

DİŞ DOLGULARINDA KULLANILAN POLİMERİK KOMPOZİTLER

DENTAL RESTORATION POLYMERIC COMPOSITES

Göksenin KURT ÇÖMLEKÇİ, Sevgi ULUTAN

goksenink1@gmail.com, sevgi.ulutan@ege.edu.tr

ÖZET

Bu derleme diş dolgu kompozitlerin formülasyonundaki ve uygulamasındaki eksiklikleri gidermek açısından önem taşır. Polimerleşme sırasındaki düşük dönüşüm oranı, sağlık sorunlarına ve büzülmeye neden olarak, sonucunda oluşan mikroboşluklara ve kullanım sorunlarına yol açar. Bu mikroçatlaklar yenilenen diş çürüklerinin alt yapısını hazırlar.

Anahtar Sözcükler: Diş dolgu kompozitleri, dönüşüm oranı, kütleme ışın kaynağı

Giriş:

Diş dolgularında kullanılan kompozitler akrilik monomerlerden ve özellik kazandıran dolgu maddelerinden oluşur [1]. Uygun diş formunu, dokusunu, ve rengini sağlamak için gerekli dolgu kompozitleri odontolojide önem taşır [2]. Mikroboşlukları doldurmak için kullanılan bu kompozitlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Dolgu kompozitleri organik faz, inorganik matris ve katkı maddesini reçineye bağlayan bağlayıcı maddeden oluşur.

Dimetakrilat (BisGMA) ve trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) organik fazda en çok yeğlenen monomer çeşitleridir. Serbest radikal polimerleşmesini başlatıcı olarak dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM), etil-4-dimetilaminobenzoat (EDMAB), veya N,N-siyanoetil-metilamin (CTMA) ve benzoil peroksit kullanılır. Klinik uygulamalarında kompozitin viskozitesi önemlidir ve monomer seyreltici yardımı ile kompozit akışkanlaştırılır. Genellikle dimetakrilat tipi seyrelticiler kullanılır [3]. Ani polimerleşmeyi önlemek ve reaksiyonu kontrol altında tutmak için kararlı kılıcılar kullanılır. Hidrokinon monometil eter ürün raf ömrünü yükselten bir kararlı kılıcıdır. Büzülmeyi önlemek üzere, genellikle silisyum dioksit, bor silikat, lityum-alüminyum silikat ve kuvars gibi dolgu malzemeleri kullanılır [3, 4].

Tedavi edilecek bölgenin derinliği, polimerleşme oranı gibi birçok faktör kompozit başarımını kısıtlar. Kür derinliği ve dönüşüm derecesi malzeme kompozisyonuna, kullanılan ışın kaynağına, reçine formülasyonuna, kullanılan katalizör çeşidine ve miktarına, kullanılan dolgu malzemesine göre değişmektedir [5].

Polimerleşme süresince reaksiyona girmeyen monomer kalıntısı ağız mukozasında tahrişe ve alerjik reaksiyona neden olabilir [2]. Polimerleşme doğrudan kompozit derinliğine bağlıdır. Derinlik arttıkça dönüşüm oranının düşmesi mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olur [6]. Yüksek dönüşüm derecesi ise güçlü ışınlama yoğunluğu ile sağlanır [5]. Obici ve arkadaşları (2006) Z250 ticari kompozitin dönüşüm derecelerini değişen derinliklerde ve farklı kütleme ışın kaynakları kullanarak incelemişlerdir. Foto-aktifleme ark plazma (PAC) ışını, mavi ışın yayan diod (LED) ve kuvars-tungsten-halojen (QTH) ışını ile sağlanmıştır. Sonuç olarak, yüzeyde ve 1-2 mm kompozit derinliğine kadar ışın kaynaklarının bir fark yaratmadığı, 3-4 mm kompozit derinliğinde LED kaynağının diğer ışın kaynaklarına göre daha etkili olduğu

anlaşmıştır. Kırılma-ışın kaynak çeşidi kompozit boyunca polimerleşmeyi etkileyen bir etken olarak düşünülmektedir [5].

Mendes ve arkadaşları (2005) ticari tip kompozitlerin kompozit derinliği boyunca gerçekleşen dönüşüm derecelerini FTIR analizi ile araştırmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda dönüşüm derecesinin derinlik arttıkça %40-50'lere kadar azaldığını ve ciddi miktarda tepkimeye girmeyen monomer kaldığını gözlemişlerdir. Bu sonuçlar insan sağlığı açısından kritiktir [2].

Tartışma ve Öneri:

Bu derlemede görüldüğü üzere, diş kompozitleri, düşük polimerleşme sonucu kullanım süresinde oluşan büzülme sorunlarından dolayı, hala eksikleri olan malzemelerdir. Polimerleşme kinetiği, reçine ve kompozit formülasyonu gibi kompozit özellikleri üzerine daha çok çalışmalar yapılarak bu eksikliğin giderilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar:

1. H.H.K. Xu, G.E. Schumacher, F.C. Eichmiller, R.C. Peterson, J.M. Antonucci, H.J. Mueller, *Dental Materials*, 19 (2003) 523-530
2. L. C. Mendes, A. D. Tedesco, M. S. Miranda, M. R. Benzia, B. S. Chagasa, *Polymer Testing*, 24 (2005) 942-946
3. A. Hervás-García, M. A. Martínez-Lozano, J. Cabanes-Vila, A. Barjau-Escribano, P. Fos-Galve, *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 11(2006) 15-20
4. V. B. Michelsen, G. Moe, R. Skålevik, E. Jensen, H. Lygre, *Chromatogr Analyt Technol Biomed Life Sci.*, 850(1-2) (2007) 83-91
5. A. C. Obici, M. A. Coelho, E. Frollini, L. Correr-Sobrinho, M. Fernando de Goes, G. Elias, P. Henriques, *Polymer Testing*, 25 (2006) 282-288
6. L. C. Mendes, A. D. Tedesco, M. S. Miranda, M. R. Benzia, B. S. Chagasa, *Polymer Testing* 24 (2005) 963-968

ABSTRACT

This review is of importance to highlight the issue of dental restoration composite formulations. The low degrees of conversion during the polymerization cause health effects and usage problems such as shrinkage that causes microcavities. These microcavities are responsible for the tooth decay.

Keywords: Dental composites, degree of conversion, light-curing sources

Introduction:

Dental resin composites are composed of an acrylic monomer matrix and fillers that is subsequently polymerized to form a solid [1]. Odontology takes care of dental restoration composites to reproduce the proper form, texture and color of teeth elements [2]. These composites are finding increased use day by day in tooth cavity restorations. Dental composites contain the organic phase, the inorganic matrix, and a coupling agent to bond the filler to the organic resin.

Dimethacrylate (BisGMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) are the most used monomers which is the main part of the organic phase. The free radical polymerization curing of monomer is induced by an initiator such as: dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM), ethyl-4- dimethylamino benzoate (EDMAB), or N,N-cyanoethyl-methylaniline (CEMA) and benzoyl peroxide. The viscosity of the composite becomes important during the clinical handling therefore the monomer is diluted with viscosity controllers of dimethacrylate type [3]. Resins require stabilizers to avoid spontaneous polymerization. Stabilizers are also used to control the reaction of activators and resin mixtures. Commonly hydroquinone monomethyl ether is used to maximize the product's storage life. Fillers such as silicon dioxide, boron silicates, lithium aluminum silicates and quartz are used in dental composites to reduce shrinkage upon curing [3, 4].

Several factors limit the performance of the composites, especially depth of cure and degree of conversion (DC). The material composition, characteristics of the light source, resin formulation, type and concentration of catalyst system, shade and translucency of the organic matrix, filler type influence the depth of cure and DC [5]. During the polymerization a certain amount of monomer remains non-reacted which cause irritation in the oral mucous and promote allergic reactions in the patients [2]. The failure of the polymerization directly depend on the depth of the composite; the greater the depth the lower the degree of conversion, causing decrease of mechanical and wear properties [6]. Higher DC values may be obtained by applying high power density [5]. Obici *et al.* (2006) studied the DC of Z250 resin composite at different depths, using a variety of light-curing sources. Photo-activation was performed with plasma arc (PAC) light, a blue light emitting diode (LED) and four different exposure scenarios using quartz-tungsten-halogen (QTH)

light. They demonstrated that for the surface and depths of 1 and 2 mm, conversion values did not differ significantly between lights or exposure treatments. At 3 and 4 mm depths, the LED source showed significantly higher DC than did the PAC light. It is clear that the light curing sources affect directly the polymerization among the depth of the composite [5].

Mendes *et al.* (2005) investigated the DC as a function of depth for the commercial type composites. They followed the polymerization degree by using FTIR as a characterization technique. As a result they observed that DC showed a tendency to decrease with increasing depth, attaining values in the range of 40–50% and indicating that a high amount of residual monomer has remained. These results are very critical for the human health [2].

Discussion and Suggestions:

As seen from the researches there are still problematic issues on dental composites. The more researches are needed about the polymerization kinetic, resin formulations, *etc.* to enhance the usage time and quality of them.

References:

1. H.H.K. Xu, G.E. Schumacher, F.C. Eichmiller, R.C. Peterson, J.M. Antonucci, H.J. Mueller, *Dental Materials*, 19 (2003) 523–530
2. L. C. Mendes, A. D. Tedesco, M. S. Miranda, M. R. Benzia, B. S. Chagasa, *Polymer Testing*, 24 (2005) 942–946
3. A. Hervás-García, M. A. Martínez-Lozano, J. Cabanes-Vila, A. Barjau-Escribano, P. Fos-Galve, *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 11(2006) 15-20
4. V. B. Michelsen, G. Moe, R. Skålevik, E. Jensen, H. Lygre, *Chromatogr Analyt Technol Biomed Life Sci.*, 850(1-2) (2007) 83-91
5. A. C. Obici, M. A. Coelho, E. Frollini, L. Correr-Sobrinho, M. Fernando de Goes, G. Elias, P. Henriques, *Polymer Testing*, 25 (2006) 282–288
6. L. C. Mendes, A. D. Tedesco, M. S. Miranda, M. R. Benzia, B. S. Chagasa, *Polymer Testing* 24 (2005) 963–968

**ORTOPEDİK BİYOMALZEME UYGULAMALARINA
YÖNELİK DOĞAL SİLİKA KATKILI KİTOSAN
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ ve
KARAKTERİZASYONU**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF
NATURAL SILICA REINFORCED CHITOSAN
COMPOSITES FOR ORTHOPEDIC BIOMATERIAL
APPLICATIONS**

Sedef TAMBURACI^{a*}, Funda TIHMİNLİOĞLU^a

* İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Biyomühendislik ABD, Gülbahçe
Kampüsü, Urla, İzmir, 35430

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü,
Gülbahçe Kampüsü, Urla, İzmir, 35430

fundatihminlioglu@iyte.edu.tr, sedeltamburaci@iyte.edu.tr

ÖZET

Son yıllarda rejeneratif tıbbaya yönelik biyomateryal çalışmaları, doku mühendisliği için yeni yapı iskeleleri (scaffoldlar) geliştirmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yapı iskelesi olarak son dönemde birçok sentetik ve doğal polimer biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında özellikle doğal polimerler, canlı organizmaların doğal bileşenleri olarak dokularla kimyasal ve biyolojik benzerlikler gösterdiği için özel ilgi çekmektedir. Doğal bir polimer olan kitosan N-asetil glukozamin ve N-glukozamin birimlerinden oluşan doğal katyonik bir polisakkarittir. Kitosan ve türevleri porozlu yapıları, jel oluşturma özellikleri, kimyasal modifikasyonlarının kolay olması, biyobozunur ve biyouyumlu yapıları, antibakteriyel özellikleri ve *in vivo* makromoleküllere yüksek affinite göstermeleri nedeniyle doku mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerden biridir. Ortopedik uygulamalara yönelik kemik greftleri olarak birçok polimer kompozit sistemleri üzerine çalışılmaktadır. Bunun nedeni kemiğin inorganik ve organik olmak üzere iki fazdan oluşan kompozit bir yapıya sahip olmasıdır. Bununla birlikte kompozitler saf polimerlerle kıyaslandığında, belirgin bir biçimde gelişmiş mekanik, termal ve fizikokimyasal özellikler göstermektedirler. Son dönemde yapılan çalışmalarda, biyopolimer ve silika nanopartiküllerden oluşturulan kompozitler biyomedikal uygulama alanlarında potansiyel vaad etmektedir. Silika

nanopartiküller, yapıda modulus ve mukavemette önemli ölçüde iyileşme sağlayarak sentetik ve doğal polimerlerin mekanik özelliklerini arttırmaktadır. Bunun yanısıra silika katkısı kemik doku rejenerasyonunu desteklemektedir. Kemik doku mühendisliğine yönelik yapılan çalışmalarda silikat içeren biyomalzemelerde kemik hücresi tutunumunda ve kemik doku oluşumunda önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Silikanın bu biyolojik ve fiziksel özellikleri göz önüne alındığında, doğal silika kaynağı olarak Diatomların, gerek mikroyapısı gerekse kimyasal olarak inert yapıları nedeniyle biyomedikal uygulamalar için uygun bir dolgu malzemesi olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın amacı kemik doku mühendisliğinde kullanılabilir diatom katkısı içeren kitosan kompozitlerinin doku iskelesi olarak üretilmesidir. Çalışma diatom katkısının ve kompozisyonunun, kimyasal, yapısal ve yüzey özelliklerine olan etkilerinin, *in vitro* sitotoksitesite, ve proliferasyon testleri ile biyoaktivite özelliklerine olan etkilerinin belirlenmesini içermektedir.

Diatom katkılı kitosan kompozit malzemeler %1 lik asetik asit çözeltisi içerisinde çözdürülecek, sonikasyon işlemi ile katkının polimer içerisinde homojen dağılımı sağlanmış ve liyofilizasyon yöntemi ile yapı iskeleleri oluşturulmuştur. Kimyasal karakterizasyon için FTIR analizi, mekanik özelliklerin belirlenmesi için basma testi, yüzey özelliklerinin belirlenmesi için de temas açısı, SEM analizi ve protein adsorpsiyonu testleri yapılmıştır. *In vitro* biyoaktivite tayini için MTT ve osteoblast proliferasyonu yapılmaktadır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen kitosan-diatom kompozit filmleri saf kitosan film ile kıyaslandığında Young modülünde artış gözlenmiş, diatom katkısının mekanik mukavemeti arttırdığı gözlenmiştir. Kitosan filmin Young modülü 132MPa iken, %5 lik diatom içeren kitosan kompozit filmin Young modülü 166,7 MPa olarak ölçülmüştür. Temas açısı sonuçları incelendiğinde kitosan filmin temas açısı 86,5 ° iken %5 lik diatom içeren kitosan kompozit filmin temas açısı 82,4 ° olarak ölçülmüştür. Diatom ilavesi ile yüzey daha hidrofilik özellik göstermiştir. Mikroyapı analizlerinden diatomun kitosan içerisinde homojen dağılım gösterdiği ve katkının polimer içindeki arayüzey etkileşiminin iyi olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kitosan, kompozit, Diatom

ABSTRACT

Nowadays studies on biomaterial studies for regenerative medicine focused on the development of new scaffolds for tissue engineering. Recently numerous synthetic and natural polymers are being used as scaffold. Among these, natural polymers in particular, draw attention to the similarities in chemical and biological tissues because of being the natural components of living organisms. As a natural polymer chitosan is a cationic polysaccharide composed of N-acetyl-

glucosamine and N-glucosamine units. Chitosan and its derivatives are widely used biomaterials for tissue engineering applications due to their porous structure, gel forming properties, ease of chemical modifications, biodegradable and biocompatible structure, antibacterial properties and high affinity to *in vivo* macromolecules. There have been studies on numerous polymer composite systems as bone grafts for orthopedic applications. The reason is that bone has a composite structure consisting two phases as inorganic and organic. In addition to this, composites compared to the pure polymers, showed improved mechanical, thermal and physicochemical properties distinctly. In recent studies composites consisting biopolymers and silica nanoparticles show potential in biomedical applications. Since silica particles can improve mechanical properties of synthetic and natural polymers by providing enhancement in the structure, modulus and strength. On the other hand, silica content supports bone formation. In the studies related to bone tissue engineering, significant increase in bone cell adhesion and bone tissue formation were reported. Considering these biological and physical properties of silica, Diatomeae as natural silica source show potential in biomedical application areas due to the their microchannels and having chemically inert structure.

Therefore, the objective of this study is to fabricate diatom-reinforced chitosan composite materials that can be used in bone tissue engineering, characterization of these composite materials by using different ratios of diatom as filler and determination of bioactivity by *in vitro* cytotoxicity and proliferation tests.

