

ÖLÇME DEĞERLENDİRME

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

PLASTİK MADDELERLER TEKNOLOJİSİ KULLANIMI SONUCU MEYDANA GELEN İŞ KAZALARI VE MESLEK HASTALIKLARININ EKONOMİK VE HUKUKİ SONUÇLARININ İŞ GÜVENLİĞİ EĞİTİMİ İÇİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Hatice TUĞSAVUL¹, Canan YILMAZ², Beyhan CURA³, Sabri
YILDIRIM⁴, Bahri DIRİK⁴, Coşkun ÇAKIR¹, Ufuk CURA⁵, Türker
YILMAZ⁵, **H. Cihangir TUĞSAVUL**⁴, Kemal UÇAR⁶, Salih CENGİZ²,
Tanıl BAŞKAN², M. Murat ÖZMEN⁷, Ömer BÜYÜKBOĞA⁸

¹ Başkent Kimya Sanayi Tic. Ltd. Şti. Bahçelievler/İSTANBUL
sahinlerh@yahoo.com

² İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, cananyirgin@yahoo.com

³ Mercedes Benz Türk A.Ş., Davutpaşa/İSTANBUL,
beyhan.cura@daimlerchrysler.com

⁴ Kadirga Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü 34490
Eminönü/İSTANBUL, cihangir@kadirga.k12.tr

⁵ Kadirga Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Elektrik Bölümü 34490
Eminönü/İSTANBUL

⁶ Kadirga Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Makine Ressamlığı Bölümü
34490 Eminönü/İSTANBUL, kemalucar40@hotmail.com

⁷ Adli Tıp Kurumu Başkanlığı, Esekapi/İSTANBUL,
ozmenmurat@yahoo.com

⁸ Kadirga Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Kuyumculuk Bölümü 34490
Eminönü/İSTANBUL, mrbykbg34@hotmail.com

Özet

İnsanın yaşadığı çevredeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik zararlı etkenlerde gözlenen hızlı artış iş kazalarının ve meslek hastalıklarının günümüzde giderek önem kazanmasına neden olmuştur. Hızla artan kimyasal maddelerin sağlık açısından ne denli güvenilir olduğu hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır. Ülkemizde giderek artan iş kazaları ve meslek hastalıkları iş güvenliğinin önem kazanmasına neden olmuştur. Dünyada farklı türlerde 5 – 7 milyon kimyasal madde mevcut olup, her yıl çeşitli sektörlerde 400 milyon ton kimyasal madde üretilmektedir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde, gelişmiş ülkelerde yasaklanmış

kimyasallar bu gerçek bilinmeden ve gerekli korunma yöntemlerinden uzak kullanılmaktadır.

Kimyasal maddelerin niteliksel ve niceliksel artışı dikkate alındığında Kimya Sanayinde İş Güvenliği sorunlarının incelenmesi gereği ile karşı karşıya kalınmıştır. İş Kazaları ve Meslek Hastalıkları endüstri toplumunun çalışma hayatını doğrudan etkileyen ve büyük sosyo – ekonomik üzüntülere sebep olan sorunların başında gelmektedir. İş güvenliği zaman içinde pek çok batılı ulusun sanayileşmenin olumsuz yönlerini ortadan kaldırmada kullandıkları korumacı yaklaşımın uzantısı politikalara paralel yürüyen sosyal devlet konseptinin içinde yer alan kurumsal bir yapı haline gelmiştir.

İş güvenliği multidisipliner bir yaklaşım gerektirmektedir. Bu amaçla işletmelerde çalışacak kimya mesleği mensuplarına sistematik iş güvenliği eğitimi verilmesi iş kazaları ve meslek hastalıklarını azaltacağı gibi, kazaya uğrayan ve hastalanan kimseye verdiği zararların yanında ulusal ekonomiye de verdiği zararları önleyecektir. İşletmelerde yapılan bir araştırma ile kimyasal madde ile çalışan kimya eğitimi almış veya almamış kişilerin çalıştıkları maddelerin hangi kazalara ve meslek hastalıklarına yol açacağı konusunda yeterli duyarlılığı taşıdığını söylememiz mümkün değildir.

Plastikler, basınç ve sıcaklık etkisiyle istenilen kalıplarda üretilebilen basınç ve sıcaklık şartları değiştiğinde aldığı şeklini kaybetmeyen organik malzemelerdir.

Bir takım maddelerin dışarıdan deriye direkt teması suretiyle meydana gelen dermatitlere kontakt dermatitler denir. İş Kazaları ve Meslek Hastalıkları sonucu başta tazminatlar ve üretimin aksaması ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu süreçte bir çok hukuki problemle karşılaşilmektedir.

Bu çalışmanın amacı **PLASTİK MADDELERLER TEKNOLOJİSİ KULLANIMI SONUCU MEYDANA GELEN İŞ KAZALARI VE MESLEK HASTALIKLARININ EKONOMİK VE HUKUKİ SONUÇLARINI ORTAYA KOYARAK KONUNUN ÖNEMİNİ, GEREKLİLİĞİNİ VE MULTİDİSPLİNER YAKLAŞIMINI VURGULAMAK**, 4857 sayılı İş Yasasının 82. maddesine göre görev yapacak İş Güvenliği uzman ve teknik elemanlarına sistematik iş güvenliği eğitimi için bir model oluşturmaktır.

1. Plastikler Ve Özellikleri

1.1. Plastikler

Plastiklerin genel bir tanımını yapmak oldukça zordur. Yapılan bir tanımlama bir plastik maddeyi tüm özellikleriyle içerdiği gibi başka bir plastik maddeyi kapsamayabilir. Bu yüzden plastik maddelerin genel karakteristikleri bir araya getirilirse, ortaya tüm plastikleri kapsayan bir tanımlama çıkmış olur. Bu açıklamanın ışığı altında plastikler normal sıcaklıkta genellikle katı halde bulunan, basınç ve sıcaklıkla mekanik veya kimyasal yolla şekillendirilebilen ve kalıplanabilen organik polimerik maddeler olarak tanımlanırlar. Polimerlerden

oluşan plastikler, polimerlerin farklı kimyasal yapılarından dolayı da sınıflandırmaya tabi tutulurlar. Isı ve basınç altında şekillendirilme ve şekillendirildikten sonra plastiğin gösterdiği özellik plastik maddeyi tanımada kolaylıklar sağlamaktadır. Bu tarifieden hareketle plastik maddeler iki ana sınıfta toplanır.

1. Termoplastikler

2. Termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında plastik özelliklerini daima korurlar. Isı ve basınç altında defalarca değişik şekiller vermek mümkündür. Termosetler bir kere ısı ve basınç altında şekillendirildikten sonra tekrar yeniden şekillendirilemezler. Isı ve basınç muamelesinden sonra katı, sert ve plastik olmayan bir madde elde edilir.

Kauçuk da bir plastik maddedir. Ancak bu özellik sadece kükürtle olan muamelesinden önceki durumudur. Kükürtle vulkanizasyonundan sonra elastiki bir durum alır ve plastik özelliği daha çok termosetlere benzer.

Termoplastiklerden yapılmış malzemeler ısı ve basınç altında eğilir bükülür ve istenilen şekle sokulabilir. Bu özellik imalatçılar için çok geniş kullanım alanları sağlar. Diğer taraftan termosetlerden yapılmış çubuk, şerit ve levha gibi malzemeler torna, freze gibi makinelerde işlenirler ve ısıya karşı dayanıklı oldukları gibi kullanıldıkları zaman normal şartlarda kolay bozulmazlar.

Plastiklerde ısıya karşı dayanıklılık çok önemlidir. Genellikle termoplastikler kendi ağırlıkları altında 65 – 120 C ve bazı türlerde 260 C gibi yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Bu durum düşük bir baskı altında kullanılmalarını gerektirir. Sıcaklığı düşürülerek baskı bir miktar artırılabilir.

Termosetler daha sert ve ısıya daha dayanıklıdır. Bir çoğu 150 – 230 C arasındaki sıcaklığa devamlı maruz bırakılabilirler. Bazı özel türler 260 C kadar dayanabilirler.

1.2. Plastiklerin Özellikleri

Polimeri oluşturan moleküllerin, ağırlığı, yapısı, moleküller arasındaki bağ ve fonksiyonel gruplar polimer kütlelerinin özelliklerini oluştururlar. Bu özellikler sırasıyla şunlardır.

1-Görünüş, 2-Sertlik, 3-Yoğunluk, 4-Mekanik özellikler, 5-Termal özellikler, 6-Elektrik özellikler, 7-Kimyasal özellikler

Görünüş parlak renk, ışıltılı, berrak ve fazla parlatılmış yüzey olarak plastik maddelerin dış görünümünü tanımlayan özelliklerdendir. Ayrıca renk ve yüzeye yapılan son işlem yüzey kaplamasına bağlı olmadan elde edilen kalıcı dış görünüşü tamamlayan hususlardır. Polimerlerin çoğu su renginde, yani renksizdir. Bu yüzden renk verici maddelerle istenilen renk elde edilir. Pigmenlerle opak

görünüş elde edildiği gibi çözünür organik boyalarla şeffaf bir görünüş de elde etmek mümkündür.

Bazı polimerlerde aşırı derecede baraklık istenir. Polimetilmetakrilat gibi çok berrak olan polimerler bu özellikleri yanında hafif oldukları için camın yerine kullanılırlar. Polimetilmetakrilat bu iki özelliğinden dolayı hem optik camon yerine hen de ağırlık ve berraklığın önemli olduğu uçak gibi vasıtalarda kullanılır.

İklim şartları, plastiğin özellikleri arasında ilk değiştirdiği plastiğin görünüşüdür. Rengin solması veya rengin bozulması plastiğin dış etkenlere karşı kullanımını sınırlamaktadır. bu durum bazı antioksidant ve stabilizatörlerin katkısıyla giderilebilmektedir

Plastik maddelerin yüzeylerinin yumuşaklığı ve çizilmeye karşı direncin az olması plastik maddelerin dezavantajlarındanır. cam seramik ve metallere göre plastiklerin sertliği çok azdır. Opak, renklendirilmiş plastikler, yüzeyi boya ile kaplanmış plastiklerden daha serttir. Burada çizilmeye karşı gösterdiği direnç ince bir boya filminden ibarettir.

Plastiklerin özellikle termoplastiklerin sertliği sıcaklığın ve katılan plastifiyanın artmasıyla düşer. Termosetler gerekli ve özel dolgu maddeleriyle sert bir şekil alırlar. Termosetlerde sıcaklığın artmasıyla sertliğin azalması yok denecek kadar azdır.

Plastik maddeler, odun hariç diğer diğer tüm maddelere göre ağırlık bakımından üstünlükler gösterirler. Plastik maddeler için yoğunluk 09 – 2.5 gr/cm³ arasındadır. Bu yüzden ağırlığın birinci planda olduğu yerlerde plastikler düşünülmalıdır.

Plastiklerin hafif olmasının diğer bir özelliği de ağırlık esasına göre satılmalıdır. Oysa plastiklerin pratikteki tatbikatları hemen hemen hacimce göredir.

1.3. Plastiklerin Kullanılışı

Plastikler, kolay şekillendirilmeleri ve gösterdikleri mekaniki ve fiziki özelliklerinden dolayı, cam, seramik ve metallerin yerine kullanılmaktadırlar.

Küçük parçaların plastikten kolay yapılabilmesi, lastiklere ve metallere göre üstünlükler sağlamaktadır. Polimerlerden yapılmış sentetik elyaf, toplam elyaf tüketiminin büyük bir kısmını teşkil etmektedir. Yapıştırıcı ve laminasyon gibi tatbikatlar plastiklerin kullanıldığı alanlardan bazılarıdır.

Plastiklerin kullanılışları ve kullanıldıkları yerler gösterdikleri mekaniki özelliklere bağlıdır. Birçok plastik madde metaller gibi makinelerde işlenebilirler. Kaynak ederek ve yapıştırarak plastikleri birleştirme metallerin kaynakla birleştirilmelerine benzemektedir. Plastikler kalıplama, ekstruzyon gibi işlemlerle şekillendirilirler.

Plastiklerin, gösterdikleri mekaniki, fiziki ve kimyasal özelliklerine göre beş ana tatbik şekli vardır.

1. Kaplama ve film, 2. Kalıplanmış ve dökme malzemeler, 3. Standart şekiller, 4. Elyaf ve lif

Polimerlerin kaplama maddesi olarak kullanılmaları, kaplanan malzemeyi korumak, dekore etmek ve yüzeyin fiziksel özelliklerini değiştirmek içindir. Film halindeki plastikler kağıt, yün ve deri yerine yüzeyleri korumak için kullanılır. Kalıp ve döküm ile plastiklere istenilen şekil verilebilir. Bu şekilde çok küçük parçadan çok büyük parçaya kadar sayısız şekil ve boyutta plastiklerden yapılmış parça elde etmek mümkündür. Plastikler, metallerde olduğu gibi levha, çubuk, boru ve özel profil haline getirilebilirler. Demir malzemelerde olduğu gibi plastikler de kalıplandıktan ve ekstruzyondan çekildikten sonra makinelerde işlenebilirler. Plastikler lif ve elyaf haline de getirilebilirler ve birçok yerde kullanılırlar.

Kaplama yüzeylerin dekorasyonu ve korunması, yüzeyin aydınlatılması ve kolay temizlenmesi için yapılır.

1.3.1. Plastiklerin Kuyumculukta Kullanımı

Gelişen teknoloji ile birlikte farklı sektörlerde kullanılmaya başlayan 3D Sistemi, kuyumculuk sektörü için özel olarak geliştirilen (yüksek çözünürlüklü) 3D Printer cihazının kullanıma sunulması ile, Cihazda kullanılan akrilik fotopolimer inşa malzemesi ve paralel çalışan yüzlerce püskürtme memesi sayesinde yüksek mukavemetli model ve prototipleri çok hızlı, düşük maliyetli ve hassas bir şekilde üretebilme imkanı sunmuştur. Kartuşlarda jel halinde gelen fotopolimer model inşa malzemesi her katmanda ısıtılarak yüzeye püskürtüldükten sonra UV (kırmızı ışık) ile tam olarak kür edilerek sertleştirilir ve kullanıma hazır hale getirilir. Polimerler tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Greekçe'den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makro moleküldürler.

Günümüzde, çok kullanılan maddelerden biri olan kauçuk Polimerik ürünlerden biri olup kullanımı 5000 yıl öncesinde dayanır.

Kuyumculuk sektöründe kullanımı ise santrifüj döküm tekniğinde, ana kalıbın kalıplanması ile mum model boşluğunun oluşturulması işlemi kalıp gövdesi olarak kullanılmasıdır. Pişirme işlemi sonrası, preslenme sonunda kazandığı şekli muhafaza etmesi ile tercih edilmektedir. Kuyumculuk sektöründe kullanılan diğer bir plastik tabanlı malzemede döküm mumu ve yontma mumlarıdır.

1.3.2. Elektrik Ve Elektronik Sektöründe Plastik Kullanımı

Son on yılda, elektrik ve elektronik iletişim endüstrisinde çok sayıda önemli ve dikkate değer değişim meydana geldi. Ses, veri ve görüntü iletişimindeki olağanüstü artış, daha ekonomik ve daha geniş kapasiteli iletişim sistemlerine olan talebin de aynı şekilde artmasına neden oldu. Plastik kullanımı elektrik – elektronik sektöründe yalıtımdan malzeme üretimine kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Burada son yıllarda en önemli kullanım alanı olan fiberlerden bahsetmek istiyoruz.

Yeryüzü mikrodalga sistemleri çoktan maksimum kapasitelerine ulaşmış bulunmaktadır; uydu sistemleri de her geçen gün artan talebe ancak geçici bir rahatlama getirebilmektedir. Geniş kapasitelere cevap verebilecek ve yüksek kalitede hizmet sağlayabilecek ekonomik iletişim sistemlerinin gerekli olduğu açıkça ortadadır.

1.3.2.1. Fiber Türleri

Plastik çekirdekli, plastik koruyucu zarflı

- Cam çekirdekli, plastik koruyucu zarflı (çoğunlukla PCS fiber denir: plastik koruyucu zarflı silika.)
- Cam çekirdekli, cam koruyucu zarflı (çoğunlukla SCS denir: silika koruyucu zarflı silika.)

Plastik fiberlerin cam fiberlere oranla çeşitli avantajları vardır. Birincisi, plastik fiber daha esnektir ve bu nedenle camdan daha dayanıklıdır. Monte edilmeleri kolaydır, basıca daha dayanıklı ve daha ucuzdurlar; üstelik cama oranla %60 daha hafiftirler. Plastik fiberin dezavantajı, yüksek zayıflama özellikleridir; ışığı cam kadar verili yayamazlar. Dolayısıyla, plastik fiberlerin kullanımı nispeten kısa mesafelerle (örneğin, tek bir bina ya da bir bina kompleksi dahili) sınırlıdır.

1.3.2.2. Fiberlerin Sınıflandırılması

1 – Plastik Kaplı Silisyum Fiber: Cam nüveye plastik kılıfa sahiptirler. Fiyat olarak cam fiberlere göre daha ucuz ama performans açısından daha verimsizdir.

2 – Plastik Fiberler: En ucuz fiber tipidir. Nüvesi de kılıfı da plastiktir. Performansı en zayıf fiyatı en uygun fiberdir genelde kaplamaları yoktur. Kısa mesafe iletişimi için uygundur.

1.3.2.3. Fiber Optik Kablonun Avantajlar

1. Geniş band aralığı, 2. Düşük kayıp, 3. Elektromagnetik bağışıklık, 4. Güvenilirlik, 5. Hafiflik, 6. Küçük boyut

Ortam	Bit Oranı (Mbps)	Ses Kanalı	Tekrarlayıcı Boşluğu (Km)
Koaksiyel	1,5	24	1 – 2
	3,1	48	
	6,3	96	
	45,0	672	
	90,0	1344	
Fiber Optik	45	672	6 – 15
	90	1344	
	180 – 405	2688	Çok Modlu
	435	6048	
	565	8064	
	1700	24192	

Plastik fiberler elektriği iletmeyen malzemelerdir; bu nedenle fiber optik kablolar, akım akışının meydana getirdiği manyetik alan yoktur. Metalik kablolar, karışmanın başlıca nedeni birbirine yakın yerleştirilmiş iletkenler arasındaki manyetik indüksiyondur.

Fiber kablolar, yıldırımın, elektrik motorlarının, floresan ışığın ve diğer elektriksel gürültü kaynaklarının neden olduğu statik karışmadan etkilenmezler; bunun bir nedeni de, fiber optiklerin elektrik iletmeme özelliğidir. Ayrıca, fiber kablolar enerji yaymazlar; dolayısıyla, diğer iletişim sistemleriyle girişime yol açmaları mümkün değildir. Bu özellik, fiber sistemleri askeri uygulamalara çok uygun hale getirir; askeri uygulamalarda, nükleer silahların etkileri (EMP, elektromanyetik darbe girişi), klasik iletişim sistemleri üzerinde çok kötü sonuçlar yaratır. Fiber kablolar, çevre koşullarındaki büyük değişikliklere karşı daha dirençlidir. Metalik kablolarla oranla daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilirler. Aynı şekilde fiber kablolar, aşındırıcı sıvılardan ve gazlardan daha az etkilenirler.

Plastik fiberler iletken olmadıkları için, fiberler kullanıldığında elektrik akımları ya da gerilimlerinin yarattığı tehlikeler yoktur. Fiberler, hiçbir patlama ya da yangın tehlikesi oluşturmaz, uçucu sıvıların ya da gazların çevresinde kullanılabilirler. Fiberler, metalik kablolarla daha küçük ve çok daha hafiftir. Dolayısıyla, fiber kablolarla çalışmak daha kolaydır. Ayrıca, fiber kablolar daha az saklama alanı gerektirir ve daha ucuza nakledilebilir.

Fiber kablolar bakır kablolarla oranla daha emniyetlidir. Kullanıcının haberi olmaksızın fiber kablonun içine kaçak veya gizli bir bağlantı yapmak imkansızdır. Bu da fiberi, askeri uygulamalar açısından cazip kılan bir başka niteliğidir.

Henüz kanıtlanmamış olmasına rağmen, fiber sistemlerin metalik malzemede daha uzun süre dayanacağı varsayılmaktadır. Bu varsayımın dayanak noktası, fiber kabloların çevre koşullarındaki değişikliklere daha dayanıklı olmasıdır.

Fiber optik bir sistemin uzun vadeli maliyetinin, metalik bir sistemin uzun vadeli maliyetinden daha az olacağı düşünülmektedir.

1.4. Plastiklerin Tanınması

Plastikden yapılmış bir malzemenin ne tür bir plastikten yapıldığı merak konusudur. Eldeki vücut plastiğin ne olduğu saptamak basit, ucuz ve kolaylıkla temin edilebilen cihazlarla mümkündür. Sadece termoplastik maddeler için bazı deneyler yapılabilir. Termoset plastiklerine burada izah edilecek metotlar uygulanamaz. Termoset plastikleri bir kere pişirildikten sonra tekrar pişirilmeleri mümkün değildir. Termoplastikleri tanımda uygulanacak testler şunlardır.

1. Yakma, 2. Koku deneyi, 3. Erime noktası tayini, 4. Çözünürlük, 5. Bakır tel deneyi

Birçok karışık enstrumantal analizler olmasına rağmen, yukarıda belirtilen analizler plastiğin ne olduğu hakkında bir fikir verir.

Burada dikkat edilmesi gereken husus bir deneyle yetinmeyip en az iki özelliği tespit etmektedir. Bir deneyle neticeye varmak yanıltıcı olur., deney neticeleri daha önceki bilgi ve tecrübelerle, elle yoklama ve gözle muayene etmekle de karşılaştırılabilir. Bilinmeyen plastik benzeri plastiklerle karşılaştırılabilir ve yapılan deneme ikisi için de uygulanabilir. Deneylerin hepsini yapmak daha kesin sonuçların çıkmasına yardım ettiği gibi bu deneyleri yapmak için de bir el alışkanlığı sağlar. Elde edilen neticeler teknik bilgilerle karşılaştırılarak plastik maddenin ne olduğu saptanır. Yalnız deney neticesinde elde edilen değerler, deneyi yapan kişinin ustalığına bağlı olduğundan neticeye tesir edebilir. Bu yüzden deneyler dikkatle yapılmalıdır.

Yukarıda belirtilen deneylere başlamadan önce, eldeki plastiğin termoset mi yoksa termoplastik mi olduğu tesbit edilir. Bunu için bir miktar plastik madde saç üzerinde veya bir deney tüpünde ısıtılır. Yumuşamadan kararır ve bozunursa, bu bir termoset plastiğidir. Eriirse plastik büyük bir ihtimalle termoplastiktir. Eriyen bu plastik madde henüz pişmemiş termoset plastiği olabilir. Bunu tesbit için eriyen bu madde soğutulup tekrar ısıtılması halinde karardığı ve bozunduğuna, fenol formaldehit kokularının çıktığına bakılır.

1.5. Plastik Maddelerin Tanınmasında Yapılan Deneyler

1. Yakma Deneyi, 2. Koku Deneyi, 3. Erime Noktası Tayini, 4. Çözünürlük Tayini, 5. Bakır Tel Tayini

1.6. Katkı Maddeleri

Antioksidantlar, Antistatik Maddeler, Boyar Maddeler, Dolgu Maddeleri, Elyafımsı Takviye Edici Maddeler, İşlemeyi Kolaylaştırıcı Maddeler, Isı Stabilizatörleri, Kaydırıcılar.

2. Plastikler Ve Sağlığımız

2.1. Plastiklerle Meydana Gelen Kontakt Dermatitler

2.1.1. Allerji Yapan Monomerler

Bu monomerler aşağıdaki polimer bileşiklerinde bulunur.

1. Akrilik reçineleri, 2. Epoksi reçineleri, 3. Formaldehit reçineleri, 4. Furan reçineleri, 5. Kumaron reçineleri.

2.1.2. Akrilik Reçineler

Akrilik asidin türevlerinin polimerleşmesiyle elde edilen plastiklerin bir sınıfıdır. Renksiz, saydam ve termoplastik olan bu maddeler, eşdeğer saydam bir maddeye ihtiyaç duyulursa geniş ölçüde kullanılırlar ve dermatolojik önemleri vardır.

