www.eu-cia.org/>

7. European Pultrusion
Technology Association
(EPTA)
P.O. Box 18
3830 AA Leusden
The Netherlands
Phone: 31-33 43 43 500
Fax: 31-33 43 43 501
www.pultruders.com/

8. Iran University of Science
and Technology
PO Box 16845-188
Tehran, Iran
Tel: (+98 21) 7391-2858
scitech@post.ir

9. Japanese Reinforced
Plastics Society
22nd Chuo Bldg
2-11-8 Ginza
Tokyo, Japan 104-0061

33

**KOMPOZİT MALZEMELER – PROSESLER – ÜRÜNLER –
UYGULAMALARDA YAŞANAN SORUNLAR VE ÇÖZÜMLER**

11. SONUÇ

Kompozit Dernekleri ve Kuruluşları:

10. Mexico Association for Composites &
Reinforced Plastics (ACP)
Mir del Norte #5 Col. San Alvaro
Atzacotalco 02090 Mexico City Mexico
Phone: +52 55 5386 2303/2306
Fax: +52 55 5386 2155
www.aspa.org.mx/

11. Composites Association of New Zealand, Inc.
Post Office Box 75345
Manurewa, New Zealand
Phone: 09-267-1106
Fax: 09-267-9075
www.compositesnz.org.nz/

12. Taiwan Composites Association
4 Fl., No. 261, Sec. 3 Nanking East Road
Taipei, Taiwan R.O.C.
Phone: 886-2-27150811-2
Fax: 886-2-27189639
Email: mailto:gfpc@ms54.hinet.net

13. United Kingdom The Composites
Processing Association
Sarum Lodge St. Anne's Court
Tisbury, Wiltshire CF72 9HH
Phone: 01443 228867
Fax: 01443 239083
www.compositesprocessing.co.uk/

14. American Composites Manufacturers
Association (ACMA)
1010 North Glebe Road, Suite
450 Arlington, Virginia 22201 USA
Phone: (703) 525-0511
Fax: (703) 525-0743
www.acma.org/

15. USA International Cast
Polymer Alliance of the ACMA
1010 North Glebe Road, Suite 450
Arlington, Virginia 22201 USA
Phone: (703) 525-0320
Fax: (703) 525-0511
www.icpa-inc.org/

17. Society for the
Advancement of Material
and Process Engineering
(SAMPE)
1161 Parkview Dr.
Covina, CA 91724-3748
Phone: (626) 331-0616
Fax: (626) 332-8929
www.sampe.org/

- KAYNAKLAR**
1. American Composites Manufacturers Association (ACMA)-ABD
 2. Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe-Technische Vereinigung e.V. (AVK-TV)-ALMANYA
 3. CamElief, 1997, CTP Teknolojisi, CamElief Sanayi A.Ş.-İSTANBUL
 4. HEXCEL Composites-ABD
 5. ASHLAND Speciality Chemical-ABD
 6. HERKİM Polyester Kinyas San.-İZMİR
 7. SP Systems-İNGİLTERE

POSTER SUNUMLAR

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

AMBERLİSİT DESTEKLİ, SÜLFONLANMIŞ POLİSTİREN KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED POLYSTYRENE COMPOSITE MEMBRANES SUPPORT WITH AMBERLYST

Alpay ŞAHİN*, İrfan AR, Kemal ERŞAN, Muzaffer BALBAŞI
Gazi Üniversitesi

asahin@gazi.edu.tr

Özet

Yakıt hücresi, geleceğin yakıtı hidrojen için geliştirilen ve halen üzerinde çalışılan bir teknolojidir. Bu teknolojinin kalbi olan membran sentezi ve geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Membran seçiminde, yüksek iyon iletkenliğine, düşük elektrik direncine sahip olması, bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması, sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olması ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemesi, uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına dayanabilecek mekanik dayanıklılığa sahip olması gibi etkenler büyük rol oynar.

Halen kullanılan fakat dezavantajları bulunan Nafion içerikli membran yerine, sol-gel metodu ile polistiren/Amberlisit membran sentezine gidilmiştir. Membranlar ağırlıkça %17 oranında sülfolanmış ve iki farklı oranda (%1 ve %3) zeolit eklenerek hazırlanmıştır.

Karakterizasyon için yapılan deneyler sonucu amberlisit miktarı arttıkça iyon değiştirme kapasitesinin arttığı (%1'lik: 3.05 meq/g, %3'lük: 4.79 meq/g) görülmüş, fakat sülfolanmış membrana (6.35 meq/g) göre ani bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda su tutma kapasitesi zeolit miktarı arttıkça azalmış (Sülfolanmış membran: 5.096%, %1'lik zeolit içeren membran: 4.523%, %3'lük zeolit içeren membran: 3.506%) ve hiçbir membranda şişme gözlenmemiştir. Sülfolanmış membran, bu tür membranlarda arzu edildiği üzere şeffaftır. Amberlisit destekli membranlar ise Amberlisitin rengini almıştır. Fakat membranın şeffaflığı bozulmamıştır. %3 Amberlisit içeren membranın direnci-beklendiği üzere- kuru iken daha yüksek, nemli iken daha düşük çıkmıştır.