Diatom-reinforced chitosan composites were prepared by dissolving chitosan in 1% acetic acid solution, then diatom is added to polymer solution, homogenization of the diatom in polymer was succeeded by sonication process, finally scaffolds were formed by lyophilization. Chemical characterization was performed by FTIR analysis, mechanical properties were determined by compression test, surface properties were observed by contact angle, SEM analysis and protein adsorption tests. *In vitro* bioactivity is being determined by MTT and osteoblast proliferation.

It was observed that both Young modulus and mechanical strength increased with an increase in diatom content. Young modulus of chitosan film was found as 132 MPa, as Young modulus of 5% diatom reinforced chitosan film was measured as 166,7 MPa. Contact angle of pure chitosan was measured as 86,5 °, while 5% diatom reinforced chitosan composite film was found to have a contact angle of 82,4 °. It was found that chitosan-diatom composite films have more hydrophilic properties. It was observed that diatom had homogenous distribution in chitosan matrix and good interfacial interactions achieved between polymer matrix and filler according to SEM results.

Keywords: Chitosan, composite, Diatomeae

**ÜRETİM
TEKNOLOJİLERİ VE
KARAKTERİZASYON**

*PRODUCTION
TECHNOLOGIES AND
CHARACTERIZATION*

KOMPOZİT SEKTÖRÜNE GENEL BİR BAKIŞ GENERAL OVERVIEW OF COMPOSITE INDUSTRY

İsmail Hakkı Hacıoğlu
Kompozit Sanayicileri Derneği
ihacialioglu@kompozit.org.tr

ÖZET

TAKVİYELİ POLİMERİK KOMPOZİTLER

Yaşam alanlarımızın her yerinde bizlere modern ve çağdaş çözümler sunmaktadır.

Bindiğimiz otomobilde ve toplu taşıma araçlarında, yaşadığımız binalarda, kentimizin alt ve üst yapısında, denizde, havada, savunmada çok yönlü malzeme ve ürün olarak kullanılmaktadır.

Kompozit sektörü, tüm dünyada, ikame malzemelerden de pay alarak büyümektedir.

• Kriz öncesinde, dünya kompozit üretim ve tüketiminde % 3,7 oranında bir büyüme görülmektedir.

• Yine aynı dönemde, gelişmiş ülkelerdeki büyüme oranı % 1-1,5 mertebesinde kalırken, gelişmekte olan ülkelerde, % 8 dolayında bir büyüme gerçekleşmekteydi.

• Kriz sonrası yıllarda da büyüme, tekrar % 3,5 - 4 arasında bir seyir izlemektedir.

Kompozit sektörü, Türkiye’de, Avrupa ve dünya büyüme oranlarının üzerinde bir büyüme göstermektedir.

Kriz öncesi yıllarda, % 8-12 arasında büyüme görülmüştür.

Kriz sonrası yıllarda da, % 9-10 oranında bir büyüme izlenmektedir.

SEKTÖRÜN BÜYÜKLÜĞÜ

- Dünya’da: (2011)
6,2 Milyon Ton
49,6 Milyar Euro
- Avrupa’da: (2011)
1,4 Milyon Ton
- Türkiye’de: (2011)

200.000 Ton

TÜRKİYE KOMPOZİT SEKTÖRÜ

- 150 - 200 Şirket (orta ve büyük ölçekli)
- 700 - 800 Şirket (kısmen kompozit işinde)
- Yaklaşık 5.000 Çalışan
- 200.000 Ton Toplam Üretim Hacmi
- 1 Milyar € Üretilen Toplam Değer

Kişi Başına Kompozit Tüketim Miktarı, Artık Bir "Gelişmişlik Kriteri" Olarak Kabul Ediliyor

- Dünyada : 4 - 10 kg
- Türkiye'de : 2,500 g / kişi

TÜRKİYE'DE LOKOMOTİF SEKTÖRLER

- Kompozit malzeme hafiflik ve düzgün yüzey sağlama avantajları ile OTOMOTİV sektöründe ;
- Hafiflik avantajı ile İNŞAAT sektöründe;
- Hafiflik, yüzey düzgünlüğü ve uzun kullanım ömrü avantajları ile YENİLENEBİLİR ENERJİ sektöründe ;
- Korozyon, kimyasal dayanım, hafiflik ve uzun kullanım ömrü avantajı ile, ALTYAPI yatırımlarında, SERACILIK uygulamalarında ve DENİZCİLİK sektöründe ;

vazgeçilemez malzeme olma özelliğini korumaktadır.

KOMPOZİT UYGULAMA ÖNGÖRÜLERİ

Yüksek büyüme potansiyeline sahip KOMPOZİT uygulamaları şunlardır:

Karbon Elyafı Uygulamaları

Boru Uygulamaları

Otomotiv ve Taşımacılık

Seracılık Uygulamaları

Rüzgar Enerjisi

Güneş Enerjisi Panelleri

İnşaat Donatıları

Pencere ve Kapı

PPRC Isıtma Boruları (Kombi)

Mühendislik Plastikleri

Denizcilik

ABSTRACT

REINFORCED POLYMERIC COMPOSITES

Composites are offering to us modern and up to dated alternatives in all fields of life. Composites are used in the car and public transportation, the buildings we live in, the infrastructure and upper structure of our city, sea, air, defense as a very versatile material and multi functional product.

Composite industry is growing all over the world by taking share from alternative materials. • Before the crisis, the world production and consumption of composite seen a growth of 3.7%.

• During the same period, the order of 1-1.5% growth rate observed in developed countries, while in developing countries, growth was taking place around 8%. • growth rate in the years after the crisis are at the level of % 3.5 to 4 again.

Composite sector in Turkey experiencing a grow rate above the European and world growth rate. •In the years before the crisis, growth was between 8-12%, •after the crisis a growth rate of 9-10% observed.

Size of the sector • World: (2011) •6.2 Million Tons •49.6 billion Euros

• In Europe: (2011) •1.4 Million Tons

• Turkey: (2011) • 200,000 tons

COMPOSITE SECTOR IN TURKEY - 150-200 Company (medium and large) - 700-800 Company (partially in composite business) - Approximately 5,000 employees - 200,000 tons Total Production Volume - 1 Billion € Total Production Value

Per Capita Consumption of composite is regarded as a "Development Criteria" . • Worldwide: 4-10 kg • Turkey: 2.500 g / person

Turkey's leading Sectors • Composite materials in the automotive industry with the advantages of light weight and providing smooth surface; • Construction sector, with the advantage of lightness; • With the lightweight, smoothness, and long life advantages in the renewable energy sector; • With the advantages of corrosion and chemical resistance, light weight and long service life, in infrastructure investments, greenhouse applications, and the maritime industry; continues to be an indispensable material.

PROJECTIONS OF COMPOSITE APPLICATIONS Composite applications with high growth potential are as follows: Carbon Fiber Applications Pipe Applications Automotive and Transportation Greenhouse Applications Wind Energy Solar Power Panels Construction Materials Windows and Doors PPRC Heating Pipes Engineering Plastics Marine

HALOJEN İÇERMEYEN ALEV GECİKTİRİCİ KATKILI POLİMERİK KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

PRODUCTION OF A POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL FILLED WITH HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT

Melih Can YILMAZ^{1,2}, Ayhan EZDEŞİR³, Sevgi ULUTAN¹,
A. Pınar TÜZÜM-DEMİR⁴

¹Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir;

²Mustafa Nevzat İlaç Sanayii A.Ş., Gayrettepe-İstanbul;

³Petkim A.Ş. Ar-Ge Müdürlüğü, Aliğa/İZMİR; aezdesir@petkim.com.tr

⁴Uşak Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Uşak;

¹Ege University Dept of Chem Eng, Bornova, İzmir;

²Mustafa Nevzat Pharmaceutical Co., Gayrettepe-İstanbul;

³Petkim Co. Dept of R&D, Aliğa/İZMİR; aezdesir@petkim.com.tr

⁴Uşak University Dept of Chem Eng, Uşak; pinar.demir@usak.edu.tr
melih.yilmaz@mn.com.tr, sevgi.ulutan@ege.edu.tr,
sevgi.ulutan@gmail.com, pinar.demir@usak.edu.tr

ÖZET

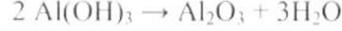
Amaç

Bu projede, AYPE/EVA (alçak yoğunluk polietilen/ etilen-vinil asetat kopolimeri) esaslı, kablo sanayinin kullanımına uygun, halojensiz alev geciktirici olarak alümina trihidrat (ATH) katkı polimerik kompozit yapı bir malzeme geliştirilmiştir.

Giriş

Polietilen (PE) - EVA karışımları kablo kılıfı gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında sıkça kullanılırlar. EVA kopolimerinin PE üzerine eklenmesi; tokluk, saydamlık, dolgu taşıyabilmesi ve çevresel gerilim çatlama dayanımı (ESCR) gibi özelliklerini geliştirir. Düşük bozunma sıcaklığından ötürü, EVA ve AYPE gibi proses sıcaklığı düşük polimerlerle ATH kullanımı önerilir.

Alümina trihidrat ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; $Al(OH)_3$) 180-200 °C de endotermik bozunma sonucunda su buharı ve alüminaya ayrışır:



ATH, bozunma tepkimesi sürecinde 1050 kJ/kg enerji soğurarak polimer malzemenin soğumasına veya sıcaklığının düşmesine katkıda bulunur. Açığa çıkan su buharı ise yanıcı gazları seyreltir. Bunun yanında, Al₂O₃ koruyucu bir ısı yalıtım tabakası oluşturur. ATH kullanımı ile birlikte, ısı salım hızı düşer, duman oluşumu azalır.

Diğer yandan, ATH katkılı polimerler, yüksek ATH miktarları içerdiklerinde uygun alev davranışları sunarlar.

Türk kablo endüstrisi kablo üretiminde yurt dışından sağlanan, kullanıma hazır halojensiz alev geciktiricili karışımları kullanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada üreticilerin kendi kablo formülasyonlarını üretebilmeleri için kullanabilecekleri verileri sağlamak üzere AYPE/EVA/ATH kompozitleri üretilerek mekanik, reolojik ve alev geciktirici özellikleri ticari karışımlar ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Malzemeler

Çalışmada eriyik akış indisleri farklı olan iki AYPE (Petkim) ve iki EVA (Dupont) kopolimeri kullanılmıştır. Arayüz bağlayıcı olarak maleik anhidrid aşılantı polietilen (PEgMA; DuPont, Fusabond[®] E226, Eriyik Akış İndisi: 1.5 g/10 dakika, yoğunluğu: 0.93 g/cm³) ve halojensiz alev geciktirici olarak ATH (Nabaltec, Apyral[®] 40CD; tane boyutu 1.3 µm, 99.5 % saflıkta) ve engellenmiş tiyofenol yapıda antioksidan (Chemtura; Lowinox TBP-6) kullanılmıştır.

Yöntem

Değişen PE/EVA oranı ve tipi ile toplam %40 polimer bileşeni ve %60 ATH içeren kompozit karışımları, kesikli iç karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit örneklerinde, ısı davranışlarının incelenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve ısı gravimetrik analiz (TGA) yöntemlerinden yararlanılmıştır. Örneklerin mekanik özellikleri çekme testleriyle, akış özellikleri ise reometrik ölçümlerle belirlenmiş, yanıcılıkları ASTM D2863 standardı uygulanarak sınırlı oksijen indisi ile saptanmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan AYPE, EVA ve ATH çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Polimerlerin DSC analizinde AYPE örneklerinin yaklaşık aynı kristal erime sıcaklığını gösterdiği saptanmıştır. EVA kopolimerlerin vinil asetat içeriğinin %28'den %40'a çıkması ile kristal oranı düşmektedir. Kompozitlerin içerdiği EVA miktarı %26'dan %65'e çıktığında depolama modülünün %180-220, viskozitenin %61-107 arttığı, kopma modülünün ve kopma geriliminin yaklaşık %50 oranında düştüğü saptanmıştır. Kompozit içinde ATH bozunma sıcaklığı

başlangıcı 219 °C'den 225 °C'ye yükselmekle birlikte, sınır oksijen indisi (LOI) değerini 30' dan 34' e çıkması, kompozitlerin yanma direncinin artışı göstermektedir.

Yorum

Üretilen kompozitler kablo uygulamalarında ticari ürünlere eşdeğer mekanik, reolojik ve alev geciktirici özellikler sergilemiştir.

Anahtar Sözcükler: AYPE, EVA, ATH, Halojensiz Alev Geciktirici, sınır oksijen indisi (LOI)

ABSTRACT

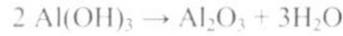
Aim

In the present project a composite material to be used in cable industry, which has LDPE/EVA (low density polyethylene/ ethylene-vinyl acetate copolymer) polymer blend and alumina trihydrate (ATH) filler, which is a halogen-free flame retardant (HFFR), has been developed.

Introduction

PE/EVA blends are frequently used in high temperature like cable sheaths. Addition of EVA copolymer onto PE improves the properties of composites in terms of toughness, transparency, filing capacity, environmental stress crack resistance (ESCR). Because of its low decomposition temperature, use of ATH is preferred with the low processing temperature having polymers such as EVA and AYPE.

Alumina trihydrate ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; $Al(OH)_3$) dissociates into water vapor and alumina upon endothermic decomposition at 180-200 °C:



ATH, absorbing 1050 kJ/kg energy during decomposition cools the polymer down and contributes to the temperature lowering while the evolving water vapor dilutes flammable gases. In addition, Al_2O_3 forms a protecting layer of thermal insulation, drops the rate of heat release and smoke formation.

On the other hand, ATH filled polymers provide sufficient flame retardancy when they have high filling ratios.

Turkish cable industry utilizes exported "ready to use" HFFR having mixtures. Therefore, the present study has been conducted to provide data for the cable producers to make possible the production of their own cable formulation and LDPE/EVA/ATH composites were produced and taken under investigation in terms of their mechanical, rheological and flame retardant properties comparing with the commercial mixtures.

Materials

In the present study two LDPE (Petkim) and two EVA copolymer (Dupont) differing in melt flow indices (MFI) as polymers, maleic anhydrid grafted polyethylene (PEgMA; DuPont, Fusabond[®] E226, MFI: 1.5 g/10 minutes, density: 0.93 g/cm³) as coupling agent, ATH (Nabaltec, Apyral[®] 40CD; particle size 1.3 µm, 99.5 % purity) as HFFR, and hindered thiophenol type antioxidant (Chemtura; Lowinox TBP-6) were used.

Method

Composite blends having 40% polymer component with changing PE/EVA ratio and type and 60% ATH were prepared by using a batch type internal mixer. Thermal behavior of the prepared composite samples was examined by using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) methods. The mechanical and rheological properties of composites were investigated through the tensile tests and a rheometer, respectively, while their flame retardancies were determined applying ASTM D2863 standard (Limiting Oxygen Index, LOI). LDPE, EVA, ATH used in the present study were characterized by using several methods.

Results and Discussion

DSC analysis of LDPE samples revealed that both polymer samples gave almost the same melting temperature. Crystal content of EVA copolymer decreases as the vinyl acetate content increased from %28 to %40.

As the EVA content of composites increased from 26% to 65% the storage modulus and viscosity increases by 180-220% and 61-107%, respectively, Modulus of Elasticity and tensile strength decreases by about %50. Although the starting point of decomposition temperature of ATH increased from 219 °C to 225 °C in the blend, increasing LOI value from 30 to 34, depicts the decreasing flammability.

Conclusion

The present composites produced herein exhibited mechanical, rheological and flame retardant properties comparable to those of commercial products used in cable sheath applications.

Keywords: LDPE, EVA, ATH, HFFR, LOI

**CAM ELYAF TAKVİYE EDİLMİŞ
POLİPROPİLEN/ALUMİNYUM SANDVIÇ
KOMPOZİTLERİN LAMİNASYONU VE ARAYÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
LAMINATION AND INTERFACIAL PROPERTIES
DEVELOPMENT OF GLASS FIBER REINFORCED
POLYPROPYLENE/ALUMINUM SANDWICH
COMPOSITES**

Aslı GURUŞÇU^a, Oylum ÇOLPANKAN,^a Bahar BAŞTÜRK^b, Metin
TANOĞLU^a

^aİzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Makina Mühendisliği Bölümü Urla/ İzmir,
35430

^bCelal Bayar Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü
asliguruscu@iyte.edu.tr, oylumcolpankan@iyte.edu.tr

bahar.basturk@cbu.edu.tr, metintanoglu@iyte.edu.tr

ÖZET

Amaç

Metal/polimer tabakalı kompozitler yüksek yorulma dayanımı, darbe dayanımı, darbe toleransı gibi özellikleri sebebiyle elektronik, otomotiv, savunma, uzay endüstrilerinde kullanım potansiyeline sahiptir. Farklı malzeme yüzeylerini uygun yöntemlerle birleştirmek kompozit yapı üretiminde kritik bir süreçtir. Bu çalışmanın amacı aluminyum/cam elyaf takviye edilmiş polipropilen (Al/CEPP) laminaların geliştirilmesi ve çeşitli yüzey işlemleri ile Al/CEPP kompozitlerin bağlanma mukavemetinin artırılmasıdır.