Akrilatlardan akrilik asit ve onun esterleri, metakrilik asit ve türevlerinden daha fazla toksiktirler. Akrilik asit deri üzerinde daha yakıcı ve iritan etkiye sahiptir. Akrilatların imalatı sırasında nikel bromür katalizör ve nikel karbonil de karbonmonooksit kaynağı olarak kullanılır.

Akrilatların sanayide ve kimyasal araştırmalarda kullanılmaları günden güne daha fazla artmakta ve akrilatlar dermatitlere sebebiyet verdiklerinden, dermatolojik önlemleri de gittikçe daha çok dikkati çekmektedir.

Aşağıdaki maddeler dermatitlere sebep olan akrilatlara örnek olarak verilebilir:

Penta eritritol, Trimetilpropan triakrilat, Tripropilen glikol triakrilat, Etil heksil akrilat, Akrilonitril, Metiloakrilamit, Amonyum akrilat

2.1.3. Monometakrilatlar

Dişçilikte ve protezlerde kullanılan metil metakrilat, alerjik açıdan bu sahada kulalnılan başlıca zararlı maddelerdir. Hastalarda ve onu kullanan teknisyenlerde alerjik kontakt dermatitlere sebep olur. Metil metakrilat polimeri başlıca dört şekilde yapılabilir:

- Doğrudan doğruya iki monomeri birleştirmek suretiyle, Emülsiyon, Solüsyon, Süspansiyon

Monometilakrilatların başlıca kullanım alanları olarak; dişçilik, işitme cihazları, ortopide kulalnım, yapay tırnak yapımı gibi alanlardır.

2.1.4. Epoksi Reçineleri

Çapraz bağlı, temosetting reçine olan epoksi reçinesinin özellikleri yapısındaki epoksi grubunun reaktivitesine dayanır. Epoksi, mol biriminde bulunan çeşitli karbon atomları arasındaki oksijen (- O -) ifade eder. Bu reçinenin bir tipi epiklorhidrin ve bisfenol A'dan diğer bir tipi de perasetikasitle yükseltgenmiş poliolefinlerden yapılır. Bu durumda molekülün içinde ya da uçlarında daha çok epoksi grubu bulunur. Epoksi reçinelerinin özellikleri olarak şunlar sayılabilir.

1. Mükemmel kimyasal direnç.
2. Bir çok farklı maddeye mükemmel yapışma.
3. Önemli ölçüde dayanıklılık.
4. Yüksek sıcaklıkta da korunan yüksek mekanik kuvvet.
5. İyi elektriksel özellikler.
6. Geniş bir sıcaklık aralığında çabuk veya yavaşça muamele yeteneği.
7. Muamele sırasında düşük büzülme.
8. Muamele sırasında oluşan uçucu yan ürünlerin bulunmaması.
9. Bir çok farklı teknikte çalışabilme yeteneği.

Epoksi reçinelerinin kullanım alanları ise;

1. Yüzey kaplama maddesi ve boyalar, 2. Elektriksel yalıtkanlar, 3. Yapıştırıcılar, 4. Polimer stabilizeri, 5. İnşaat sanayi, 6. Kuyumculuk ve süs eşyası imalinde.

2.1.5. Epoksi Reçinelerinde Klinik

Epoksi reçinesiyle hastalarda meydana gelen dermatitin başlangıç yeri genellikle yüz ve ellerdir. Hastaların bir çoğunda ikisi beraber olup, çoğu zaman egzama kollara da yayılır.

Erupsiyon gözkapaklarında iritasyonla akut olarak başlayıp, yüzde ödem, el ve kollarda eksüdatif egzama şeklinde olabilir. Dermatit boyuna, kulak arkalarına, başa, bacaklara yayılabilir. Epoksi reçinesiyle bulaşık parmaklarda reçinenin nakledilmesiyle genital bölgede de lezyonlar görülebilir. Bazen de dermatit sadece parmaklarda ve ellerde sınırlı olup, subakut şekilde papülo – veziküler veya likenifikasyon şeklinde fissürlü, nadiren de psoriatrik görünümlü kronik bir egzama halindedir.

Patch test kullanılarak düşük molekül ağırlıklı epoksi reçinesi monomerinin vazelin içinde % 2 lik çözeltisiyle test yapılır. Başlıca koruyucu önlemler ise şunlardır.

1. Epoksi reçinesinin zararları hakkında işçiler uyarılmalı ve mümkünse iş bir departmanda toplanmalıdır.
2. Korunma yöntemleri işçilere muntazam hatırlatılmalı ve bunlara uyulup uyulmadığı kontrol edilmelidir.
3. Epoksi reçinesi içeren maddelerin üzerine ikaz edici ve koruyu bilgiler içeren etiketler konulmalıdır.

3. İş Güvenliğine Genel Bakış

18. yy.'da başlayıp, hızla gelişen endüstri devriminin etkisiyle insanın yaşadığı çevredeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik zararlı etkenlerde gözlenen hızlı artış iş kazalarının ve meslek hastalıklarının günümüzde giderek önem kazanmasına neden olmuştur. Yeni teknolojilerin inanılmaz bir hızla yeni maddeleri ürettiği bir gerçektir.

İnsanlığın maruz kaldığı zararlılarda niteliksel ve niceliksel bir artış olduğu gözlenmektedir. Hızla artan maddelerin sağlık açısından ne denli güvenilir olduğu hakkında yeterli veriye sahip bulunmamaktayız.

Şu andaki canlılar içinde en gelişmiş insandır. İnsan da diğer canlılarda olduğu gibi hücrelerden oluşmaktadır. Canlıların yapısında yer alan atomlar molekülleri, moleküller hücreleri, hücreler bir araya gelerek dokuları, dokular bir araya gelerek organları ve organlar bir araya gelerek sistemleri oluşturur. Sistemler ise organizmayı oluşturur.

Organizmanın bir bütün olarak varlığını sürdürebilmesi için yapısında yer alan doku, organ ve sistemlerin düzenli ve uyum içinde çalışması lazımdır. İş Güvenliği açısından Solunum Sistemi, Sindirim Sistemi, Dolaşım Sistemi, İskelet

ve Kas Sistemi ve Sinir Sistemi önemli sistemlerdir.

Sağlık, insanların en kıymetli niteliğidir. Bu nedenle üzerinde durulması, bütün yaşam boyunca izlenmesi, geliştirilmesi, bozulmasının önlenmesi ve daha üstün bir düzeye getirilmesinin çareleri aranılır.

Sağlığını kaybedenler ve sağlık sorunlarını çözmemiş toplumlar sağlıksız olmanın olumsuz sonuçlarıyla karşı karşıyadırlar. Bu olumsuz sonuçlar yurt savunmasından, eğitime, çalışma hayatından, ekonomiye kadar her alanda kendini gösterir. Sağlık ile ekonomik düzey arasında çok sıkı bir bağıntı vardır. Sağlık bozulunca ekonomik sıkıntılar ve güçlükler ortaya çıkar. Ekonomik güçlükler ise sağlığı daha çok bozar. Bu yüzden hemen hemen bütün ülkeler sağlığın geliştirilmesini en önemli devlet politikası olarak ele alırlar. Kişileri sağlıkla ilgili zorluklarında yalnız bırakmamak onların en güç günlerinde yanlarında olmak çağımızda sosyal güvenlik konusunun gelişme nedenidir. Nitekim anayasamızın 60. maddesi sosyal güvenlik konusunda kesin hüküm getirmiştir.

Anayasa Madde 60: “Herkes, sosyal güvenlik hakkına sahiptir. Devlet bu güvenliğı sağlayacak gerekli tedbirleri alır ve teşkilatı kurar.”

Sağlık genellikle hastalığın tersi gibi kabul edilir. Ancak günümüzde sağlık bu dar çerçevenin ötesine gitmiştir. Dünya Sağlık Teşkilatı’na şöyle tanımlanmaktadır; “Kişinin fiziksel, ruhsal ve sosyal yönden tam iyilik hali”.

Sağlıkla ilgili her konu bütün nedenleri ele alan kapsamlı bir yaklaşım gerektirir. Sağlık, insanın yaşadığı çevrede çeşitli faktörlerle kendi arasındaki etkileşimin nitelik ve niceliğine göre belirir. Etkileşim olumlu ise sağlık, olumsuz ise hastalık, sakatlık ve ölüm gelişir. Sağlık ve hastalıkla ilgili değişik sebepleri üç grupta toplamak mümkündür:

- a. İnsanlara bağlı özellikler.
- b. Çevre ile ilgili özellikler.
- c. Etken.

Burada çevreden bahsetmeden geçmeyelim. Bütün canlılar gibi insanlar yaşadıkları çevrenin etkisindedirler. Bu nedenle çevrenin özenle korunması gerekir. Sağlıkla çevrenin ilişkisi son yıllarda iyice anlaşılmış ve bu konuya önem verilmesi, daha sağlıklı bir çevre oluşturulması bir devlet politikası olmuştur. Bu konuda anayasamızın 56. maddesi şöyle düzenlenmiştir.

Anayasa Madde 56: “Herkes, sağlıklı ve dengeli bir çevrede yaşama hakkına sahiptir. Çevreyi geliştirmek ve çevre sağlığını korumak ve çevre kirlenmesini önlemek devletin ve vatandaşların görevidir.”

Toplumların belirli niteliklerini ölçmek ve diğer toplumlarla kıyaslamak için belli ölçütler vardır. Örneğin bir toplumun ekonomik durumunu belirlemek

için GSMH, kişi başına düşen milli gelir, enflasyon hızı gibi verilere bakılır. Eğitim düzeyini ölçmek için okur yazar oranından söz edilir. Aynı şekilde sağlığın düzeyini ölçmek için de kullanılan çeşitli ölçütler vardır. Bunlara vital istatistikler denir. Bu veriler sağlık sorunlarının ortaya çıkarılmasında, önlemlerin belirlenmesinde, sebeplerin anlaşılmasında ve alınan koruyucu önlemlerin sonuçlarının değerlendirilmesinde en kesin dayanaklardır.

Sağlık ölçütleri olarak; salt sayılar, hız, oran kullanılır. Hastalık ölçütleri olarak; İnsidans, Prevalans ölüm ölçütleri olarak Kaba Ölüm Hızı, Yaşa Özgü Ölüm Hızı, Cinse Bağlı Ölüm Hızı, Mesleğe Bağlı Ölüm Hızı, Bebek Ölüm Hızı, Ana Ölüm Hızı, Beklenene Hayat Ümidi ve Dolaylı Ölçütler kullanılır. İşçi sağlığında kullanılmakta olan ölçütler ise Ortalama İşçi Sayısı, Hastalık İnsidans Hızı, Kaza Frekans Hızı, İş Kazası İnsidans Hızı, Kaza Ağırlık Endeksi, Prevalans Hızı, Absanteizm İnsidans Hızı, Absanteizm Ağırlık Oranı, Standardize Ölüm Oranı ve Orantılı Ölüm Oranı kullanılmaktadır.

Çalışma hayatı ile ilgili belli başlı en önemli kavramlar olarak İş, İş Yeri, İşveren, İşçi, İş Kazası, Meslek Hastalığı ve Ergonomi karşımıza çıkmaktadır. Bu kavramlardan ergonomi dışındakiler Sosyal Sigortalar Kanunu, Vergi Usul Kanunu, Gelir Vergisi Kanunu gibi çalışma hayatını ilgilendiren kanunlarda tanımlanmaktadır.

Ergonomi ise, çalışanların beden ve yapı özelliklerinin gözetilmesi, insan bedeninin boyutları gözetilerek iş düzeni kurulması ve insana uygun bir yerleşim sağlanmasını öngörmektedir. Ergonomi, sistem içinde İnsan – Makine – Çevre uyumunun temel yasalarını ortaya koyarak iş dünyasında optimal sağlıklı ve güvenlik koşulları içinde insancıl bir düzenin kurulmasını amaçlamaktadır.

Bir insanın çevresiyle, diğer insanlarla, gruplarla, hatta insanın kendi iç yaşantısıyla ilişkilerini biçimlendiren istekleri, duygu ve düşünceleri, his ve heyecanları, zihinsel süreçleri vardır. Bu ve benzeri konular psikolojinin alanına girmektedir. Psikolojinin temel konuları arasında ihtiyaçlar, öğrenme, algılama, zeka ve yetenek, kişilik, güdüleme, tutum vb. konular bulunmaktadır. Psikolojinin bir çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlar arasında eğitim, mühendislik, hukuk, tıp, edebiyat, kamu yönetimi, askeriye, toplum ve endüstri alanlarını sayabiliriz.

İş Psikolojisi öncelikle insan ve yaptığı iş arasındaki ilişkiyi inceler. Genel olarak iş psikolojisini tanımlayacak olursak; iş verimliliğini ve etkinliğini arttırmak amacıyla insanın psikolojik yapısını ve işlevini inceleyerek bireyin iş ortamı içindeki diğer insanlar ve makine dünyasıyla karşılaşmasından doğan etkileşimlerini analiz etmeye çalışan bir bilim dalıdır.

İş etüdünde ele alınan sistemlerin hemen hemen tümü sosyo – teknik karakterde sistemlerdir. İş etüdünde sistemlerden söz edildiğinde daima iş sistemi dediğimiz bu tür sistemler kast edilir. İş sistemlerini yedi sistem kavramı ile tanımlamak mümkündür. Görev, iş akışı, girdi, çıktı, insan, üretim veya çalışma araçları.

İş Güvenliği için tek bir tanım yapılabileceği gibi teknik ve sağlık ile hukuki bakışlardan da ayrı ayrı tanımlanabilir.

Hukuki bakıştan iş güvenliği, işin yapılması sırasında çalışanların karşılaştıkları tehlikelerin ortadan kaldırılması veya azaltılması konusunda esas olarak işverene kamu hukuku temelinde getirilen hükümlere ilişkin hukuk kurallarının bütünüdür.

Teknik ve sağlık yönünden iş güvenliği, iş kazalarını, meslek hastalıklarını ve sanayileşme hastalığı diyebileceğimiz insan bunalımlarını ortadan kaldırmak ya da azaltmak amacıyla yapılan çalışmaların bütünüdür.

İş Hukuku sistemine baktığımızda iş hukukunun bireysel iş hukuku ve toplu iş hukuku olmak üzere iki ana bölüme ayrıldığı görülmektedir. Bireysel iş hukuku, işverenle olan hukuki ilişkide çalışanları teker teker ele alıp, hizmet ilişkisinin konusunu oluşturan karşılıklı hak ve borçları düzenlemektedir. Toplu iş hukuku bütün çalışanlarla olan ilişkileri düzenlemektedir.

Bireysel iş hukuku hizmet sözleşmesi ve iş güvenliği hukuku olmak üzere iki temel alt bölümde toplanmıştır. İş Güvenliği hükümleri iş güvenliği hukukunun başlıca konusunu oluşturmaktadır.

İş Güvenliği hukukunun iş hukuku sistemi içinde bazı bölümlere ayrıldığı ve iş güvenliğinin de bir bütün oluşturmakla birlikte bir takım kuramsal ayrımlar içinde incelendiği görülmektedir. İş Güvenliği hukuku kapsamına aldığı kişiler açısından ele alındığında her kişi için geçerli olan genel nitelikteki iş güvenliği hükümleri ile özel işçi gruplarının sözelimi kadın işçiler ve çocuklar ile gençlerin iş güvenliğine ilişkin hükümleri içermektedir.

Çağdaş anayasalar gibi 1982 anayasası da devletin niteliğini sosyal bir hukuk devleti biçiminde belirleyerek (Anayasa madde 2) sosyal hukuk devleti ilkesini benimsemiştir. Söz konusu ilke, sosyal niteliği ile devleti liberal devletin bireysel keyfiliği ile totaliter devletin ortak düzeni arasına oturmaktadır.

Anayasal düzeydeki sosyal hukuk devleti ilkesi önce yasama organına yönelmekte ve onun toplumsal gereksinimlere yasa yoluyla çözüm getirmesini yürürlükteki hukuku toplumsal bir öyle donatmasını içermektedir. Sosyal hukuk devleti ilkesinin yöneldiği diğer bir konu da yürütme ve yargı organlarının tutumlarını belirlemek olmuştur. Yürütme ve yargı organları faaliyetlerinde sosyal hukuk devleti ilkesini göz önünde bulunduracaktır. Nitekim sosyal hukuk devleti ilkesi, yargısal kararlar için bir yorum temeli oluşturmaktadır. Sosyal hukuk devleti ilkesi, devletin yanı sıra kişileri de bağlayıcı niteliktedir. Sosyal hukuk devleti ilişkisi devletin organları yanında gerçek ve tüzel kişileri de bağlamakta ve onlara da doğrudan uygulanmaktadır.

Sosyal hukuk devleti ilkesinin anayasal güvence altında bulunması aynı zamanda iş güvenliğinin de kuram olarak sosyal hukuk devleti ilkesiyle birlikte anayasal güvenceye kavuşturulması zorunluluğunu içermektedir.

Dar anlamda iş güvenliği işin yapılması sırasında oluşan tehlikelere karşı işçinin yaşamı ve sağlığının korunması ve iş süresi konularının düzenlenmesini kapsamaktadır. Geniş anlamda iş güvenliği devletin bireysel iş ilişkisinin toplumsal niteliğini çalışan yararına güvence altına almak amacıyla iktidar araçlarını seferber etmesini içermektedir.

Geniş anlamda ve dar anlamda yapılan sınırlamalarının ötesinde iş güvenliğinin sınırı sorunu üzerinde durmak yerinde olacaktır. İş Güvenliği işveren kamu hukuku temelinde getirilen bir takım yükümlülüklerle ilişkin hukuk kurallarını içerdiğini anlatmaya çalışmıştık. Bu konuda akla iş güvenliği hükümlerinin herhangi bir sınır tanıyıp tanımadığı sorusu takılmaktadır. Diğer bir söyleyişle iş güvenliği hükümlerinin sınırlarını sonsuza doğru uzatarak işverene kamu hukuku temelinde sayısız yükümlülük getirip getirmeyeceği konusu tartışılmalıdır.

Bu konuda özel hukuk konusu olan Borçlar Kanunun 332/1. maddesinde “İş sahibi, akdin hususi halleri ve işin mahiyeti noktasında hakkaniyet dairesinde kendisinden istenebileceği derecede, çalışmak dolayısıyla maruz kaldığı tehlikelere karşı icap eden tedbirleri ittihaza ve münasip ve sıhhi çalışma halleri ile tedarikine mecburdur.” Anlatımı taşımaktadır. Buna karşılık kamu hukuku hükmü olan İş Kanununa göre bu konu daha kapsamlı düşünülmektedir. 77/1. maddede “İşverenler işyerlerinde iş sağlığı ve güvenliğinin sağlanması için gerekli her türlü önlemi almak, araç ve gereçleri noksansız bulundurmak, işçiler de iş sağlığı ve güvenliği konusunda alınan her türlü önleme uymakla yükümlüdürler.” şeklinde düzenlenmiştir.

İş Güvenliği hükümleri işin yapılması sırasında oluşan tehlikelere karşı işçinin korunması amacıyla getirildiğinden iş güvenliği hükümlerinden somut olarak yararlanacak özne çalışanın (işçinin) bizzat kendisidir. İş Güvenliği hükümleri, çalışan (işçi) tarafından bunların uygulanmasından vazgeçildiği açıkça bildirilmiş olsa dahi, işverence yerine getirilmek zorundadır. İş Güvenliği hükümlerini çalışan (işçi) aleyhine değiştirme yasağına karşılık bunları çalışan (işçi) yararına genişletme serbestisi bulunmaktadır.

İş Güvenliği konusunda olumlu ve başarılı sonuç almak, iş kazalarının ve meslek hastalıklarının sebeplerini ortadan kaldırmak ve daha güvenli bir çalışma ortamı sağlamak için tespit edilen iş güvenliği ilkeleri şunlardır.

- Tehlikeli durum ve tehlikeli davranışlara girmeme.
- Çalışma sırasında iyi yöntemlerin ve yeni teknolojilerin kullanılması.
- Otomasyona gitme.
- Kişisel koruyucuların kullanılması.

İş yerinde can ve mal güvenliği tedbirlerinin önceden alınması kuşkusuz o iş yerinde çalışan bireyleri daha iyi ve rahat çalışmaya sevk ettiği gibi üretim de ona göre artacaktır. İş yerlerinde güvenliği tehdit edici pek çok unsur vardır. Bunlardan fiziksel tehlikeler olarak; içme ve kullanma suları, atıklar, konutlar, iklim olayları, hava ve hava kirlenmesi, ışık, besin maddeleri, giysiler, iyonize radyasyonlar, gürültü, genel yerler, gayri sıhhi müesseseler, mezarlıklar biyolojik tehlikeler olarak; diğer kişiler, bitkiler, hayvanlar, vektörler, mikroorganizmalar ve kimyasal etmenler olarak belirmektedir.

İş güvenliğine genel bir perspektifle baktığımız bu bölümü bitirmeden

evvel koruyucu ekipman ve elbiseler olarak; solunum yolları koruyucuları, yangından kaçış maskesi, koruyucu başlıklar, göz ve yüz koruyucuları, kulak koruyucuları, eldivenler, kolluklar, iş ayakkabıları, gövde koruyucuları, yağmurluk, kimyasallara dayanıklı elbise, önlükler, düşmeye karşı koruyucular sayılabilir.

Türk toplumunun en önemli ihtiyacı da üstün nitelikli teknik insan gücü olduğuna göre, eğitimin bu ihtiyacı karşılayacak şekilde düzenlenmesi gerekir. Ülkemizde iş güvenliği eğitimine olan ihtiyacın nedenlerini iki ana grupta toplamak mümkündür.

1. İş verimliliğini geliştirmeye yönelik olarak

- Endüstrinin teknik insan gücünü sağlamak.
- Köyden endüstri merkezlerine göç eden yurttaşları gerekli bilgi ve becerilerle donatmak.
- Yurttaşların üretim yeteneklerini arttırmak.
- İşsizlik sorununun çözümüne kolaylıklar getirmek.
- Ülkenin doğal kaynaklarını değerlendirme, produktivitesini artırma.
- Tarımsal yapıdan endüstriyel yapıya geçişi kolaylaştırmak.

2. İş güvenliği çalışmalarını güçleştiren yanlış görüşleri önlemeye yönelik olarak.

- Sırası gelen mutlaka ölecektir.
- Kazalar gelişmenin doğal bir sonucudur.
- Ortalamanın altına düşülemez.
- Kazalar Tanrı işidir.

İş güvenliği eğitimi iş verimliliğini artırıcı ve iş güvenliği çalışmalarını güçleştiren yanlış görüşleri önleyici olarak önem kazanmaktadır. Son yıllarda bilimsel ve teknolojik gelişmelerin toplum ve birey yaşamını büyük ölçüde etkilediği sosyo – ekonomik ve kültürel olarak köklü değişmelere yol açtığı bilinen bir gerçektir. Bütün bu gelişmeler, çağdaş insanın iş dünyasına her zamankinden daha iyi bir şekilde belirli bir sistem ve plan içinde hazırlanmasını gerekli kılmaktadır.

Sanayileşme sürecinde nüfus, tarım sektöründen endüstri sektörüne kayarak sanayi işçisi sınıfı ortaya çıkar. Aslında toplumların her gelişme evresinde var olan işçi sağlığı konusu sanayi işçilerinin varlığıyla daha açık ve çarpıcı bir görünüm kazanır. Çünkü, sanayideki çalışma ortamında iş kazaları ve meslek hastalıkları gibi durumlara daha sık rastlanır. Sanayi toplumunda, olumsuz çalışma koşulları sonucu ortaya çıkan sakatlıklar ve ölümler kamuoyuna daha kolay ve etkin olarak yansır.