Membranların Amberlisit miktarı arttıkça kırılgenlıkları da artmıştır. Bu istenmeyen özellikten dolayı yakıt hücresinde denenmemiştir.

Abstract

Fuel cell is a technology which is developed for hydrogen, the fuel of future, and researches still continue for this technology. Development of membrane is the heart of this technology and improvement of membrane is very important.

High ion conductivity, low electrical resistivity, less amount of water in its structure, durability to the chemicals that are added to the system and no reaction should occur between them, working continuously for a long time and mechanical durability for the high pressure and temperature of the operation conditions are very important in membrane selection.

Instead of Nafion® containing membranes, which are still in use but have disadvantages, development of polystyrene/amberlyst membrane by sol-gel method is preferred. Membranes are sulfonated in 17% ratio by weight and prepared by adding zeolyte in two different ratios (1% and 3%).

As a result of characterization experiments it has been noticed that when amount amberlyst is increased, ion exchange capacity is also increased (including 1% zeolyte 3.05 meg/g, 3% zeolyte 4.79 meg/g), but it is also been noticed that with respect to the sulfonated membrane there is a sudden decrease. Beside this, when zeolyte amount is increased, water uptake capacity is decreased (sulfonated membrane: 5.096%, 1% zeolyte included membrane: 4.523%, 3% zeolyte included membrane: 3.506%) and there were no swelling in the membranes. Sulfonated membrane is transparent as it is desired in this type of membrane. On the other hand, amberlyst supported membranes have the color of amberlyst but the transparency of the membrane didn't harmed. 3% amberlyst including membrane's resistivity is high when it is dry and low when it is wet which is desired.

Fragility of membranes increased when the amount of amberlyst increased. Due to this undesired feature membranes are not tested ob a fuel cell.

1. Giriş

Dünyada artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışı büyük önem kazanmıştır. Bununla birlikte kullanım yöntemleri açısından yapılan çalışmalar da hızla artmıştır. Güneş, rüzgar, jeotermik, nükleer, hidrolik, biyokütle ve hidrojen gibi yenilenebilir, aynı zamanda çevre kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olmayan enerji kaynakları, yeni enerji teknolojisi bakımından, çeşitli enerji dönüşüm yöntemleri ve sistemleri ile değeriendirilmektedir. Sahip olduğu olumlu özellikler ve avantajlardan dolayı yakıt pilleri birinci sırada yer almaktadır.

Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisi olan yakıt hücreleri, cep telefonlarının

ihtiyacını karşılayacak kadar az ya da bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitede tasarlanabilmektedirler. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yakıt pili piyasasının büyüklüğünün gelecek birkaç yıl içerisinde 1 – 2 milyar dolara, gelecek on yıl içerisinde ise (araç uygulamalarının yaygınlaşması ile) 20 milyar dolara çıkması beklenmektedir [1].

Yakıt pilleri uygulamada, çalışma sıcaklığı elektrolit tipi ve yakıt türüne göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığı 150 °C’ dan düşükse, “düşük sıcaklık yakıt pili”, 500 – 1000 °C arası ise “yüksek sıcaklık yakıt pili” olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinin hidrojen gibi bir basit yakıt, platin gibi iyi ve pahalı bir katalizör gereksinimine karşı, yüksek sıcaklık yakıt pilleri hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalizör kullanabilme potansiyeline sahiptir.

Aşağıda kullanılan elektrolitin cinsine göre adlandırılan yakıt hücreleri görülmektedir;

- Fosforik asit yakıt hücreleri
- Katı oksit yakıt hücreleri
- Erimiş karbonat yakıt hücreleri
- Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri
- Doğrudan metanol yakıt hücresi
- Alkali yakıt hücreleri

Yakıt hücresi, aşağıdaki özelliklerinden dolayı geleneksel güç üretim sistemlerine göre daha avantajlıdır.

- Katı atık ve gürültü sorunu yoktur.
- Çevresel kirlilik oranı çok düşüktür.
- Enerji üretimi verimi yüksektir.
- Güç yoğunluğu yüksektir.
- Farklı yakıtlar (hidrojen, doğal gaz, metanol, LPG, nafta vb.) ile çalışabilir.
- Atık ısı kojenerasyon yoluyla geri kazanılabilir.
- Şebeke ile birlikte veya ayrı çalışabilir.
- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Geleceğe yönelik gelişme potansiyeli yüksektir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, diğer adıyla proton değiştirici membran yakıt hücreleri (PEMFC); çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan yakıt hücresi çeşididir.