Materyal-Yöntem

Laminalar alüminyum levhalar ve fiber hacim oranı %60 olan birbiri içinde karışmış örülü iplik içeren cam ve polipropilen elyaftan imal edilmiştir. Z-6032 silan bağlayıcısı Dow CorningTM'den temin edilmiştir. Distile su ve glasiyal asetik asit silan çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.

Al numune yüzeyi iyi bir bağlanmanın sağlanabilmesi için aseton ve su ile iyice temizlenmiş. 100°C'de 15 dakika boyunca kurutulmuştur. 1 gün beklemeden sonra numuneler Z-6032 silan çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Silan çözeltisinin hazırlanması için ağırlıkça %16lık glasiyal asetik asitten 1, distile sudan 5 oranında olmak üzere karıştırılmış, pH değeri 20 oran silan çözeltisi ile glasiyal asetik asit çözeltisinin birleştirilmesi ile 2'ye ayarlanmış ve mekanik karıştırıcı ile yarım saat karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Al

numuneler solüsyon içerisinde 15 dakika bırakılmıştır. Çıkarıldıktan sonra numuneler bu silan bağlayıcısı için en etkili kurutma döngüsü olan 90°C 45 dakika boyunca kurutulmuştur. Kompozit/metal ara yüzeyindeki bağlanma, alüminyumun amino bazlı silan bağlayıcı ajan ile önişlenmesi, poliolefin bazlı yapıştırıcı film eklenmesi ve Al ara yüzeyinin ağırlıkça % 20 maleik anhidrid polipropilen (PP-g-MA) içeren polipropilen bazlı film ile modifikasyonu ile elde edilmiştir. Bu çeşitli yüzey ön işlemlerin etkilerini değerlendirmek için farklı yöntemler ile hazırlanmış Al/CEPP tabakalı yapıların mekanik özellikleri (kayma, ayrılma ve eğme mukavemetleri) incelenmiştir. Ayrılma testinden sonraki kırık yüzeyler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Tartışma ve Öneriler

Yüzey işlemi görmemiş kompozitlerde Al ve CEPP arasında bağlanma çok zayıf olmasına rağmen, silane ile modifiye edilmiş Al kullanılan kompozitte arayüzey kayma mukavemeti 2.03 N/mm² ye ulaşmıştır. Amino bazlı silanın (Z-6032) arayüzey kayma mukavemetini artırdığı görülmüştür. Bu artış beklenildiği gibi polipropilen ile silanın amino grubu arasındaki kimyasal bağlanma sonucunda olmuştur. Ayrıca ağırlıkça %20 MA içeren PP-MA filmlerin Al/CEPP katmanları arasına konulması ile ayrılma mukavemeti ve arayüzey kırılma tokluğu değerlerini arttırıldığı bulunmuştur.

Al ile CEPP arasında sınırlı bağlanma bulunduğu için işlem görmemiş kompozit numunelerin ayrılma mukavemet değerleri oldukça düşüktür. Al/CEPP'nin; silan ile işlem görmüş olan, poliolefin bazlı adesif film ile birleştirilmiş olan ve polipropilen bazlı film ile modifiye edilmiş olup kütlece %20 polipropilen içeren arayüzeyler ile ayrılma mukavemet değerleri sırasıyla 0.53, 2.67 ve 6.61 N/mm²ye çıkarılmıştır. En iyi bağlanma kütlece %20 PP içeren PP bazlı filmin Al/CEPP'in tabakaları arasına uygulanmasıyla elde edilmiştir. Ayrılma mukavemeti değerlerine göre poliolefin bazlı adhesif filmin birleştirilmesiyle oluşan sistemle kıyaslandığında silan yüzey modifikasyonlarının daha düşük sonuçlar vermiştir.

Silan ile işlem gören Al/CEPP kompozit, poliolefin bazlı yapıştırıcı film ile birleştirilen ve ağırlıkça %20 PP-g-MA içeren modifiye edilmiş PP bazlı filmin eğme mukavemeti değerleri sırasıyla 29.54, 69.96 and 90.79 N/mm olarak bulunmuştur. PP-g-MA ile modifiye edilen Al/CEPP laminalar en yüksek mukavemet değerlerini göstermiş ve yük altında ani kırılmalar göstermemektedir.

SEM kırık yüzey incelemeleri PP-g-MA ile bağlanmış Al/CEPP kompozitlerin en yüksek ara yüzey yapışmasına sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Al/CEPP laminalar, adhesif bağlanma mukavemeti, yüzey işlemleri

ABSTRACT

Objective of the study

Metal/polymer composite laminates have potential to be used in a wide variety of applications in electronics, automotive, defence and aerospace industries due to their excellent fatigue strength, impact resistance and damage tolerance. The joining of separate constituents using a suitable technique is a critical issue in the manufacture of composite structures. The aim of this study is to develop aluminum/glass fiber reinforced polypropylene (Al/GFPP) laminates and to improve the adhesive bond strength of those laminates using various surface pretreatment techniques.

Materials-Method

The laminates were manufactured from sheets of aluminums (Al) and a woven cloth consisting of co-mingled glass and polypropylene fibers (GFPP) with a fiber volume fraction of 60 wt. %. A silane coupling agent (Z-6032) was provided from Dow Corning™. Distilled water and glacial acetic acid was used in order to prepare silanol solution.

The Al surfaces were treated with acetone at room temperature for fully degreasing and rinsed with water to provide a neutral bonding surface. The Al samples were dried and held at 100°C for 15 minutes. After waiting for 1 day in ambient air Al plates were dipped into the Z-6032 silane solution which was prepared by using mixing of 16 wt. % solution of glacial acetic acid with a ratio of 1 parts glacial acetic acid to 5 parts distilled water and setting pH value to 2 by incorporation of 20 parts Z-6032 silane coupling agent into to the 16 wt. % solution of glacial acetic acid, blending using mechanical stirrer for another 30 minutes and samples were left with in the solution for 15 minutes. After removal of the samples from the solution, the samples were then dried at 90°C for 45 minutes, which is an effective drying cycle for this silane coupling agent. Incorporation of polyolefin based adhesive film and modification with PP based film containing 20 wt. % a maleic anhydride modified polypropylene (PP-g-MA) was also studied. The mechanical properties (shear, peel and bending strength) of the adhesively bonded Al/GFPP laminates were investigated to evaluate the effects of various surface treatments. The fracture surfaces have been examined by scanning electron microscope (SEM).

Results and Discussions

Untreated Al/GFPP samples exhibited almost no bonding between Al and GFPP. However interfacial shear strength value of 2.03 N/mm² was obtained by silane treatment of Al surfaces. It was revealed that amino based silane (Z-6032) provided some improvement in the interfacial shear strength over the untreated specimens. This improvement was due to the chemical bonding between polypropylene and the amino group of the Z-6032 silane as expected.

It was also found that the introduction of PP based film containing 20 wt. % PP-g-MA into the Al/GFPP interlayer resulted in substantial improvement of the fracture strength and toughness of the adhesive joint.

Peel strength values were found to be below for untreated Al/GFPP samples indicating limited bonding between Al and GFPP. The peel strength values of Al/GFPP silane treated, polyolefin based adhesive film incorporated and modified with PP based film containing 20 wt. % PP-g-MA were increased to 0.53, 2.67, and 6.61 N/mm, respectively. The best adhesion was achieved by the introduction of PP based film containing 20 wt. % PP-g-MA into the Al/GFPP interlayer. According to peel strength values, silane was less effective surface treatment as compared with the incorporation of polyolefin based adhesive film.

The bending strength values of Al/GFPP silane treated, polyolefin based adhesive film incorporated and modified with PP based film containing 20 wt. % PP-g-MA were found as 29.54, 69.96 and 90.79 N/mm, respectively. In case of Al/GFPP laminates modified with PP-g-MA, these laminates exhibited no sudden drop of the load and the highest strength values compared with other surface modification techniques.

SEM images for fractured surfaces of Al/GFPP with incorporation of PP-g-MA into the Al/GFPP interface revealed the highest interfacial adhesion between Al and GFPP was examined.

Keywords: (Al/GFPP) laminates, adhesive bond strength, surface treatment

FARKLI TAKVİYE MALZEME KOMBİNASYONLARI İLE GÜÇLENDİRİLEN SMC NUMUNELERİN KARŞILAŞTIRILMASI

COMPARISON OF SMC SAMPLES WITH REINFORCEMENT MATERIAL COMBINATIONS

Mahmut Bingöl¹, Yavuz Emre Yağcı², Recep Kurt³, Kadir Çavdar⁴

¹Yalova Üniversitesi, Yalova MYO, Yalova

²MARTUR Sünger ve Koltuk Tesisleri Tic. ve San. A.Ş.

³Bursa, MARTUR Sünger ve Koltuk Tesisleri Tic. ve San. A.Ş.

⁴Bursa, Uludağ Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bursa
mbingol@yalova.edu.tr, eyagci@martur.com.tr, rkurt@martur.com.tr,
cavdar@uludag.edu.tr,

ÖZET

Giriş

Günümüzün üretim teknolojilerinde maliyet/performans açısından kullanılan malzemelerin bir çok özelliği bir arada barındırması istenmektedir. Bu özellikleri sağlayan kompozit malzemelerin yaklaşık %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir.

Otomotivden inşaata birçok alanda kullanılan Sheet Molding Compound (SMC) basınçlı kalıplama ile üretilen polimer kompozit yöntemlerinden biridir. Kimyasal dayanım, yüksek kalitede yüzey kalitesi, düşük ağırlık gibi özelliklerin yanı sıra daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi SMC ile üretimin tercih edilmesinin nedenlerinden yalnızca bir kaçıdır. Bu çalışmada, daha iyi mekanik özellikleri elde etmek için farklı kombinasyonlarda takviye malzemeleri kullanılarak SMC plakalarla denemeler yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

Materyal-Yöntem

SMC malzemeler üretilmeden önce pestil (prepreg) olarak bilinen hammaddenin hazırlanması gerekir. Pestil içerisinde matris malzemesi, takviye malzemeleri (genellikle fiber), dolgu maddeleri ve çeşitli fonksiyonları olan katkı maddeleri bulunur. Olgunlaşması için belli bir süre bekletilen pestiller daha sonra 120 - 160 °C ısıtılan kalıplar içinde 80-140 barlık yüksek basınçlara maruz bırakılarak istenen şekilde parçalar üretilir. Kalıplama sonucu elde edilen nihai ürünün

mekanik özellikleri genellikle takviye malzemelerinin cinsine, hacimsel oranına, matris içerisindeki dağılımına doğrudan bağlıdır. Bu malzemelerin cinsi, oranı ve dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik özellikleri değiştirilmiş olur.

SMC levhaların üretimi için gerekli olan pestiller farklı takviye kombinasyonları ile hazırlanarak bir süre olgunlaşması için bekletilmiştir. SMC parçalar sıcaklık ve yüksek basınç etkisi altında üretildiği için kullanılan kalıbın bu şartlara uygun olması gerekmektedir. Bu şartlara uygun çalışabilmesi ısı ve yüksek basınca dayanıklı çelik kalıp yaptırılmıştır. Isıtmanın sağlanabilmesi için kalıba rezistans bağlanmış, basıncı sağlamak için ise kalıp hidrolik prese sabitlenmiştir. Olgunlaşmasını tamamlayan pestiller kalıp içerisinde levha biçiminde şekillendirilmiştir. Plaka şeklinde üretilen levhalar uygun boyutlarda kesilerek test numuneleri hazırlanmıştır. Çekme ve eğilme gerilmesi değerlerini belirlemek için bu test numuneleri deney test cihazlarına bağlanmıştır. Cihazlardan elde edilen mekanik sonuçlar ile farklı takviye kombinasyonlu bu malzemeler karşılaştırılmıştır.

Tartışma-Öneriler

Enerji ve çevre problemlerinin arttığı dünyamızda bu sorunların çözümü istenen özellikleri sağlayabilecek üstün nitelikli kompozit malzemelerin üretilmesi ile mümkündür. Kompozit malzemeler daha iyi özellikler sunarken, üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve bileşimindeki malzemelerin iyileştirilmesi, bu malzemeleri daha da mükemmel yapmaktadır. Kompozit malzeme yöntemlerinden biri olan SMC ile üretilen parçalarda kimyasal ve fiziksel bir çok etken onların mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bu etkenlerin kontrolünün sağlanması daha iyi kompozit malzemelerin üretilmesine imkan vermektedir. Bu çalışma ile parçanın mekanik özelliklerinde tartışmasız en önemli parametrelerden biri olan takviye malzemelerinin farklı kombinasyonlarda kullanımının etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

Malzeme içerisinde kullanılacak takviye malzemelerinin hepsinin tek bir çalışmada denenmesi mümkün değildir. Gelecek çalışmalarda SMC içerisinde kullanılan mevcut takviye malzemeleri ile daha önce kullanılmamış takviye malzemelerinin bir çok kombinasyonu denenerek daha üstün nitelikli veya kullanım amacına uygun malzemeler elde edilebilir.

Anahtar kelimeler: Sheet Molding Compound (SMC), Polimer kompozit, Basınçlı kalıplama

ABSTRACT

In today's manufacturing technologies, to achieve the the cost / performance advantage, combination of many features for materials are required. The

composites meeting these requirements are by 90% produced with the use of polymeric matrices.

Sheet Molding Compound (SMC) is a method of polymer composite processing produced by high-pressure molding which is used in many fields of industry like construction and automotive. Main reasons for the preference of SMC usage are chemical resistance, high-quality surface finish, as well as low weight to obtain better mechanical properties compared to other material alternatives

In this study, different combinations of reinforcement materials are used to produce SMC plates and their mechanical properties are compared and discussed

Materials-Method

Before the SMC part is produced, the raw material known as the prepreg should be prepared. Prepreg consists of matrix material, reinforcement material (usually fibers), fillers and additives with different functions.

Prepreg is held for specific time to mature, then is processed in a preheated mold at 120-160 °C temperature at a high pressure of 80-140 bar to obtain the desired part. The mechanical properties of the final product is usually obtained by the type of reinforcement material, its volume fraction, and its distribution in the matrix. The mechanical property differs by changing the type of material and the distribution ratio.

The prepreps necessary for the production of SMC are prepared with different combinations of supplements and are hold for a period of maturation. SMC parts are manufactured under the influence of temperature and high pressure therefore the mold must meet these requirements. To obtain these conditions the mold was equipped with resistance and was connected to a high pressure hydraulic pres to obtain high pressure levels. The prepreps with completed maturation were formed into test plates in mold. Test specimens were produced via cutting into appropriate sizes and geometries. To determine the tensile and bending stress values ,the test samples are connected to test equipment. Materials with different reinforcement combinations were compared according to the results obtained by different test devices.

Discussion-Recommendations

Increased energy and environmental some problems in our world can be solved with production of high quality composite materials. Composite materials provide high level characteristics, the improvement of production processes and development of new reinforcement materials and polymers will lead to solutions at top standarts.

Variety of factors including the chemical and physical matters affect the mechanical properties of SMC parts. Ensuring control of these factors allows for better production of composite materials. In this study the different combinations of reinforced materials at different ratios are studied to see their effect on mechanical properties.

A promising start has been done to try different fiber variations in composites. Of course it is not possible to try all the possible variations of fibers in a single test plate. In future studies, combining the present materials used in SMC and newly designed unused reinforcement materials with of superior quality and mechanical limits will lead to high end materials.

Key Words: Sheet Molding Compound (SMC), Polymer Composite, Compression mold

**KOMPOZİT
MALZEMELERİN
TASARIMI, ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU I**

***DESIGN, PRODUCTION
AND
CHARACTERIZATION
OF COMPOSITE
MATERIALS I***

BENDING AND ELECTROMAGNETIC SHIELDING PROPERTIES OF BIAXIAL STICHBONDED CARBON FABRIC COMPOSITES

İKİ EKSENLİ STICHBONDİNG KARBON KUMAŞ KOMPOZİTLERİN EĞİLME VE ELEKTROMANYETİK KALKANLAMA ÖZELLİKLERİ

Aslıhan Delituna¹, A.Özgür Ağırğan,¹ S.Özmen Eruslu²

¹Departments of Textile Engineering, Namık Kemal
University, Çorlu, Tekirdağ, Turkey

²Departments of Machine Engineering, Namık Kemal
University, Çorlu, Tekirdağ, Turkey

adelituna@nku.edu.tr

ABSTRACT

Composite structures have gained importance in recent years as engineering applications of fiber-reinforced materials have increased. The design of composite materials involves "tailoring" the material itself, choosing the number of layers, their orientation in order to obtain the desired engineering characteristics.