İş kazalarını, meslek hastalıklarını, yangınları ve sanayileşme hastalığı diyebileceğimiz insan bunalımlarını ortadan kaldırmak ya da azaltmak amacıyla yapılan çalışmaların tümü olarak tanımlanan İş Güvenliği konusunda Avrupa Topluluğu ülkeleriyle Türkiye'yi karşılaştırdığımızda başta ölümcül iş kazaları olmak üzere meslek hastalıkları ve yaralanma veya sakatlığa yol açan iş

kazalarının daha fazla, İş Güvenliği çalışmalarının ise daha yetersiz olduğu gerçeğini görmekteyiz.

Bir yandan iş kazalarının artması, diğer yandan kültür düzeyinin yükselmesi, işletmelerde çeşitli araştırmaların yapılmasına ve sonuçta iş kazalarından ve meslek hastalıklarından korunma çarelerinin bulunması, gerektiği düşüncesinin doğmasına neden olmuştur. İş güvenliğinin sağlanmasında Borçlar Kanunun 332. maddesi ile iş güvenliğini koruyucu iş hukuku ilkelerine göre, iş yerinde iş güvenliğine ilişkin tedbirlerin alınmasını sağlamak, işveren ile işçi arasındaki hizmet sözleşmesinden kaynaklanan bir borcun ötesinde, işçinin korunması açısından devletin iş hayatına müdahalesini gerektirecek bir görev olarak düşünülmüştür.

Yukarıda geniş bir perspektifi çizilen insan anatomisinden sağlığa, psikolojiden kimyaya, temel ve iş hukukundan fizik ve biyolojinin temel kavramlarına, ergonomiden işletmeciliğe, elektrikten hijyene kadar pek çok alanı kapsayan iş güvenliği multidisipliner bir yaklaşım gerektirmektedir.

Plastikler veya Polimer maddeler Kimya Sanayinde çok geniş bir alana sahiptirler. Bunun gereği olarak Polimer Kimyası dersleri okunmaktadır. Konunun önemi bu dersin ayrı bir ders oluşu ile açıkça ortaya konmuş olmaktadır. Ancak İş Güvenliği konusunda aynı önemi derecesini söylememize rağmen eğitimi konusunda maalesef aynı şeyleri söyleyemiyoruz. İş Güvenliği konuları konu aralarında geçirilmektedir.

İş Güvenliği'nin günümüz Türkiye'sinde artık eğitim modeli tartışılabilir ve somut öneriler ortaya konulmalı AB standartlarında İş Güvenliği uygulamaları mevzuattan günlük hayata geçmelidir kanaatindeyim.

4. İş Kazaları Ve Meslek Hastalıklarının Ekonomik Sonuçları

İş Sağlığı ve Güvenliği önlemlerinin alınmaması iş kazalarına ve meslek hastalıklarına yol açacağı bilinen bir gerçektir. Bunun sonucunda psikolojik, sosyolojik, tıbbi ve ekonomik sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu oluşan sorunları üç yönden değerlendirmek mümkündür.

1. **İşçi** : İşçi üretime direkt katkıda bulunan bir üretim faktörüdür. Sürekli olarak çalıştığı sürece ücret alabilir, geçimini sağlayabilir. İş kazası veya meslek hastalığına uğrayan bir işçi ise üretimden geçici veya sürekli olarak uzak kalacaktır. Belki de hayatını kaybedecektir. Bu durum ise işçiyi ve ailesini psikolojik ve ekonomik olarak zarara uğratacaktır.
2. **İşveren** : İşyerinde çalışan işçinin iş kazası ve meslek hastalığı geçirmesi sonucunda gerek hastalanan ve gerekse kazaya uğrayan işçinin üretimden alıkonması diğer işçilerin psikolojik açıdan etkilenmesi ile randıman düşmesi veya iş kazası sonucu makinelerin, işletmenin durması ya da hasara uğraması gibi nedenlerle işyerindeki üretim ve verimlilik olumsuz yönde etkilenecektir. Bu durumdan dolayı işveren büyük maddi kayıplara uğrayabilir.

3. **Ülke Ekonomisi** : İş kazaları ve meslek hastalıkları ülke ekonomisini dolaylı ya da dolaysız olarak olumsuz yönde etkilerler. Meydana gelen iş gücü ve iş günü kayıpları, işletmenin gördüğü maddi zararlar ve onarım masrafları, işçiye ödenen tazminatlar, tıbbi tedavi ve hastane masrafları, üretimin kısmen veya tamamen durması sonucunda meydana gelen üretim kayıpları, yeni işçi yetiştirmek için harcanan zaman ve eğitim giderleri, iş kazası veya meslek hastalığı ile ilgili olarak devletçe yapılan soruşturma yaralanan veya sakat kalan işçinin rehabilitasyonu, işçinin bir süre veya tamamen üretim elemanı olmaktan çıkması ve tüketim elemanı olması ülke ekonomisini dolaylı ya da dolaysız etkileyen faktörlerdir. Sayılan bu faktörler ekonomik olarak parasal değerlere çevrildiğinde iş kazaları ve meslek hastalıklarının maliyetlerinin ne kadar yüksek olduğunu ortaya çıkarır.

Sonuçta; bu maddi kayıplar ülke ekonomisini ve dolayısıyla ulusal refahı etkiler. Bu nedenlerdir ki, iş sağlığı ve güvenliğini temin etmek için yapılan masraflar her zaman için iş kazaları ve meslek hastalıkları sonucunda meydana gelen ekonomik kayıplardan daha azdır. Ayrıca, iş sağlığı ve güvenliği konusunda yapılacak çalışmalarda hiç kuşkusuz sorumlulukların paylaşılması gerekmektedir. Bu konuda işçi ve işveren kuruluşları ile devlete bir takım sorumluluklar düşmektedir.

Devlet; iş sağlığı ve güvenliği konusunda araştırmalar yapmak, çalışma koşullarının iyileştirilmesi, için alınması gerekli önlemleri belirlemek, kanun, tüzük ve yönetmelikler hazırlayarak düzenlemeler yapmak ve işyerlerinde bu hususlara uyulup uyulmadığını denetlemekle yükümlüdür.

İşveren; ise yapılan mevzuat düzenlemelerine uygun bir şekilde işyerinde iş sağlığı ve güvenliği önlemlerini almak, gerekli araç ve gereçleri temin etmek ve bu önlemleri ve araç gereçleri alırken teknik ilerlemelerin gerektirdiği yenilikleri göz önünde bulundurmak zorundadır. İşçilere işin öğretilmesi ve karşılaşılabilecekleri tehlikelerin de anlatılması gerekmektedir.

İşçiler; işyerlerinde iş yerlerinde işveren tarafından alınan sağlık ve güvenlik önlemlerine uymalı, araç ve gereçleri kullanmalı, çalışırken gerekli dikkat ve itinaı göstermelidirler.

5. İş Kazaları Ve Meslek Hastalıklarının Hukuki Sonuçları

İş Kazaları ve Meslek Hastalıklarının Hukuki Sonuçlarına bakmadan evvel zehir kavramı üzerinde durmalıyız. Zehir nedir? Sorusuna değişik yanıtlar alınmaktadır. Bunlardan bazıları Vücuda girince çeşitli organ bozukluklarına hatta ölüme sebep olan maddelere zehir denir. Canlı organizmada kimyasal ya da fizyolojik bir etki ile sağlığı bozan ve ölüme yol açan bir maddedir. En geniş anlamı ile organizma ile temasa geçtiklerinde hasar ya da ölüm sebebi olan herhangi bir ajan (S. Kaye) olarak tanımlamak isteyenler yanında belirli kimyasal maddeler. (Hugueneng)

Bir hukukçu olan Sulhi DÖNMEZER'e göre ise ölüm intizaç eden her madde zehir sayılır.

Bizim ceza kanunumuzda zehir tanımlanmamaktadır. Vücudu zehirlemek suretiyle öldüren madde zehir sayılmaktadır. Maddenin niteliğinin önemi yoktur.

Türk Hukuk mevzuatına göre iş kazaları ve meslek hastalıklarına ilişkin tanımlamalar Sosyal Sigortalar Kanunda yer almaktadır. (Madde 11/A ve 11/B). Ayrıca Vergi Usul kanunu, Gelir Vergisi Kanunu, Borçlar Kanunu, İş Kanunu, Ceza Muhakemeleri Usulü Kanunu, Umumi Hıfzı Sıhha Kanunu ve Türk Ceza Kanunu ilgili kanunlardır.

Ayrıca iş hukukunda normlar hiyerarşisine göre tüzükler, yönetmelikler yararlanılan diğer yazılı hukuk kurallarıdır.

6. Türkiye İçin İş Güvenliği Eğitimi Modeli

Plastikler veya Polimer maddeler Kimya Sanayinde çok geniş bir alana sahiptirler. Bunun gereği olarak Polimer Kimyası dersleri okunmaktadır. Konunun önemi bu dersin ayrı bir ders oluşu ile açıkça ortaya konmuş olmaktadır. Ancak İş Güvenliği konusunda aynı önemi derecesini söylememize rağmen eğitimi konusunda maalesef aynı şeyleri söyleyemiyoruz. İş Güvenliği konuları konu aralarında geçiştirilmektedir.

İş Güvenliği'nin günümüz Türkiye'sinde artık eğitim modeli tartışılabilmesi ve somut öneriler ortaya konulmalı AB standartlarında İş Güvenliği uygulamaları mevzuattan günlük hayata geçmelidir kanaatindeyiz. Şu anki yapı ile Meslek Yüksek Okulu ve Yüksek Lisans düzeyinde İş Güvenliği eğitimi sistematik olarak verilmektedir. Kanaatimizce Mesleki orta Öğretim kurumlarında İş Güvenliği Alanları ile Mühendislik Fakültelerinde İş Güvenliği Mühendisliği Bölümleri açılmalıdır.

7. Kaynaklar

1. Tunççomağ, K.; Sosyal Güvenlik Kavramı Ve Sosyal Sigortalar, 1990, İstanbul
2. İş Kanunu (4857), 2003
3. Paul F. Bruins, Plasticizer Technology Vol. 1, Reinhold Publishing Company, New York, 1965
4. Canlan, C. D., Epoxy Resin Dermatitis Kontakt Dermatitis 5, 165, 1979
5. Akbulut, T.; İşçi Sağlığı Prensipleri Ve Uygulamaları, 1994, İstanbul
6. Kaplan, E.T., İşverenin Hukuki Sorumluluğu, Dayanırli Yayınevi, Ankara, 1992.
7. Kaya, F., Plastikler Katkı Maddeleri Ve İşleme Metotları, 1983, Yarımcı
8. Marshall D.I. Processing Of Thermoplastic Materials, Reinhold Publishing Co. Ltd. New York

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

9. Atmanoğlu, N., Kontakt Dermatitler, İhtisas Tezi, 1971
10. Tuğsavul, H. C.; Kimya Sanayinde İş Güvenliği Problemlerine Adli Tıbbi Yaklaşımlar, Yüksek Lisans Tezi, İü Adli Tıp Enstitüsü, (1999), İstanbul
11. Taşkın, M., İş Güvenliği. Ankara, 1991
12. Dirican, R., Halk Sağlığı (Toplum Hekimliği), Uludağ Üniversitesi, Bursa, 1993.
13. Bertan, M., Güler, Ç., Halk Sağlığı, Güneş Yayınevi, Ankara, 1995
14. Koçel, T., İşletme Yöneticiliği, Beta Yayınevi, İstanbul, 1995.
15. Süzek, S.; İş Güvenliği Mevzuat, Savaş Yayınları, İstanbul, 1994
16. Dönmezer, S., Kişilere Ve Mala Karşı Cürümler, Beta Yayınevi, İstanbul, 1990
17. Ww.Fiberoptik.Com
18. Özer, H., Büyükboğa, Ö., Altay, R., Kuyumculuk Meslek Bilgisi, Meb Yayını, 2004

PP/CAM KÜRE KOMPOZİTLERİN SEBS VE SEBS-g-MA İLE MODİFİKASYONLARININ MEKANİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Onur BALKAN⁽¹⁾, Ülkü YILMAZER⁽²⁾, Ayhan EZDEŞİR⁽³⁾,
Halil DEMİRER⁽¹⁾, Hüseyin YILDIRIM⁽⁴⁾

⁽¹⁾Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü,
Göztepe Yerleşkesi, 34722 Kadıköy/İSTANBUL

⁽²⁾ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, 06531, ANKARA

⁽³⁾Petkim Ar – Ge Merkezi, Petrokimya Holding A.Ş., 35801, İZMİR

⁽⁴⁾Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
Davutpaşa Yerleşkesi, 34220 Esenler/İSTANBUL

obalkan@marmara.edu.tr

Özet

İzotaktik – polipropilen (i-PP) matris içerisine dolgu maddesi olarak cam küre (hacimce %10, 20 ve 30), elastomer olarak stiren-(etilen-bütilen)-stiren kopolimeri (SEBS) ve bunun maleik anhidrid (MA) ile graft edilmiş türünün (SEBS-g-MA) katılmasının (hacimce %2,5, 5 ve 10) mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelendi. Çekme ve Izod darbe deneyleri sonucunda blendlerin elastomer oranlarının artırılması ile E – modülü ve akma mukavemet değerlerinin düştüğü, akma uzamasının ve Izod darbe mukavemet değerlerinin arttığı görüldü. PP/cam küre ikili-kompozitlerinde ise cam küre oranlarının artırılması ile blendlerin aksine E-modülünde artış, akma uzaması, akma ve Izod darbe mukavemet değerlerinde azalma meydana geldiği saptandı. PP/cam küre kompozitlerin E-modüllerindeki değişimlerin k_E katsayısının ~1 değeri alması durumunda Einstein modeline; akma mukavemetlerindeki değişimlerin B parametresinin ~0,8 değeri alması durumunda Pukanszky modeline uyduğu görüldü. Bu modellere göre polipropilen-cam küre arasında adhezyon olmadığı ve cam kürelerin matris içinde takviye edici etki göstermediği anlaşıldı.

%20 cam küre içeren PP/cam küre kompozitlere hacimce %2,5, 5 ve 10 oranlarında elastomer katılması ile E – modüllerinde azalma, akma uzamalarında ve Izod darbe mukavemet değerlerinde artış meydana geldi. (PP/cam küre)/SEBS üçlü – kompozitlerine göre (PP/cam küre)/SEBS-g-MA kompozitlerin E – modüllerinin düşük; akma uzaması, akma ve Izod darbe mukavemet değerlerinin yüksek olduğu saptandı. FT-IR analizleri sonucunda cam küre yüzeyleri ile SEBS-

g-MA elastomer fazı arasında arayüzey etkileşimi meydana geldiği; SEM incelemeleri sonucunda (PP/cam küre)/SEBS kompozitlerinin ayrı fazlar, (PP/cam küre)/SEBS-g-MA kompozitlerinin ise çekirdek-kabuk morfolojisine sahip olduğu ve elastomer tabakasının istenenden daha kalın olduğu görüldü. Üçlü – kompozitlerin E – modüllerindeki değişimler Lewis – Nielsen modeline; akma mukavemetlerindeki değişimler Pukanszky modeline yaklaşık olarak uydu.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, SEBS, cam küre, elastomer, maleik anhidrid.

Abstract

Effects of additions of glass bead as filler (10, 20 and 30 vol. %), styrene-(ethylene-butylene)-styrene (SEBS) and the corresponding block copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) as elastomer (2,5, 5 and 10 vol.%) on the mechanical properties of isotactic-polypropylene (i-PP) were investigated. Tensile and Izod impact tests showed that the incorporation of elastomers into i-PP matrix decreased E – modulus and yield strength, increased yield strain and impact strength; on the other hand the addition of glass bead into i-PP matrix increased E – modulus, decreased yield strain, yield and impact strength. In i-PP/glass bead composites, variation for E – modulus of composites fitted Einstein prediction if k_E coefficient is equal to ~ 1 ; variation for yield stress of composites fitted Pukanszky prediction if B parameter is equal to $\sim 0,8$. Therefore, it can be concluded that glass beads do not have reinforcement effect and interfacial adhesion is absent in particulate-matrix interface according the models.

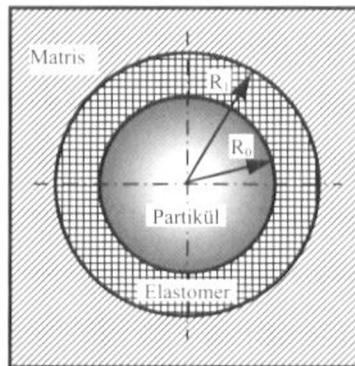
The incorporation of elastomers (2,5, 5 and 10 vol.%) into PP/glass bead composites (80/20 vol. ratio) decreased E – modulus, increased yield strain and impact strength. It was showed that (PP/glass bead)/SEBS-g-MA ternary composites have lower E – modulus, higher yield strain, yield and impact strength than (PP/glass bead)/SEBS composites. Interfacial interactions between glass beads and SEBS-g-MA elastomer phases were revealed by FT-IR. SEM investigations on fractured surfaces of samples revealed two kinds of phase structure formed depending on elastomer type. These are either a separate dispersion of the elastomer phase or encapsulation of the filler particulates by elastomer. Modifications of polypropylene composites with SEBS-g-MA have resulted in elastomer encapsulation of glass beads, called core-shell morphology. In addition, thicknesses of elastomer layers higher than desired values were revealed. In ternary composites, variation for E-modulus and yield stress of composites approximately fitted Lewis – Nielsen and Pukanszky predictions respectively.

Key Words: Polypropylene, SEBS, glass bead, elastomer, maleic anhydride.

1. Giriş

İzotaktik – polipropilen, yüksek mukavemetli, kimyasallardan etkilenmeyen 100 °C'nin üzerinde ısı dirence sahip ve ucuz olması sebebiyle endüstriyel ve günlük hayatta geniş bir kullanım alanı bulmasının yanında işlenebilirliğinin kolay olması sayesinde üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapılarak birçok özelliği değiştirilebilmektedir. i-PP'in içerisine birtakım katkılar katılarak mekanik özelliklerinde daha yüksek performans sağlanabilmektedir.

Polipropilen matris içerisine elastomer katılması ile tokluk artırılırken rijidlik düşmekte; inorganik partiküller katılması ile rijidlik artırılırken tokluktan fedakarlık edilmektedir. Açıkça görülebileceği gibi, rijidlik-tokluk özelliklerinin optimizasyonu ve her iki özeliğin aynı anda geliştirilmesi kritik önem taşımaktadır. Bunun sağlanması için fazlar arasında arayüzey adhezyonu oluşturulması, takviye edici partiküller kullanılması, nano – kompozitler ve çekirdek – kabuk morfolojisinin elde edilmesi gibi çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Polimer matris içerisindeki yüksek modüllere sahip partiküllerin düşük modüllü elastomer tabaka ile kaplanması durumunda (çekirdek – kabuk morfolojisi) rijidlikten fedakarlık edilmeksizin tokluğun artabileceği kuramsal olarak ileri sürülmüştür [1, 2]. Bu morfoloji için elastomer tabakası kalınlığının kritik öneme sahip olduğu, tabaka kalınlığının yüksek olması durumunda kompozitin E-modülünün çok daha fazla düşeceği belirtilmiştir ($R_0/R_1 \approx 0,999$). Mikro-yapıda çekirdek-kabuk morfolojisi oluşturularak mekanik performansın artırılması üzerine çeşitli malzemeler kullanılarak yapılmış çalışmalar bulunmaktadır [3 – 12]. Bu çalışmalarda, genel olarak mukavemet artışı sağlanmakla birlikte malzemelerin rijidlik ve tokluğunun aynı anda artırılması sağlanamamıştır. Bu çalışmada, polipropilen matrise cam küre ve elastomer katılarak rijidlik ve tokluk başta olmak üzere mekanik performansdaki değişimler incelenmektedir. İki – ve üç-fazlı sistemlerin mekanik özellikleri hakkında birçok matematiksel model geliştirilmiştir. Bunlardan en geçerli olanlarından bazıları Tablo 1.'de görülmektedir.



Şekil 1. Çekirdek – kabuk morfolojisi. R_0 : cam küre; R_1 : elastomer tabaka yarıçapları

Tablo 1. Çok-fazlı polimer sistemlerin mekanik özellikleri üzerine geliştirilmiş en geçerli matematiksel modellerden bazıları (semboller tablonun sonunda verildi).

Modeller	Eşitlikler
Üst sınır modeli (Eş-şekil değiştirme)	$\sigma_k = \varphi_p \sigma_p + (1 - \varphi_p) \sigma_m$ (1) $E_k = \varphi_p E_p + (1 - \varphi_p) E_m$ (2)
Alt sınır modeli (Eş-gerilme)	$\varepsilon_k = \varphi_p \varepsilon_p + (1 - \varphi_p) \varepsilon_m$ (3) $\frac{1}{E_k} = \frac{\varphi_p}{E_p} + \frac{1 - \varphi_p}{E_m}$ (4)
Einstein [13]	$E_k = E_m (1 + k_e \varphi_p)$ (5)
Kerner-Nielsen [14] (İki-fazlı)	$E_k = E_m \left(\frac{1 + AB\varphi_p}{1 - B\psi\varphi_p} \right)$ (6) $A = k_f - 1$ veya $A = (8 - 10\nu_m)/(7 - 5\nu_m)$ $B = \left(\frac{E_p}{E_m} - 1 \right) / \left(\frac{E_p}{E_m} + A \right)$ $\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi}{\phi^2} \right) \varphi_p$
Lewis-Nielsen [3] (Üç-fazlı)	Ayrı fazlar: $E_k = E_m \left(\frac{1 - \psi_c B_c \frac{\varphi_c}{1 - \varphi_p}}{1 + A_c B_c \varphi_c} \right) \times \left(\frac{1 + A_p B_p \varphi_p}{1 - \psi_p B_p \varphi_p} \right)$ (7) Çekirdek-kabuk: $E_k = E_m \times \left(\frac{1 - \psi_c B_c (\varphi_c + \varphi_p)}{1 + A_c B_c (\varphi_c + \varphi_p)} \right)$ (8) $A_c = (8 - 10\nu_m)/(7 - 5\nu_m)$ $A_p = (7 - 5\nu_m)/(8 - 10\nu_m)$ $B_c = (E_m - E_c)/(E_m + A_c E_c)$ $B_p = (E_p - E_m)/(E_p + A_p E_m)$ $\psi_c = 1 + \left(\frac{1 - \phi_c}{\phi_c^2} \right) \cdot \left(\frac{\varphi_c}{1 - \varphi_p} \right)$ $\psi_p = 1 + \left(\frac{1 - \phi_p}{\phi_p^2} \right) \cdot \varphi_p$
Pukanszky [15] (İki-fazlı)	$\sigma_k = \sigma_m \left(\frac{1 - \varphi_p}{1 + 2.5\varphi_p} \right) \exp(B\varphi_p)$ (9)
Pukanszky [4] (Üç-fazlı)	$\sigma_k = \sigma_m \times \left(\frac{1 - \frac{\varphi_c}{1 - \varphi_p}}{1 + 2.5 \frac{\varphi_c}{1 - \varphi_p}} \right) \cdot \exp \left(B_p \frac{\varphi_c}{1 - \varphi_p} \right) \times \left(\frac{1 - \varphi_p}{1 + 2.5\varphi_p} \right) \cdot \exp(B_k \varphi_p)$ (10) $B_{b/k} \cdot \varphi_{c/p} = \ln \sigma_{b/k} \left(\frac{(1 + 2.5\varphi_{c/p})}{\varphi_m (1 - \varphi_{c/p})} \right)$

σ : gerilme; E : E – modülü; ε : şekil değişimi; φ : hacim oranı; k_f : Einstein katsayısı; ϕ : paketlenme faktörü; ν : Poisson oranı ve B : Pukanszky etkileşim parametresini; k , p , m , c ve b indisleri ise sırasıyla kompozit, cam küre partikülü, matris, elastomer ve blendi ifade etmektedir.