Yakıt hücreleriyle birlikte elektrolit olarak kullanılacak malzemenin araştırılması da hız kazanmıştır. Zamanla DuPont tarafından üretilen Nafion gibi perflurosülfonik asit bazlı membranlarda yoğunlaşmıştır. Ancak nafion membranların kullanım sıcaklıklarının sınırlı olması, düşük nem oranlarında ve yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliğinin büyük ölçüde azalması ve böylece yakıt hücresi performansının olumsuz etkilenmesi gibi nedenlerle alternatif membran

arayışları büyük bir yoğunluk kazanmıştır. Bu çalışmalardan özellikle son yıllarda nafion membrana göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan, hem organik hem de inorganik yapıyı bir arada bulunduran kompozit membran sentezi çalışmalarının büyük önem kazandığı gözlenmektedir.

Membranın yüksek akım etkinliğine, düşük elektrik direncine sahip olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Ayrıca sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin parasal boyutu göz önünde bulundurulursa; membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır.

Sülfolanmış polisülfonlar, sülfolanmış polieterketonlar gibi çeşitli membranlarla birlikte poly(4-vinylpyridine), polibenzimidazole veya yerine kullanılabilen polisülfonlar gibi basit polimerler, kullanışlı DMFC'ler geliştirmek için kullanılır. Bununla birlikte, bu polimerlerin sülfonasyonu yüksek sülfonasyon seviyesinde suda çözünabilir polimerlerin oluşmasına yol açar. Polimer yapıların içine hidrofilik gruplar almak için kullanılan işlemler basit değildir, bazen reaksiyon şartları çok farklı olabilir. Bu sebeple, her bir uygulamada hidrofilik ve hidrofobiklik için bir denge bulunması gerekmektedir. Bir polimeri hidrofilik yapmak için hidroksil, amin, karboksilat, sülfonat ve quaternary amonyum grupları gibi bazı organik gruplar kullanılabilir. Sülfonik asit grupları içeren monomerler kullanan sülfolanmış polimerlerin sentezi ulaşılabilecek sülfonasyon derecesinin kontrol edilebilme kolaylığından dolayı en çok tercih edilen yöntemdir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar organik, inorganik ve kompozit membranlar olmak üzere 3'e ayrılır.

Organik membranlar ucuz olması, kolay işlenebilir ve şekil verilebilir olması gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra, termal ve mekanik dayanımının az olması nedeniyle bu membranlara alternatifler geliştirilmiştir.

Inorganik membranların ise uzun ömürlü olması, yüksek basınç altında mekanik kararlılığının iyi olması, organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığının iyi olması, gözenek boyutlarının ve dağılımının iyi kontrolü gibi avantajlarının yanında; maliyetinin yüksek ve yapısının gevrek olması nedeniyle tercih edilmezler.

Kompozit membranlar, hem organik hem de inorganik yapıları bünyesinde beraber bulundurduğu için her ikisinin özelliklerini de taşımakla beraber, sülfonasyon gibi bir takım işlemlerle istenilen özellik kazanılarak daha etkin duruma getirilebilir.

İletkenlik, iyon değiştiren membranların kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. İyon değiştiren membranların iletkenliğine etki eden birkaç faktör vardır. Bunların en önemlileri; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır [2]. Bu konuda yapılan bazı literatür çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Halen kullanılan, Nafion membranlarla ilgili Büchi tarafından yapılan çalışmada, Nafion'un elektrik direnci; farklı akım yoğunlukları, sıcaklıklar, basınçlar ve gaz difüzyon kanalcıkları için incelenmiştir [3].

Okada ve arkadaşları tarafından Nafion üzerine yapılan bir diğer araştırma da, iyon ve su transfer karakteristiklerinin belirlenmesi için yapılmış ve iyon çapının, membrandaki kanalcıklardan daha önemli olduğu gözlenmiştir [4].

You Mee Kim ve arkadaşları, organik-inorganik kompozit membranı 100 °C üstü sıcaklıkta çalışan polimer elektrolit membran yakıt hücresi için hazırlayarak karakterizasyonuna ve yakıt hücresindeki uygulamasına bakmışlardır [5].

Dae Sik Kim ve arkadaşları, sülfonik asit grubu içeren ve sol-gel yöntemiyle hazırlanan poly(vinil alcohol) (PVA)/SiO₂ hibrit membran sentezlemişlerdir. Sulfosuccinic asit (SSA) oranı ağırlıkça %5 – 25 arasında değiştirilerek proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğine bakılmıştır. Proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği, çapraz bağlar ve hidrofilik SO₃H grubundan dolayı SSA içeriğine bağlıdır sonucuna varmışlardır [6].

Sheng-Li Chen ve arkadaşları, sülfonlanmış polistiren (PSS) ve reçine içeren kompozit membran sentezlemişlerdir. Reçine/PSS membranın iyon değiştirme kapasitesi, PSS membranından daha yüksek çıkmış fakat iyon iletkenliği daha düşük bulunmuştur. Kompozit membranın şişme özelliğini, PSS membrana göre daha yüksek bulmuşlardır. Ayrıca kompozit membranın mekanik dayanımının güçlü olmasının yanında yakıt hücresi uygulamasında PSS membrandan daha kararlı olduğu görülmüştür [7].