The purpose of this study is to develop the stitchbonded fabric which has biaxial structures for strengthening the wall coating and electromagnetic shielding effectiveness of fabric sample as protective layer at wall coating. The most commonly used and known biaxial carbon fabrics for this purpose are those oriented at $\pm 45^\circ$.

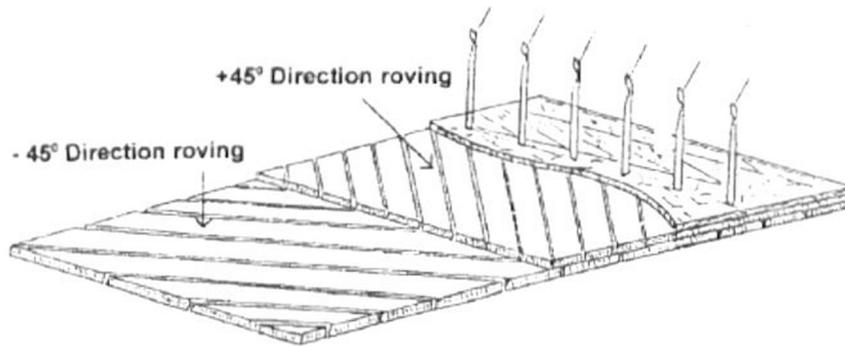


Figure 1. Stichbonded biaxial fabric used in experimental study.

The biaxial carbon fabric with stiched carbon fibers is supplied by Telateks. The areal weight of the fabric is 584 g/m².

Three point bending tests are carried out according to ASTM D 790, by using a Instron Testing Machine (ITM) equipped with a 5 KN load cell.

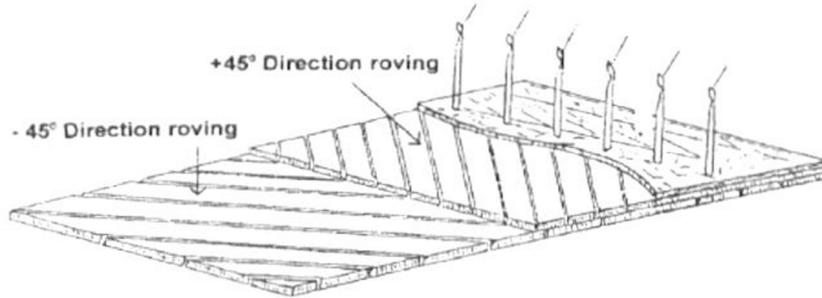
The internal structure of fabric is described together with bending tests to investigate the impact of stichbonding pattern on mechanical properties of biaxial carbon fabric composites.

Keywords: Biaxial, Carbon Fiber, Composite, Stichbonding Pattern.

ÖZET

Son yıllarda mühendislik uygulamalarında lif takviyeli kompozit yapıların önemi artmaktadır. Kompozit materyallerin dizaynı; materyalin kendisine, tabaka sayısının seçimine, istenilen mühendislik karakteristiklerini elde etmek için oryantasyonuna yeni bir biçim vermeyi gerektirir.

Bu çalışmanın amacı; iki eksenli yapıya sahip kumaşın duvar kaplama için dayanıklılığını ve duvar kaplamada koruyucu tabaka olarak kumaş numunesinin elektromanyetik kalkanlama etkinliğini geliştirmektir. Bu amaç için, başlangıçta en çok kullanılan ve bilinen iki eksenli karbon kumaşlar $\pm 45^\circ$ de yönlendirilmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmada kullanılan stichbonded iki eksenli kumaş

İki eksenli karbon kumaş Telateks'ten tedarik edilmiştir. Kumaş karbon lif kullanılarak üretilmiştir. Kumaş ağırlığı 584 g/m² 'dir. Üç nokta eğilme testi ASTM D 790 standardına göre, 3365 mod da Instron Test Cihazı kullanılarak 5 KN(kilo newton) basınçta uygulanmıştır.

Kumaşın içyapısı, iki eksenli karbon kumaş kompozitlerin mekaniksel davranışı üzerine stichbonding numunenin çarpma şiddetini araştırmak için eğilme testi ile birlikte tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İki eksenli, Karbon Lif, Kompozit, Stichbonding numune

PREDICTING MECHANICAL BEHAVIOR OF SANDWICH COMPOSITE PANELS BASED ON PU FOAMS AND PE FOAMS USING FINITE ELEMENT METHOD (FEM)

J. Velosa^{1,3}, R. Figueiro^{2,3}, Paulo Mendonça^{1,4}

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

²Department of Civil Engineering, University of Minho, Portugal

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

⁴School of Architecture, University of Minho, Portugal

jvelosa@det.uminho.pt

ABSTRACT

Scope

The increased need to save material and energetic resources, allied with a growing concern on the environmental issues and incertitude on the evolution of the economy, and has impelled minimalist-approaches to Architecture and Engineering, reducing to the minimum necessary expression the building elements.

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

Non load bearing interior partition walls are thin elements built to divide the indoor space into rooms or other compartments. Porous materials applied in interior partition walls have a significant importance in these building elements because sound insulation is an important requirement.

An alternative to more commonly used plasterboard panels, fiber cement panels, wood and cement agglomerate, OSB panels, etc., composite panels based on composites reinforced with polyurethane fabrics have been developed in this research work.

In the present study it will be considered a lightweight interior partition wall composed by insulation material and layered within two membranes. This article

predicting mechanical behavior of sandwich composite panels based on PU foams and PE foams using finite element method (fem)

Material-Method

The process of selecting materials for the interior partition wall is a challenging task. This paper compares the results of functional performance (acoustic and thermal) materials such as polyurethane foam (POL XAF 30 SCA®, Flexicel) and polyethylene foam (UR ETER 25 FR®, Flexicel) to discuss its potential as insulation or membrane materials used in interior partitions technologies. The polyethylene foams and polyurethane were impregnated with unsaturated polyester resin (Poliplast R96.02 D®) through Vacuum-assisted Resin Transfer Molding.

Vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) has grown significantly in popularity over the past decades in part due to advantages of significantly reduced environmental footprint and lower manufacturing cost. Considerable research has been conducted till date on the single skin composites manufactured by VARTM technique. However, only a few efforts have been directed toward manufacturing of composite structures using VARTM.

The Abaqus 6.9.3 FEM package was used to predict the mechanical behaviour of the sandwich composite panels. Von Mises criteria were used to predict the failure behaviour of foams fabrics and composite panels respectively, considering the elasto-plastic behaviour of the foams fabrics.

Finally, composite samples were produced using the defined condition and subjected to mechanical tests. The comparison between the FEM simulations and experimental results are discussed.

Discussion and Recommendations

Thermal conductivity values of PU and PE-impregnated polyester resins are 0.116 W/mK and 0.148 W/mK respectively. It appears that the cell size influences the thermal conductivity. The table resumes the proprieties of foams. It is found that the PE performs better than the mechanical PU, due to its cellular structure.

Finally, composite samples were produced using the defined condition and subjected to mechanical tests. The comparison between the FEM simulations and experimental results are discussed.

The comparison between the FEM simulations and experimental results are discussed.

Material	E (MPa)	F _{max} (N)	σ _{max} (MPa)	d _{max} (mm)	e _{max} (%)	λ. (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
PE	0,0221	11,7400	0,0071	3,7080	6,1800	0,148
PU	0,0127	11,7167	0,0071	6,0317	10,0528	0,116

**İNORGANİK VE ORGANİK KATKILI
POLİKAPROLAKTON (PCL) KOMPOZİTLERİN
İZOTERMAL KOŞULLARDA KRİSTALİZASYON
SÜRECİ**

**CRYSTALLIZATION KINETICS OF
POLYCAPROLACTONE (PCL) COMPOSITE FILMS
WITH INORGANIC AND ORGANIC ADDITIVES UNDER
ISOTHERMAL CONDITIONS**

Burcu ALP^a, Serap CESUR^b, Tansel KAHRAMAN^b, Devrim
BALKÖSE^a

^aİzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir

^bEge Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100 Bornova, İzmir

burcualp@iyte.edu.tr, serap.cesur@ege.edu.tr,
kahramantansel@gmail.com, devrimbalkose@iyte.edu.tr

ABSTRACT

Polycaprolactone (PCL) was one of the earliest polymers synthesized by the Carothers group in the early 1930s. It is a biodegradable polyester and produced from crude oil. It has a high crystallinity. Today, the importance of PCL has been increasing, because it is degraded by microorganisms. Due to its potential as a new material in biomedical and pharmaceutical applications, packing and environmental protection, PCL has been receiving much attention due to its biocompatibility, non toxicity and biodegradability in human body, as well in soils.

Synthetic polymers show unique features in their nucleation and crystallization. Understanding the mechanism of nucleation and crystal growth is critical for manufacturing process and determination of the final product properties, such as crystal size distribution, thermal stability and mechanical properties.

Polymer crystallization gives the scientific interest in several fields. Because crystallization occurs during the manufacture of polymeric materials, the understanding of its mechanism is necessary for macroscopic structure design and control of final product properties.

Because of low melting point and glass transition temperature, PCL has a high crystallinity. Due to this property, it is improved by adding other polymers for example polypropylene; some inorganic additives like forsterite, nano-hybrids-ZnAl-layered double hydroxide-, octyl/methoxyundecyl α - zirconium phosphonates, iron phosphate, isopropyl ortho titanate, hydroxyapatite, clay, bamboo cellulose, starch.

The present research mostly aimed at evaluating the isothermal crystallization kinetics and growth rate phenomena of PCL with various additives. In this study, our motivation arises from the lack of literature since there is no study related to improvement of PCL crystallinity behavior by using both organic and inorganic additives. Therefore, this study attempts to control the crystallization behavior of PCL by using both inorganic additives as zinc oxide, organoclay and hydroxyapatite and organic additives as oleic acid and glycerol monooleate together.

Composite films were prepared by the solvent casting technique. The solvent selected is dichloromethane (DCM). Crystal structure of composite films was identified by X-ray diffraction (XRD). Effect of additives on isothermal crystallization of composite films was investigated by DSC analysis. Melting temperatures were calculated by Flory Huggins model and compared with experimental results. Melting temperature of solvent cast films (1st melting) were higher than that of the PCL crystallized from the melt (2nd melting). There is no significant difference between the 2nd melting temperatures of neat PCL and composite films. Degree of crystallinity values which are obtained from DSC and XRD analysis are slightly different from each other.

Isothermal crystallization kinetics was investigated applying Avrami model to experimental DSC results. Avrami exponent, n , was between 1.22-2.66. In ideal situation the value of n equal to 2 indicates that circular disk-shaped growth. Growth rate constant, K , was increased with oleic acid and decreased with GMO. K values are only increased with ZnO, decreased with clay and increased up to %1wt. loading of HA as inorganic additive. K values decreased with ZnO-GMO, Clay-GMO and HA-OA composite films. %1 (wt). addition of ZnO with oleic acid rather increased the crystallization rate. It was observed that the crystallinity, nucleation and growth rate and crystal morphology of crystallization that could be changed by addition of organic and inorganic additives one by one or together.

Key Words: Polycaprolactone composites, isothermal crystallization kinetics, degree of crystallinity, Avrami Model.

ÖZET

Amaç

Bu çalışmada inorganik (çinko oksit, organo kil, hidroksiapatit) ve organik (oleik asit ve gliserol mono oleat) katkı maddeleri ile PCL'in kristallik derecesinin değişiminin takibi ile istenen özelliklere sahip kompozit malzeme elde edilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polikaprolakton kompozitleri, izotermal koşullarda kristalizasyon, kristallik derecesi, Avrami Modeli

Materyal-Yöntem

Bu çalışmada polikaprolakton (**PCL**) (Aldrich; Mn:70000-90000), çözen olarak diklorometan (**DCM**) (Merck), inorganik katkı maddesi olarak çinko oksit (**ZnO**) (Merck), Organo Nanokil (nanomer ®I,34TCN, hidrojene edilmiş donyağı amonyum bromür yüzü içeren ağırlıkça %25-30 metil dihidroksietil ile modifiye edilmiş montmorillonit kil) **Kil** (Aldrich), ve hidroksiapatit (**HA**) (Aldrich) organik katkı maddesi olarak oleik asit (**O**), (Riedel) ve gliserol mono oleat (**G**), (Kimpeks A,Ş) kullanılmıştır. Kompozit filmler çözen döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.

Kompozit filmlerin kristal yapıları, X-ışını kırınımı cihazı (XRD-Philips Xpert-Pro), kristalizasyon kinetiği izotermal koşullarda DSC (TA instrument-Q10) ile çalışılmıştır. İzotermal koşullarda kristalizasyon kinetik parametreleri Avrami modeli ile incelenmiştir.

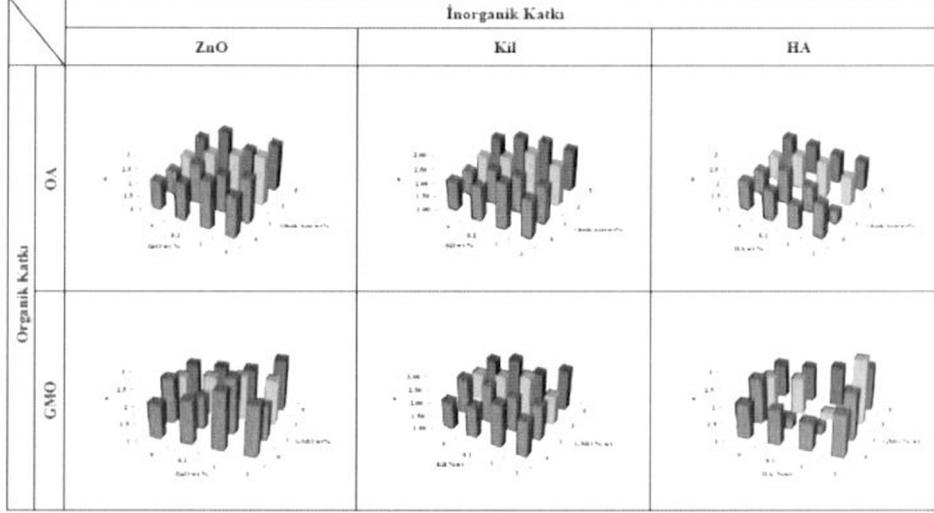
Tartışma ve Öneriler

Tablo 1'de PCL kompozit filmlerin XRD ve DSC ile elde edilen 1. ve 2. erime endotermelerinden hesaplanan yüzde kristallik derecelerinin katkı türüne göre

değişimi verilmiştir. Yüzde kristallik derecesini oleik asit katkısı artırırken GMO düşürmüştür. En yüksek kristallik derecesi değeri kil katkısıyla, en düşük değerler HA katkısı ile elde edilmiştir. Az miktarda kil ve oleik asit katkısıyla yüksek değerler, yüksek oranda kil katkısı ile azalan değerler elde edilmiştir. Sonuçlar, yüksek oranda inorganik katkı ile kristallik derecesinin azaldığı literatür bildirimleri ile uyumludur [1,2]. Kristalizasyon kinetiği Avrami modeli ile incelenmiş, kristalizasyon yarılanma süresi, çekirdeklenme ve büyüme hız sabitleri ve siferülit büyüme morfolojileri elde edilmiştir. Avrami üssel sabitleri, n, 1,22-2,66 arasında değiştiğinden, 2 boyutlu büyüme gerçekleştiği anlaşılmıştır (Şekil 1).

Tablo 1. PCL kompozitlerin izotermal koşullarda yüzde kristallik dereceleri

	Organik Katkı		Kristallik Derecesi %									
			XRD			DSC						
	% wt	Türü	X_c			1. Erime			2. Erime			
			ZnO	Kil	HA	ZnO	Kil	HA	ZnO	Kil	HA	
% 0.1 wt İnorganik Katkı	0	OA	45,8	47,8	60,1	55,2	57,3	50	37,5	42,7	35,7	
			1	44,9	81,9	56,6	59,2	64,1	53,8	42,6	60	38,5
			3	48,2	47,3	57,6	58,2	53,4	50,4	42,7	44,5	37,7
			5	42,7	49	56,6	57,1	52,5	48,1	41,2	42,8	36,8
	0	GMO	45,8	47,8	60	55,2	57,3	50	37,5	42,7	35,7	
			1	50,7	45,1	56,3	53,2	60,1	53,6	41,2	42,2	39,1
			3	55	46,9	57,1	54,3	59,4	53,9	36,9	41,5	38,5
			5	53	47,4	56	44,7	57,6	48	36,2	40,7	35,2



Şekil 1. Avrami üssel sabiti n 'in katkı türüne göre değişimi

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 110M157 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- 1, Lepoittevin B., Devalckenaere M., Pantoustier N., Alexandre M., Polycaprolactone/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal, rheological properties, Polymer, 43, 4017-4023, (2002).
- 2- Di Maio E., Iannace S, Sorrentino L, Nicolais L, Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods, Polymer, 45, 8893-8900, (2004).