2. DeneySEL Çalışmalar

Matris malzemesi olarak Petkim Petrokimya Holding A.Ş. ürünü olan ve “Petoplen MH 418” ticari ismi ile satılan izotaktik-polipropilen (i-PP) homopolimeri kullanıldı. Dolgu maddesi olarak cam küre seçildi. Cam küreler A-camından üretilmiş olup $\sim 12\mu\text{m}$ çapında, yoğunluğu $\sim 2,5\text{g.cm}^{-3}$ olmak üzere “Spherglass[®], 3000” ticari ismi ile Ballotini firmasından temin edildi. SEBS ve SEBS-g-MA elastomerleri yoğunlukları $0,91\text{g.cm}^{-3}$ olmak üzere sırasıyla “Kraton G 1652” ve “Kraton FG 1901X” ticari isimleri ile Kraton firmasından temin edildi (SEBS-g-MA elastomeri $\sim 1,7$ maleik anhidrid graftlı).

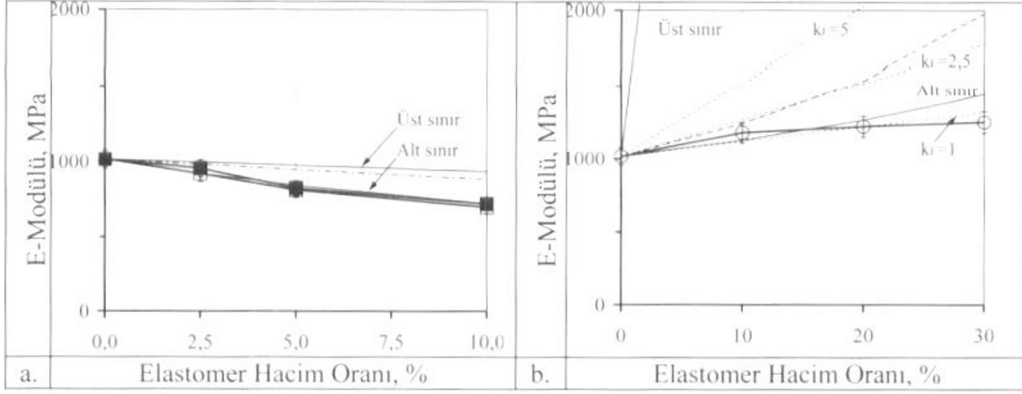
Bütün blend ve kompozitler, boy/en (L/D) oranı 25 olan 16mm çapındaki eş – yönlü dönen çift – vidalı ekstrüder (Thermo Prism, Haake) kullanılarak kompaund edildi. Vidaların devir hızı 100dev.dak^{-1} ; kovan sıcaklık profili, besleme bölümünden kalıp yönüne olmak üzere $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kalıp) olarak ayarlandı. Kompaund işleminin ardından granüller, enjeksiyonda kalıplandı (beslemeden kalıba sıcaklık profili: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $235\text{ }^{\circ}\text{C}$, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – kalıp).

Çekme deneyleri Zwick Z010 model çekme cihazı kullanılarak 5mm.dak^{-1} ($\dot{\epsilon}=0,0017\text{s}^{-1}$) çekme hızında yapıldı (TS 1398). Izod darbe deneyleri, TS 1005’e uygun olarak Zwick model dijital darbe cihazı kullanılarak ($5,4\text{J}$ ’lük çekiç) çentikli örnekler üzerinde gerçekleştirildi. Darbe deneyleri, oda sıcaklığında ve sıvı azot sıcaklığında yapıldı. Örneklerin kimyasal yapısının incelenmesinde çözünürlüğü 4cm^{-1} olarak ayarlanmış Thermo Nicolet, Nexus 670 FT-IR E.S.P.TM tipi cihaz kullanıldı. Sıvı azot sıcaklığında kırılmış ve altın kaplanmış kırık yüzeylerin SEM incelemelerinde Jeol JSM-5910LV tipi taramalı elektron mikroskobu (10kV) kullanıldı. Elastomer fazın durumunu daha net olarak incelemek amacıyla seçici dağlama işlemi uygulandı (örnekler, içerisinde dağlayıcı (ksilen) bulunan indirek ultrasonik banyo içerisinde 30dak. süre ile dağlandı).

3. Sonuçlar ve Tartışmalar

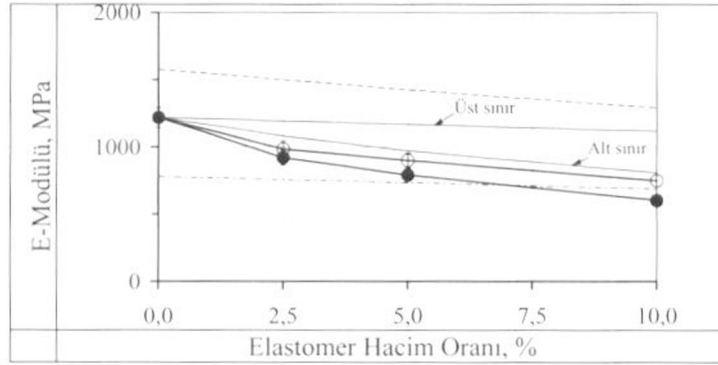
Polipropilene SEBS ve SEBS-g-MA elastomerleri katılması ile E-modüllerinde “alt sınır” modeli seviyelerinde azalma meydana gelirken (Şekil 2.a.) cam küre katılması ile k_E katsayısının ~ 1 değeri için Einstein modeline uygun olarak artış görüldü (Şekil 2.b.). Partikül-matris arasında adhezyonun olmaması ve partiküllerin takviye edici etki göstermemesi durumunda k_E katsayısının 1 değeri aldığı, adhezyonun ve partiküllerin boy/en oranının artması ile k_E katsayısının daha yüksek değerler aldığı göz önüne alındığında polipropilen – cam küre arasında adhezyon olmadığı ve cam kürelerin takviye edici etki göstermediği anlaşıldı.

Üçlü – kompozitlerde, SEBS-g-MA içeren kompozitlerin E – modüllerinin SEBS içeren kompozitlere göre daha düşük olduğu, Lewis – Nielsen modeline yaklaştığı görüldü (Şekil 3.).

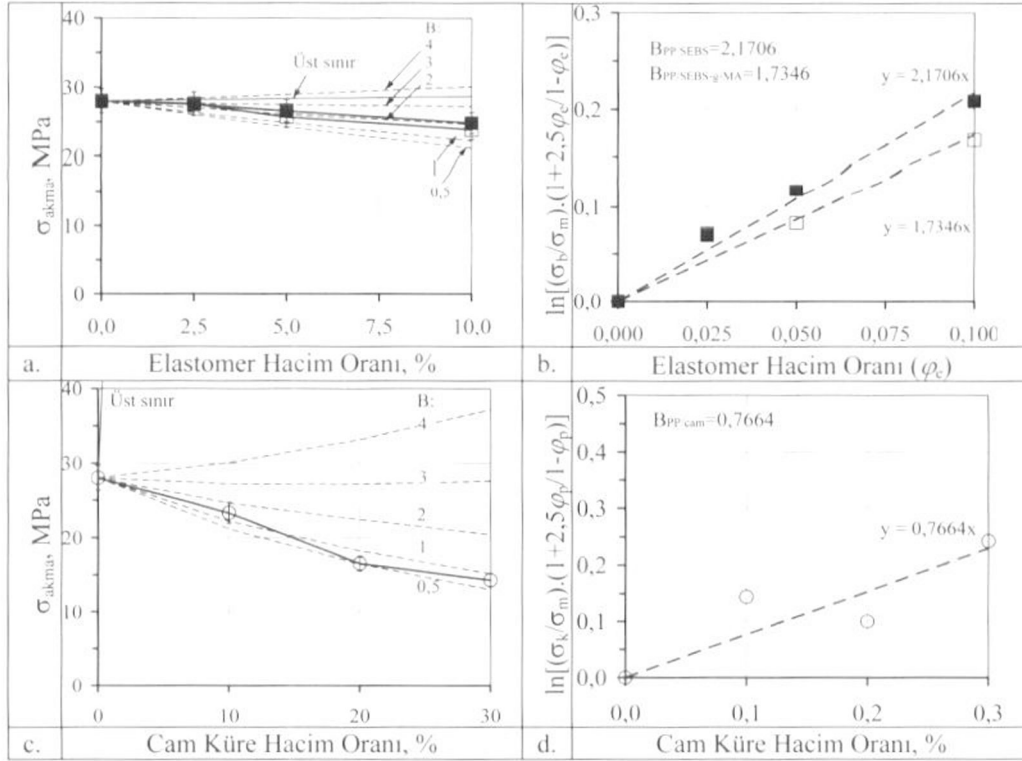


Şekil 2.a. Blendlerin elastomer oranlarına göre; b. PP/cam küre kompozitlerin cam küre oranlarına göre E-modülü değerleri. □, PP/SEBS; ■, PP/SEBS-g-MA blendlerini; ○, PP/cam küre kompozitlerini — üst (Eşitlik 2.) ve alt (Eşitlik 4.) sınırı; Einstein (Eşitlik 5); - - - - Kerner – Nielsen (Eşitlik 6. $\phi=0,74$) modellerini ifade etmektedir.

Polipropilene elastomer katılması ile B parametresinin ~ 2 değeri için, cam küre katılması ile $\sim 0,8$ değeri için Pukanszky modeline uygun olarak akma mukavemetlerinde azalma meydana geldi (Şekil 4.a. ve c.).

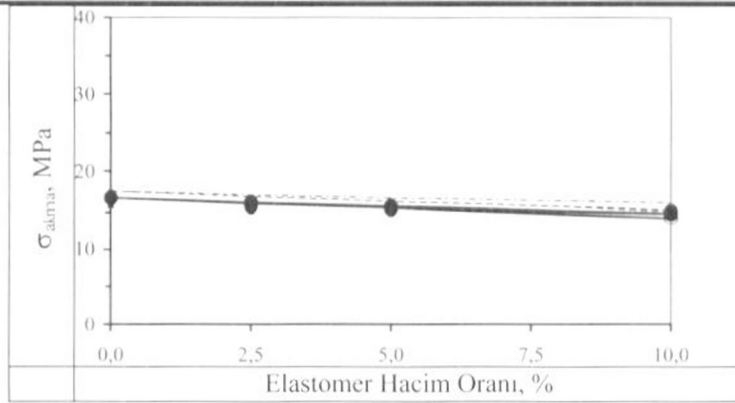


Şekil 3. Üçlü-kompozitlerin elastomer hacim oranlarına göre E-modülü değerleri. ○, (PP/cam küre)/SEBS kompozitlerini; ●, (PP/cam küre)/SEBS-g-MA üçlü-kompozitlerini; — üst (Eşitlik 2.) ve alt (Eşitlik 4.) sınırı; - - - - ayrı-fazlar (Eşitlik 7.); - - - - çekirdek – kabuk (Eşitlik 8.) yapısı için Lewis – Nielsen modellerini ifade etmektedir.

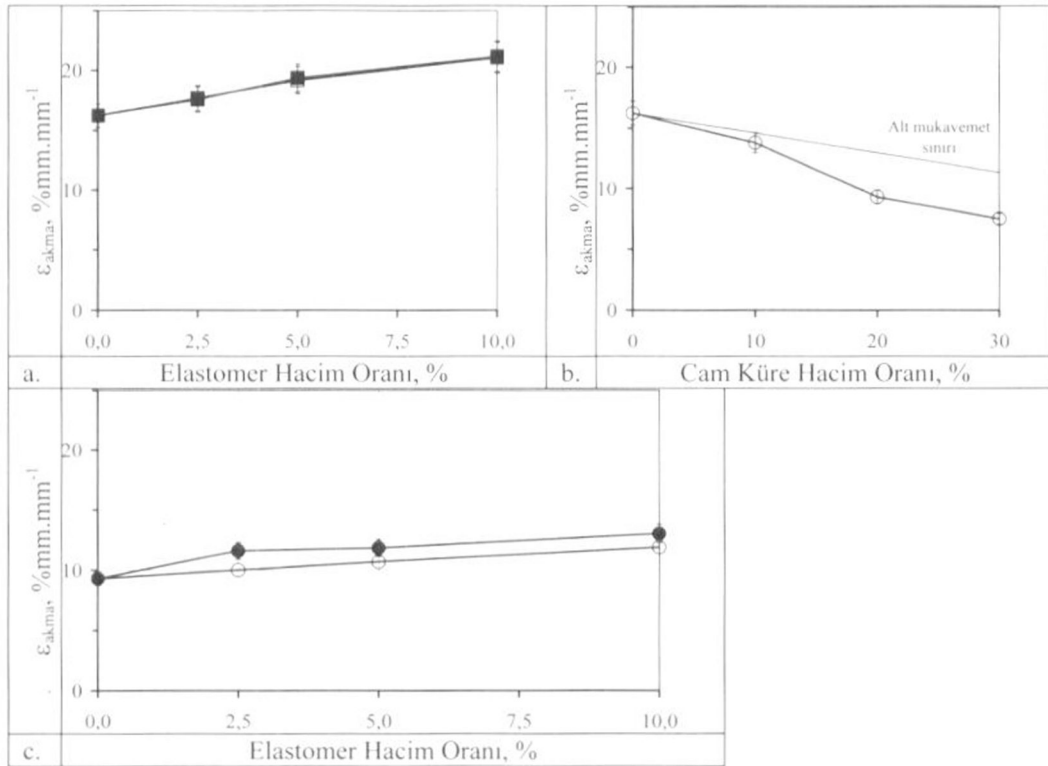


Şekil 4.a. Blendlerin elastomer oranlarına göre; c. PP/cam küre kompozitlerin cam küre oranlarına göre akma mukavemeti değerleri; b. ve d. Pukanszky modeli için B parametrelerinin belirlenmesi. ----- Pukanszky (Eşitlik 9.), ——— “üst sınır” (Eşitlik 1.) modellerini ifade etmekte olup diğer göstergeler Şekil 2.’deki gibidir.

Üçlü – kompozitlerde, SEBS-g-MA içeren kompozitlerin akma mukavemetlerinin SEBS içeren kompozitlere göre biraz daha düşük olduğu, Lewis – Nielsen modeline yaklaştığı görüldü (Şekil 5.).



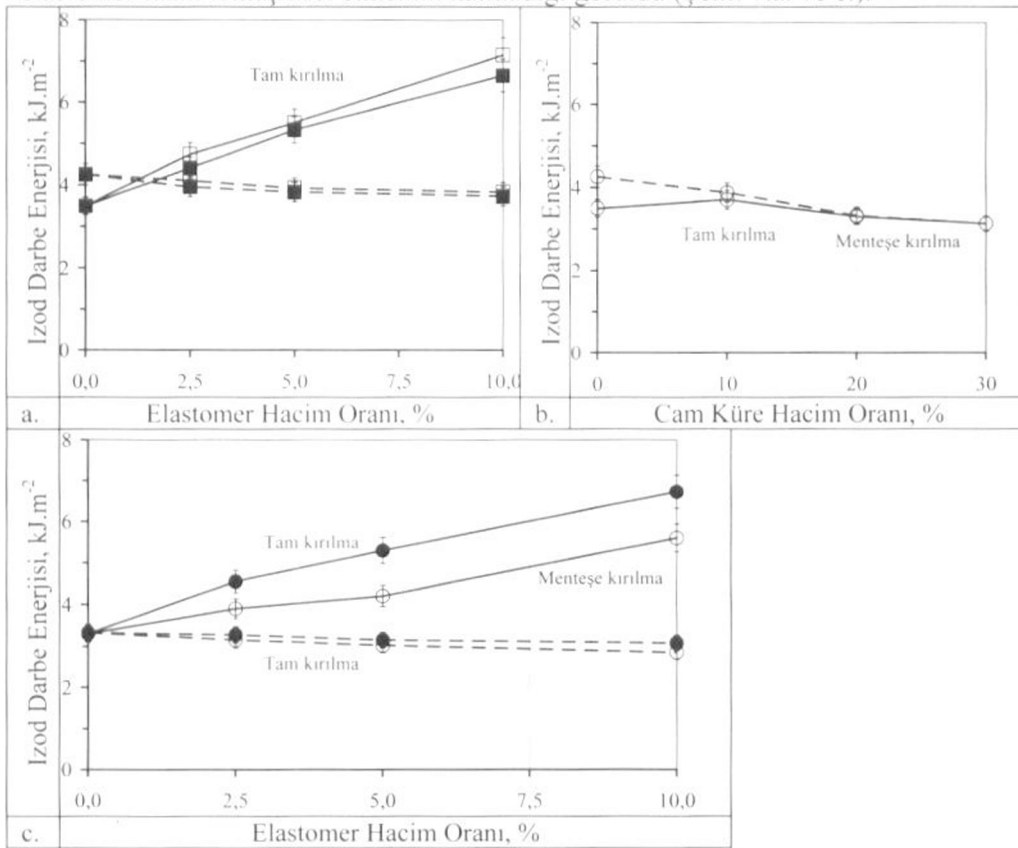
Şekil 5. Cam küre üçlü-kompozitlerin elastomer oranlarına göre akma mukavemeti değerleri. ----- (PP/cam küre)/SEBS (ayrı – fazlar); ----- (PP/cam küre)/SEBS-g-MA kompozitleri (çekirdek – kabuk) için Pukanszky modeli (hesaplamalarda Şekil 4.b. ve d.'de hesaplanan B katsayıları kullanıldı, Eşitlik 10.) olup, diğer göstergeler Şekil 3.'deki gibidir.



Şekil 6.a. Blendlerin elastomer oranlarına göre; b. PP/cam küre kompozitlerin cam küre oranlarına göre; c. üçlü-kompozitlerin elastomer oranlarına göre ϵ_{akma} değişimi. Göstergeler Şekil 2. ve 3.'deki gibidir.

Polipropilene elastomer katılması ile akma uzaması değerlerinin artarken cam küre katılması azalma meydana geldi (Şekil 6.a. ve b.). Üçlü-kompozitlerde, SEBS-g-MA içeren kompozitlerin akma uzaması değerlerinin SEBS içeren kompozitlere göre daha yüksek olduğu saptandı (Şekil 6.c.).

Oda sıcaklığında yapılan Izod darbe deneyleri sonucunda polipropilene elastomer katılması ile darbe enerjisi artarken cam küre katılması ile azalma görüldü (Şekil 7.a. ve b.). Üçlü kompozitlerde, özellikle SEBS-g-MA elastomerinin katılması ile darbe mukavemetinin belirgin olarak arttığı tespit edildi (Şekil 7.c.). Sıvı azot sıcaklığında yapılan Izod darbe deneyleri sonucunda düşük sıcaklıklarda elastomer fazın toklaştırıcı etkisinin kalmadığı görüldü (Şekil 7.a. ve c.).

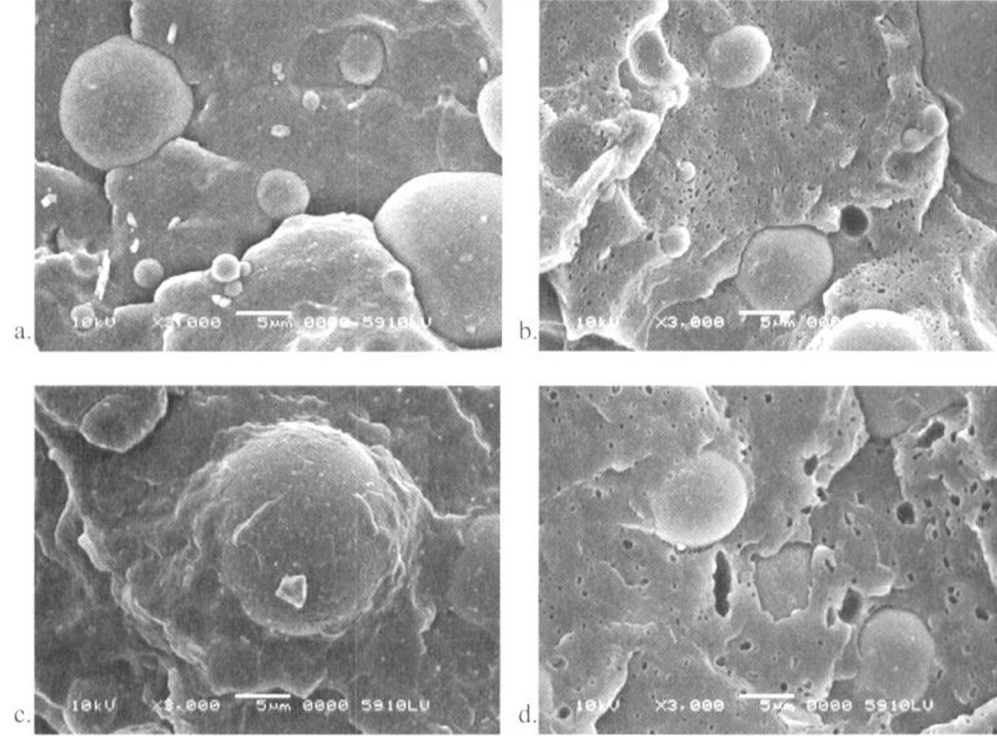


Şekil 7.a. Blendlerin elastomer oranlarına göre; b. PP/cam küre kompozitlerin cam küre oranına göre; c. üçlü-kompozitlerin elastomer oranlarına göre çentikli Izod darbe değerleri. ——— oda sıcaklığında; - - - - - sıvı azot sıcaklığında yapılmış deney sonuçları olup diğer göstergeler Şekil 2. ve 3.'deki gibidir.

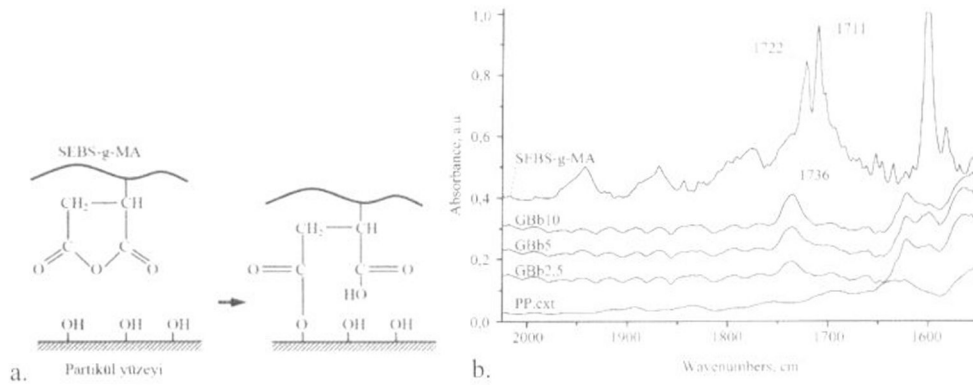
Üçlü – kompozitlerin SEM görüntülerinde SEBS içeren kompozitlerin ayrı-fazlar, SEBS-g-MA içeren kompozitlerin çekirdek – kabuk morfolojisine

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

sahip olduğu görüldü. Dağlanmış ve dağlanmamış SEBS içeren kompozitlerde kırılmanın partiküllerin ekvator eksenı boyunca meydana geldiği ve partikül yüzeylerinin oldukça temiz olduğu; SEBS-g-MA içeren kompozitlerde ise cam küre partiküllerinin kalın bir elastomer tabakası ile kaplı olduğu saptandı.



Şekil 8.a. Dağlanmamış (PP/cam küre)/SEBS kompoziti; b. dağlanmış (PP/cam küre)/SEBS kompoziti; c. dağlanmamış (PP/cam küre)/SEBS-g-MA kompoziti; d. dağlanmış (PP/cam küre)/SEBS-g-MA kompozitinin mikro görüntüsü (oranlar: [80/20]/10).



Şekil 9.a. SEBS-g-MA elastomerindeki maleik anhidrid (MA) grupları ile cam küre yüzeyindeki hidroksil grupları (-OH) arasındaki esterifikasyon reaksiyonu; b. (PP/cam küre)/SEBS-g-MA üçlü-kompozitlerin FT-IR spektrometreleri (PP.ext: katkısız polipropilen: GBb2.5, GBb5 ve GBb10 sırasıyla %2,5, 5 ve 10 SEBS-g-MA içeren (PP/cam küre) SEBS-g-MA kompozitlerini ifade etmektedir.