Chen ve arkadaşı sülfonlanmış polistiren/poly(vinylpyrrolidione) poly(vinylidene fluoride) membranı Nafion membran ile karşılaştırmışlar ve proton iletkenliğinin Nafiona göre daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [8].

Cristiane R. Martins ve arkadaşları sülfonlanmış polistirenin SEM, FT-IR, TGA, XRD'de özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak membranın yüksek oranda sülfonasyonu, mekanik ve termal dayanıklılığını azalttığını görmüşlerdir [9].

Sata ve arkadaşları fosfonik asit ve sülfonik asit membranlarının elektrodialitik transfer özelliklerini ve akım etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Sülfonik asit membran tiplerinin, fosfonik asit tiplerine göre daha iyi performans gösterdiğini görmüşlerdir [10].

Jeong-Pil Shin ve arkadaşları impregnation yöntemiyle sülfonlanmış polistiren (SPS)/polytetrafluoroethylene (PTFE) sentezlemişlerdir. SPS içindeki Stiren/divinylbenzene (DVB) oranı arttıkça iyon değiştirme kapasitesi değeri, etanol geçirgenliği ve iyon iletkenliği artmıştır [11].

Smita B. Brijmohan ve arkadaşları sülfonlanmış çapraz bağlı polistiren/poly(dimethyl siloxane)'in DSC, IEC, WU özelliklerini incelemişlerdir [12].

2. Materyal

Membran sentezi için kullanılacak polistiren maddesi, saf halde renksiz, katı ve saydam bir maddedir. Özgül ağırlığı 73°F (22.8°C)'da 1,04 – 1,09 arasındadır. Siyah isli yavaş yanan, şeffaf, sert, kırılma indisi yüksek bir termoplastiktir.

Polistirenin; yüksek yalıtım kabiliyeti ve üstün dielektrik özelliğinden dolayı izolasyon malzemesi olarak, elektrik yük taşımayan bir madde olması, seyreltik asitlere, tuz çözeltisine ve bazlara karşı dayanıklı olması nedeniyle meşrubat sanayi ve yiyecek paketlenmesinde, üstün darbe mukavemeti ve geniş bir sıcaklık aralığında mekanik özelliklerini kaybetmemesinden dolayı kalıp ürünleri sanayinde de kullanılmaktadır.

Amberlisit 15, asidik yapıda, kuvvetli iyon değiştirme özelliğine sahip bir zeolittir [13].

3. Metot

Bu çalışmada kullanılan membran sentezi yöntemi genel hatlarıyla şu şekilde verilebilir. Polistiren belirli sıcaklıkta, 1,2-dikloroetan ile çözöldü. Hazırlanan asetil sülfat çözeltisi yardımıyla polistiren çözeltisinin sülfonasyon işlemi gerçekleştirildi. Sülfonlanmış polistiren çözeltisine belirli yüzdelerde zeolit eklenerek çözeltinin jel haline gelmesi sağlandı. Şekillendirilip kurutularak işlem tamamlandı. Membran sentezi gerçekleştirildikten sonra membranın su tutma, iyon değiştirme kapasitesi gibi yakıt hücresindeki kullanım amacına yönelik özellikleri araştırıldı. Ayrıca FT-IR spektrumu ve impedans ölçümü gibi membranın karakterizasyonunu tamamlayıcı çalışmalar yapıldı.

Membran İyon Değiştirme Kapasitesi (IEC): membranda iyon değiştirme kapasitesi, membranın iyonik iletkenliğinin bir ölçüsü olması nedeniyle önemlidir ve bu özelliği artırabilmek için zeolit kullanılmıştır. İyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$IEC = \frac{(N_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (N_{HCl} \times V_{HCl})}{m_{membran}}$$

Membranın Su Tutma Kapasitesi: membranlarda su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Çünkü nemli membran iletkenliği, kuru membran iletkenliğinden daha yüksektir. Membran su tutma kapasitesinin hesaplanması şu şekildedir;

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{ıslak} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \times 100$$

Membranın Şişme Özelliği: su tutma kapasitesiyle birlikte membranın şişme özelliği de belirlenir. Membranda şişme gözlenirse difüzyon direnci artacağından verim düşer. Bu nedenle şişme özelliği istenmeyen bir durumdur.

Proton İletkenliği: membranın direncinin olması, elektrik iletkenliğinin az olması demektir. Böylece elektron geçişi anotla katot arasındaki dış devreden sağlanarak elektrik enerjisi üretilmiş olur. Direnç ne kadar çoksa verim o kadar fazladır.