**KOMPOZİT
MALZEMELERİN
TASARIMI, ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU
II
*DESIGN, PRODUCTION
AND
CHARACTERIZATION
OF COMPOSITE
MATERIALS II***

**FARKLI DOLGU MADDELERİ İLE TAKVİYE
EDİLMİŞ ABS/PA6 POLİMER KARIŞIMLARININ
EROZİF AŞINMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**
**INVESTIGATION OF EROSION WEAR BEHAVIOR OF
ABS/PA6 POLYMER COMPOSITES REINFORCED
WITH DIFFERENT FILLERS**

N.Gamze Karşlı^a, Taner Yılmaz^{b, c}, Ayşe Aytaç^{a, c}, Güralp Özkoç^{a, c}

^a Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, 41380 Kocaeli

^b Sivil Havacılık Yüksekokulu, Kocaeli Üniversitesi, 41285 Kocaeli

^c Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, Kocaeli Üniversitesi, 41380
Kocaeli

ÖZET:

Poliamid 6 (PA6), yüksek kimyasal dirence, aşınma direncine, mekanik özelliklere ve ısı özelliklerine sahip bir mühendislik termoplastiğidir. Bununla birlikte PA6'nın eksik yanları, süreç kararsızlığı, kalıp içinde büzülmesi, boyutsal kararsızlığı ve suya karşı ilgisidir [1]. Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ise yüksek tokluğa, boyutsal kararlılığa ve iyi yüzey karakterine sahip bir terpolimerdir [2]. Ancak solventlere karşı göstermiş olduğu direnç az olup, mekanik özellikleri (çekme ve eğilme) ve yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılığı düşüktür [3]. ABS'in PA6'ya göre daha düşük maliyetli olması ve PA6 ile karıştırıldığında karışımın boyutsal kararlılığı, işlenebilirliğini ve tokluğunu artırması ABS/PA6 karışımlarını ticari olarak cazip hale getirir [4]. ABS/PA6 karışımları ya da bu polimer karışımı kullanılarak hazırlanan kompozitler, araçlarda erozif aşınmanın meydana geldiği ayna tutucuları, jant kapakları gibi parçaların yapımında kullanılırlar [5]. Erozif aşınmanın yarattığı en büyük problem, aşınan parçaların değiştirilmesidir. Böyle bir durum, harcanan iş gücünün artmasına, üretkenliğin azalmasına ve dolaylı olarak enerji kaybına sebep olmaktadır.

Bu çalışmada, sadece cam fiber takviyeli, sadece kalsit (CaCO₃) takviyeli ve cam fiber/CaCO₃ partikül takviyeli ABS/PA6 matrisli kompozitler hazırlanmıştır. ABS/PA6 matris ile farklı oranlardaki takviye malzemesinin karıştırılması işlemi, laboratuvar tipi çift vidalı mini ekstruder (DSM Xplore 15ml Micro-compounder) kullanılarak 235 °C karıştırma sıcaklığı ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışımlar laboratuvar tipi enjeksiyonla kalıplama

cihazı (DSM Xplore 12 ml Micro-injection Molder) kullanılarak kalıplanmıştır. Kalıplama sırasında kovan sıcaklığı 235 °C ve kalıp sıcaklığı 80°C olarak belirlenmiştir. Her kompozitin mekanik, termal, morfolojik özellikleri ve erozif aşınma davranışındaki değişim, takviye malzemesi türüne, miktarına ve çarpma açısına bağlı olarak, çekme ve sertlik testleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve katı partikül erozyon testi yardımıyla incelenmiştir. Çekme testi sonuçları, hibrit kompozitlerin çekme dayanımı ve modül değerlerinin, sadece fiber takviyeli ve sadece CaCO₃ takviyeli kompozitlerin çekme dayanımı ve modül değerleri arasında bir değerde olduklarını göstermiştir. DSC analizi sonuçları, kompozitlerin T_g ve T_m değerlerinin takviye malzemesinin türüyle değişmediğini ancak kristalizasyon derecesinin takviye malzemesinin türüne ve miktarına duyarlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca çarpma açısının, kompozitlerin erozif aşınma davranışları üzerinde önemli bir etkisi olduğu ve en fazla erozyonun 30°'lik çarpma açısında olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Cam fiber, partikül takviyesi, Polimer matrisli kompozitler, Mekanik özellikler, Eroziv aşınma

ABSTRACT

Polyamide 6 (PA6) is a major class of engineering plastics with good chemical resistance, wear resistance, mechanical and thermal properties. On the other hand, it has some drawbacks such as processing instability, high mold shrinkage, dimensional instability and high water affinity [1]. In addition, Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) has high toughness, dimensional stability and good surface texture [2]. However, ABS shows poor solvent resistance, insufficient mechanical (tensile and flexural) properties, and low dimensional stability at high temperatures [3]. The blends of PA6 with ABS have commercial interest because of the relatively low cost of ABS and its contribution to the blend's dimensional stability, processability and high toughness [4]. PA6 and ABS blends or their composites are often used as automotive components where erosive wear occurs, such as mirror housing, front shield and axle cap [5]. In general the problems associated with erosion are the costs arising from the replacement of worn parts, increased labor, loss of productivity and indirect losses of energy.

In this study, only glass fiber, only CaCO₃ particle and glass fiber/CaCO₃ particle reinforced ABS/PA6 blend based composites were prepared by using a laboratory scale co-rotating twin-screw mini extruder (DSM Xplore 15ml Micro-compounder) at 235°C, 100 rpm. The compounds were subsequently injection molded with a laboratory type injection molding machine (DSM Xplore 12 ml Micro-injection Molder). The barrel temperature and mold temperature were 235 °C and 80 °C, respectively. The variation of mechanical, thermal, morphological properties and erosive wear behaviour of each composite was examined in terms

of reinforcing agent type, composition and impingement angle, by using tensile tests, hardness, differential scanning calorimeter (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and solid particle erosion tests. It was observed that the tensile strength and modulus values of hybrid composites gave a value between tensile strength and modulus values of only fiber reinforced composites and only particle reinforced composites. From DSC analysis it was revealed that T_g and T_m of composites were not significantly affected by reinforcement; however, degree of crystallinity was found to be sensitive to reinforcement type and composition. The impingement angle was found to have a significant effect on the erosive wear behaviour. The results indicated that composite materials exhibited maximum erosion rate at impingement angle of 30° conforming their ductile erosion wear behaviour.

Key words: Glass fiber, Particle-reinforcement, Polymer-matrix composites, Mechanical properties, Erosive wear

NOT: Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 110M025 nolu Hızlı Destek projesi kapsamında desteklenmiştir.

References:

- [1] Jang SP, Kim D. Thermal, mechanical, and diffusional properties of Nylon6/ABS polymer blends: compatibilizer effect. *Polym Eng Sci* 2000;40(7):1635-1642.
- [2] Li J, Zhang YF. Tensile strength of ABS/PA6 composites reinforced with HNO₃-treated carbon fibers. *Mech Compos Mater* 2009;45(5):537-542.
- [3] Mohammadian-Gezaz S, Ghasemi I, Oromiehie A. Study of the properties of compatibilized ABS/PA6 blends using response surface methodology. *J Vinyl Addit Techn* 2009;15(3):191-198.
- [4] Majumdar B, Keskkula H, Paul DR. Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polymer* 1994;35(25):5468-5477.
- [5] Roy M, Vishwanathan B, Sundararajan G. The solid particle erosion of polymer matrix composites. *Wear* 1994;171(1-2):149-161.

**POLİ(LAKTİK ASİT)/TERMOPLASTİK POLİÜRETAN
KARIŞIMLARININ UYUMLAŞTIRILMASI
COMPATIBILIZATION OF POLY(LACTIC
ACID)/THERMOPLASTIC POLYURETHANE BLENDS**

Şebnem Kemaloğlu Doğan, Güralp Özkoç

Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 41380 İzmit/Kocaeli

sebnem.kemaloglu@kocaeli.edu.tr, guralp.ozkoc@kocaeli.edu.tr

ÖZET

Amaç

Son yıllarda yapılan birçok çalışma ile sentetik ve biyo-bozunur polimerlerin, hücre büyümesi ve doku yenilenmesi konularında geçici yapı iskelesi geliştirilmesi için, doku mühendisliği çalışmalarındaki potansiyeli araştırılmaktadır. Geliştirilecek yapay yapı iskelesinin biyo-uyumluluk, biyolojik bozunurluk, aynı zamanda yeterli mekanik özellik ve gözenekli yapı ile birlikte uyumlu yüzey kimyası, vb özellikleri sergilemesi beklenmektedir.

Bu çalışmada, yumuşak doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere biyo-uyumlu ve biyo-bozunur poli(laktik asit)/termoplastik poliüretan (PLA/TPU) karışımlarının hazırlanması ve bu esnada diizosiyanat esaslı bir uyumlaştırıcı ile uyumlaştırılması hedeflenmektedir.

Materyal ve Yöntem

Çalışmada, PLA (Natureplast, PLI 005), TPU (3 farklı sertlik, Lubrizol, ESTANE) ve uyumlaştırıcı olarak 1,4-phenylene diizosiyanat (PDI) (Aldrich)'tir. İlk olarak PLA'nın dayanımını geliştirmek üzere çeşitli ağırlıkça yüzdelerde PLA/TPU karışımları hazırlanmıştır. İkinci olarak ise bu karışımlar içerisinde seçilen belirli bileşimlere PDI ilavesi ile PLA/TPU karışımlarında karışabilirliğin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Karışımlar laboratuvar tipi mini-ekstrüderde (DSM Xplore 15 ml microcompouder) hazırlanmış olup, enjeksiyonlu kalıplama cihazı (DSM Xplore 12 ml injector) yardımı ile şekillendirilmiştir. Karakterizasyon için çekme testi, DMA, DSC ve reoloji, SEM analizi gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır.

Tartışma ve Öneriler

Yapılan çalışmada ilk olarak PLA/TPU karışımları hazırlanmış, sonrasında ise karışımların uyumluluğu diizosiyanat esaslı bir uyumlaştırıcı ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada süreç parametreleri sabit tutulmuştur.

Malzeme parametresi olarak TPU türü, miktarı ve diizosiyanat yükleme oranının etkisi incelenmiştir. Hazırlanan polimer karışımların yapısal ve mekanik özellikleri SEM, çekme-testi ve DMA, DSC ve reoloji analizleri ile incelenmiştir. Karışımlar laboratuvar tipi mini-ekstrüderde hazırlanmış olup, enjeksiyonlu kalıplama cihazı yardımı ile şekillendirilmiştir. Harmanlama sırasında, TPU türünden bağımsız olarak karışımdaki TPU bileşimi arttıkça karışımın eriyik viskozitesinin arttığı gözlenmiştir. Benzer sonuç reoloji analizi ile de desteklenmiştir. Bunun yanı sıra herhangi bir PLA/TPU bileşiminde, PDI ilavesi ile eriyik viskozitenin arttığı gözlenmiştir. Mekanik özelliklere bakıldığında saf PLA'ya kıyasla hazırlanan PLA/TPU karışımlarında çekme dayanımı ve modül kısmen düşerken, kopmadaki uzama değeri artmıştır. Farklı TPU türleri içeren karışımlarda uyumlaştırıcı kullanıldığında özellikle %50 oranında TPU içeren karışımların mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenmektedir. DSC analizi sonuçlarında, karışımlardaki TPU ve diizosiyanat miktarındaki değişim ile T_c değerinde belirgin düşüşler dikkati çekmektedir. SEM analizleri ile uyumlaştırmanın faz boyutu dağılımını geliştirdiği gözlenmiştir.

Çalışma sonunda:

- i. Saf PLA'ya kıyasla PLA/TPU karışımlarının esnek bir yapı kazandığı,
- ii. PLA/TPU karışımlarının PDI etkisi ile uyumlaştırılabildiği,
- iii. PDI türünün belirgin etkisi görülmediği

sonuçlarına varılmıştır.

Anahtar kelimeler: PLA, poliüretan, polimer karışımı, zincir uzatıcılar, fiziksel özellikler

Teşekkür: Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi BAP Birimi tarafından 2011/84 numaralı proje ile desteklenmektedir.

ABSTRACT

Aim

In recent years, many studies have been focused on the potential usage of synthetic biodegradable polymers in tissue engineering applications as temporary scaffolds for cell growth and tissue regeneration. The material to be used as a scaffold must satisfy a number of requirements such as biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, enough strength, appropriate surface chemistry and porosity.

In this study, biocompatible and biodegradable PLA/TPU blends were prepared to satisfy the mechanical property requirements for soft-tissue engineering applications, such as flexibility and toughness. It was aimed to

compatibilize incompatible PLA/TPU system with a diisocyanate based compatibilizer.

Materials and Methods

PLA (PLI 005) supplied by Natureplast Company. Three types of TPU (with different hardness) were provided by Lubrizol Company. The chain extender was 1,4-phenylene diisocyanate (PDI), purchased from Sigma-Aldrich. PLA/TPU blends were prepared with different weight ratios in a laboratory twin-screw compounder (DSM Microcompounder). PDI (chain extender) was used to improve compatibility of PLA/TPU blends in varying ratios. The injection molded samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), tensile test, dynamical mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimeter (DSC) and rheological analyses. Processing parameters were kept constant throughout the processing studies. The effects of TPU type, PLA/TPU ratio and diisocyanate ratio in blend were examined as the material parameters.

Discussion and Recommendations

It was observed during compounding that the melt viscosity of blends increased with increasing TPU ratio in the blend. The rheological analyses supported this finding. Melt viscosity decreased with the addition of PDI as the blending ratio was kept constant. The tensile strength and modulus of PLA decreased with the incorporation of TPU, whereas elongation at break increased upon addition of TPU. The positive impact on the mechanical properties of blends was clearly observed at higher TPU ratios. Furthermore, the compatibilization of PLA/TPU system with diisocyanate compabilizer was proved by decreasing dispersed phase size, as observed from SEM. DSC analysis implied that the cold-crystallization temperature decreased with both diisocyanate and TPU.

The conclusions that can be drawn from the results of the study are as follows:

- i. PLA/TPU blends are flexible whereas neat PLA is rigid
- ii. PDI can be used to compatibilize PLA/TPU blend system
- iii. TPU type is found to be as a non-dominant parameter in terms of mechanical properties.

Key words: PLA, polyurethane, blends, chain extender, physical properties

Acknowledgement: This study is granted by Kocaeli University, (Grant No: 2011/84).

3-BOYUTLU DOKUMA SANDVIÇ KOMPOZİTLERİN BASI YÜKLEMESİ ALTINDAKİ MEKANİK DAVRANIŞININ ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF MECHANICAL BEHAVIOR OF 3- DIMENSIONAL WOVEN SANDWICH COMPOSITES UNDER COMPRESSION LOADING

Mehmet Karahan¹, Nevin Karahan¹, Hakan Gul¹ ve İlker Sazcılar²

¹: Uludağ Üniversitesi Teknik Bilimler M.Y.O. Gorukle Bursa TÜRKİYE

²: Sazcılar Otomotiv San. Ve Tic. A.Ş. NOSAB Bursa TÜRKİYE

ÖZET

Giriş

Bu çalışmada, farklı kor kalınlıklarına ve köpük yoğunluklarına sahip 3- boyutlu (3B) birleşik dokuma sandviç kompozitlerde kalınlık ve köpük yoğunluğu değişiminin tek eksenli bası yüklemesi altında mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kor kalınlığı, köpük yoğunluğu ve panel ağırlıkları dikkate alınarak optimize edilmişlerdir. Test edilen numunelerde meydana gelen hasarlar rapor edilmiştir. Klasik köpük kor sandviç kompozitlerle kıyaslandıklarında, 3B entegre sandviç kompozitlerin mekanik özelliklerinin daha üstün olduğu ve kor kısmında bulunan pile iplikleri ve köpük birbirlerini destekledikleri için, ani bir kor kırılması meydana gelmediği ve böylece yapının yük taşıma kabiliyetinin sürdürülebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Materyal ve Yöntem

3B dokuma sandviç kompozitlerin üretiminde dört farklı kor kalınlığında (10, 15, 18 ve 22 mm) E-Cam lifinden orta kısmı boşluklu olarak dokunmuş özel bir dokuma kumaş kullanılmıştır. Atlac 580 AC 300 tipi vinil ester reçine kullanılarak el yatırma tekniği ile kompozit plakalar üretilmiş, daha sonra plakaların orta kısımlarındaki boşluk özel bir kalıp içinde poliüretan (PÜ) köpük ile doldurulmuştur. Köpük dolgu, 100, 120 ve 130 olmak üzere 3 farklı yoğunlukta uygulanmıştır.