(PP/cam küre) SEBS-g-MA kompozitlerin FT-IR spektrometreleri incelendiğinde SEBS-g-MA elastomerine graflanmış maleik anhidriddeki C=O gruplara ait olan 1711cm^{-1} ve 1722cm^{-1} bandlarının yerine yeni bir 1736cm^{-1} bandının bulunduğu görüldü (Şekil 9.b.). Bu yeni bandın oluşumundan SEBS-g-MA elastomerindeki reaktif maleik (süksinik) anhidrid grupların Şekil 9.a.'da görüldüğü gibi açılarak cam yüzeyindeki hidroksil gruplarla (-OH) bağ yapması sonucu C=O grupların 1736cm^{-1} bandında bulunduğu anlaşıldı.

4. Değerlendirmeler

1. Polipropilene SEBS veya SEBS-g-MA elastomeri katılması ile E – modülünde ve akma mukavemetinde azalma, akma uzamasında ve darbe mukavemetinde artış görüldü.
2. Polipropilene cam küre katılması ile E – modüllerinde k_E katsayısının ~ 1 değeri için Einstein modeline uygun olarak artış; akma mukavemetlerinde B parametresinin ~ 0.8 değeri için Pukanszky modeline uygun olarak azalma; akma uzamalarında ve darbe mukavemetlerinde azalma saptandı.
3. (PP/cam küre)/SEBS üçlü-kompozitlerinin ayrı – fazlar; (PP/cam küre)/SEBS-g-MA kompozitlerinin çekirdek – kabuk morfolojisine sahip olduğu görüldü. Elastomer tabakasının kalın olması mekanik özellikleri olumsuz etkiledi.
4. SEBS-g-MA içeren üçlü – kompozitlerin E-modüllerinin ve akma mukavemetlerinin SEBS içeren kompozitlere göre biraz daha düşük olduğu; E-modülü değerlerinin Lewis – Nielsen modeline, akma mukavemeti değerlerinin ise Pukanszky modeline yaklaşık olarak uyduğu tespit edildi.
5. PP/cam küre kompozitlere özellikle SEBS-g-MA elastomerinin katılması ile oda sıcaklığı darbe mukavemetinin belirgin olarak arttığı tespit edildi. Düşük sıcaklıklarda elastomer fazın toklaştırıcı etkisinin kalmadığı görüldü.

5. Literatür

- [1] Matonis, V. A.; Small, N. C., *Polym. Eng. Sci.*, 9 (1969) 90 – 99
- [2] Matonis, V. A., *Polym. Eng. Sci.*, 9 (1969) 100 – 104
- [3] Stricker, F.; Mülhaupt, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (1996) 1799 – 1806
- [4] Stricker, F.; Mülhaupt, R., *Polymer Eng. Sci.*, 38 (1998) 1463 – 1470
- [5] Liang, J. Z.; Li, R. K. Y., Tjong, S. C. *Polym. Compos.*, 20 (1999) 413
- [6] Liang, J. Z.; Li, R. K. Y., Tjong, S. C., *Polym. Eng. Sci.*, 40 (2000) 2105

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

-
- [7] Long Y.; Shanks, R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996) 1877
 - [8] Long Y.; Shanks, R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (1996) 639
 - [9] Kolarik, J.; Jancar, J., *Polymer*, 33 (1992) 4961
 - [10] Jancar, J.; DiBenedetto, A. T., *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4651
 - [11] Jancar, J.; DiBenedetto, A. T., *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 1601 – 1608
 - [12] Jancar, J.; DiBenedetto, A. T., *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 2438 – 2445
 - [13] Einstein, A., *Ann. Der Phys.*, 19 (1906) 289
 - [14] Nielsen, L. E., *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 4626 – 4628
 - [15] Pukanszky, B., *Composites*, 21 (1990) 255 – 262

PVC/DOP - NANOKİL KOMPOZİTLERİNİN ISIL DAVRANIŞI

THERMAL BEHAVIOR OF PVC/DOP - NANOCLAY COMPOSITES

Sevgi Ulutan, Saadet Yapar, A. Şebnem Kocagül, A. Pınar Tüzüm Demir

Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir
sevgi.ulutan@ege.edu.tr, ptuzum@hotmail.com

Özet

Bu çalışmada, PVC/DOP-kil kompozit ve nanokompozit filmleri üretilerek filmlerin ısıtma işlemleri sırasında DOP kaybı ve ısıtma kararlılığı incelenmiştir. Kullanılan kile katyon değişim kapasitesinin %100' üne eşdeğer miktarda kuaterner amonyum katyonu, heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMAB), eklenerek organo bentonit elde edilmiştir. Altmış kısım DOP içerisine eklenen 0 – 3 kısım bentonit ve HDTMAB-bentonit içeren PVC plastisollerden üretilen 60 µm kalınlığındaki filmler 160 °C'de hava dolaşımli etüvde 10 dakika jelleştirilmiştir. Bu filmlere 160 °C'de farklı sürelerle uygulanan ısıtma işlemi sürecinde oluşan değişimler, kilin ve nanokilin PVC-DOP filmlerinin ısıtma kararlılığına etkisi, ısıtma işlemleriyle ağırlık azalması, mor ötesi ve kızıl ötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile izlenmiştir.

Hazırlanan filmlerin 160 °C'de 0 – 90 dakika ısıtma işlemi uygulanma sürecinde mor ötesi-görünür bölge spektrumları incelendiğinde, kil eklenmesinin kompozitte 200 – 1100 nm aralığında geçirgenlik azalmasına neden olduğu, aynı miktarda (3 kısım) kil içeren filmlerden nano yapı kazandırılmış kil içeren örnekte ham kil ile hazırlanan örneğe göre geçirgenliğin 1/3 oranında azaldığı, filmlere uygulanan ısıtma işlemin süresi arttıkça geçirgenliğin arttığı gözlenmiştir.

Bu ısıtma sürecinde 400 – 4000 cm⁻¹ aralığında kızıl ötesi spektrumları incelendiğinde de paralel sonuçlar alınmıştır. Ayrıca ısıtma süresi arttıkça, DOP'tan kaynaklanan, ester gruplarına ilişkin 1720 cm⁻¹ pikinin zayıfladığı gözlenmiştir. Ham ve nano yapıli kil katılması, filmlerin ısıtma sürecinden daha az etkilenmesini sağlamaktadır.

Isıtma sürecinde yaşanan değişiklikler ağırlık kaybı ile izlendiğinde de DOP uzaklaşmasının kil ve nanokil eklenmesiyle azaldığı gözlenmiştir. DOP'un havadaki etkin yayınlılığı hesaplandığında 1,5 kısım kil ile yayınlılığın azalmasının sağlandığı, artan kil miktarının olumlu sonuç vermediği görülmüştür. Çalışılan

kompozitlerde nanokil, işlenmemiş kile göre daha etkin ısı kararlılık sağlamıştır. PVC'nin ara yüzeye yerleşmesi ile nano kompozit yapının oluştuğunu SEM fotoğrafları ile gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Montmorillonit, organo-kil, polimerik nanokompozit, ısı kararlılık, polimer-kil nano kompozit

Abstract

In this study, PVC/DOP – clay composites and nanocomposites films were produced and the heat stability and the DOP removal from PVC/DOP-clay composite films during the thermal processes were investigated. Organo-bentonite was achieved in nano scale introducing a quaternary ammonium cation, hexadecyl trimethylammonium bromide (HDTMAB) at equivalent amount to 100 % of cation exchange capacity (CEC) of this clay. Up to 3 parts (as weight) bentonite and HDTMAB-bentonite were added onto hundred parts of resin (phr) mixing with 60 parts DOP to prepare PVC plastisols. From these plastisols, the composite films of 60 µm thickness were produced and cured in an air-circulating oven at 160°C for 10 minutes. PVC/DOP films were examined in terms of the variations to be formed during heating process at 160 oC for different time intervals. The effects of natural and nanoclay to the heat stability of the films were followed with the weight loss of the films during the heating process, UV and IR spectroscopies, and scanning electron microscopy (SEM).

The UV-visible spectra between 200-1100 nm of the films taken during the thermal treatment up to 90 minutes at 160 °C showed that; as the amount of clay increases, the UV transmittance of the films decreases, as the films containing 3 phr clay are compared, the transmittance of the film containing natural clay is three times greater than that of the films containing nano-clay and the longer the period of the thermal treatment, the higher the transmittance of the films. The similar results were obtained from the IR spectra in 400-4000 cm⁻¹ interval. In addition, as the films were subjected to longer thermal treatments, the peak attributed to the ester groups (1720 cm⁻¹) diminished likely due to the removal of DOP. Both the natural and nano clay introduction into the films resulted in lesser effect of the thermal treatments onto them.

As the weight loss of the films were examined during the thermal treatment processes, the DOP removal diminishes by the incorporation of natural and nano-clay. In the composites presented herein, the nano-clay exhibited higher efficiency than the natural clay did.

As the effective diffusivity of DOP in air is concerned, 1.5 phr clay decreases it however further increment in clay amount does not give better results. In the present composites nanoclay improved the heat stability of the films as compared with natural clay. It has been observed through the SEM photographs that PVC intercalated into the layers of clay to give a nanocomposites structure.

Key Words: Montmorillonite, organo-clay, polimeric nanocomposites, thermal stability, polymer-clay nanocomposites

1. Giriş

Termoplastik ve termoset reçinelere talk, mika, tebeşir ve kil gibi doğal inorganik dolgular katılır [1]. Son yıllarda, polimer-tabakalı silikat nanokompozitleri yoğun ilgi görmektedir [2 – 5] ve en çok kullanılan dolgu, düşük maliyeti nedeniyle bentonit yapıdaki kildir [6]. Polimerler içerisine ağırlıkça %1 – 10 nanokil eklenmesi maliyette azalma, elektriksel yalıtkanlık, ısı kararlılık ve mekanik özelliklerde iyileşme sağlamaktadır [1 – 5, 7].

Kompozit malzemenin organik bileşeni polimer ve inorganik dolgu arasındaki benzemezlik, polimer-dolgu arasındaki yapışmanın zayıf olmasına yol açar. Dolgu maddeleri organik maddeler ile modifiye edilerek yüzey enerjileri azaltıldığında polimer matris ile iyi bir yapışma sağlar [1, 2]. Organik katyonlar, polimer ve silikat arasındaki iç yüzey bağlarının güçlenmesini sağlar [2]. Dolgu ve polimer matrisin esneklik farkı polimer kompozitlerinin performansını düşürerek iç faz bölgesinde iç gerilimlere neden olur. Dolguyu oluşturan tanecikler nanokompozit yapıdaki gibi çok küçük olurlarsa bu etki, azalır [1].

Organik yüzey aktif madde (YAM) olarak; polimerik kuaterner amonyum tuzları, kuaterner amonyum tuzları, alifatik aminler ve çeşitli silikon organik reaktifler kullanılabilir. PKAT, alifatik aminler ve düşük molekül ağırlıklı KAT ile karşılaştırıldığında ısı kararlılıkları daha yüksektir ve oksitlenme bozunmalarının etkin önleyicileridir [2].

Organo-kil üretiminde kullanılan bentonitler, alümina silikat gruplarını içerirler. Tabakalar arası boş alanda Na^+ ve Ca^{2+} gibi değişebilen katyonlar bulunur [3]. Bu katyonların organik katyonlarla yer değiştirmesiyle hidrofilik olan kil, organofilik özellik kazanır ve organo-kil olarak adlandırılır [3, 8].

PVC dolgu maddeleri ile uyumluluğu yüksek, mekanik özellikleri iyi, uygun fiyatlı bir polimerdir. Dioktil ftalat'ın (DOP) PVC ile oluşturduğu plastisol uygun sıcaklıkta jelleşmesi sırasında DOP'un moleküler bir polimer-plastikleştirici karışımı vermek üzere polimer içerisinde yayınması ile kauçuksu, sağlam ürünler elde edilir. İşleme sürecinde PVC'nin bozunmasını önlemede kullanılan Ca ve Zn esaslı ısı kararlı kılıcı karışımları sağlığa zararlı değildir ve sinerjik etki yapar [9]. Polimer-kil nanokompozitlerinde kilin polimer içinde dağılımı ile, hazırlama yöntemine ve kullanılan bileşenlerin (tabakalı silikat, organik katyon ve polimer matrisi) doğasına bağlı olarak üç farklı yapı oluşur [3]:

- i. Geleneksel kompozit yapısında kil, polimer içinde topaklar halinde dağılır. Bu da gerilim-yoğun bölgeler oluşturarak mekanik özelliklerin zayıflamasına yol açar.

- ii. Kilin bazal tabaka aralıklarının açılıp polimerin bu aralıklara girdiği (intercalated) nanokompozit.
- iii. Kilin tabakalı yapısının parçalanarak silikat tabakasının matris içinde tamamen dağıldığı (exfoliated, delaminated) nanokompozit [1, 4, 7].

Isıl işlemler sürecinde PVC'den HCl ayrılmasına yol açan sıcaklıklara çıkılır. Oksijen ortamında peroksit oluşumuna ulaşılana radikal tepkimeler, kayma kuvvetlerinin neden olduğu zincir kopmaları görülür. Polienlerin kararsız yapısı da süreç sırasında bozunmada önem taşır. Sonuç olarak ısı bozunmanın sonucunda DOP ve kararlı kılıcılarının harcandığı ve karboksilik asit, hidrojenperoksit ve polienlerin oluştuğu görülür [10].

Polimerlerde DOP göçü incelenirken, yayının Fick Yasası'na uyduğu polimer filmlerinde tabaka yapısı için **Eşitlik1**'de verilen yayınma denkleminde yararlanılır [9]. Bu eşitlikte D_e etkin yayınlılık, C plastikleştirici derişimi, t zaman, x tabaka kalınlığı olarak alınır. Soğurma ve göç hızlarının her ikisi de hızlı olursa, yayınma ve göç olayı eşzamanlı oluşur. Kauçuksu polimerler içerisinde moleküllerin yayınması için **Eşitlik1**'in kısa zaman çözümü **Eşitlik2** ile, yayınlılığın hesaplanması ise **Eşitlik3** ile verilmiştir. **Eşitlik3**'de, polimerik membranda ya da membrandan yayınan moleküllerin yayınlılığı, D , M_t/M_∞ 'a karşı $t^{0.5}$ grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanır. Buradaki M_t ve M_∞ , sırasıyla t ve t_∞ zamanlarında l kalınlığındaki filmde yayınan kütle miktarlarını göstermektedir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e * \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eşitlik1}$$

$$M_t/M_\infty = (4/l) * (D_e t / \pi)^{0.5} \quad \text{Eşitlik2}$$

$$D_e = \pi * (l \theta / 4)^2 \quad \text{Eşitlik3}$$

Filho ve arkadaşları [1], modifiye kille hazırlanan polipropilen-kil nanokompozitinde ısı bozunma süresi ve kil miktarı arttıkça doğal kil kompozitinkinden daha az karbonil oluştuğunu ve ısı kararlılığının daha yüksek olduğunu gözlediler. Bu da modifikasyonla kilin kompozit içinde daha iyi dağılması ile oksijen yayınınının azalmasına bağlanabilir. Burmistr ve arkadaşları [2], XRD ile nano yapısını gözledikleri organo bentonitin polistiren ve poliamid ile oluşturduğu nanokompozitlerin TGA incelemesinde bozunma sıcaklığının polimerinkinden yüksek olduğunu gözlediler.

Bu çalışmada, PVC/DOP-kil nanokompozit filmleri üretilerek, filmlerin ısı işlemler sırasında başlıca DOP kaybı ve ısı kararlılığı incelenmiştir. Isıl işlem sürecinde oluşan değişimler izlenirken kil katılmasının, kil modifikasyonunun, kil

miktarının ve uygulanan ısıtma işlem süresinin filmlerin ısıtma kararlılığına etkisi; ısıtma işlemleriyle ağırlık azalması, mor ötesi ve kızıl ötesi spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu analizi ile izlenmiştir.

2. Yöntem

2.1. Malzeme

Plastisol hazırlamada Polivinil klorür (PVC; PETKİM, emülsiyon tipi, $<63\mu$, $\rho = 1.4 \text{ kg/dm}^3$) Dioktilfitalat (DOP; SANKİM) ve Kalsiyum ve Çinko Stearat (CaSt_2 , ZnSt_2 ; Merck) kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak yıkanmış ve Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA; Aldrich Chemical Corp. %99 saflıkta) ile modifiye edilmiş Reşadiye/Tokat yöresi bentonitleri kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Yöntemler

Kilin Modifikasyonu ile Organo-Kil Hazırlanması

Organo-kil, PKAT katyonları (HDTMA katyonları) ve bentonit (kil) galerisindeki inorganik katyonlar arasındaki değişim ile hazırlanmıştır. Organo-kil üretimi, ayrıntıları daha önceki yayınlarda verilen yöntemle [6, 11] katyon değişim kapasitesinin %100'üne eşdeğer miktarlarda organik katyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Silika ve demir oksit gibi safsızlıklar sedimentasyon yöntemi ile uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla %6'lık kil-su dispersiyonları hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında çökelen tabaka uzaklaştırılmıştır. Bu işleme çökeltme gözlenmeyinceye kadar devam edilmiştir. Safsızlıkları uzaklaştırılan kil 60 °C' de kurutulmuş ve havanda öğütülmüştür. Katyon değişim kapasitesinin %100'üne eşdeğer miktarda YAM (HDTMA) 1 L saf suda çözülmüş ve 60 °C' de YAM çözeltisine 20 g kil eklenmiştir. Ayrılan organo-kildeki tepkimeye girmeyen YAM ardışık yıkama ve süzme işlemleri ile uzaklaştırılmış ve yıkama işlemi sonrasında etüvde 60 °C' de kurutulmuştur. Hidrofilik kilden hidrofobik organo-kil elde edilen bu prosedür organo-bentonitin üretiminde kullanılan standart yöntemdir [6].

PVC ve PVC-Kil Plastisollerinin Hazırlanması ve Film Üretimi

Plastisole katılan toz bileşenler önceden kurutulmuştur. PVC'ye ağırlıkça 5:100 oranında CaSt_2 , 1:100 oranında ZnSt_2 60:100 oranında DOP eklenmiştir. Kil içeren plastisollerde **Tablo 1**'de verilen oranlarda kil ve nanokil, stearatlarla birlikte DOP içerisine katıldıktan sonra PVC ile karıştırılmış, plastisollerin içinde hapsolan hava vakumla uzaklaştırılmıştır.

Plastisollerden Sheen marka film aplikatörü kullanılarak cam plakalar üzerinde 60 μm kalınlığında filmler çekilip, üretilen bu filmler 160 °C'de 10 dakika hava sirkülasyonlu bir etüvde jelleştirilmiş ve soğuduktan sonra cam üzerinden sıyrılarak ayrılmıştır.

Tablo1 PVC/DOP filmlerin içerdiği kil ve nanokil miktarları (PVC:Kil (g/g))

Örnek Kodu	PN000	PN075	PN150	PN225	PN300	PC300
Nanokil	-	0.75	1.50	2.25	3.00	-
Kil	-	-	-	-	-	3.00

Yapılan Test ve Analizler

Polimer ve kompozit filmlerden kesilen $\sim 1 \times 3$ cm şeritler halindeki örnekler 160 °C’ de, 90 dakikaya varan sürelerle FN NÜVE500 hava dolaşimli etüvde uygulanan ısı işlem sürecinde belli zaman aralıkları ile örnek tartıları alınmıştır. Bu örneklerin ve KBr disk üzerine damlatılan DOP’un Shimadzu IR 470 IR spektrofotometresi kullanılarak kızıl ötesi spektrumları alınmıştır. Mor ötesi-görünür bölge spektrumlarının alınmasında ise Jasco 7800 UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır. Üretilen nanokompozit ve kompozitlerin yapıları ve ısı işlemler sonunda uğradığı değişim, Jeol JSM-6060 SEM taramalı elektron mikroskobu analizi ile gözlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma**3.1. Spektrofotometrik Çalışma**

Kızıl ötesi spektrumunda yer alan fonksiyonel gruplar (Tablo2) ile;

- 800-700 cm^{-1} ’deki zayıf bandlar stearat tipi kararlı kılıcıları, 1570 ve 1530 cm^{-1} bandları Ca esaslı, 1520 cm^{-1} ’deki band Zn esaslı kararlı kılıcıları göstermektedir.
- Isıl işlemler sırasında PVC’den hidrojen klorür ayrılması ile oluşan ısı bozunma, 1720 cm^{-1} ’deki karboksil gruplarının oluşumu ile gözlenebilir. Isıl işlem sürecinde hava oksijeni ile hidroperoksin oluşumu, 3400 cm^{-1} ’de görülmektedir.
- Isıl işlem süresinin artması ile DOP uzaklaşması, 2950 ve 1720 cm^{-1} ’de görülen ester bandlarının şiddetinin azalması ile izlenebilmektedir. Stearatların harcanması da yine aynı band üzerine etki yapmaktadır. Kızıl ötesi spektrumları Şekil1 ’de verilmiştir.

Tablo2 Plastikleştirilmiş PVC filmlerin kızıl ötesi spektrumundaki fonksiyonel gruplar

Grup	Dalga sayısı, cm^{-1}	Grup	Dalga sayısı, cm^{-1}
—CH ₃	2850-2950	—O—H	3335, 3400
—C—H—	700-900, 2975, 2923, 2888	—CaSt ₂	1530, 1570
—C—Cl	700-800	—ZnSt ₂	1520
—C—O	1110, 1300	—Si—O—C	1083, 1167, 1105, 1078

PVC/DOP filmlerinde kil eklenmesi, kil modifikasyonu ve kil miktarındaki artış ile gerek ısıtma işlem öncesi gerekse sonrasında kızıl ötesi geçirgenlik yüzdesinin (%T) azaldığı, ısıtma işlem süresinin artması ile de %T değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

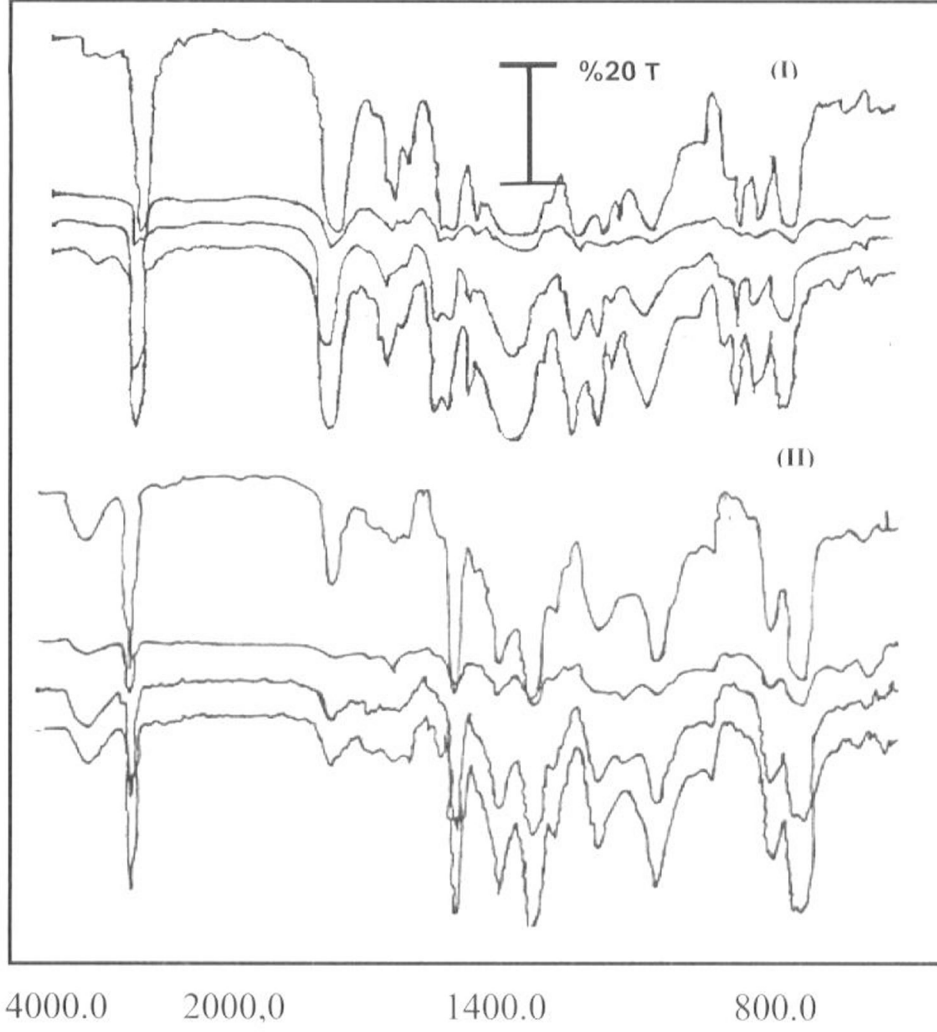
Isıtma işlem süresinin artması ile kararlı kılıcılara ilişkin bantların şiddetinin belirgin bir şekilde azalması, ısıtma işlem sürecinde kararlı kılıcılarının tüketilmesinden kaynaklanmaktadır.