4. Sonuç – Tartışma

Yakıt hücresi için kullanılacak olan membranın organik-inorganik yapıda olması öngörülerek çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda organik kısım için polistiren seçilirken, inorganik kısım için Amberlisit 15 kullanılmıştır. Polistiren seçiminin amacı, kolay işlenebilir ve ucuz olmasıdır. Amberlisit ise iyon değiştirme özelliğinin kuvvetli olmasından dolayı seçilmiştir. Ayrıca organik kısım yani polistiren, çözelti haline getirildikten sonra sülfonasyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylece membranın hidrofilik özelliği ile birlikte proton iletkenliği de artırmaktadır.

Bu amaçla hazırlanan membran örnekleri, bir takım karakterizasyon deneylerine tabi tutularak istenilen özelliklere sahip olup olmadığına bakılmıştır. Beklenen bu özelliklerin başında şeffaf ve esnek olması gelmektedir. İyon değiştirme ve su tutma kapasitesi de diğer özellikleridir.

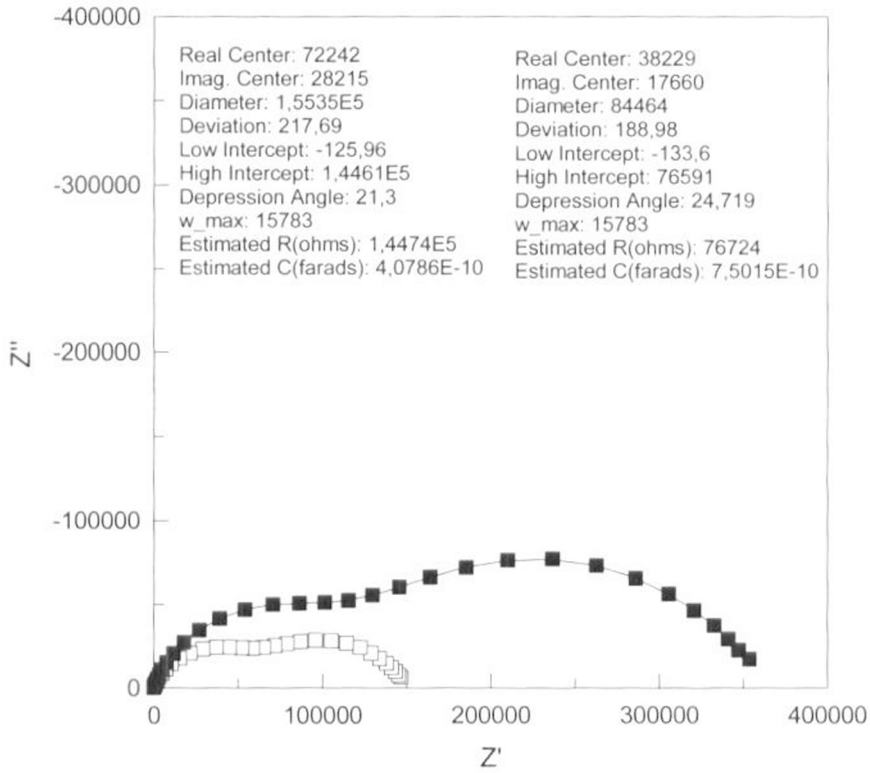
Amberlisit taneleri boyut olarak büyük olduğu ve homojen bir yapı oluşturamayacağı için boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Bu haliyle hava ile temas ettiğinde oksitlenerek açık kahverengini almıştır. Bu nedenle membranın rengi Amberlisitin rengini almıştır. Fakat membranın şeffaflığı bozulmamıştır.

Sadece sülfonasyon uygulanmış membranın esnekliği istenilen şekilde olmasına rağmen, %1 oranında Amberlisit eklendiğinde esnekliğin azaldığı, kırılkan yapı oluşturduğu; bu oran %3'e çıkarıldığında kırılkanlığın daha da arttığı gözlenmiştir. Zeolitlerin membrana gevreklik kattığı bilinmektedir. Yapılan deneylerle de bu özelliği kanıtlanmıştır.

Amberlisit miktarı artırıldığında membranın iyon değiştirme kapasitesi değeri yükselmiştir. Fakat Amberlisit eklenmemiş, sadece sülfonasyon işlemine tabi tutulmuş membranın iyon değiştirme kapasitesi değeri zeolitli membranlara göre daha yüksektir. Amberlisit oranı %1 iken -sülfonlanmış membrana göre- iyon değiştirme kapasitesinde ani bir düşüş yaşanmış, oran %3'e çıkarıldığında iyon değiştirme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Amberlisitle sağlanması istenen özellik sağlanmış olup, miktar artırıldığında bu kapasitenin artacağı sanılmaktadır. Fakat iyon değiştirme kapasitesinin ne zamana kadar artacağı konusunda kesin bir karara varılamamıştır. Yeterli sayıda çalışma yapılırsa, bu konu hakkında sonuç alınabilir.