Üretilen numuneler test için 60x60 mm ebatlarında kesilmiş ve bası testine tabi tutulmuşlardır. Bası testleri ASTM C 365 e uygun olarak yapılmıştır. Bası mukavemetinin (σ_c) ve modülünün (E_c) hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\sigma_c = \frac{P_U}{A} \quad (1)$$

$$E_c = \frac{\sigma_c}{(w/h)} \quad (2)$$

Burada P_U maksimum yüküdür, A alandır ve w/h bası gerinimidir.

Tartışma ve Sonuç

Elde edilen sonuçlara göre, tüm numuneler için kor kalınlığına bağlı olarak yapılan değerlendirmede, 10 mm kor kalınlığındaki numuneler için, 15, 18 ve 22 mm kor kalınlığındaki numuneler ile kıyaslandıklarında bası modülleri sırasıyla 21, 41 ve 55%, pik stres değerleri ise sırasıyla 26, 42 ve 49% oranlarında daha yüksek elde edilmiştir. Kor kalınlığı için birim ağırlığa bağlı olarak yapılan değerlendirmede 10 mm kor kalınlığındaki numune için spesifik bası modülü 15, 18 ve 22 mm kor kalınlıklarına göre, sırasıyla 11, 62 ve 71% oranlarında, spesifik pik stres ise 26, 38 ve 50% oranlarında daha yüksek elde edilmiştir.

Köpük yoğunluğuna bağlı olarak tüm numuneler için yapılan değerlendirmede ise, 100, 120 ve 130 yoğunluklarındaki köpük dolgulu numuneler için bası modülü köpük dolgusuz numuneye göre sırasıyla 66, 88 ve 132% ve pik stres sırasıyla 30, 114 ve 138% oranlarında artış göstermiştir. Birim ağırlığa bağlı olarak yapılan değerlendirmede ise, 100, 120 ve 130 yoğunluklarındaki köpük dolgulu numuneler için spesifik bası modülü köpük dolgusuz numuneye göre sırasıyla 98, 311 ve 340%, spesifik pik stres ise 138, 194 ve 222% oranlarında artış göstermiştir. Sonuçlar kor kalınlığı azalmasının ve özellikle köpük yoğunluğu artışının bası modülü ve pik stres üzerinde dramatik bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Bası yüklemesi altında 3B kompozitler, köpük, bal peteği ve kafes yapı gibi diğer kor malzemeleri ile kıyaslanabilirler hatta köpük dolgulu olarak kullanılmaları durumunda daha iyi bir performansa sahiptirler.

Anahtar Kelimeler: 3B sandviç kompozitler, statik özellikler, hasar toleransı.

ABSTRACT

Introduction

In the current study the effect of the changing of thickness and foam density in 3-dimensional (3D) integrated woven sandwich composites on mechanical properties under uni-axial compression loading was investigated. Obtained results were optimized by taking core thickness, foam density and panel weights into consideration. Damages that occurred on the tested samples were reported. When compared to conventional foam core sandwich composites, it was determined that 3D integrated sandwich composites have superior mechanical properties and due to the fact that the pile yarns in the core and the foam support each other, contrary to conventional sandwich composites no catastrophic core breakage occurs under load, thus the load bearing capacity of the structure is sustainable.

Material and Method

A special fabric had different the hollow core thickness (10, 15, 18 and 22 mm) woven with E-Glass has been used to produce the sandwich composites. Composite plates have been produced with hand lay-up technique with an Atlac 580 AC 300 type vinyl ester urethane resin then core of plates filled with Poly Urethane (PU) foam with three different densities (100, 120 and 130 g/cm³) in a special mold.

The samples were cut with 60 x 60 mm dimensions and subjected to compressive test. Flat wise compression tests were conducted in accordance with ASTM C 365. Following equations were used for calculating compression strength (σ_c) and modulus (E_c).

$$\sigma_c = \frac{P_U}{A} \quad (1)$$

$$E_c = \frac{\sigma_c}{(w/h)} \quad (2)$$

Here P_U is the maximum load, A is the area and w/h is the compressive strain.

Discussion and Summary

According to the obtained results, in the assessment made for all samples based on core thicknesses, when the samples of 10 mm core thickness is compared to the samples of 15, 18 and 22 mm core thicknesses, respectively 21%, 41% and 55% higher compression modulus and again respectively 26%, 42% and 49% higher peak stress values were obtained. In the assessment made for core thickness on the basis of unit weight, the specific compression modulus of the sample of 10 mm core thickness were obtained 11%, 62% and 72% higher than those of the samples of 15, 18 and 22 mm core thicknesses, while the specific

peak stresses of the sample of 10 mm were 26%, 38% and 50% higher than that of the compared samples.

As for the assessment made for all samples on the basis of foam densities, for the samples with densities of 100, 120 and 130 compression modulus values increased by 66%, 88% and 132% in comparison to the unfoamed sample, while the increases in peak stress were 30%, 114% and 138%. For the assessment made on the basis of unit weight, the specific modulus values of samples with densities of 100, 120 and 130 increased by 98%, 311% and 340% in comparison with the unfoamed sample, while the increases in the specific peak strength values were 138%, 194% and 222%. The results indicate that decreases in core thickness and particularly increases of foam densities have dramatic effects on compression modulus and peak stress values.

Under compression loading 3D composites exhibit comparable, and with the use of foam filling even superior properties, from other core materials such as foam, honeycomb and lattice.

Key Words: 3D integrated sandwich composites, quasi-static properties, damage tolerance.

SANDVIÇ KOMPOZİTLERİN HASAR DAVRANIŞI DAMAGE BEHAVIOR OF SANDWICH COMPOSITES

Cesim Atas^a, Akar Doğan^b, Alper Basmacı^b

^a Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği
Bölümü, Tınaztepe Yerleşkesi, 35397, Buca, İzmir ,

^b Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Tınaztepe Yerleşkesi, 35397, Buca, İzmir
cesim.atas@deu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, sandviç kompozit plakların hasar davranışları deneysel olarak incelenmiştir. Çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda sandviç bir plakanın düşük hızlı darbeli yükler altındaki hasar davranışı, ikinci kısımda ise mekanik bağlantı hasarı incelenmiştir. Deney numunelerine ait grafikler, hasar resimleri ve yorumlara yer verilerek çeşitli öneriler sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Sandviç kompozit, darbeli yükleme, mekanik bağlantı, hasar

ABSTRACT

In the present study, damage behavior of sandwich composites is examined experimentally. The work consists of two parts. In the first one, the damage behavior of sandwich composites under low velocity impacts is examined; while the mechanically fastening joint damages are examined in the second part. For the test samples, graphs, images of damaged samples and discussions are provided along with some recommendations.

Keywords: Sandwich composite, impact loading, mechanical fastening, damage

**KOMPOZİT
MALZEMELERİN
TASARIMI, ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU
(NANO) III**

***DESIGN, PRODUCTION
AND
CHARACTERIZATION
OF COMPOSITE
MATERIALS (NANO) III***

NANOENTEGRE YAPISAL KOMPOZİTLER NANOINTEGRATED STRUCTURAL COMPOSITES

Y. Z. Menciloğlu, M. Papila, K. Bilge, E. Özden-Yenigün, E. Simsek

Sabancı University, Materials Science and Engineering, Advanced
Composites and Polymer Processing

Laboratory, 34956 Tuzla, İstanbul, Turkey

yusufm@sabanciuniv.edu

ÖZET

Polimerik kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık ve düşük yoğunluk gibi özellikleri ile pek çok avantaj sunarlar. Bu avantajlarının yanında, günümüzdeki kompozit malzemelerin en önemli sıkıntılarının biri ara katmanların birbirleri ile zayıf tutunmalarından kaynaklanan dayanıklılıklarının düşmesidir. Arayüz kuvvetlendirilmesindeki esas dikkat edilmesi gereken hususların başında nanoboyuttaki malzemenin kimyası ile onu saran polimer matrisin kimyası arasındaki uyumdur. Hem kompozit malzemenin bütünlüğünü sağlayan polimer matris ile uyumlu hem de nanoboyutta daha üstün mekanik özellik gösteren arayüz kuvvetlendirme nanomalzemeleri ile ara katmanlardaki zayıf tutunma problemi iyileştirilebilir. Bu noktadan hareket ederek, yüzeyinde epoksi içeren (PSt-ko-GMA) bazlı elektrospin yöntemiyle üretilen nanolifler ilk aşamada saf epoksi sistemlerinde test edilmiş, daha sonrasında ise son uygulama safhası olan karbon elyaf/epoksi temelli yapısal kompozitlere entegre edilmiştir.

Ağırlıkça %2 (PSt-ko-GMA) nanolif ve çapraz bağlı P(St-ko-GMA)/EDA destekli epoksi nanokompozit sistemler mekanik performansın ciddi düşüş gösterdiği camı geçiş sıcaklığı aşıldığında bile, saf epoksiye göre sırasıyla 2.5 ve 10 kat daha kuvvetlidir. Epoksi ile uyumlu olan ve aromatik halkalar içeren P(St-ko-GMA) aynı zamanda karbon nanotüp içerecek kompozit nanoliflerin üretiminde polimer matris olarak da elverişlidir. Ağırlıkça %1 çoklu duvarlı karbon nanotube içeren (MWCNTs) MWCNTs/P(St-ko-GMA) rasgele dağılmış kompozit nanoliflerin epoksi reçine kuvvetlendirilmesinde kullanılması göstermektedir ki yine ağırlıkça %2 kompozit nanolifin kullanılması, camı geçiş sıcaklığı aşıldığında saf epoksiye göre 18 katlık bir artış göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak (PSt-ko-GMA) ve ağırlıkça %1 MWCNTs/P(St-ko-GMA) nanolifler karbon fiber/epoksi prepreg yüzeylerine ara katmanlar olarak uygulanmış ve çok katmanlı bu yapılar çeşitli mekanik testlere tabi tutulmuştur. Mekanik mukavemet sonuçlarının yanında yürütülen kırılma yüzey ve yan kesit araştırmaları göstermiştir ki, nanolif takviyesi yapısal kompozitlerin kırılma

şekillerini değiştirebilmekte ve kırılmayı geciktirmektedir. (PSt-ko-GMA) ve %1 MWCNT/(PSt-ko-GMA) ara katmanları ağırlıkça %1 den daha az olmalarına rağmen, yapısal kompozitlerin delaminasyon direncini sırasıyla %55 ve %70 arttırmıştır. Buna ek olarak, liflerin matris uyumu aynı zamanda matris çatlamasına olan direnci de sırasıyla %15 ve %25 arttırmıştır.

Engineering Chemistry of Electrospun Nanofibers and Interfaces in Nanocomposites for Superior Mechanical Properties, Ozden Elif; Menceloglu Yusuf Z.; Papila Melih, Acs Applied Materials & Interfaces, Volume: 2 Issue: 7 Pages: 1788-1793 JUL 2010

MWCNTs/P(St-co-GMA) composite nanofibers of engineered interface chemistry for epoxy matrix nanocomposites, Özden Yeniğün, Elif; Menceloglu, Yusuf; Papila, Melih, ACS Applied Materials & Interfaces, Volume: 4 Issue: 2 Pages: 777-784, FEB 2012

Strength Of Laminates With Surface Modified Polymer/Mwents Nano-Composite Interlayers, K.Bilge, E.Ozden, E.Simsek, Y.Z Menceloglu, M.Papila, Composites Science and Technology, 72 1639–1645, (2012)

ABSTRACT

Nanoscaled constituents in polymer composites are of interest because of their potential for significantly improving the composite material properties Nano- to sub micrometer-scale polymeric fibers formed by electrospinning, for instance, have recently been explored for their reinforcing ability in polymeric composites. Strong interfacial bonding has been crucial to benefit from the unique properties of nanofibers for composite reinforcement. Strong surface interactions enable good mechanical interlocking with surrounding polymer chains, thereby strengthening the nanocomposites. The surface chemistry of P(St-co-GMA) nanofibers by electrospinning is expected to improve interfacial bonding with the epoxy based polymer matrix, as the glycidylmethacrylate (GMA) structure contains epoxide ring-promoting crosslinking across the interface. Thermomechanical tests under flexural loads indicated that incorporation of low weight- fraction (2 wt %) crosslinked P(St-co-GMA)/EDA nanofibers in epoxy is 10 and 2.5 times higher than neat and P(St-co-GMA) nanofiber-reinforced epoxy, respectively, even beyond the glass-transition temperature T_g . P(St-co-GMA) has an aromatic ring that would assist in the long-term stabilization of MWCNTs in polymer solution during nanofiber formation and enable us to produce MWCNTs/P(St-co-GMA) composite nanofibers. Under the same thermomechanical test's conditions, beyond the T_g of the composite material, the storage modulus reached a plateau, where the increase was around a factor of 18 compared to that of the neat epoxy.

In the light of these experiments P(St-co-GMA) copolymer and P(St-co-GMA)/MWCNT fibrous mats are placed onto a conventional carbon fiber/epoxy prepreg as interlayer reinforcing material. Experimental observations are used to demonstrate excellent epoxy wetting and structural compatibility of the interlayers chemically tuned for the epoxy matrix. Comparisons of increase in mechanical performance by incorporating P(St-co-GMA) and P(St-co-GMA)/MWCNT interlayers also show the contribution of MWCNT presence in the copolymer nanofibers. Flexural strength and stiffness of (0/0/0) and (90/0/90) laminates increase up to 17% when the nanocomposite interlayers are integrated. Cross-sectional SEM analyses of the failure surfaces suggest reinforcing ability of interlayers both against transverse cracking and delamination. Further examination for the delamination resistance is presented by the End Notched Flexure (ENF) tests. An improvement up to 70% in mode II strain energy release rate (GIIC) is recorded for the laminates with nanocomposite interlayers. The resistance against transverse matrix cracking in the presence of interlayers is also elaborated. Charpy-impact and transverse-tension tests result in up to 20% and 27% increase in the impact energy absorbance and transverse tensile strength, respectively.

Engineering Chemistry of Electrospun Nanofibers and Interfaces in Nanocomposites for Superior Mechanical Properties, Ozden Elif; Menciloglu Yusuf Z.; Papila Melih, Acs Applied Materials & Interfaces, Volume: 2 Issue: 7 Pages: 1788-1793 JUL 2010

MWCNTs/P(St-co-GMA) composite nanofibers of engineered interface chemistry for epoxy matrix nanocomposites, Özden Yenigün, Elif; Menciloglu, Yusuf; Papila, Melih, ACS Applied Materials & Interfaces, Volume: 4 Issue: 2 Pages: 777-784, FEB 2012

Strength Of Laminates With Surface Modified Polymer/Mwcnts Nano-Composite Interlayers, K.Bilge, E.Ozden, E.Simsek, Y.Z Menciloglu, M.Papila, Composites Science and Technology, 72 1639–1645, (2012)

**ADSORPTION KINETICS STUDIES OF POLYMERIC
NANOCOMPOSITE COAGULANTS**

**POLİMERİK NANOKOMPOZİT KOAGÜLANTLARIN
ADSORPSİYON KİNETİĞİ ÇALIŞMALARI**

Seher Uzunsakal^{a,b}, Serhat Zeytinci^b, Ömer L. Uyanık^c, Nurseli Uyanık^d

^a Istanbul Technical University, Graduate School of Science, Polymer Science and Technology Programme, 34469 Maslak, Istanbul, TURKEY,

^b Ak-Kim Kimya San. ve Tic. A.Ş., Research and Development Department, 77600 Yalova, TURKEY,

^c Bahcesehir University, Environmental Engineering Department, 34353 Beşiktaş, Istanbul, TURKEY,

^d Istanbul Technical University, Chemistry Department, 34469 Maslak, Istanbul, TURKEY,

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi Programı, 34469 Maslak, İstanbul, TÜRKİYE,

^b Ak-Kim Kimya San. Ve Tic. A.S., Research and Development Department, 77600 Yalova, Turkey,

^c Bahçeşehir Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34353 Beşiktaş, İstanbul, TÜRKİYE,

^d İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, 34469 Maslak, İstanbul, TÜRKİYE

seher.uzunsakal@akkim.com.tr, szeytinci@akkim.com.tr,
omer.uyanik@bahcesehir.edu.tr, uyanik@itu.edu.tr

ABSTRACT

Coagulants are water soluble polymers which are used for neutralizing and thus precipitating the colloidal particles suspended in wastewater by bringing them together. Cationic polymers used as coagulants for color removal are called decolorants. Clays have also high specific surface area and are widely used for the adsorption in water treatment [1]. Nanocomposite polymeric materials which

are obtained by the combination of layer structured clay and polymer are used as adsorbent in adsorption and coagulation [2]. Colored wastewater can be easily decolorized by coagulation process. This application is important for reuse of colored wastewater or for the discharge of wastewater into watercourses within legally allowed color limits.