Polimere kil eklenmesi, kil modifikasyonu ve kil miktarındaki artış ile bozunma sonucu 1720 cm^{-1} 'de oluşan karbonil pikinin yüksekliği azalmakta, ısıtma işlem süresinin artması ile pik yüksekliği artmaktadır. Fakat uzun ısıtma işlem sürelerinde biri karbonil oluşumu, diğeri karbonil uzaklaşması şeklinde yarıyan iki süreçte DOP kaybının da yüksek olması nedeniyle karbonil oluşumundaki artış gözlemlenmemektedir. 1720 cm^{-1} 'de önce artan, sonra azalan pik yüksekliği, ısıtma bozunma ve DOP uzaklaşması süreçlerinin eş zamanlı gerçekleşmesi, uzayan ısıtma süreçte DOP göçünün öne çıkması şeklinde yorumlanabilir (**Şekil2**).

Isıtma işlem sürecinde 3400 cm^{-1} 'de gözlenen hava oksijeni ile hidroperoksitin oluşumu, polimerlere kil eklenmesi ile bir miktar artmakla birlikte, kil miktarındaki artış ve kil modifikasyonu ile azalmakta ve ısıtma işlem süresinin artması ile artmaktadır (**Şekil2**). Ancak bağlı suya ilişkin band da aynı bölgede gözlemlenmektedir. Modifiye kille hazırlanan örneğin su içeriğinin ham kil içerenden daha düşük olduğu da düşünülebilir. Bu durum, modifiye kilin hidrofilik doğasının azalmasından kaynaklanmaktadır.

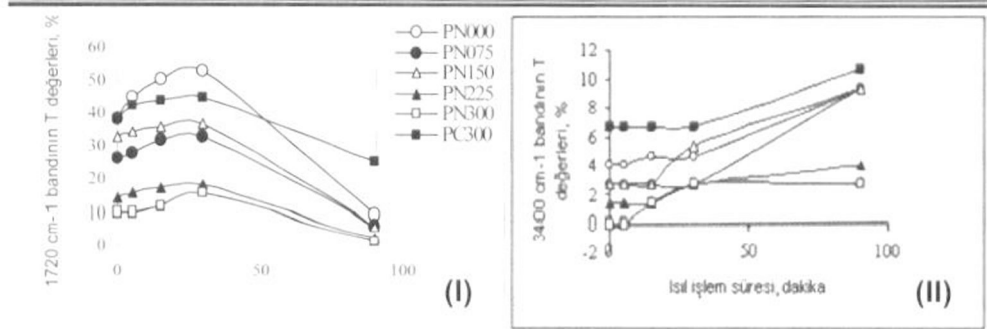
Bozunma sonucunda oluşan kromofor gruplar ($\text{C}=\text{C}$ bağlarına bağlı olarak) mor ötesi-görünür bölge spektrumunda, 280-420 nm aralığında güçlü absorpsiyon vermektedir. PVC, 230-450 nm aralığında absorpsiyon vermez. Plastikleştirici bu bölgede yüksek absorpsiyon verir. Mor ötesi-görünür bölge spektrumları, **Şekil3**'de verilmiştir. Oluşan polienlerin mor ötesi ışınlarını soğurması ile bozunmanın devamı için gerekli enerji oluşur. Mor ötesi-görünür bölge spektrumunda kızıl ötesi spektrumu ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Polien oluşumuna bağlı olarak 330 ve 420 nm dalga boylarında oluşan absorpsiyon incelendiğinde (**Şekil4**), kilsiz ve ham kil içeren örneklerde gözlenen yüksek absorpsiyon, kil modifikasyonu ve kil miktarının artması ile düşüş göstermektedir.

Ancak Filho ve arkadaşları [1] polipropilen kompozitlerin dolgu polimerlere göre bozunmaya daha duyarlı olduğu, bunun da kil yüzeyi üzerindeki asidik sitelerin varlığının polimerin oksitlenmesinde katalizör gibi davrandığı fakat nanokompozitte bu etkinin daha az olduğu sonucuna varmışlardır. Hidrofilik olan kil ile organofilik olan nano-kilin farklı etkinlik göstermesi olağandır. Sunulan çalışmada PVC'nin, kil ile etkileşiminin polipropileninkinden farklı olması, yapısındaki klordan kaynaklanan polarlığına bağlanabilir.

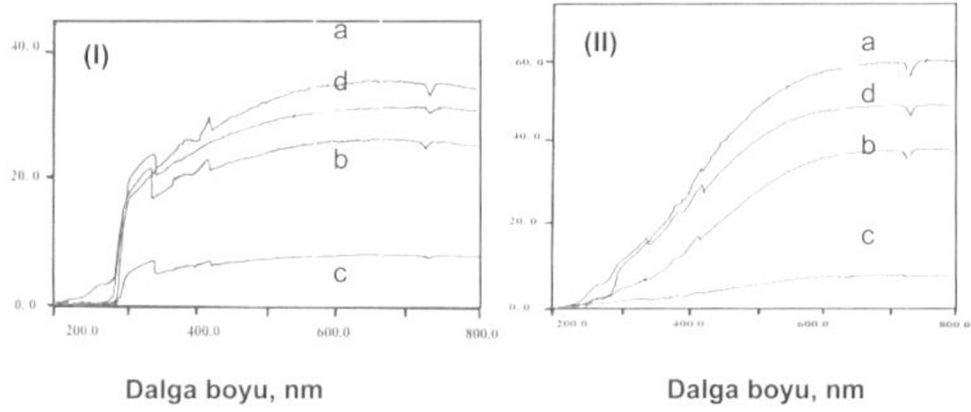


Şekil 1. PVC filmlerin ısıtıl işlem öncesinde (I) ve 90 dakika ısıtıl işlem sonrasında (II) kızıl ötesi spektrumları (%T-dalga sayısı; Yukarıdan aşağıya: PC300, PN300, PN075, PN000.)

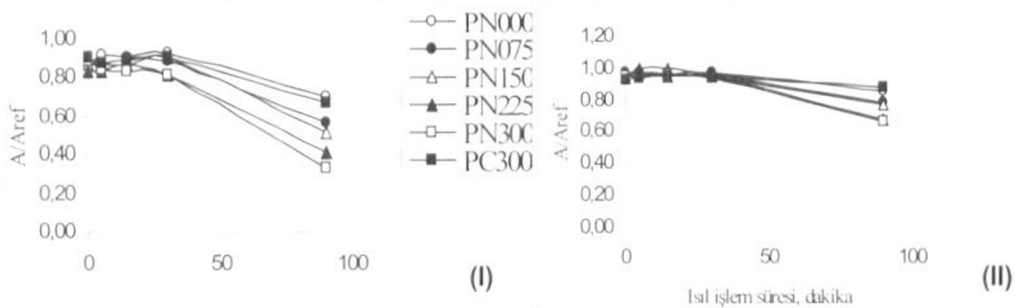
I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
17-19 Kasım 2006 - İZMİR



Şekil 2. PVC filmlerin (I) 1720 cm⁻¹ (karbonil oluşumu ve DOP azalması) ve (II) 3400 cm⁻¹ (peroksit oluşumu) kızıl ötesi bandlarının ısıtma sürecinde değişimi (%T-t, dak.)



Şekil 3. PVC filmlerin ısıtma öncesi ve sonrasında alınan mor ötesi spektrumları; (I) ısıtma öncesi, (II) ısıtma sonrası (t = 90 dk.), (a) PN000, (b) PN075, (c) PN300, (d) PC300



Şekil 4. PVC filmlerinde polien oluşumuna ilişkin bandlarının ısıtma sürecinde değişimi (I) A₃₃₀/A₆₅₀ (II) A₄₂₀/A₆₅₀

3.2. Isıl İşlem Sürecinde Ağırlık Azalması (DOP Kaybı)

Başlıca ağırlık kaybı, yüksek uçuculuğu nedeniyle kolayca uzaklaşan DOP'tan kaynaklandığından, PVC'nin dehidroklorinasyon ile kendi bozunmasına ve stearatların harcanmasına ilişkin ağırlık kaybı ihmal edilmiştir. Fick yayınma kinetiğinin uygulanabilirliği, M_t/M_∞ 'a karşı $t^{1/2}$ grafiğinin doğrusallığı ile gözlenmiştir. Sonsuz zamanda DOP kaybı, tüm DOP'un uzaklaşması şeklinde düşünülerek hesaplanmıştır. Hesaplanan yayınlılık değerleri, D_e , (**Tablo3**) 1,5 kısım kil ile yayınlılığın azalmasının sağlandığını, artan kil miktarının olumlu sonuç vermediğini göstermiştir. Bu da fazla miktardaki kilin polimer içinde dağılma gücü gösterdiğini düşündürmektedir.

Tablo3 DOP'un PVC kompozitlerden havaya yayınlılık değerleri, D_e , m^2/s

Örnek	PN000	PN075	PN150	PN225	PN300	PC300
$D_e \times 10^{-15}$	2,55	2,29	1,81	3,74	3,12	3,12

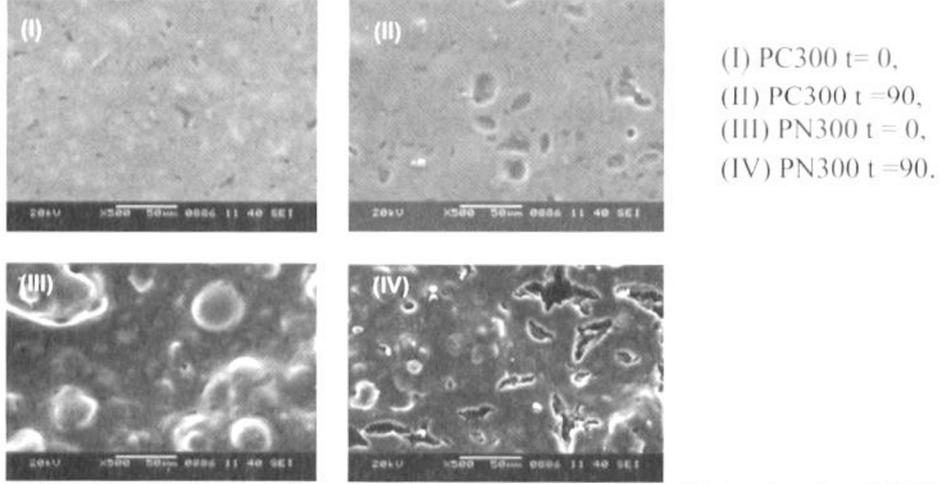
3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Çalışması

Kompozitlerin SEM görüntüleri **Şekil5**'te sunulmuştur. Ham ve organokil kullanılarak hazırlanan ve ısıtıl işlem görmeyen kompozitler karşılaştırıldığında ham kilin kompozit içerisinde nanokile göre daha düzgün dağıldığı ve çok az aglomerasyon olduğu gözlenmektedir. Organokil taneciklerinin kompozit oluşturmada önceki boyutlarının ham kille aynı olmakla birlikte daha büyük boyutta görünmesi, PVC'nin ara yüzeye yerleşmesi ile nano kompozit yapının oluşmasından kaynaklanır. Ham kil içeren kompozitin ısıtıl işlem sonrası SEM görüntüsünde bir değişiklik olmamasına karşın organokil içeren kompozitin görüntüsünün hayli değiştiği gözlenmektedir. Değişiklik, sıcaklığın da etkisi ile çok fazla miktarda PVC ve DOP'un kil tabakaları arasında yayılması sonucunda kilin aşırı şişmesinden kaynaklanmaktadır. DOP'un kil arayüzeyine girebilmesi DOP'ta ve organik modifiye edicide bulunan alkil zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimlerine bağlanabilir[12]. Wang ve arkadaşları [13], PVC-nanokil sisteminin XRD analizinde PVC'nin kil tabakaları arasına girdiğini gözlediler. Bu konunun daha ayrıntılı olarak tartışılabilmesi için hazırlanan kompozitlerin XRD analizlerine gerek duyulmaktadır.

4. Yorum

Bu çalışmada üretilen PVC/DOP-kil kompozit ve nanokompozit filmlerinde kil ve nanokilin ısıtıl işlemler sürecinde kompozitin ısıtıl kararlılığına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak; PVC'ye kil eklenmesi, PVC/DOP filmlerinin ısıtıl kararlılığını olumlu yönde etkilerken, kil miktarı ve kilin nanoyapılı olup olmaması da etken olmuştur. Isıl işlem süresinin artması ile de ısıtıl kararlılıkta azalma gözlenmiştir.

Kilin modifikasyonunun ısı kararlılığı arttırması, örnek içerisinde oksijen yayınmasının azalmasına ve kil tabakalarının polimer içinde daha homojen dağılımına bağlanabilir.



Şekil5 PVC. kompozit ve nanokompozit filmlerinin SEM fotoğrafları (500X);

5. Kaynaklar

- [1] Filho F. G. R., Melo T. J. A., Rabello M. C., Silva S. M. L., Polymer Degradation and Stability, 89 (2005) 383-392.
- [2] Burmistr M. V., Sukhyi K. M., Shilov V. V., Pissis P., Spanoudaki A., Sukha I. V., Tomilo V. I., Gomza Y.P., Polymer Science, 46 (2005) 12226 – 12232.
- [3] Wang S., Hu Y., Zhongkai Q., Wang Z., Chen Z., Fan W., Materials Letters, 57 (2003) 2675 – 2678.
- [4] Duquesne S. Jama C., Le Bras M., Delobel R., Recourt P., Gloaguen J. M., Composites Science and Technology, 63 (2003) 1141 – 1148.
- [5] Gao F., Clay/polymer composites: The story, Materials Today, Kasım 2004
- [6] Yapar S., Özbudak V., Dias A., Lopes A., Journal of Hazardous Materials, B121 (2005) 135 – 139.
- [7] Limpanart S., Khunton S., Taepaiboon P., Supaphol P., Srihirin T., Udomkichdecha W., Boontongkong Y., Materials Letters, 59 (2005) 2292 – 2295.
- [8] Kuo W., Huang J. S., Lin C. H., Cement and Concrete Research, 36 (2006) 886 – 895
- [9] Ulutan S., PVC-Silika Kompozit Malzemelerinin Geliştirilmesi, 1994, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [10] Ulutan S., Journal of Applied Polymer Science, 69 (1998) 865 – 869.
- [11] Yılmaz N., Yapar S., Applied Clay Science, 27 (2004) 223 – 228.

- [12] Wang D., Parlow D., Yao Q., Wilkie C. A., Journal of Vinyl and Additive Technology, 7 (2001) 203-213.
- [13] Wang D., Parlow D., Yao Q., Wilkie C. A., Journal of Vinyl and Additive Technology, 8 (2002) 139-150.

KISA CAM ELYAF TAKVİYELİ ABS/PA6 KARIŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ VE MORFOLOJİLERİ

Güralp Özkoç¹, Göknur Bayram², Erdal Bayramlı³

1 Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Polimer Bilim ve Teknolojisi Bölümü

2 Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

3 Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü,
06531, Ankara, Türkiye

bayramli@metu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada ABS/PA6 karışımları eriyik halinde harmanlama yöntemi ile çift burgulu ekstrüderde, olefin bazlı maleik anhidrit veya epoksi fonksiyonel gruplu akrilik kopolimerler kullanılarak uyumlaştırılmışlardır. Olefin bazlı bu elastomerik malzemeler, düşük camısı geçiş sıcaklıkları sebebiyle darbe dayanımı geliştirici olarak da davranabilirler. Hazırlanan karışımlarda ağırlıkça ABS/PA6 oranı 100/0, 20/80, 50/50, 80/20 ve 0/100 iken, uyumlaştırıcılar ise toplam karışımın %0, %5 ve %10'u olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra yine eriyik harmanlama yöntemi ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ağırlıkça %30 oranında kısa cam elyaf ilave edilmiştir. Standart test çubukları enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile hazırlanmışlardır. Çift burgulu ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama koşulları çalışma boyunca sabit tutulmuştur. Hazırlanan kompozitlerin mekanik özellikleri çekme ve darbe testleri ile, akış özellikleri eriyik akış indeksi ölçümleri ile, morfolojileri ise taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir.

Abstract

Glass fiber-reinforced polymeric materials are widely used as structural materials in many engineering applications. Because they offer several advantages, such as ease of processing, the possibility of obtaining complex shapes, higher strength/density ratio, and recycling, short glass fiber (SGF)-reinforced thermoplastics are of great commercial and scientific interest. It is known that some properties of plastics are improved by the incorporation of SGF with economical processing methods such as extrusion and injection molding [1]. The properties of SGF-reinforced thermoplastics depend not only on the properties of the matrix and fiber, but also on the glass fiber content, orientation and aspect ratio of the fibers, distribution, and fiber/matrix adhesion [2 – 9].

The high toughness, dimensional stability, and good surface texture of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer make it an important material for industrial applications. Previous studies showed that incorporating SGFs into neat ABS resulted in an improvement of tensile strength and modulus values, but a decrease in toughness. Those studies also showed that the adhesion between ABS and glass fibers was poor [2, 3, 10].

ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene)/PA6 (polyamide-6) blends are of significant commercial interest, because they exhibit good balance of toughness and stiffness. Because of the presence of highly polar end groups of PA6, the simple blends of ABS and PA6 are incompatible; therefore it is necessary to compatibilize these materials to achieve improved properties [11 – 13]. The studies conducted in our laboratory showed that maleated olefin based copolymers can be used to compatibilize the ABS/PA6 blend system [14].

The aim of the current study is to investigate the effects of blend ratio and compatibilizer content on the mechanical properties of the short glass fiber reinforced compatibilized ABS/PA6 blends. Tensile test results showed that incorporation of PA6 and increasing amount of PA6 lead to an improvement in the tensile modulus and strength of the SGF reinforced blends regardless of the compatibilizer content. For blends having 5% compatibilizer yielded improved tensile strength and modulus. The most striking result of the study was obtained from the notched impact tests. Addition of the compatibilizer drastically increased the impact strength of the SGF-ABS/PA6 blends.

1. Giriş

Kısa cam elyaf (KCE) ile takviyeli termoplastikler kolay işlenebilirliği, yüksek dayanım/yoğunluk oranı ve geri kazanılabilirliği gibi özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan kompozit malzemelerin başında gelmektedir. Başlıca üretim yöntemleri ekstrüzyon ile harmanlama ve enjeksiyonlu kalıplamadır. KCE takviyeli kompozitlerin özellikleri kendini oluşturan elyaf ve matrisin özelliklerinin yanı sıra elyaf miktarı, elyaf/matris arayüzeyindeki etkileşim, elyaf boyut dağılımı ve elyaf yönlendirilmesi gibi diğer faktörlere de bağlıdır [1 – 9].

Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) yüksek tokluğu, boyutsal kararlılığı ve düzgün yüzey özelliği sebebiyle endüstriyel uygulamalarda yer bulan polimerlerden biridir. Geçmişte yapılan çalışmalarda KCE takviyesinin ABS'nin tokluğunu ciddi oranda düşürdüğü ancak çekme dayanımı ve modülünde gelişmelere sebep olduğu görülmüştür [2, 3, 10]. ABS'nin poliamid-6 (PA6) ile karışımları ise özellikle düşük sıcaklık tokluğu ve çevresel koşullara karşı direnci sebebiyle yeni bir malzeme olarak pazardaki yerini almıştır. Kimyasal yapılarının uyumsuzluğu sebebiyle bu iki polimerin basitçe hazırlanmış karışımları elde edilen ürünün özellikleri bakımından tatmin edici olamamaktadır. Bu sebeple bu iki polimerin karıştırma işlemi sırasında uyumlaştırılması gerekmektedir [11 – 13].

Laboratuvarlarımızda yürütülen çalışmalarda bu iki polimerin olefin bazlı maleik anhidrit içeren polimerler kullanılarak uyumlaştırılabilirdiği ve elde edilen polimer karışımlarının yüksek tokluk ve nispeten gelişmiş çekme özelliklerine sahip olduğu görülmüştür [14]. Bu çalışmanın amacı KCE takviyeli uyumlaştırılmış ABS/PA6 karışımlarını çift vidalı ekstrüzyon yöntemi ile üretmek, karışım oranının (ABS/PA6 ve uyumlaştırıcı oranları) mekanik ve morfolojik özelliklere olan etkilerini incelemektir.

2. Malzeme Ve Yöntem

Çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri Tablo 1'de verilmektedir. Polimer karışımları, ABS/PA6 oranı 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 ve uyumlaştırıcı miktarı ABS+PA6+Uyumlaştırıcıdan oluşan karışımın %5 ve 10'u olacak şekilde vidaları aynı yönde dönen ve iç içe geçmiş çift vidalı (L/D: 24) Thermoprism TSE 16 TC ekstrüderde eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Besleme hızı 20 g/dak, burğu dönüş hızı ise 200 devir/dak olarak sabit tutulmuştur. Kovan sıcaklık profili, ekstruderin beslenmesinden malzemenin çıkışına kadar; 190 – 230 – 230 – 235 – 240 °C'dir. İşlem öncesinde PA6, ABS ve uyumlaştırıcı vakum altında kurutulmuştur. ABS, PA6 ve uyumlaştırıcı istenen kompozisyonda mekanik olarak karıştırıldıktan sonra eriyik harmanlama için ekstruderin ana besleyicisine konulmuştur. Proses edilmiş malzemeler granüller halinde kesilip tekrar kurutulduktan sonra ağırlıkça %30 KCE ile takviye edilmiştir. Bu işlem de eriyik harmanlama yöntemiyle yapılmıştır. Polimer karışımı ana besleyiciden, KCE ise yan besleyiciler ekstrüdere verilmiştir. Ede edilen kompozitler granüller halinde kırıldıktan sonra kurutulup test çubuklarının eldesi için enjeksiyonlu kalıplama işlemine tabi tutulmuşlardır. Enjeksiyonlu kalıplama cihazında (Microinjector, Daga Instruments) eriyik ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 240°C ve 30°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Enjeksiyonlu kalıplamadan sonra numuneler polietilen poşetlere konulmuştur. Örnekler ABS/PA6/Uyumlaştırıcı oranları belirtilerek isimlendirilmiştir (örneğin 20/80/10).