Membranın su tutma kapasitesi -beklenildiği üzere- Amberlisit miktarı arttıkça azalmıştır. Sülfonasyon uygulanmış membran en yüksek su tutma oranına sahiptir. Bu tayinle beraber bakılan şişme özelliği ise görülmemiştir. Böylece şişme ile gözlenen difüzyon direncinin artması durumu söz konusu değildir

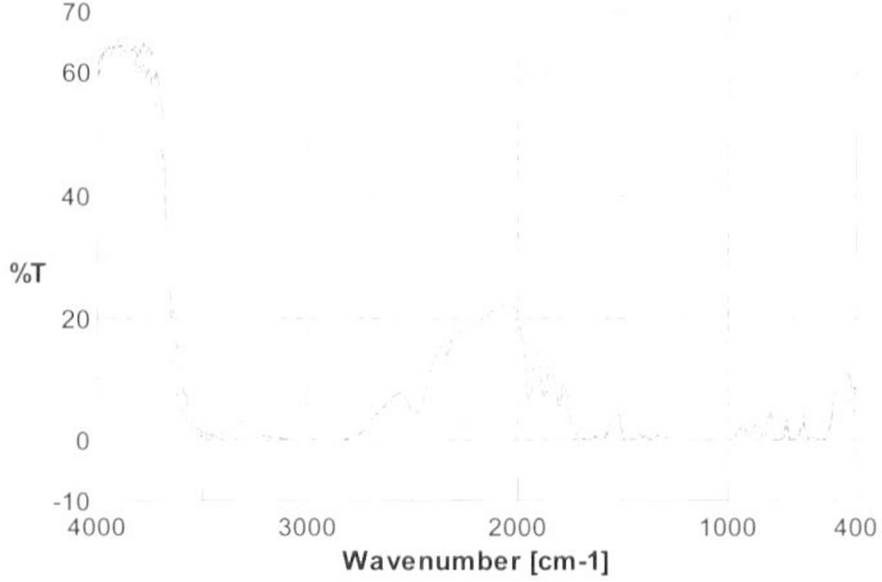
%3 Amberlisit içeren membran örneğinin direnci ölçülmüş, 2 cm²'lik membran yüzey alanına göre de proton iletkenliği belirlenmiştir. Buna göre elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Membranın proton iletkenliğinin, direnci arttığı zaman arttığını ve elektrik iletkenliğinin de düştüğünü bilerek gereken yorumlar yapılmıştır. Ayrıca membran kuru haldeyken, polistirenin de dielektrik özelliğinin bulunmasından dolayı direnci yüksektir.



Şekil 1. %3 Amberlisit içeren membranın direnç grafiği

Relatif nemi %3.03 olan durumda direnç 1.4474×10^5 ohm olarak, %7.29 iken ise direnç 7.6724×10^4 ohm olarak ölçülmüştür (Bknz; Şekil 1). Bu da

membranın nemli hali kuru haline göre direnci düşük ve dolayısıyla proton iletkenliği de düşük anlamına gelmektedir. Bu beklenen bir durumdur.



FT-IR sonuçlarına bakınca amberlisit katkı maddesinin belirli bir dalga boyunda pikler verdiğini görülmüştür. Eklenen amberlisit miktarları arasında çok fazla fark olmadığı için, %1 ve %3 amberlisit içeren membranları geçirgenlikleri arasında çok büyük farklılık oluşmamıştır.

5. Teşekkür

Bu çalışma DPT projesi 2003K120470-32 ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 06-2005/31 kodlu projeler tarafından desteklenmiştir.

6. Referanslar

1. <http://www.mam.gov.tr/populer/yakit-pili.htm>
2. Öğüt, E., "Sülfolanmış Polistiren Membran Sentezi ve Karakterizasyonu", Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi (2005)
3. Büchi, F. N., Scherer, G. G., "In-situ Resistance Measurements of Nafion 117 Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells", Journal of Electrochemical Chemistry, 404, 37-43 (1995).
4. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., Arimura, T., "Ion and Water Transport Characteristic of Nafion Membranes as Electrolytes", Journal of Membrane Science, 43(24), 3741-3747 (1998).
5. Kim, Y., M., Choi, S., H., Lee, H., C., Hong, M., Z., Kim, K., Lee, H., "Organic-Inorganic Composite Membranes as addition of SiO₂ for High Temperature-Operation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs)", Electrochimica Acta, 4787-4796 (2004)
6. Kim, D. S., Park, H. B., Rhim, J. W., Lee, Y. M., "Preparation and Characterization of crosslinked PVA/SiO₂ Hybrid Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications", Journal of Membrane Science, 240, 37-48 (2004)
7. Chen, S., Krishnan, L., Srinivasan, S., Benziger, J., Bocarsly, A., B., "Ion Exchange Resin/Polystyrene Sulfonate Composite Membranes for PEM Fuel Cells", Journal of Membrane Science, 327-333 (2004)
8. Chen, N., Hong, L., "Proton-Conducting Membrane Composed of Sulfonated Polystyrene Microspheres, Poly(vinylpyrrolidone) and Poly(vinylidene fluoride)", Solid State Ionics, 377-385 (2002)
9. Martins, C. R., Ruggeri, G., De Paoli, M. A., "Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene", J. Braz. Chem. Soc. 14(5), 797-802(2003)
10. Sata, T., Yoshida, T., Matsusaki, K., "Transport Properties of Phosphonic Acid and Sulfonic Acid Cation Exchange Membranes", Journal of Membrane Science, 120, 101-110 (1996).
11. Shin, J., Chang, B., Kim, J., Lee, S., Suh, D., H., "Sulfonated Polystyrene/PTFE Composite Membranes", Journal of Membrane Science, 247-254 (2005)
12. Brijmohan, S., B., Shaw, M., T., "Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Crosslinked Polystyrene Micro Particles Dispersed in Poly(dimethyl siloxane)", Polymer, 2856-2864 (2006)
13. KM 466 Petrokimya Teknolojisi Ders Notları, Yrd. Doç. Dr. Nuray Oktar, 2005-2006 Güz Dönemi