Polyamides which are used as organic coagulants can be classified into three groups, namely dicyandiamide/formaldehyde, epichlorohydrin/amine, and dicyandiamide/amine derivatives[3]. In this study, dicyandiamide-formaldehyde resin (DCD-F) and its Na-Montmorillonite (MMT) containing nanocomposites (DCD-F-MMT) were prepared and used as adsorbent for decolorization of wastewaters. In the preparation of nanocomposites, Na-MMT having cation exchange capacity (CEC) of 92.6 meq/100 g was used in the proportions of 2 %, 4 % and 8 %. DCD-F resin was synthesized by condensation polymerization. DCD-F-MMT was produced by the addition and vigorous mixing of swelled MMT to the polymer solution just at the time when the polymerization reaction was terminated. The adsorption performance of synthesized samples were investigated after their physical and spectroscopic characterizations were made.

The adsorption performance of nanocomposite resins was tested in water that was colored with anionic acid dyes, namely Acid Red and Acid Yellow). In the decolorization process, coagulation was carried out due to ASTM D 2035 – 08 method using jar test. The adsorption capacity (q_t) of the adsorbent (defined as mg dye adsorbed per g of adsorbent) was followed as a function of time and the equilibrium adsorption capacity (i.e., the maximum adsorption capacity that is obtained at equilibrium) was calculated. It was observed that equilibrium adsorption capacity increased with increasing percentage of clay. The highest equilibrium adsorption capacity was obtained with DCD-F-MMT 8% sample.

The effects of mass of adsorbent, dye concentration, temperature, and pH on equilibrium adsorption capacity were studied using DCD-F-MMT 8%. In each set of experiments, the applicability of adsorption data on various rate equations was investigated and it was found that the data fitted pseudo-second order rate equation [4]. Activation energy for adsorption (E_a) was calculated applying Arrhenius equation using rate constants obtained from pseudo-second order rate equation. Thermodynamics parameters (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) were determined using van't Hoff equation.

For both dyes, the results of the experimental work showed that equilibrium adsorption capacity increases with

- decreasing pH,

- increasing dye concentration,
- increasing temperature.

Positive sign of ΔH^0 indicated that adsorption is endothermic. Also, the magnitude of ΔH^0 pointed physical adsorption. In this work, it was observed that addition of MMT increased the equilibrium adsorption capacity of DCD-F, consequently improved the decolorization efficiency. It is concluded that these organic-inorganic hybrid materials can substitute DCD-F resins in the decolorization of colored wastes especially textile wastewaters.

Keywords: Coagulation, Nanocomposite Resin, Adsorption

References:

- [1] Liu, P., Zhang, L., *Sep.Purif.Technol.*, 58, 32–39, 2007.
- [2] Hararah, M. A., Ibrahim, K. A., Al-Muhtaseb, H. A., Yousef, R. I., Abu-Surrah, A., Qatatsheh, A., *J.Appl.Polym.Sci.*,117, 1908–1913, 2010.
- [3] Reife, A., Freeman S. H., *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, Wiley & Sons., New York, 1996.
- [4] McKay, G., Ho, Y. S., *Chem.Eng.J.*,70, 115-124, 1998.

ÖZET

Koagülantlar, atık suda süspansiyon oluşturmuş partiküller ve kolloid yapıları nötralize ederek topaklaştıran ve çökmelerini sağlayan suda çözünür polimerlerdir. Renk giderimi için kullanılan koagülantlar katyonik yapılı polimerlerdir ve renk giderici olarak da adlandırılırlar. Aynı zamanda killer de sahip oldukları geniş yüzey alanları sayesinde atık suda renk giderici adsorban olarak sıkça kullanılırlar [1]. Polimer ve tabakalı yapılı kilin birleşimiyle elde edilen polimerik nanokompozit malzemeler de adsorpsiyon ve koagülasyon işlemlerinde renk giderici olarak kullanılırlar [2]. Renkli atık sulara koagülasyon işlemi uygulanarak kolayca renk giderimi sağlanır. Bu uygulama renkli atık suyun endüstriyel olarak tekrar kullanılabilmesi ya da yasal olarak belirlenmiş renk limitlerine uygun değerlerde deşarj edilebilmesi için önemlidir.

Atık su arıtma işlemlerinde organik koagülantlar olarak kullanılan poliamidler disiyandiamid/formaldehit (DCD-F), epiklorohidrin/amin ve disiyandiamid/amin türevleri olarak sınıflandırılırlar [3]. Bu çalışmada, DCD-F reçinesi ve bu reçinenin Na-Monmorillonit (Na-MMT) içeren nanokompozitleri (DCD-F-MMT) atık sulardan renk giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Nanokompozitler, katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 92,6 meşdeğer/100 g olan

Na-MMT % 2, % 4 ve % 8 oranlarında kullanılarak hazırlanmıştır. DCD-F reçinesi kondenzasyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. DCD-F-MMT nanokompozitleri de DCD-F polimer çözeltisine polimerizasyon sonlandırıldığı anda su ile şişirilmiş Na-MMT'in hızlı karıştırma ile eklenmesinden elde edilmiştir. Bu örneklerin fiziksel ve spektroskopik karakterizasyonları yapıldıktan sonra adsorpsiyon performansları incelenmiştir.

Nanokompozitlerin adsorpsiyon performansları anyonik asit boya ile (Asit Kırmızı ve Asit Sarı) renklendirilmiş su kullanılarak test edilmiştir. Renk giderimi için koagülasyon işlemi ASTM D 2035 – 08 metoduna göre jar test kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, q_e , (mg adsorplanan boya / g adsorban), zamana bağlı olarak izlendi ve denge adsorpsiyon kapasitesi (denge ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitesi) hesaplandı. Deney sonuçları, denge adsorpsiyon kapasitesinin kil yüzdesi arttıkça arttığını gösterdi. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi % 8 kil içeren reçine (DCD-F-MMT 8%) örneğinin kullanılmasıyla elde edildi.

Adsorban kütlesinin, boya konsantrasyonunun, sıcaklığın ve pH'nin denge adsorpsiyon kapasitesine etkileri, DCD-F-MMT 8% örneği kullanılarak çalışıldı. Farklı parametrelerin kinetik çalışmalarından elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden hız denklemlerine uyduğu belirlendi [4]. Kinetik ve termodinamik parametreleri elde edebilmek için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarından yararlanıldı. Yalancı ikinci derece hız denkleminde bulunan hız sabitlerinden, Arrhenius denklemi kullanılarak adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. Termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) van't Hoff denklemi kullanılarak elde edildi.

Kullanılan her iki boya çözeltisi için de, deneysel sonuçlar denge adsorpsiyon kapasitesinin

- azalan pH ile
- artan boya konsantrasyonu ile
- artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir.

Adsorpsiyon prosesi için elde edilen ΔH^0 değerinin işaretinden adsorpsiyonun endotermik olduğu, büyüklüğünden ise prosesin fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmada, MMT katkısının DCD-F'nin denge adsorpsiyon kapasitesini artırdığı, dolayısıyla daha iyi bir renk giderim verimi sağladığı ortaya konulmuştur. Bu tür organik-inorganik hibrid malzemelerin başta tekstil atık suyu olmak üzere diğer renkli atık suların renk gideriminde DCD-F reçinesi yerine kullanılabilirliği görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Koagülasyon, Nanokompozit Reçine, Adsorpsiyon

Kaynaklar:

- [1] Liu, P., Zhang, L., *Sep.Purif.Technol*, 58, 32–39, 2007.
- [2] Hararah, M. A., Ibrahim, K. A., Al-Muhtaseb, H. A., Yousef, R. I., Abu-Surrah, A., Qatatsheh, A., *J.Appl.Polym.Sci.*,117, 1908–1913, 2010.
- [3] Reife, A., Freeman S. H., *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, Wiley & Sons., New York, 1996.
- [4] McKay, G., Ho, Y. S., *Chem.Eng.J.*,70, 115-124, 1998.

VERMİKÜLER/PVA NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU PREPARATION AND CHARACTERIZATION of VERMICULITE/PVA NANOCOMPOSITES

Yavuz İşçi, Sevim İşçi Turutoğlu

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği
Bölümü, Maslak/İstanbul

İstanbul Technical University, Faculty of Science and Letters,
Department of Physics Engineering, Maslak/İstanbul
yavuzisci@gmail.com

ÖZET

Amaç

Polimerin kullanım alanlarının giderek artmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi çalışmaları artmış ve nano ölçekteki katkıların özellikleri çok geliştirdiğinin bulunmasıyla birlikte hangi katkı malzemelerinin daha etkili olduğu yönünde çalışmalar başlatılmıştır. Doğal olarak tabakalı yapıda olan killerin polimer içinde dağılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabildikleri anlaşılmıştır. Böylece kil/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilişik çalışmalar başlamıştır.

Çalışmada vermiküler kilinin PVA polimeri ile etkileşimini araştırmak için çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile nanokompozitler hazırlanıp, bu kompozitler FTIR ve XRD analizleri ile karakterize edilmiş; nanokompozit yapıları belirlenmiştir ve mekanik ile termal özelliklerine bakılmıştır.

Malzeme ve Yöntem

Vermiküler ya da vermikülit; genellikle mika minerallerinin ve kloritinin değişimi sonucu oluşan 2:1 tabakalı fillosilikal mineralidir. İlk kez 1824 yılında ABD Massachusetts eyaleti yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve koloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile vermiküler adı verilmiştir. Tabaka arası yükü, kolayca çözülebilir ve değiştirilebilir. Kimyası aynı olan bir vermiküler üç boyutlu düzenden neredeyse düzensize kadar değişen yapısal özelliklere sahip olabilir. Tabakalı yapıya sahip vermiküler kilinin en bilinen özelliği sıcaklık etkisi altında akordiyon gibi açılmasıdır. Doğal haldeki vermikülitin endüstriyel kullanımının sınırlı olmasına karşılık işlenmiş vermiküler, özellikle ısı ve yalıtım amaçlı olarak yaygın kullanım alanına sahiptir.

Vermiküler numunesi Gold Butte District, Clark County, Nevada, Amerika Birleşik Devletleri'nden alınmıştır. Kil numunesinin karakterizasyonu X -ışınları difraktometresi ve Fourier Transform Infrared analizleri ile yapılmıştır.

Polivinil alkol (PVA) suda çözünebilen ama çözünürlüğü düşük olan bir polimerdir. 20°C nin altındaki sıcaklıklarda çözülmeyen bir polimerdir. Polimerin çözünürlüğü arttırmak için yüksek sıcaklıklarda çözmek gerekir. Kullanılan Polivinil alkol Fluka firmasından alınmış olup molekül ağırlığı 145,000 gr/mol 'dür.

Kil-polimer nanokompozitlerini hazırlamak için çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılmıştır. İlave edilen killerin katı oranının nanokompozitlerin yapısı ve özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Tartışma ve Öneriler

Çalışmalarda XRD, FTIR analizleri ile Hidrate edilmiş Vermiküler olarak tanımlanabilen numune ile çalışılmıştır.

Vermiküler numunesinin karakteristik yapı incelenmesinde numunenin, hidrate edilmiş vermiküler kili olduğu tespit edilmiştir. Yapı su içerisine konulduğunda tabakalar arası mesafe azalmaktadır. Bu vermikülerin karakteristik bir özelliğidir.

% 0.5,1,2,3 ve 4 lük konsantrasyonlarda hazırlanan dispersiyonların reolojik özellikleri incelenmiş, sistemlerin Bingham plastik akış modeline uydukları, tiksotropik davranış göstermedikleri belirlenmiştir.

Vermiküler dispersiyonların katı oranı arttıkça jel bir yapı oluşturdukları reolojik parametrelerdeki (plastik viskozite) artışlardan tespit edilmiştir. Artan katı miktarı ile plastik viskozite değerleri artmış son konsantrasyonda vermikülerin viskozite değerleri sabit kalmıştır. Bu vermikülerin su ile şişmesinin doyuma ulaştığını göstermektedir.

Elektrokinetik ölçümler ile zeta potansiyel değeri -17.4 mV olarak belirlenmiştir. Numune çökme eğilimi gösteren, kararsız yapıdadır.

Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile Kil-polimer nanokompozitlerini hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonları XRD ve FTIR analizleri ile yapılmıştır.

XRD analizi sonuçlarına göre vermiküler kilinin PVA içerisinde %0,5 ile %1 konsantrasyonlarında yapraklanmış, %2 ile %3 konsantrasyonlarında da nispeten tabakalanmış şekilde bulunduğu gözlenmiştir.

FTIR analizi sonuçlarından vermiküler ve PVA arasında hidrojen bağlarının olduğu tespit edilmiştir.

Vermiküler katkı PVA polimerinin sıcaklık dayanımını geliştirmediği gözlenmektedir. Buna karşılık mekanik dayanımında oda sıcaklığında 2, 6, 3 katlık artışlar gözlenmiştir. Yine 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda %2 ve %3 kil katkılı nanokompozitlerde, PVA'ya göre elastik modülünün daha yüksek, %0.5 kil katkılı numunede ise PVA'nın elastik modülüne yakın bir değerde olduğu görülmüştür.

ABSTRACT

Scope

Nowadays, the studies to improve the properties of polymers increase because of the area of usage of the polymers are spread out. The physical and engineering properties of polymers are improved by addition of nanosize particles so, the effective addition is tried to be found. It was understood that clay particles are appropriate additives to polymers because of their natural nanosize and layered structure. When clay particles and polymers are combined, the polymer shows superior properties comparing to the virgin polymer. Hence, the studies of the preparation and characterization of clay-polymer nanocomposites were started.

In this study, vermiculite and PVA nanocomposites were prepared by pre-solution method to determine the interaction of vermiculite and PVA. These nanocomposites were characterized by XRD and FTIR methods to examine the structural types of the composites. Besides, the mechanical and thermal properties of the samples were analyzed.

Materials and Methods

Vermiculites, 2:1 phyllosilicates, are generally composed of macroscopic particles, similar in appearance to micas, from which they originate by alternation. Vermiculites are in the great majority of cases trioctahedral minerals with layers similar to those in talc. Isomorphic substitutions create a deficit of positive charge, compensated by interlayer cations that can be easily exchanged and solvated . Its dimensions vary from microscopic particles of clay mineral to lustrous brown sheets up to half a meter in size, the particle diameter is usually in the range of 1 mm to 1 cm. Most vermiculites when heated quickly to above 230 °C lose their interlayer water and this results in the flakes exfoliating to form concertina-shaped granules. Being lightweight and resistant to thermal decomposition, this exfoliated vermiculite is valuable as an insulation material and filler, among its many other uses.

Vermiculite sample obtained from Gold Butte District, Clark County, Nevada, USA. The XRD (X-ray diffractometer) and FTIR (Fourier Transform Infrared) instruments were used to identify clay mineral type.

Poly-vinyl Alcohol (PVA) is a water soluble polymer, but the solubility is limited. The polymer can not be solved under 20°C. The solubility of the polymer increases at higher temperatures. The PVA used in this study is taken from Fluka and the molecular weight is 145000g/mol.

The pre-solution method was used to prepare the clay-polymer nanocomposites. The structure and the properties of the nanocomposites were investigated with the effect of the solid content of the clay particles.

Discussions and Recommendations

In this study, vermiculite sample was characterized by XRD and FTIR methods. The interlayer of the clay was found for dehydrated sample. When the clay is placed into water, the interlayer distance is reduced due to the characteristic properties of the vermiculite.

The rheological properties of vermiculite of concentrations 0.5, 1, 2, 3, and 4% were determined and it is predicted that the clay particles show Bingham Plastic behavior and non-thixotropic behavior.

Increasing solid content of vermiculite caused to increase in plastic viscosity of the dispersions. The concertina-like particles adsorbs the water molecules so, more particles caused to higher viscosity values. Nevertheless, the particles saturated by water molecules at the last concentration of the vermiculite dispersions, so the plastic viscosity values became stable.

The zeta potential value of the vermiculite sample was determined as -17,4mV by electrokinetical measurements. This value shows that the sample is not stable and tends to show the flocculation.

The pre-solution method was used to prepare the clay-polymer nanocomposites and the structure of the nanocomposites was determined by XRD and FTIR methods.

According to the XRD results, the vermiculite in PVA exfoliated for the 0.5% and 1% additions, but nearly intercalated for 2% and the higher concentrations of the clay.