Tablo 1. Çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri

Malzeme	Ticari Adı	Üretici Firma	Özellikleri
ABS	Tairilac AG 12A 0	Formosa, Tayvan	Ekstrüzyona uygun, 1.04 g/cm ³ yoğunlukta
PA6	Domamid 27	Domo, Almanya	İplik üretimine elverişli Amino son grupları: 44 meq/kg Esasi viskozite: 1.98**
Uyumlaştırıcı EnBACO-MAH*	Fusabond AG423D	Dupont, ABD	MAH (%): 1 Erime Noktası: 62°C
KCE	PA-1	Cam Elyaf, Türkiye	Çap: 13.0 mikron Boy: 4.75 mm Silan bağlayıcı: Aminosilan

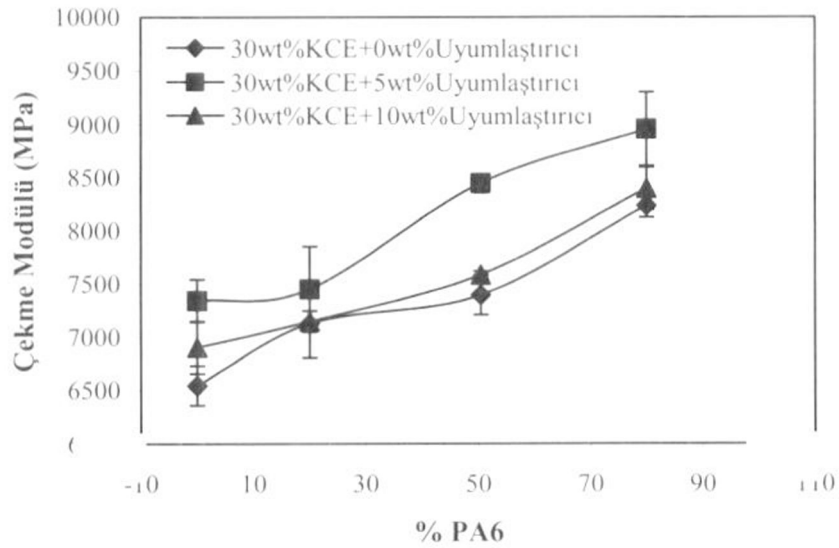
*Karbonmonooksit ile modifiye edilmiş etilen-co-n bütül akrilat-graft-maleik anhidrit kopolimeri.

** Laboratuvarıda % 85'lik formik asit çözeltisinde 25°C'de ölçülmüştür.

Çekme testleri ASTM D 638 standartına uygun olarak 5 mm/dk çekme hızında yapılmıştır (Lloyd Universal Testing Machine). Her karışım oranı için en az 5 numune test edilmiş ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. Çentikli darbe testleri sarkaç çekiçli darbe test cihazı (Coesfeld Material Test Instruments) ile ASTM D 256 standardı uyarınca yapılmıştır. Örnekler enjeksiyon sonrasında V-şeklinde çentik açılarak hazırlanmışlardır. Üretim işlemleri sonrasında indirgenmiş ortalama elyaf boyutu ve boyut dağılımının bulunabilmesi için elde edilen kompozitler 600°C'deki kül fırınında yakılmıştır, yanma sonucu kalan KCE toprakları optik mikroskop (Prior Laboratory Microscope Model B 300) ile incelenmişlerdir.

3. Sonuçlar Ve Değerlendirme

Şekil 1'de kompozitlerde çekme modülünün PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi görülmektedir. PA6 oranı arttıkça çekme modülünde artış meydana gelmektedir. En düşük modül değerleri uyumlaştırıcının kullanılmadığı durumda gözlenmiştir. Bunun sebebi uyumlaştırılmamış matrisin modülünün düşük olmasıdır. %5 uyumlaştırıcı içeren kompozitlerde modül en yüksektir. %5'ten %10'a çıkıldığında ise modülde düşüş olmakta ancak yine de uyumlaştırılmamış kompozitlere göre yüksek değerler görülmektedir.

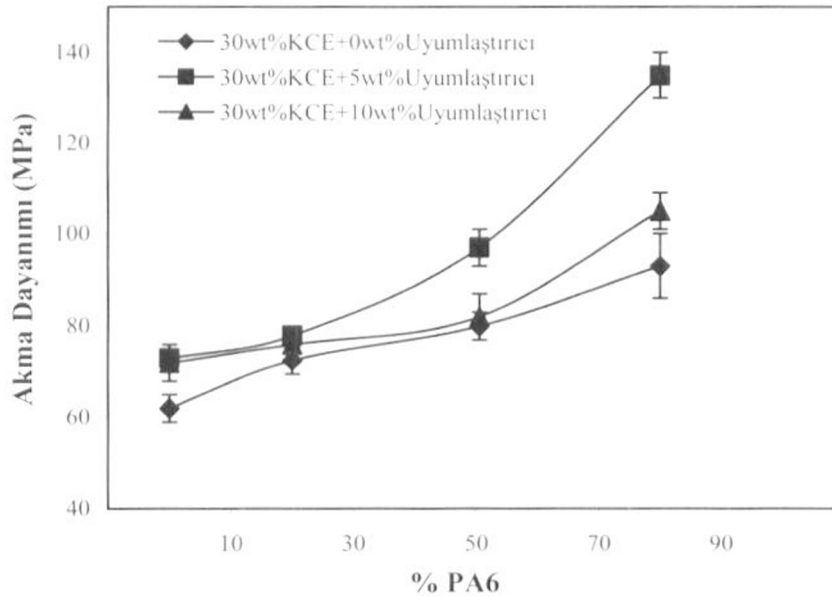


Şekil 1. Kompozitlerde çekme modülünün PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi

Şekil 2’de kompozitlerde akma noktasındaki dayanımının PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi verilmektedir. PA6 oranındaki artış akma dayanımı değerlerine pozitif yönde katkı yapmıştır. Bunun başlıca sebebi kullanılan silan bağlayıcı ile poliamid zincirlerinin reaktif olarak bağlanabilmeleridir [14]. Böylece PA6 artışı ile daha sağlam bir KCE/matris arayüzeyi meydana gelmektedir. Uyumlaştırıcı içeriğinin etkisine bakıldığında ise %5 oranında uyumlaştırıcı kullanıldığı durumda daha yüksek akma mukavemeti değerleri elde edilmiştir. KCE ile güçlendirilmiş yapılarda elyaf boyut dağılımının yapısal özellikler üzerine oldukça etkisi vardır [14]. Eğer elyaf boyu söz konusu sistem için kritik elyaf boyutunun altında ise, KCE’lar üzerlerine etki eden gerilmeyi taşıyamazlar, ve matristen kolaylıkla ayrılırlar. Kritik elyaf boyu denklem (1) ile verilen bağıntı ile hesaplanabilir [15]:

$$\tau = \frac{\sigma_f d}{2l_c} \quad (1)$$

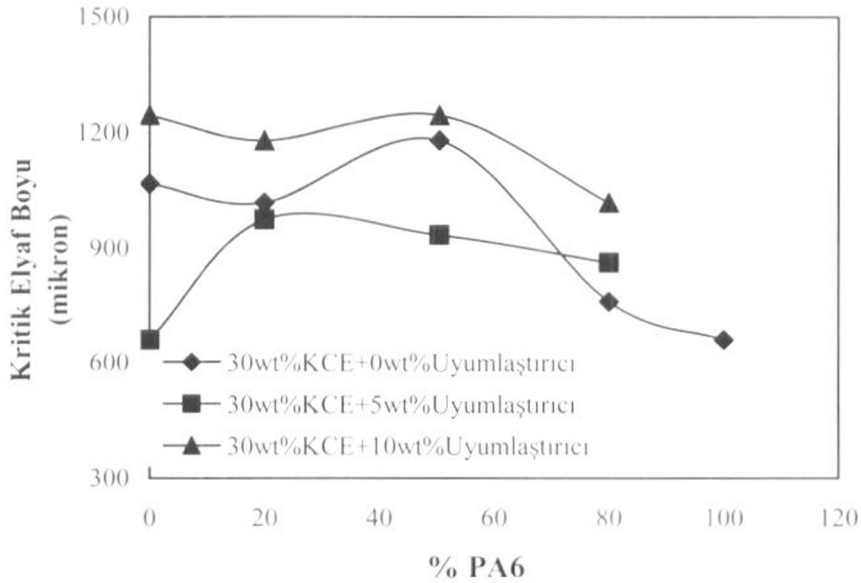
burada τ arayüzeydeki yapışma, σ_f elyafın çekme dayanımı, d elyaf çapı ve l_c ise kritik elyaf boyutudur. Arayüzeydeki yapışmanın iyi olduğu varsayılarak τ değeri $1/2\sigma_m$ olarak alınabilir (σ_m matrisin çekme gerilimi) [15]. Bu bağıntıdan faydalanarak hesaplanan kritik elyaf boyları ve deneysel olarak bulunan ortalama elyaf boyut dağılımları sırasıyla Şekil 3 ve 4’te verilmektedir.



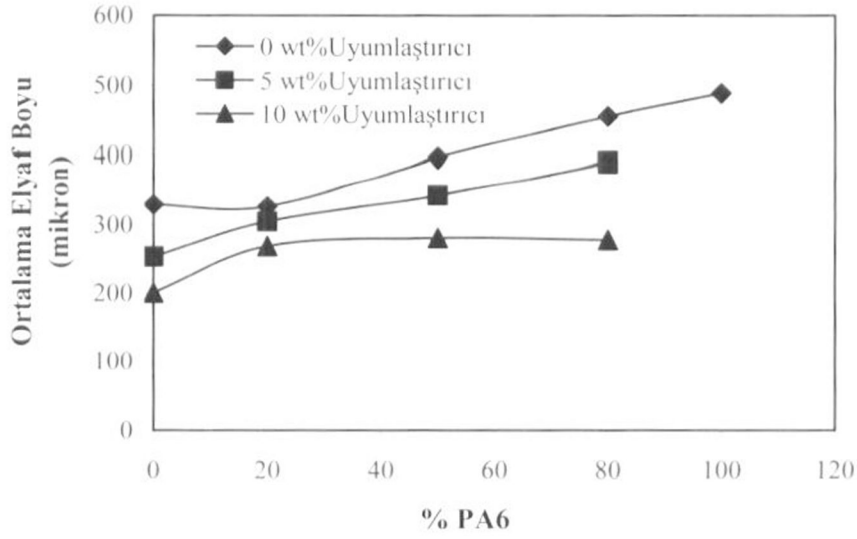
Şekil 2. Kompozitlerde akma dayanımının PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi

Kritik elyaf boyları 1200 ile 600 mikron aralığında değişim gösterirken (bkz. Şekil 3) ortalama elyaf boyları 420 mikrondan küçüktür. Elyaf boylarının bu kadar küçük olmasının sebebi olarak, eriyik vizkozitesinin çok yüksek olması, dolayısıyla elyaflara etki eden kayma kuvvetinin elyafları kırması olduğu söylenebilir. Elyaf boylarına bakıldığında (Şekil 4), bunu destekler nitelikte, PA6 artışı ile elyaf boyunun da artması yine sistemin vizksitesindeki düşüşe bağlanabilir. Çünkü PA6 ABS'ye göre proses koşullarında çok daha düşük vizkoziteye sahiptir. Elyaf boyları ve akma dayanımı arasındaki ilişki ele alındığında, akma dayanımı yüksek olan %5 uyumlaştırıcı sistemin daha uzun elyaflar içerdiği görülmektedir.

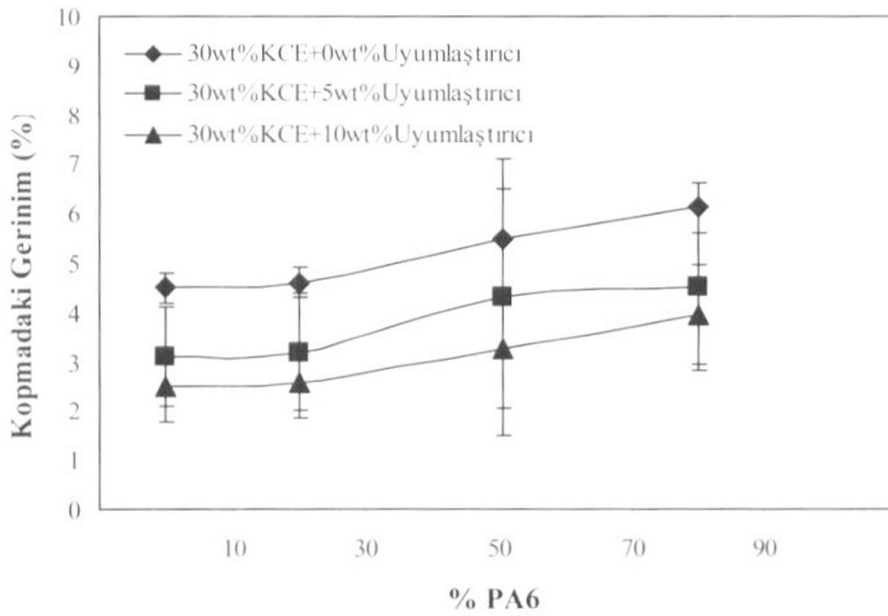
Şekil 5'te kompozitlerde kopmadaki uzamanın PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi verilmektedir. PA6 oranındaki artış kopmadaki uzamanın artmasına sebep olmuştur. En düşük kopmadaki uzama değerleri uyumlaştırılmamış kompozitlerde, %5 uyumlaştırıcı içeren sistemin kopmadaki uzama değerleri %10 içeren kompozitlere göre daha yüksektir.



Şekil 3. Kompozitlerde kritik elyaf boyunun PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi

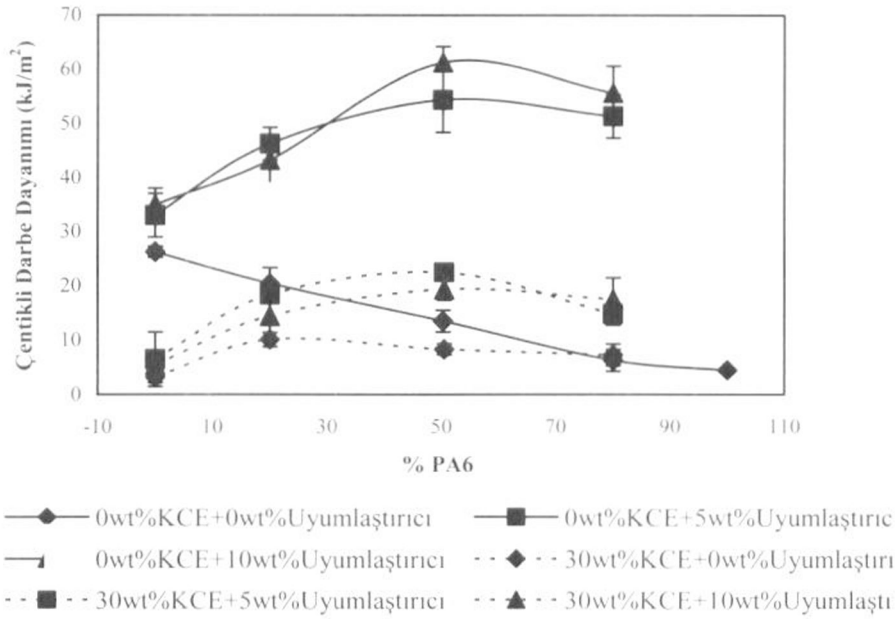


Şekil 4. Kompozitlerde ortalama elyaf boyunun PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi



Şekil 5. Kompozitlerde kopmadaki gerininin PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi

Darbe dayanımı değerlerinin PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi Şekil 6'da verilmektedir. Darbe dayanımı ABS/PA6 karışımlarının en önemli özelliğidir. Laboratuvarımızda yapılan önceki çalışmalar göstermiştir ki cam elyaf ilavesi ile ABS'nin darbe dayanımı düşerken bu sisteme PA6 ilave edildiğinde darbe dayanımında ABS/KCE sistemine göre artış meydana gelmektedir [14]. Cam elyaf içermeyen bileşimlerde uyumlaştırıcı yokken PA6 artışı ile darbe dayanımı değerleri düşmektedir. Uyumlaştırıcı içeren karışımlarda maksimum darbe dayanımı değeri 50/50/10 oranında elde edilmiştir. Cam elyaf ilavesi ile darbe dayanımı değerleri düşmüştür. Bu durumda da 50/50/5 sisteminde maksimum değerler görülmektedir. Bu değerler uyumlaştırıcı kullanılmayan kompozitlerin darbe dayanımı değerleri ile karşılaştırıldığında uyumlaştırıcıların aynı zamanda darbe dayanımını geliştirici ajanlar olarak da davrandığını göstermektedir.



Şekil 6. Kompozitlerde çentikli darbe dayanımının PA6 ve uyumlaştırıcı oranına göre değişimi

4. Referanslar

1. F. Ramsteiner and R. Theysohn, Composites, 10, 111 (1979).
2. S. Y. Fu, B. Lauke, E. Mader, C. Y. Yue, and X. Hu, CompositesPart A, 31, 1117 (2000).
3. S. Y. Fu and B. Lauke, Composites Part A, 29, 631 (1998).

4. D. Hull, An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1987).
5. C. Eberhardt, A. Clarke, M. Vincent, T. Giroud, and S. Flouret, Compos. Sci. Technol., 61, 1961 (2001).
6. S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, J. Adhes. Sci. Technol., 14, 1677 (2000).
7. S. H. Pak and C. Caze, J. Appl. Poly. Sci., 65, 143 (1997).
8. L. E. Nielsen and F.R. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1994).
9. B. N. Yow, U.S. Ishiaku, Z.A. M. Ishak, and J. Karger-Kocsis, J. Appl. Polym. Sci., 84, 1233 (2002).
10. U. Yilmazer, Compos. Sci. Technol., 44, 119 (1992).
11. B. Majumdar, H., Keskkula, D. R. Paul, Polymer, 35, 5468 (1994).
12. B. Majumdar, H., Keskkula, D. R. Paul, Polymer, 5, 3164, (1994).
13. R. A. Kudva, H. Keskkula, D.R. Paul, Polymer, 41, 225 (2000).
14. G. Ozkoc, G. Bayram, and E. Bayramli, Polymer, 45, 8957 (2004).
15. S. C. Tjong, S.A. Xu, Y.W. Mai, Materials Science and Engineering A, 347, 338 – 345 (2003).

KİL / POLİPROPİLEN (PP) NANOKOMPOZİTLER CLAY / POLYPROPYLENE NANOCOMPOSİTES

Kıvanç Işık¹, Metin Tanoğlu^{3*}, Funda Tihmınlıoğlu²

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü

¹ Makina Mühendisliği Bölümü

² Kimya Mühendisliği Bölümü

Gülbahçe Kampüs, 35430 Urla, İzmir

Özet

Tabakalı kil / polipropilen (PP) nanokompozitler eriyik tabaka ayrılma yöntemi ile üretilmiştir. Homopolimer PP ve kil/PP arayüzeyini uyumlulaştıran maleic anhydride-graft edilmiş polipropilen (PPgMA) matriks malzemesi olarak kullanılmıştır. Kil (Na^+ montmorillonite, MMT) partikül yüzeyleri, organofilik nano-kil tabakaları (OMMT) elde edebilmek için hexadecyltrimethylammonium chloride kullanımı ile modifiye edilmiştir. Nanokompozitler X-Işınları Difraksiyonu X-Ray Diffraction (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD paternleri kil tabaka mesafelerinin yüzey modifikasyonu sonucu 14.3Å den 18.1Å a arttığını göstermiştir. Mekanik karakterizasyon sonuçları optimum kompatibilizasyonun 3ağ. %OMMT / PPgMA / PP nanokompozit sisteminde elde edildiğini göstermiştir. Hem organik yüzey modifikasyonunun ve hemde kompatibilizasyonun PP matriks içerisinde kil tabaka dağılımını artırdığı ve bundan dolayı PP nin yanma dayanımını artırdığı bulunmuştur.

Abstract

Layered silicate/polypropylene nanocomposites were prepared by melt intercalation method. Homopolymer PP alone and maleic anhydride-grafted polypropylene (PPgMA) as a compatibilizer were used as the matrix. Clay (Na^+ montmorillonite, MMT) particles were used with and without structural modification, using hexadecyltrimethylammonium chloride, to obtain organophilic silicate (OMMT) nano-layers within the PP matrix. The nanocomposites materials

* İlgili Yazar: Doç. Dr. Metin Tanoğlu

Tel: 232 750 78 06, Fax: 232 750 78 90, e-mail: metintanoglu@iyte.edu.tr

were characterized using X-Ray Diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD patterns revealed that the interlayer distance of the clay was increased from 14.3Å to 18.1Å that showed the intercalation due to surface treatments. The mechanical characterizations exhibited that optimum compatibilization was obtained in 3wt.% OMMT/PPgMA/PP nanocomposites. Both organic modification of the clay surfaces and compatibilizing improves exfoliation of silicate layers in PP matrix that result in improvement in the flame resistance of PP.

1. Introduction

Nanocomposites are a new class of composites that are particle-filled composites in which at least one dimension of the dispersed particles is in the nanometer range. One of the interesting aspects of the use of nanofillers is the low concentration of that filler that needs to be added to the polymer system to obtain with desired property improvements. Layered silicate/polymer nanocomposites are an example material systems reported in the literature [1, 4].

One of the most commonly used organically layered silicates is derived from montmorillonite (MMT). Its structure is made of several stacked layers, with a layer thickness around 0.96 nm and a lateral dimension of 100 – 200 nm [5, 6]. These layers organize themselves to form the stacks with a regular gap between them, called interlayer or gallery. The clay is naturally a hydrophilic material, which makes it difficult to exfoliate in a polymer matrix. Therefore, the surface treatment of silicate layers is necessary to render its surface more hydrophobic, which facilitates exfoliation [7, 8].

Polypropylene (PP) is one of the most widely used plastics in large volume. To overcome the disadvantages of PP, such as low toughness and low service temperature, researchers have tried to improve the properties with the addition of nanoparticles that contains polar functional groups. An alkylammonium surfactant has been adequate to promote the formation of nanocomposite structure. Until now, two major methods, i.e., in-situ polymerization [9, 10] and melt intercalation have been the techniques to prepare clay/PP nanocomposites. In the former method, the clay is used as a catalyst carrier, propylene monomer intercalates into the interlayer space of the clay and then polymerizes there. The macromolecule chains exfoliate the silicate layers and make them disperse in the polymer matrix evenly. In melt intercalation, PP and organoclay are compounded in the molten state to form nanocomposites.

As the hydrophilic clay is incompatible with polypropylene, compatibilization between the clay and PP is necessary to form stable PP nanocomposites. There are two ways to compatibilize the clay and PP. In the first approach, the enthalpy of the interaction between the surfactant and the clay is reduced. In the second approach, a compatibilizer, such as maleic anhydride grafted PP (PPgMA) can be used [11, 12]. The clay is melt compounded with the

more polar compatibilizer to form an intercalated master batch. The master batch is then compounded with the neat PP to form the PP nanocomposite. In this way, the PPgMA pretreated OMMT is dispersed uniformly in the PP matrix. Kato et al. [13], Kawasumi et al. [14] and Usuki et al. [15] showed that there are two important factors to achieve the exfoliation of the layered silicates; (1) the compatibilizer should be miscible with the polypropylene matrix, and (2) it should include a certain amount of polar functional groups in a molecule. Generally, the PPs modified with maleic anhydride (MA) fulfill these two requirements and are frequently used as compatibilizer for polypropylene nanocomposites.

In this study, PP based nanocomposites containing various content of MMT and organo-modified MMT were prepared by melt intercalation with and without compatibilizer (PPgMA). The effects of modification of the clay particles and compatibilization of filler/matrix interface on the morphology and the properties of nanocomposites were investigated.

2. Experimental

2.1. Materials

The Na⁺-Montmorillonite (MMT) was used as the source of nanofiller. MMT was supplied from Aldrich (K10) and used as received. For the modification of MMT, hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC, Aldrich) with 25 wt. % solution in water was used with hydrochloric acid. The polypropylene (MH418), PETKİM Petrochemical, Turkey, an injection grade of homopolymer and maleic anhydride polypropylene, PPgMA, (Fusabond M613-05) as a compatibilizer were used. The properties and the suppliers of the raw materials are given in Table 1.

Table 1. The properties and suppliers of the raw materials used in the study.

Name	Property	Supplier
PP Homopolymer (MH418)	MFI(at190°C) : 4.0-6.0 gr/10min	PETKİM Petrochemicals, Turkey
PPgMA Fusabond M613-05	MFI(at190°C) : 120 gr/10min, MA content 0.5%.	DuPont
MMT, Montmorillonite-K10	CEC : 120mequiv./gr, Effective surface area :220gr/m ²	Aldrich
HTAC	25 wt. % solution in water	Aldrich

2.2. Organic Modification of Clay

Clay modification procedure is based on the conventional methods of ion exchange reaction between alkyl ammonium cations and Na⁺-MMT. 20 grams of MMT was dispersed into 400 mL deionized water and stirred at a temperature of 80 °C. 0.05 moles of HTAC was mixed together with 4.8 ml HCl by adding 100 mL

deionized water. This solution was poured into the hot clay-water mixture and stirred at a temperature of 80 °C for 1 hour. When a white precipitate formed, the clay slurry was then filtered and washed with water until no chloride ions were detected. Chloride detection was held by using AgNO₃ as reported in the literature [20]. The organoclay (OMMT) was then obtained after drying at 75 °C for 2-3 days in a vacuum media.