**İTAKONİK ASİT VE İTAKONAT
MONOESTERLERİYLE AŞILANMIŞ ALÇAK
YOĞUNLUKLU POLİETİLEN VE İZOTAKTİK
POLİPROPİLENİN TERMAL VE REOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF THERMAL AND RHEOLOGICAL
PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE
AND ISOTACTIC POLYPROPYLENE GRAFTED WITH
ITACONIC ACID AND ITACONATE MONOESTERS**

Gülnur Başer, Kim.Yük. Müh. (1), Ayhan Ezdeşir, Dr. (2), Candan Erbil,
Prof. Dr. (1), Nurseli Uyanık, Prof. Dr. (1)*

(1) İ.T.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469 – Maslak,
İstanbul

(2) Petkim Petrokimya Holding A.Ş., 35801 – Aliğa, İzmir

* uyanik@itu.edu.tr

Özet

Poliolenlerin bir organik peroksit varlığında, maleik anhidrit (MAH), itakonik asit (IA) ve itakonik asit türevleri gibi polar monomerler ile aşıl原因arak fonksiyonellendirilmesi son yıllarda çalışılan bir konudur. Maleik anhidritin (MAH) polipropilen (PP) ve alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) üzerine aşıl原因ması üzerine yapılan bazı çalışmalarda, polimerin radikal degradasyonu, yapışma özelliği, molekül ağırlığındaki ve reolojik özelliklerindeki değişmeler gözlenmiştir. Elde edilen fonksiyonlandırılmış polimerler, poliolefinlerin cam ve karbon fiberlerle yüzey yapışmasını iyileştirmek amacıyla poliamid ve polyester gibi polar polimerlerle olan karışımlarında uyumlaştırıcı madde olarak, hatta degrade olabilen plastikler için proses yardımcısı olarak kullanılmıştır (1-8).

Bu çalışmada, itakonik asitin (IA) alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) üzerine aşıl原因masıyla yapılan çeşitli ön çalışmalarda aşıl原因lama reaksiyonlarının optimum koşulları saptanmış ve bu koşullar kullanılarak itakonik asit (IA) ve sentezlenen itakonat monoesterleri (monometil itakonat (MMI), monobütil itakonat (MBI), monooktil itakonat (MOI)), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve

izotaktik polipropilen (i-PP) üzerine aşılanmıştır. Aşılama reaksiyonları 140 °C'ta, mikrodalga ısıtma sistemi içinde, ksilen çözücüsü içinde ve dibenzoyl peroksit (DBPO) başlatıcısı varlığında yapılmıştır. Monomerlerin aşılanma dereceleri ise analitik yöntemler yardımıyla tespit edilmiştir.

Başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu ve polimerizasyon periyodu gibi reaksiyon koşullarının, polimerin aşılanma derecesi üzerine olan etkileri polimer olarak AYPE ve monomer olarak IA kullanılmasıyla yapılan aşılanma reaksiyonları incelenerek saptanmıştır. Polimerlerin ve monomerlerin aşılanma etkinliklerini karşılaştırmak adına AYPE ve i-PP optimum koşullarda, IA ve monoesterleriyle aşılanmıştır. Aşılanmış örnekler bir biriyle karşılaştırıldığında, monoesterlerin IA'e göre aşılanma etkinliğinin daha büyük olduğu gözlenmiştir. Monoesterlerin aşılanma etkinlikleri birbiriyle kıyaslandığında da esterlerdeki yan zincir uzadıkça aşılanma etkinliğinin düştüğü belirlenmiştir. Polimerlerin aşılanma dereceleri birbiriyle kıyaslandığında ise AYPE ve i-PP'nin aşılanma etkinliklerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.

Daha sonraki çalışma bir polar komonomerle aşılanmanın poliolefinlerin termal ve reolojik özellikleri üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülmüştür. Bütün polimer örneklerinin erime noktaları, viskozite ve elastikiyet değerleri tayin edilerek bir biriyle karşılaştırılmıştır.