The FTIR results showed that there are hydrogen bonding between the vermiculite and PVA polymer.

The addition of vermiculite did not improve the thermal properties of the PVA. In contrast to the thermal behavior, the mechanical properties improved almost 2, 6, 3 times higher at the room temperature. Besides, at higher temperatures than 100°C, it is predicted that the elastic modules are higher than PVA for the 2, and 3% additions.

PLA'NIN MEKANİK, MORFOLOJİK VE ISIL ÖZELLİKLERİNE POSS NANO PARÇACIKLARININ ETKİSİ

EFFECTS OF POSS NANOPARTICLES ON THE MECHANICAL, MORPHOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PLA

Mehmet Kodal, Hümeysra Şirin, Güralp Özkoç

Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü,
41380 İzmit/Kocaeli

mehmet.kodal@kocaeli.edu.tr, humeyra.sirin@gmail.com,
guralp.ozkoc@kocaeli.edu.tr

ÖZET

Amaç:

Özellikle ambalaj sektörü plastik tüketimi bakımından başı çeken sektör konumundadır. Ambalaj sektöründe kullanılan başlıca polimerler poli(etilen tereftalat) (PET), alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), poli(vinil klorür) (PVC), polistiren (PS) ve polipropilen (PP)'dir. Bu polimerlerin dünya genelinde en çok tüketilen polimerler olduğu göz önüne alındığında ciddi bir çevre problemi oluşturacağı açıkça görülmektedir. Çevre bilincinin hızlı bir şekilde artmasıyla birlikte biyobozunur polimerlere olan ilgi de artmaktadır. Bu doğrultuda yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen yeni malzemelerin geliştirilmesi için çaba harcanmaktadır. En çok bilinen biyobozunur polimerler alifatik poliesterlerdir. Bunların arasında poli(laktik asit) (PLA), gerek fiziksel özellikleri gerekse mısır, patates, buğday gibi yenilenebilir kaynaklardan ekonomik olarak üretilmesi gibi nedenlerden dolayı öne çıkmaktadır [1]. Yüksek camı geçiş sıcaklığı nedeniyle oda sıcaklığında düşük uzama ve tokluk ve yüksek elastik modüle sahiptir. Bu nedenle saf halde iken PLA'nın özellikle ambalaj endüstrisinde kullanılması oldukça sınırlıdır [2,3]. Bu noktadan hareketle PLA'ya istenilen özelliklerin kazandırılması için çeşitli nanotakviye malzemeleri ile harmanlanması (compounding) konusunda araştırmalar yapılmıştır [4]. Son yıllarda gerek sağladıkları esnek fiziksel ve kimyasal özellikler ve gerekse de sanayi ölçeğinde kullanıldıklarında (büyük kapasitelerde) ekonomik oluşları sebebiyle poli(hedral oligomerik silseskuiookzan)'lar (POSS) öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada PLA'nın ambalaj sektöründe kullanılması hedeflenerek, elastik modülünde önemli kayıplara meyil vermeyecek şekilde peklik/tokluk dengesinin iki farklı POSS türü kullanılarak iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem:

POSS türü olarak dört farklı yükleme oranında (%1, 3, 7, 10) trisilanolizobütil-POSS (T-POSS) ve glisidilizobütil-POSS (G-POSS) eriyik harmanlama yöntemi ile 100 rpm vıda hızında, 3 dakika boyunca 15 ml hacme sahip DSM Xplore marka bir çift vidalı harmanlayıcıda 180 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Eriyik halindeki karışımlar DSM Xplore model enjeksiyon kalıplama cihazı ile 10 bar basınç altında ISO 527-2/5A ve ISO 180 standartlarına uygun olarak kalıplanmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri çekme ve darbe testleriyle, ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile, morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ve eriyik viskoziteleri ise dikey kuvvet ölçümleri (VF) ile analiz edilmiştir.

Tartışma ve Öneriler:

Dikey kuvvet ölçüm sonuçlarından her iki POSS türünün kullanılmasıyla birlikte hazırlanan karışımların eriyik viskozitelerinde saf PLA ile kıyaslandığında önemli azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Bu durum enerji tüketimi açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. SEM analiz sonuçları T-POSS'un tüm yükleme oranlarında PLA matris içinde homojen bir şekilde dağıldığını, G-POSS'un ise yüksek yükleme oranlarında topaklandığını göstermiştir. T-POSS ve G-POSS içeren kompozitlerin akma dayanımı ve elastisite modülü değerleri saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak bu azalma her iki POSS türü için de en yüksek yükleme oranı olan %10'da bile akma dayanımı için %18'i, elastisite modülü için %11'i geçmemektedir. Düşük yükleme oranlarında ise saf PLA ile neredeyse aynı değerler elde edilmiştir. Bununla birlikte saf PLA'nın düşük olan %uzama ve tokluk değerleri POSS kullanımıyla birlikte artmıştır. Tüm yükleme oranlarında her iki POSS türü de PLA'nın darbe dayanımını önemli derecede iyileştirmiştir. Mekanik analiz sonuçları POSS kullanımıyla PLA'nın peklik/tokluk dengesinin sağlandığını göstermektedir. DSC analiz sonuçlarından POSS'ların bir plastikleştirici gibi davranarak camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürdüğü, G-POSS içeren kompozitlerin tümünün % kristalinite değerinin saf PLA'dan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Poli(laktik asit), POSS, mekanik özellikler, ısıl özellikler, morfolojik özellikler

TEŞEKKÜR: Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 111M514 numaralı proje ile desteklenmektedir.

ABSTRACT

Aim:

Plastics are mostly consumed as packaging materials nowadays. The main polymers used in packaging industry are PET, PE, PP, PVC and PS. They are the most consumed polymers throughout the world, which constitute a serious environmental problem. Biodegradable polymers have received increased attention due to the rapid increase in environmental awareness. In this respect, scientific researches focus on the production of biodegradable plastics from renewable resources. The well-known members of biodegradable polymers family are aliphatic polyesters. Poly(lactic acid) (PLA) is the most widely used biodegradable polymer among the others as a result of its relatively better physical properties, full-scale commercial production and availability from renewable resources like potato, corn and wheat [1]. PLA has high elastic modulus and low toughness and elongation properties in ambient temperature due to its high glass transition temperature. Therefore, it can not satisfy the requirements of packaging industry inquiring a balanced stiffness and toughness [2,3]. Literature search shows that PLA was compounded with some nanoparticles to provide desirable properties [4]. In recent years, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanoparticles come into prominence since they have flexible chemical and physical hybrid properties and its lower cost.

In this study, it is aimed to balance the stiffness and toughness of PLA without substantial loss in its elastic modulus. In this respect, PLA was compounded with two types of POSS, trisilanolisobutyl-POSS (T-POSS), glycidylisobutyl-POSS (G-POSS) in molten state. The POSS content was 1, 3, 7 and 10 wt %.

Materials and Methods:

PLA/POSS composites with different POSS loadings were prepared via melt blending in a laboratory twin-screw microcompounder (15 ml Microcompounder, DSM Xplore) with a screw speed of 100 rpm. The mixing time was kept constant at 3 min. The barrel temperature of microcompounder was set to 180 °C. Molten compound was subsequently injection molded using a DSM Xplore 10 mL injection molding machine to obtain ISO 527-2/5A tensile and ISO 180 Izod bars. The injection and holding pressures were set to 10 bars. Mechanical, thermal, morphological and melt viscosity properties of PLA/POSS composites were carried out by performing tensile and impact tests, differential scanning calorimeter (DSC) analysis, scanning electron microscopy (SEM) and vertical force measurements (VF).

Discussion and Recommendations:

VF is an indication of the melt viscosity of the compounds. Melt viscosities showed that composites including T-POSS and G-POSS have lower VF compared to neat PLA. This provides significant advantages in terms of energy

consumption in compounding. It was observed from SEM analysis that T-POSS was dispersed homogeneously at all loadings; however G-POSS particles were well dispersed at lower loadings but agglomerated higher loading levels. Yield strength and elastic modulus of composites were slightly lower than that of composites regardless of POSS type and loading level. Besides, POSS filled composites have higher elongation at break and tensile-toughness values compared to neat PLA. Significant improvements in impact properties of PLA have been observed by adding POSS particles. The mechanical analysis showed that enhancement in stiffness/toughness ratio of PLA was achieved by incorporating POSS types into PLA. It was concluded from the differential scanning calorimetry (DSC) results that glass transition temperature (T_g) of PLA decreased by using POSS due to plasticizing effect of side groups attached onto the POSS cages. Moreover, all G-POSS filled composites have higher percent crystallinity values compared to pure PLA.

Keywords: Poly(lactic acid), POSS, mechanical properties, thermal properties, morphological properties

Acknowledgement: This study is granted by TUBITAK (Project No: 11M514)

Kaynaklar / References:

- 1- SORRENTINO A., Gorrosi G., Vittoria V., Trends in Food Science & Technology, 18, 85-95, (2007).
- 2- MEINANDER K., Niemi M., Hakola JS., Selin JF., Polylactides-degradable polymers for fibers and films, Macromolecular Symposia, 123, 147-53, (1997).
- 3- PILLIN I., Montrelay N., Grohends Y., Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor, Polymer, 47, 4676-82, (2006).
- 4- THELLEN C., Orroth C., Froio D., Ziegler D., Lucciarini J., Farrell R., Ann D'souza N., Ratto JA., Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(L-lactide) blown films, Polymer,46, 11716-27, (2005).

SEPIYOLİT/HEK NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU PREPARATION and CHARACTERIZATION of SEPIOLITE/HEC NANOCOMPOSITES

Nur Alan, Sevim İşçi Turutoğlu

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği
Bölümü, Maslak/İstanbul

Istanbul Technical University, Faculty of Science and Letters, Department
of Physics Engineering, Maslak/İstanbul
alann@itu.edu.tr

ÖZET

Amaç

Polimerler içerisine ilave edilen nano boyutlardaki katkılar polimerlerin özelliklerini geliştirmektedir. Killerin özellikle polimerlerle etkileşimlerini arttırmak amacıyla 1950'lerde kil-polimer nanokompozitleri sentezlenmeye başlanmıştır. İnorganik bir maddenin (kil) organik bir matris (polimer) içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla elde edilen, boyutları 1 ila 100 nm aralığında olan kil-polimer nanokompozitler termal ve mekanik özellikleri açısından oldukça üstün olmaları sayesinde son yıllarda birçok malzemeye alternatif olarak kullanılmaktadır.

Çalışmada iğne yapılı sepiyolit kilinin, HEK (Hidroksietil Selüloz) polimeri ile etkileşimini araştırmak için çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile nanokompozitler hazırlanıp, bu kompozitler FTIR ve XRD analizleri ile karakterize edilmiş; nanokompozit yapıları belirlenmiştir ve mekanik ile termal özelliklerine bakılmıştır.

Malzeme ve Yöntem

Sepiyolit magnezyum ve silisyum esaslı ana kaya parçalarının yerin muhtelif derinliklerindeki başkalaşım katmanları içinde, hidrotermal etkilerle hidratlaşması sonucunda oluşmuş kayalarda bulunan bir kil mineralidir. Bu kayacı farkedenden bir alman mineralog (E. F. Glocker) tarafından 19. yüzyıl ortalarında sepiyolit olarak adlandırılmıştır. İlk kimyasal analizi ise 18.yy'n ikinci yarısında Eskişehir lületaşı piposu formundaki sepiyolit kili üzerinde yapılmıştır. Lifli yapıdaki sepiyolitlerin en bilinen özellikleri sıcaklığa gösterdikleri yüksek dayanımdır. Özellikle bu özellikleri nedeni ile kil-polimer nanokompozitleri için çok uygun bir numunedir.

Hidroksietil Selüloz polimeri selülozdan elde edilen jelleştirici ve kalınlaştırıcı bir etken maddedir. Temizlik madde üretimi, kozmetik sanayi ve ev tipi malzeme endüstrisinde kullanımı oldukça yaygındır. Hidroksietil selüloz ve metil selüloz ilaçların, mide bağırsak kanalı sıvılarında çözülme oranlarını artırma yeteneklerinden dolayı hidrofobik ilaçların kapsül formülasyonlarında da kullanılır.

Kil-polimer nanokompozitlerini hazırlamak için çözeltilerin bileştirilmesi yöntemi kullanılmıştır. İlave edilen killerin katı oranının nanokompozitlerin yapısı ve özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Tartışma ve Öneriler

Çalışmalarda XRD, FTIR analizleri ile Sepiyolit olarak tanımlanabilen numune ile çalışılmıştır.

% 0.5,1,2,3 ve 4 lük konsantrasyonlarda hazırlanan sepiyolit dispersiyonların reolojik özellikleri incelenmiş, sistemlerin Bingham plastik akış modeline uydukları, tiksotropik davranış gösterdikleri belirlenmiştir.

Sepiyolit numunesinin akma gerilme ve plastik viskozite değerleri benzer bir davranış göstermekte ve artan katı konsantrasyonu ile artmaktadır. Ortamdaki parçacık sayısının artışı etkileşimleri de artırıp ortamda tiksotropik jellerin artışına neden olmaktadır.

Elektrokinetik ölçümler ile zeta potansiyel değeri -18.9 mV olarak belirlenmiştir. Numune çökme eğilimi gösteren, kararsız yapıdadır.

Çözeltilerin bileştirilmesi yöntemi ile kil-polimer nanokompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonları XRD ve FTIR analizleri ile yapılmıştır.

XRD analizi sonuçları ile sepiyolit kilinin HEK içerisindeki dağılımları belirlenmiştir. FTIR analizi sonuçlarından sepiyolit ve HEK arasında hidrojen bağlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

Sepiyolit katkısı HEK polimerinin sıcaklık dayanımına ve mekanik özelliklerine etkileri sırasıyla diferansiyel kalorimetrik analiz ve dinamik mekanik analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

ABSTRACT

Nanofillers added in polymers improve the properties of polymers. In 1950's clay-polymer composites are started to synthesized to improve the properties of polymers especially with the clay additions. Nanocomposite are created by distributing an inorganic material (clay) in an organic matrix (polymer). They have nanometer sizes like 1nm to 100nm in one dimension. They are used as an

alternative material to many materials because of the fact that they exhibit excellent mechanical and thermal properties.

In this study, sepiolite and HEC (hydroxyethyl cellulose) nanocomposites were prepared with the pre-solutions method to examine the interactions between the needle type sepiolite and the polymer.

The nanocomposites characterized by FTIR and XRD analysis methods. The structure of the nanocomposites was predicted and then, their mechanical and thermal properties were determined.

Materials and Methods

Sepiolite is a clay mineral, formed by hydradization of particles of conglomerated stones, which are complex of magnesium and silicon. in deep metamorphosis layers of earth with hydrothermal effects. A German mineorologist E. F. Glocker, who realized this stone in the middles of 19th century, named the mineral as sepiolite. The first chemical analysis is made on the sepiolite in the form of Eskişehir meerschaum pipe in the second period of 18th century. They have fibrous form. Their most significant property is the high thermal strength. Especially for this property, they are preferred to be used in clay-polymer nanocomposites.

Hydroxyethyl cellulose is an agent derived from cellulose. It has gelling and thickening effect. It is widely used in cleaning solutions, cosmetics and other household products. Hydroxyethyl cellulose and methyl cellulose can improve the drugs' dissolution in the gastrointestinal fluids. Because of this property they are frequently used with hydrophobic drugs in capsule formulations.

The clay-polymer nanocomposites were prepared with the pre-solutions method to examine the effects of the addition of clays on the structure and properties of nanocomposites were studied.

Results, Discussions and Recommendations

In this study, the clay sample which was determined a sepiolite by XRD and FTIR analysis methods was used.

The rheological properties of sepiolite of concentrations 0.5, 1, 2, 3, and 4% were examined and it is predicted that the clay particles show Bingham Plastic behavior and thixotropic behavior.

Increasing solid content of sepiolite caused to increase in plastic viscosity and the yield value of the dispersions. The increasing particle number in the dispersion causes to increase of the interactions of the particles and as a result increases thixotropic gel structures in the medium.

The zeta potential value of the sepiolite sample was determined as -18.9 mV by electrokinetical measurements. This value shows that the sample is not stable and tends to show the flocculation.

The pre-solution method was used to prepare the clay-polymer nanocomposites and the structure of the nanocomposites was determined by XRD and FTIR methods.

According to the XRD results, the types of the nanocomposites were predicted and the FTIR results showed that there are hydrogen bonding between the sepiolite and HEC polymer.

The effect of the thermal behavior and the mechanical properties of the addition of sepiolite to HEC polymer were examined by differential calorimetric analysis and dynamical mechanical analysis respectively.