2.3. Compatibilization of Organoclay with PPgMA

The compatibilization of organo-modified clay was performed by blending the OMMT particles with PPgMA with weight ratio of 1:3 (organo-modified clay : PPgMA) in a Haake compounding mixer. First, 45 cm³ PPgMA was melted at 190 °C for 1 min. and then clay particles were blended for 10 min. The blend was collected and left for cooling at room temperature. The cooled samples were chopped to further blend them with neat PP.

2.4. Synthesis of Layered Silicate/Polypropylene Nanocomposites

The homopolymer PP was fed into Haake two-roll mixer at 190 °C. After melting of the PP in 1 min, clay particles in the amounts of 3, 5 and 10 wt. % were added into molten PP and the mixing was continued for 10 min in the mixer. The blended samples were collected and left for cooling. After cooling, the blends were pressed into 100 mm x 100 mm samples having a thickness of 1 mm using a hot press at 190°C. The tensile specimens were prepared by a pneumatic cutter and then the samples were left for two days to complete crystallization.

2.5. Characterization of Nanocomposites

XRD was performed using a PhillipsTM XPert diffractometer with CuK α as a radiation source, operated at 40 kV and 30 mA. The scanning speed was 0.05 deg./min. Powdered specimens were analyzed to determine the characteristic peaks of clay and PP and to determine the basal spacing of silicate layers. Scanning electron microscopy (SEM) ,PhillipsTM ,was used to investigate the fracture surfaces of the composites. Tension tests were performed on the prepared samples using a Shimadzu AGI 250kN Universal test machine at a crosshead speed of 50 mm/min according to ASTM D638. Tensile modulus, tensile strength and tensile stress at break values were measured. Flammability of the nanocomposites was evaluated using the UL-94 method according to the ASTM D-635.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructure of Nanocomposites

Figure 1 illustrates the XRD patterns of natural clay (MMT) and organically modified clay (OMMT). MMT and OMMT have characteristic XRD peaks corresponding to the d-spacing of 14.3 Å (at $2\theta = 6.17^\circ$) and 18.1Å (at $2\theta = 4.87^\circ$), respectively. The thickness of the silicate layers is related with d-spacing.

The penetration of the long alkyl chains into the clay galleries through the ion exchange reaction between Na^+ clay and the onium cations of the surfactant resulted with intercalation in the basal spacing. As seen in Figure 1, the basal spacing of the silicate layers is expanded due to the modification of the clay particles.

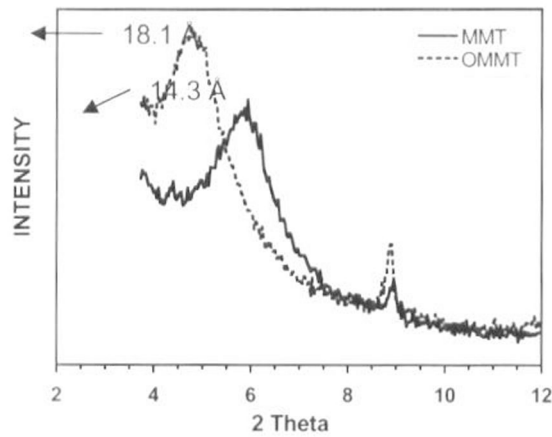


Figure 1. XRD Patterns of MMT and OMMT

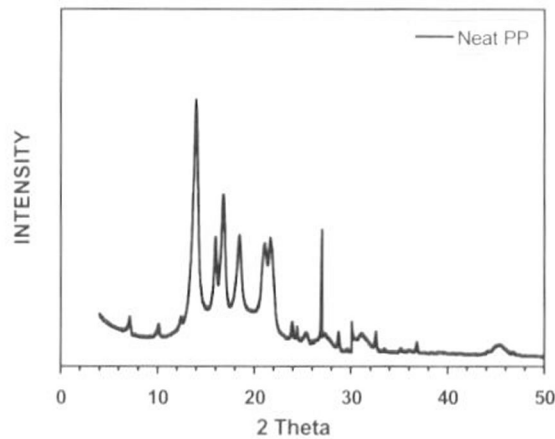


Figure 2. XRD Pattern of Neat PP

The XRD pattern of the neat PP shows a number of characteristic peaks due to its crystalline structure as shown in Figure 2. Figures 3 to 6 show the XRD pattern for MMT/PP and OMMT/PP nanocomposites with or without compatibilizer. The results show that the addition of clays has some effects on the crystallinity of the PP. The lower peak intensities for the nanocomposite systems as compared to neat PP imply a low fraction of PP crystals within the material.

Furthermore, the lowest intensity values in MMT/PPgMA/PP and OMMT/PPgMA/PP systems are due to presence of amorphous PPgMA in the structure and reduced crystallinity in these systems (Figures 4 to 6).

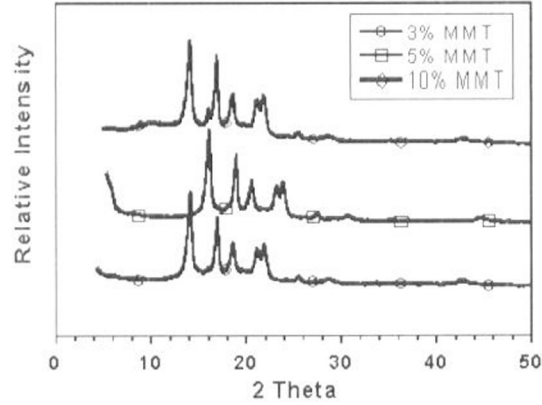


Figure 3. XRD Patterns of MMT/ PP Nanocomposites

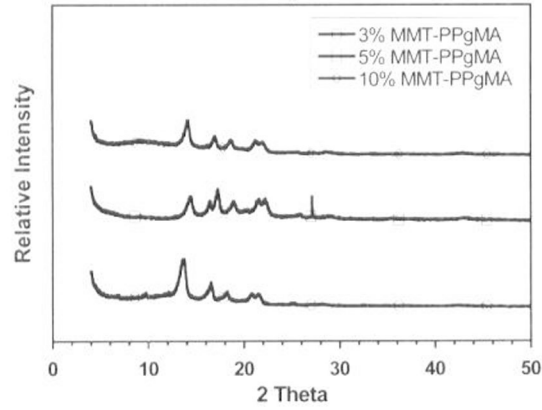


Figure 4. XRD Patterns of PPgMA Compatibilized MMT/PP Nanocomposites

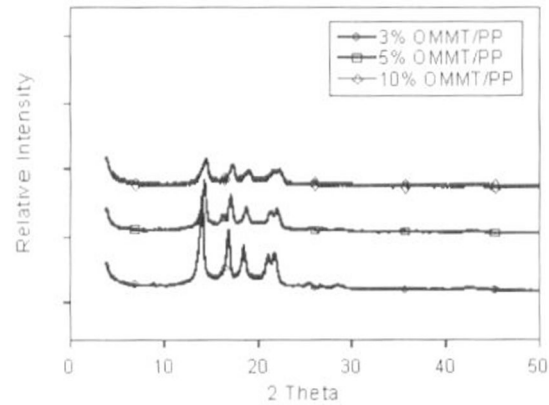


Figure 5. XRD Patterns of OMMT/PP Nanocomposites

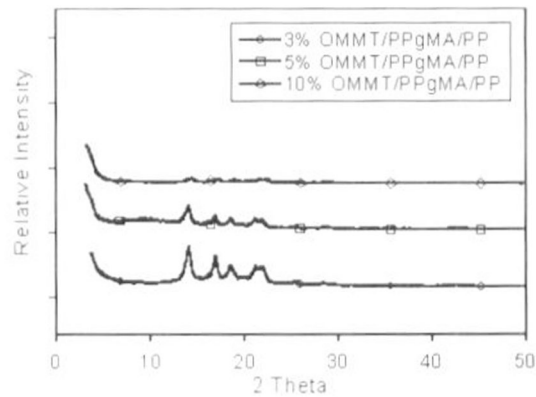


Figure 6. XRD Patterns of PPgMA Compatibilized OMMT/PP Nanocomposites

The compatibilizer promotes the distribution of particles in the nanocomposite structure and affects the crystal structure of neat PP. As the exfoliation occurs within the structure, the silicate layers affect the PP crystallization more significantly. The characteristic peaks of MMT and OMMT seen in Figure 1 are not visible in the XRD patterns of nanocomposite systems. This indicates the further intercalation or exfoliation of the silicate layers within the PP matrix. Figure 7 shows the XRD data for 10 wt.% of clay containing nanocomposites to compare the effect of surface modification and presence of compatibilizer. Although it is not very significant, broad peaks at about 10° for MMT/PP and MMT/PPgMA/PP systems at high concentration of clay loadings (10wt.%) are visible. This implies a lower intercalation of the MMT layers and agglomeration tendency of clay particles as compared to those with modified (OMMT) clays.

Fractured surface SEM images of neat PP and nanocomposites prepared with 5 wt.% of MMT, OMMT and OMMT/PPgMA are shown in Figures 8 and 9. As seen from the images, the addition of clay particles alters the fracture modes. The agglomerates of clay particles are visible for MMT/PP systems as seen in Figure 8(b). The organic modification of clay (OMMT) and compatibilization with PPgMA result in better dispersion of silicate layers in the PP matrix, as seen in Figure 9 (a) and (b). The intercalation is enhanced and the wetting capability of the matrix with the organoclay particles is increased in nanocomposite structure.

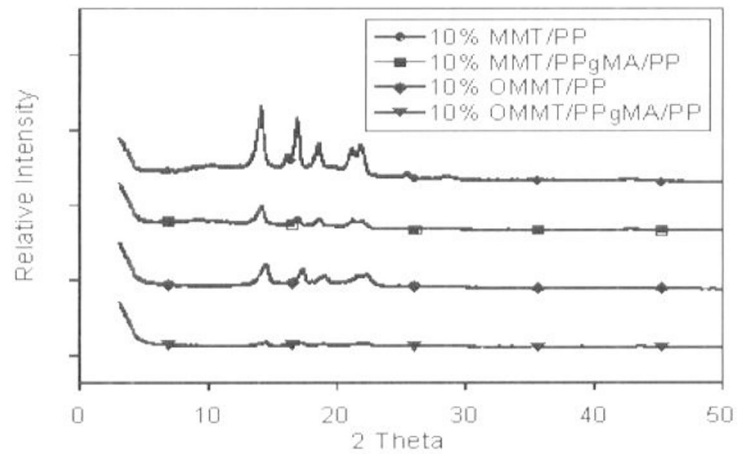


Figure 7. Effect of PPgMA compatibilization and clay surface modification on XRD Patterns of PP Nanocomposites for 10 wt.% of clay loadings.

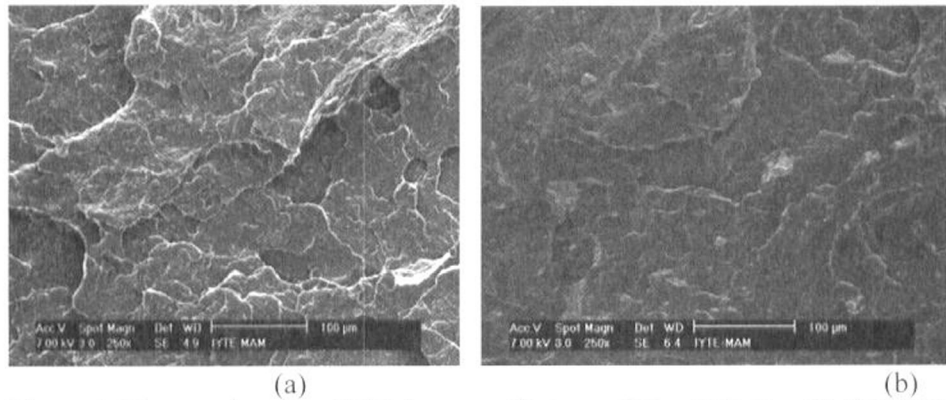


Figure 8. Fractured surface SEM images of (a) neat PP and (b) 5 wt.% MMT/PP Nanocomposite

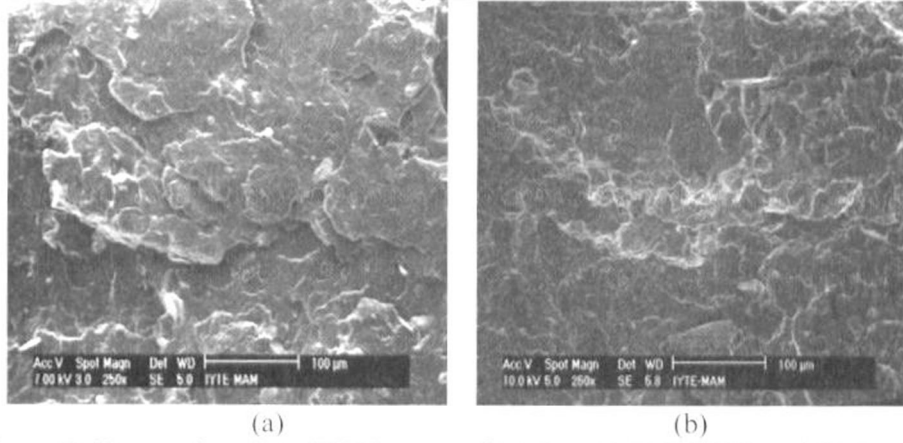


Figure 9. Fractured surface SEM images of (a) 5 wt.% OMMT/PP and (b) 5 wt.% OMMT/PPgMA/PP

3.2. Tensile Properties of Nanocomposites

The tensile properties of silicate/PP nanocomposites were investigated to reveal the effects of the silicate concentration, silicate modification and compatibilization of silicate/PP interface on the tensile behaviour of the materials. Figures 10 and 11 show the tensile modulus and strength, respectively, for neat polypropylene and silicate/PP nanocomposites prepared with MMT, OMMT and PPgMA-OMMT. The elastic modulus of neat PP was measured as 1.45 GPa. The elastic modulus values increase by 62% by the addition of 3 wt.% of PPgMA/OMMT and they remain almost constant with further addition of silicate content. The modification of silicate particles (OMMT) result in slightly higher modulus values as compared with unmodified clay (MMT). Compatibilization of the silicate/PP interface with PPgMA results with the highest modulus values.

This reduction in strength values was explained by the agglomeration of clay particles at high filler loadings. Also, depending on the clay loading, there is an optimum amount of PPgMA compatibilizer in PP/clay structure. An improvement of 62% in modulus was observed for 3wt%-PPgMA compatibilized samples as compared to neat PP due to the high filler-polymer interaction and better dispersion at clay to PPgMA ratio of 1:3.

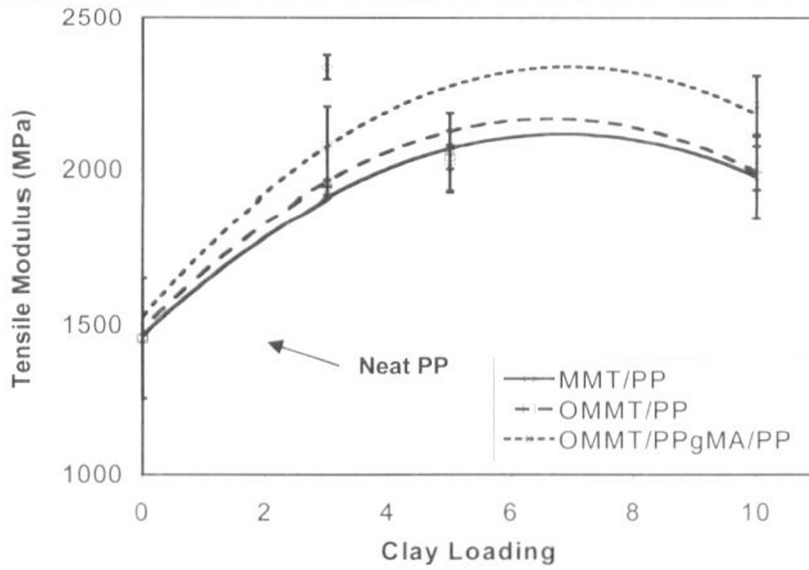


Figure 10. Tensile modulus as a function of clay loading for clay/PP nanocomposites

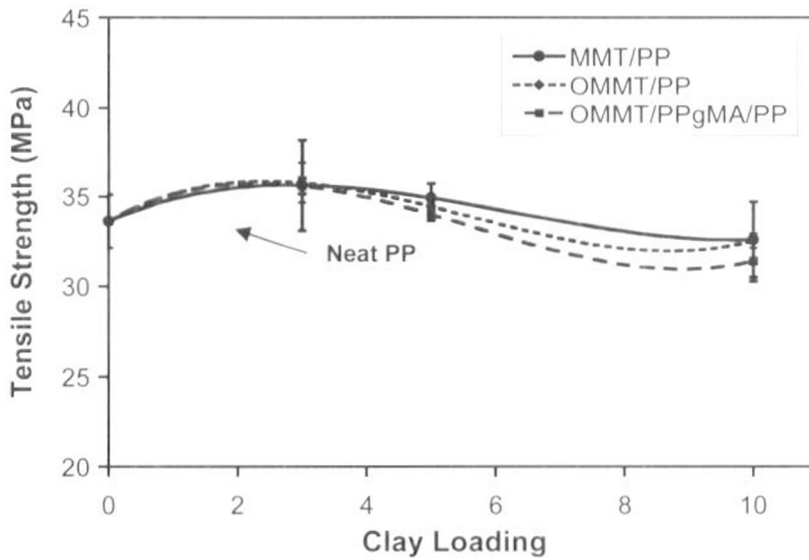


Figure 11. Tensile strength as a function of clay loading for clay/PP nanocomposites

As shown in Figure 11, the tensile strength of neat PP is 34 MPa and it is slightly affected by clay loading unlike the tensile modulus. The strength values increase up to 3 wt.% and it is reduced with further clay addition. This is due to the

tendency of agglomerations above a specific concentration. Also optimum compatibilization is obtained at 3 wt.% clay loading and an improvement of 7% was observed for OMMT/ PPgMA /PP nanocomposites.

The excess amount of surfactant and PPgMA plasticize the interface between the clay and PP matrix and the tensile strength of compatibilized nanocomposites were found to be the lowest at high concentrations. At low clay loadings, better exfoliation of clay and better adhesion at the interface compensate the plasticizing effect of surfactant and PPgMA.

3.3. Flammability Behavior

The effects of the addition of silicate layers into PP structure, modification of particle surfaces and compatibilization effect on the burning rate and total burning time were determined by UL-94 method according to the ASTM D-635. Figures 12 and 13 show the burning rate and burning time, respectively, for neat PP and nanocomposites prepared with 10 wt.% of silicates.

The whole length (100mm) of all the samples was burned completely at atmospheric conditions when performing UL-94 tests. The data shown in Figure 12 and 13 indicate that the addition of 10wt.% MMT, OMMT and OMMT/PPgMA improves the flame retardancy of PP. Burning rate and burning time of 10wt.% OMMT/PPgMA/PP is affected by 27 and 36% respectively as compared to neat PP. Both organic modification of the clay surfaces and compatibilizing improves exfoliation of silicate layers in PP matrix that result in improvement in the flame resistance of PP.

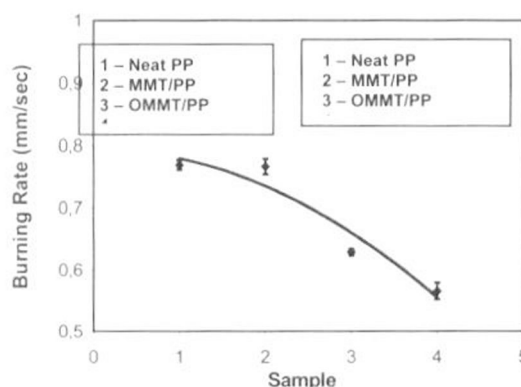


Figure 12. Burning rate of neat PP and 10 wt.% silicate/PP nanocomposites

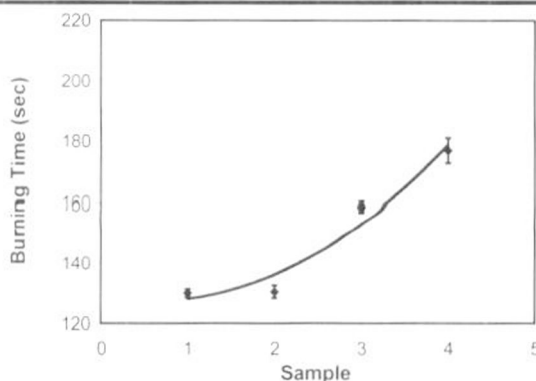


Figure 13 Burning Time of neat PP and 10wt.% silicate/PP nanocomposites

4. Conclusion

The PP based nanocomposites containing natural (MMT) and organically modified montmorillonite (OMMT) clays as the filler and PPgMA as compatibilizer were prepared through melt intercalation technique. The MMT clays were modified by ion exchange reaction using long alkylammonium molecules to obtain the organophilic clay and to provide exfoliation of the silicate layers within the PP matrix. XRD results showed that the basal spacing of modified MMT increased from 14.3 to 18.1 Å that promotes the penetration of polymeric molecules into the clay galleries for intercalation of the clay. Further XRD analysis revealed that the intercalation of PP through silicate layers was improved by PPgMA compatibilization. The PPgMA compatibilization improved the dispersion of clay within the PP matrix. The compatibilization reduced the agglomeration of the clay particles.

Neat MMT and organically modified OMMT particle incorporation into the polypropylene increased the tensile properties as compared to unfilled PP. The best mechanical values were observed in PPgMA compatibilized 3 wt.% organoclay (OMMT) containing PP nanocomposites. In this concentration, the compatibilization with PPgMA improved the dispersion of OMMT in the matrix that resulted an increase of 62% in tensile modulus, 7% in tensile strength and 15% in tensile stress at break. The mechanical properties are in, general, increased up to a certain amount of clay loading. The agglomeration of clay particles and the presence of low molecular weight compatibilizer above some certain concentration in the matrix have the negative effect in the reduction of the mechanical properties.

5. References

1. Carter L, Hendricks JG, Bolley DS, US 2, 531, 396; 1950 [assigned to National Lead Co.].
2. Kato M, Usuki A, Okada A. Journal of Applied Polymer Science 1997; 66:1781 – 1785.
3. Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A. Journal of Applied Polymer Science 1998; 67: 87 – 92.
4. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with 3-caprolactam. Journal of Polymer Science: Part A 1993; 31: 983.
5. Marchant D, Krishnamurthy J. Industrial Engineering Chemical Resources 2002; 41: 6402 – 6408.
6. Moore DM, Reynolds R. C. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: Oxford University Press, 1997.
7. Fornes TD, Yoon PJ, Hunter DL, Keskkula H, Paul DR. Polymer 2002; 43: 5915 – 93.
8. Le Pluart L, Duchet J, Sauterau H, Ge'ard JF. Journal of Adhesives 2002; 78: 645 – 662.
9. Ma JS, Qi ZN, Hu YL. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science 2001; 82: 3611.
10. Pinnavaia TJ. Polymer – Clay Nanocomposite, 1st ed. London: Wiley, 2000:151.
11. Tudor J, Willington L, O'Hare D, Royan B. Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerization catalysts. Chemical Communication 1996; 20: 2031.
12. Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B, Chung TC. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. Chemical Materials 2001; 10: 3516.
13. Kato M, Usuki A, Okada A. Synthesis of polypropylene oligomer – clay intercalation compounds. Journal of Applied Polymer Science 1997; 66: 1781.
14. Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Usuki A, Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene – clay hybrids. Macromolecules 1997; 30: 6333.
15. Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Fukushima Y, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Journal of Material Resources 1993; 8: 1179.