Aşılanmış polimerlerin termal ve reolojik özelliklerindeki değişimleri gözlemek amacıyla, yapılan çalışmalarda kullanılan aşılanmış polimerlerin aşılanma dereceleri birbirine yakın tutulmaya çalışılmıştır. Bunun için de aşılama reaksiyonları sırasında reaksiyon ortamındaki monomer konsantrasyonları, nihai polimerlerin aşılanma dereceleri birbirine yakın olacak şekilde, uygun değerlerde tutulmuştur.

Aşılanmış poliolefinlerin termal özellikleri DSC ölçümleri ile belirlenmiş ve AYPE'nin erime sıcaklığı (113.5 °C) ve i-PP'nin erime sıcaklığı (163.5 °C) olarak ölçülmüş, bu değerlere göre, monoesterlerdeki ester grubu uzunluğunun artmasıyla birlikte erime sıcaklığının da düştüğü gözlenmiştir.

Yapılan reolojik çalışmalarda aşılanmış ve aşılanmamış iki poliolefinin de tipik psödoplastik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Aşılanmış ve aşılanmamış polimerlerin viskozite ve elastikiyet özellikleri incelendiğinde, AYPE'nin viskozite ve elastikiyet değerleri aşılanma etkisiyle artarken, i-PP'nin aynı değerlerinde AYPE'dekinin tam aksine azaldığı gözlenmiştir.

Abstract

The functionalization of polyolefins through grafting polar monomers such as maleic anhydride (MAH), itaconic acid (IA) and its derivatives, in the presence of an organic peroxide as an initiator, has received much attention over the past decades. In some works maleic anhydride (MAH) grafting polypropylene (PP) and low density polyethylene (LDPE) were investigated with the point of view of the radical degradation, adhesion, molecular weight and the changing of rheological properties of polymer. The resulting compounds have been used as compatibilizers

in blends of polyolefines with other polar polymers such as polyamide and polyester, as well as to improve the interfacial adhesion of polyolefin with glass and carbon fibers, and even as a processing aid for degradable plastics (1-8).

In this study, itaconic acid (IA) and its monoesters (monomethyl itaconate (MMI), monobutyl itaconate (MBI), monooctyl itaconate (MOI)) were grafted onto low density polyethylene (LDPE) and isotactic polypropylene (i-PP) by using the optimization conditions determined by preexaminations which consist of the grafting reactions of LDPE with IA. Grafting reactions were performed at 140 °C by microwave irradiation in a xylene solution in the presence of dibenzoyl peroxide (DBPO) as an initiator. Monomer grafting ratios were determined by analytical method.

The influence of reaction conditions such as initiator content, monomer concentration and polymerization period on degree of grafting have been investigated using grafting reactions of LDPE with IA. In determined reaction conditions, LDPE and i-PP have been grafted with IA and its monoesters. It was found that monoesters are more capable of grafting onto polyolefines as compared to IA and when the monoesters are compared with each other it was shown that long side chains of esters decrease grafting ability. In the comparison of grafted LDPE and i-PP, it was observed that grafting ratios of i-PP are close to those of LDPE.

The present study was carried out to determine the effects of grafting with a polar comonomer on thermal and rheological properties of polyolefins. Melting point, viscosity and elasticity values of all polymer samples were compared with each other.

The monomer contents of itaconic acid and monoesters in reaction medium were arranged in such a way that the mole carboxyl groups/weight percent of grafting ratios are nearly the same for a better comparison of their thermal and rheological properties.

Thermal properties of functionalized polyolefines were determined by DSC measurements and melting temperature of LDPE at 113.5 °C and i-PP at 163.5 °C were decreased gradually by increasing the side chain length of the ester groups of comonomers.

Grafting of LDPE and i-PP effects on their rheological properties were investigated. The results showed that grafted and ungrafted polymers show typical pseudoplastic behavior and while viscosity and elasticity of LDPE increase by grafting, i-PP shows contrary tendency as viscosity and elasticity values decrease by grafting.

Kaynaklar

- 1- E. Borsig, A. Fiedlerova, L. Hrcakova, J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem., A32 (12), 2017 (1995)
- 2- Zhou X., Dai G., Guo W., Lin Q., J. App. Pol. Sci., 76, 1359 (2000)
- 3- Krivoguz, Y. M.; Pesetskii, S. S., Pleskachevskii, Y. M., Polym. Sci. Series, A 46 (7), 698 (2004)
- 4- Lo'pez – Manchado, M. A., Yazdani – Pedram, M., Retuert, J., Quijada, R., J. Appl. Polym. Sci. 89, 2239 (2003)
- 5- Yazdani – Pedram, M., Vega, H.; Retuert, J., Quijada, R., Polym. Eng. Sci., 43 (4), 960 (2003)
- 6- Papadopoulou, C. P., Kalfoglou, N.K., Polymer, 41 (7), 2543 (2000)
- 7- Bohn, C. C., Manning, S. C., Moore, R. B., J. Appl. Polym. Sci., 79 (13), 2398 (2001)
- 8- Godshall, D., White, C., Wilkes, G. L., J. Appl. Polym. Sci., 80 (2), 130 (2001)